

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'26:539.89:543.429.3

ЭВОЛЮЦИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА
В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ
СПЛАВАХ Fe–Cr В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

© 2020 г. В. Е. Порсев^{а, *}, А. Л. Ульянов^а, Г. А. Дорофеев^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: porsev@udman.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Нанокристаллические сплавы Fe–Cr с содержанием хрома 20–48 ат. %, синтезированные из чистых компонентов в шаровой планетарной мельнице, отжигали в течение 4 ч при температурах $T_{отж} = 400–700^{\circ}\text{C}$. Эволюция ближнего порядка (БП) и фазовое расслоение в зависимости от $T_{отж}$ исследовались методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Выделение σ -фазы FeCr наблюдалось только в образцах с 48 ат. % Cr при $T_{отж} = 600$ и 700°C . Для всех образцов рост зерна наиболее интенсивно начинался с 400°C , при этом конечный размер зерна после $T_{отж} = 700^{\circ}\text{C}$ был тем меньше, чем больше содержание Cr в сплаве. Анализ поведения среднего сверхтонкого поля на ядрах Fe и ширины распределения сверхтонких полей от $T_{отж}$, а также разложение мессбауэровских спектров на спектральные компоненты, соответствующие фазам α (бедная Cr) и α' (богатая Cr), показал, что механически сплавленные образцы Fe–Cr характеризуются слабым ближним расслоением, переходящим в близкое к статистически равномерному распределению атомов при $T_{отж} = 400^{\circ}\text{C}$. При отжиге $500–700^{\circ}\text{C}$ в сплавах с 30 ат. % Cr и выше формируется гетерогенный БП с областями α и α' . Анализ с привлечением уравнения материального баланса привел к заключению о существовании зернограничных сегрегаций атомов Cr.

Ключевые слова: нанокристаллические сплавы Fe–Cr, механическое сплавление, термообработка, фазовое расслоение, ближний порядок, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323020080082

ВВЕДЕНИЕ

ОЦК-сплавы Fe–Cr составляют основу важного класса конструкционных материалов – ферритных нержавеющей сталей, сочетающих в себе хорошие механические свойства, коррозионную стойкость, а также стойкость к воздействию радиации [1]. Однако для таких сплавов характерна структурная термическая нестабильность (α – α' -изоморфный распад, выделение σ -фазы) [1, 2], приводящая к деградации свойств.

Одним из способов улучшения физико-механических свойств материалов является получение их в наноструктурированном состоянии (размер зерна < 100 нм). Существует множество публикаций, посвященных получению нанокристаллических сплавов Fe–Cr с использованием механического сплавления [3–9]. Известно, что нанокристаллические материалы являются сильно неравновесными и даже при невысоких температурах проявляют тенденцию к укрупнению зерна [10], ухудшающему свойства. Известно также, что один из способов сохранения нанокристалли-

ческого состояния при высоких температурах – это термодинамическая стабилизация, при которой примесные атомы сегрегируют в неравновесных границах зерен, уменьшая избыточную свободную энергию границ [11]. Существует, однако, незначительное количество работ, посвященных стабильности сплавов Fe–Cr при повышенных температурах.

Немонотонное поведение многих свойств в зависимости от содержания хрома – также особенность этой системы. В частности, в работах [12–14] экспериментально наблюдали так называемую инверсию ближнего порядка (БП) с увеличением концентрации хрома выше критической (9–12 ат. %). Позже термодинамическими расчетами (работа [15] и ссылки в ней) было показано, что энтальпия смешения твердых растворов Fe–Cr имеет отрицательное значение ниже критической концентрации и становится положительной выше нее. Как следствие, линия α – α' несмешиваемости в низкотемпературной области фазовой диаграммы Fe–Cr является несимметричной. Кроме

того, при концентрациях, близких к 50 ат. % Cr, σ -FeCr фаза выше некоторой температуры более стабильна, чем смесь фаз α - α' .

В связи с близостью атомных радиусов и параметров ОЦК решеток Fe и Cr метод рентгеновской дифракции оказывается малоинформативным для системы Fe–Cr. Значительно более продуктивным показал себя метод мёссбауэровской спектроскопии, с использованием которого было опубликовано много работ, в частности с оценкой параметров БП [14, 16–18]. Однако в этих исследованиях параметры БП определяли как средневзвешенные для обогащенных и обедненных хромом областей (α - и α' -фаз), что не является вполне корректным.

В данной работе методом мёссбауэровской спектроскопии исследуются эволюция ближнего порядка, фазовый распад и сегрегационные явления при отжиге нанокристаллических сплавов Fe–Cr после механического сплавления в высокоэнергетической шаровой мельнице.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химически однородные порошковые сплавы составов $Fe_{1-x}Cr_x$, где $x = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.48 , были получены механическим сплавлением (МС) из чистых порошков Fe (99.98%) и Cr (99.7%) в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице Fritsch P7 (энергонапряженность 1.5 Вт/г) в атмосфере аргона. Сосуды и шары мельницы изготовлены из стали ШХ15. Возможное загрязнение образцов контролировали измерением массы сосудов, шаров и порошка до и после МС. Продолжительность МС, как время обработки в мельнице, необходимое для достижения стационарного состояния образца (отсутствие каких-либо структурных изменений), составляла 8 ч. Прирост массы порошка за это время не превышал 1% для всех МС-образцов. Содержание хрома в образцах после МС оценивали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра SpectroFlame Modula S. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что образцы после МС имеют состав, близкий к исходному, т.е. практически не загрязнены материалом шаров и сосудов. Изотермический (в течение 4 ч) отжиг МС образцов проводили в вакуумной печи при температурах 400, 500, 600 и 700°C. Рентгеноструктурные исследования выполнены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном (монохроматор – графит) CuK_{α} излучении.

Для определения среднего размера зерна $\langle L \rangle$ и микроискажений решетки $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ из дифракционных данных использовали модифицированный метод Уоррена–Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [19]. При выделении физического профиля линии в качестве эталона

Таблица 1. Содержание Cr в механически сплавленных образцах $Fe_{1-x}Cr_x$

x	0.2	0.3	0.4	0.48
ат. %	18.6	30.7	40.1	47.2

использовали линии порошка α -Fe, отожженно при 850°C в течение 2 ч. Мёссбауэровские спектры регистрировали при комнатной температуре в геометрии пропускания в режиме постоянных ускорений на спектрометре ЯГРС-4М (источник $^{57}Co(Rh)$ активностью 35 мКи). Толщина мёссбауэровского образца составляла 0.2–0.3 мг/см² изотопа ^{57}Fe , что соответствовало оптимальной толщине поглотителя для мессбауэровских образцов [20]. В качестве стандартного поглотителя использовали отожженный порошок карбонильного железа. Математическую обработку мёссбауэровских спектров проводили двумя методами: восстановление функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма [21] и подгонка модельного дискретного спектра к экспериментальному. Морфология и распределение легирующих элементов в порошковых частицах были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 LMN с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром X-Max 80 для элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты СЭМ-исследований показали, что частицы порошков после МС имеют камневидную (осколочную) форму размером до 50 мкм, элементы Fe и Cr однородно распределены в частицах. Присутствие некоторого количества кислорода обусловлено окислением порошка на воздухе. На дифрактограммах сплавов $Fe_{0.8}Cr_{0.2}$, $Fe_{0.7}Cr_{0.3}$ и $Fe_{0.6}Cr_{0.4}$ после МС и последующих отжигов при всех $T_{отж}$ присутствуют только ОЦК-рефлексы. Для сплава $Fe_{0.52}Cr_{0.48}$ (рис. 1) только при $T_{отж} \geq 600^\circ C$ появляются новые рефлексы, соответствующие σ -фазе FeCr с параметрами тетрагональной решетки $a = 0.879$ нм, $c = 0.456$ нм.

При $T_{отж} = 700^\circ C$ количество σ -фазы достигает ~90%. Появление σ -фазы подтверждается мессбауэровскими измерениями – спектр образца после отжига 700°C показан на вкладке рис. 1. Синглет имеет изомерный сдвиг $\delta = -0.15 \pm 0.01$ мм/с, хорошо совпадающий со значением -0.17 ± 0.02 мм/с для σ -фазы FeCr, полученным в работе [22]. Уменьшение ширины дифракционных рефлексов с увеличением $T_{отж}$ для всех сплавов указывает на увеличение размера зерна и уменьшение микроискажений кристаллической решетки. Зависимости размера зерна $\langle L \rangle$ и микроискажений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ от $T_{отж}$

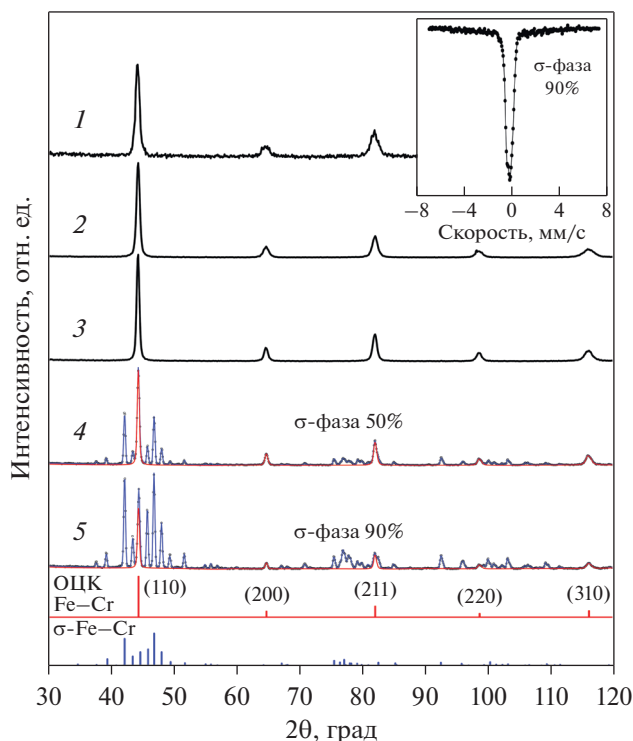


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$: 1 – механическое сплавление и отжиги при 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C. Вставка – мёссбауэровский спектр после отжига при 700°C.

показаны на рис. 2. Величина $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ плавно уменьшается с ростом $T_{\text{отж}}$, в то время как $\langle L \rangle$ до 500°C остается почти постоянной, но быстро возрастает выше этой температуры. Увеличение содержания Cr замедляет рост зерна в процессе отжига.

Мёссбауэровские спектры всех отожженных образцов при $T_{\text{отж}} \leq 500^\circ\text{C}$, представляют собой секстеты магнитного расщепления с широкими линиями. Соответствующие функции $P(H)$ характеризуются широким распределением сверхтонких магнитных полей, ширина которого возрастает с увеличением концентрации Cr. Только для сплава $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ не отмечается заметного изменения функции $P(H)$ с температурой отжига $T_{\text{отж}}$. Для всех других сплавов (типичный пример зависимости $P(H)$ от $T_{\text{отж}}$ показан на рис.3) форма функции $P(H)$ заметно изменяется: $P(H)$ сдвигается в сторону больших магнитных полей H и расширяется при увеличении $T_{\text{отж}}$ до 500°C. При $T_{\text{отж}} > 500^\circ\text{C}$ наблюдается обратная тенденция.

Очевидно, данная особенность связана с перераспределением атомов Cr при отжиге, что более подробно обсуждается ниже.

Благодаря тому, что атомы Cr в ближайшем соседстве с атомами Fe в ОЦК-твердых растворах Fe–Cr вызывают сильное изменение эффектив-

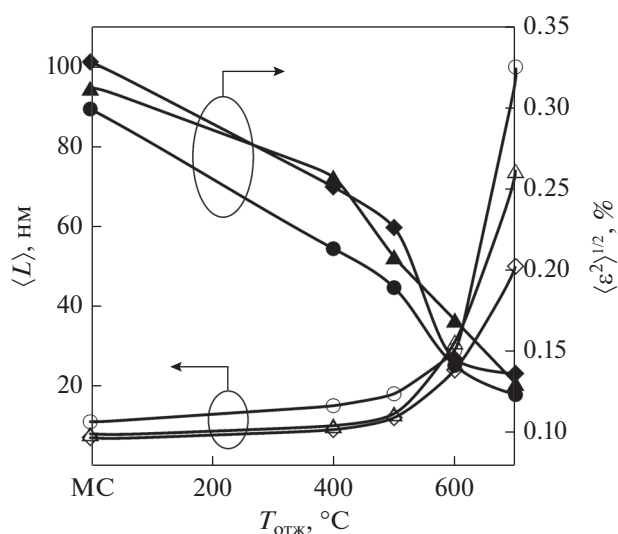


Рис. 2. Зависимости среднего размера зерна $\langle L \rangle$ и микроискажений решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ от температуры отжига механически сплавленных образцов $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ (○, ●), $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ (△, ▲) и $\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ (◇, ◆).

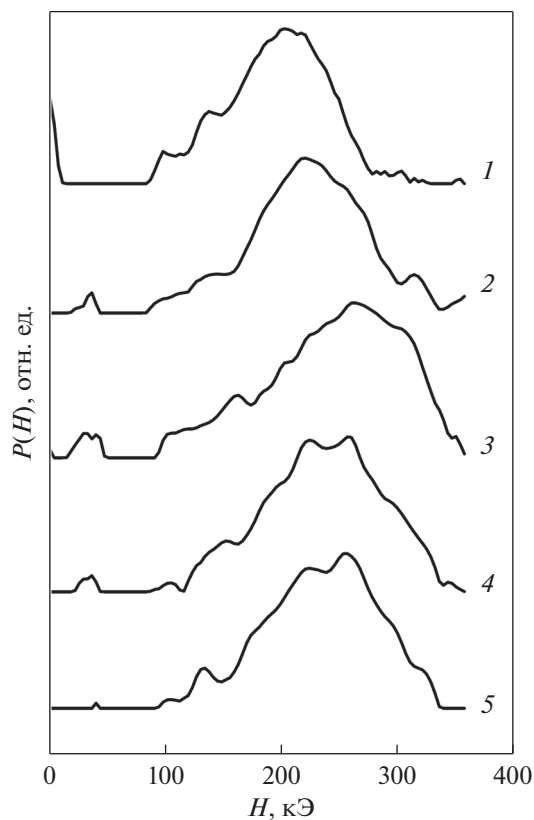


Рис. 3. Распределение сверхтонких полей $P(H)$ образца $\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$: 1 – механическое сплавление и отжиг при 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C.

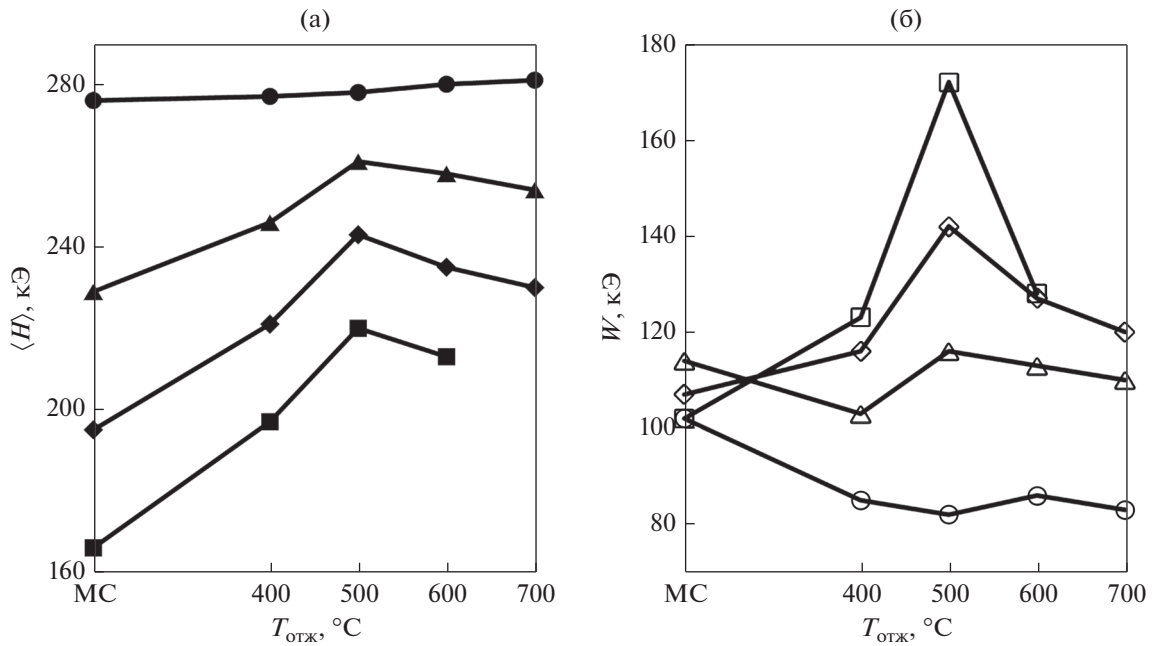


Рис. 4. Среднее сверхтонкое поле $\langle H \rangle$ (а) и ширина распределения $P(H)$ W (б) от температуры отжига сплавов Fe_{0.8}Cr_{0.2} (●, ○), Fe_{0.7}Cr_{0.3} (▲, △), Fe_{0.6}Cr_{0.4} (◆, ◇) и Fe_{0.52}Cr_{0.48} (■, □).

ного магнитного поля на ядрах Fe [23], мессбауэровские спектры сплавов Fe–Cr весьма чувствительны к атомному распределению. В работах [24–26] показано, что α – α' -распад в сплавах Fe–Cr сопровождается увеличением среднего сверхтонкого магнитного поля $\langle H \rangle$, а также ширины его распределения W . Влияние отжига на параметры $\langle H \rangle$ и W можно объяснить с позиций концентрационной зависимости распределения $P(H)$ гомогенного твердого раствора и его распада на области с низкой и высокой концентрацией Cr. Ближнее расслоение или кластеризация, т.е. образование областей (зон) с различным содержанием Cr, и в конечном итоге распад твердого раствора Fe–Cr на ОЦК-фазы α (богатая железом) и α' (богатая хромом) должны приводить к разделению функции $P(H)$ на две части, которые смещены друг относительно друга. Компонента $P(H)$, находящаяся в области больших значений H , соответствует зонам, богатым железом (Cr-обедненным), а низкополевая компонента $P(H)$ – областям, обедненным железом (Cr-обогащенным). Как результат, значение W увеличивается. С другой стороны, поскольку интенсивность подспектра определяется количеством атомов железа в фазе, парциальный вклад в функцию $P(H)$ от единицы объема зон, богатых железом, будет больше, чем вклад от единицы объема зон, богатых Cr. Следовательно, значение $\langle H \rangle$ тоже будет увеличиваться с развитием процесса расслоения.

Для количественного определения $\langle H \rangle$ и W мы использовали формулы: $\langle H \rangle = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} HP(H)dH$ и $W = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} P(H)dH / P_{\max}(H)$. На рис. 4 показаны рассчитанные из $P(H)$ зависимости $\langle H \rangle$ и W от $T_{\text{отж}}$ для образцов Fe–Cr.

Отметим, что для $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$ сплав Fe_{0.52}Cr_{0.48} почти полностью состоит из σ -фазы FeCr (см. рис. 1), поэтому данные $\langle H \rangle$ и W отсутствуют.

Основываясь на результатах работ [24–26], мы интерпретируем полученные зависимости на рис. 4 для MC сплавов Fe_{1-x}Cr_x следующим образом. При $x = 0.2$ монотонное незначительное изменение параметров $\langle H \rangle$ и W с температурой отжига связано с релаксацией неравновесной нанокристаллической структуры, не вызывающей значительных перестроений атомов. При $x > 0.2$ увеличение $\langle H \rangle$ и W указывает на то, что главным результатом отжига является расслоение (разделение) сплава на зоны (области), обедненные и обогащенные хромом, усиливающиеся с повышением температуры до $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$ из-за ускорения диффузионных процессов. При $T_{\text{отж}} > 500^\circ\text{C}$ тенденция к расслоению ослабевает. Если представленные объяснения процессов при отжиге справедливы, то для получения более детальной информации имеет смысл провести дискретную обработку мессбауэровских спектров в предположении существования двух областей (фаз) с различными концентрациями Cr и разным типом БП.

Существует несколько моделей ближнего атомного порядка в кристаллических твердых растворах [27, 28], которые можно разделить на два типа: однородного (статистического) БП и гетерогенного БП. Однородный БП непрерывен по всему объему и может характеризоваться параметрами БП Каули-Уоррена [29]. Гетерогенный БП не является непрерывным. Мы предполагаем, что именно гетерогенная модель БП может быть наиболее правомерной для описания явлений кластеризации, расслоения и даже фазового распада в сплавах Fe–Cr. В рамках данной модели мёссбауэровский спектр может быть представлен как суперпозиция двух подспектров для двух типов областей, которые могут различаться как по химическому составу, так и по БП. В упрощенном виде модельный мёссбауэровский спектр был записан в виде

$$F(\alpha, \alpha', \nu) = I_{\alpha} \sum_n P(n, x_{\alpha}^*) L(n, \nu) + I_{\alpha'} \sum_n P(n, x_{\alpha'}^*) L(n, \nu),$$

где I_{α} и $I_{\alpha'}$ – интенсивности подспектров; $L(n, \nu)$ – лоренцевский секстет (отношение площадей линий 1 : 2 : 3) как функция доплеровской скорости ν , характеризующийся магнитным расщеплением и изомерным сдвигом; $P(n, x_{\alpha}^*)$ и $P(n, x_{\alpha'}^*)$ – вероятности присутствия n атомов Cr в первых двух координационных сферах атомов Fe для α - и α' -фаз, соответственно. Предполагается, что вероятности подчиняются биномиальному закону в виде: $P(n, x^*) = \binom{z_1+z_2}{n} (x^*)^n (1-x^*)^{z_1+z_2-n}$, где z_1 и z_2 – координационные числа первых двух координационных сфер ОЦК-решетки, так что ($0 \leq n \leq 14$), x^* – локальная концентрация Cr (в ат. долях) в двух ближайших координационных сферах атома Fe для каждой фазы, которую назовем эффективной концентрацией. Кроме того, считали, что ближайшие к атомам Fe атомы хрома аддитивно влияют на величины сверхтонкого поля и изомерного сдвига, то есть $H(n) = H(0) + n\Delta H$, где $H(0)$ и ΔH – сверхтонкое магнитное поле при отсутствии атомов Cr в двух ближайших координационных сферах атомов Fe и изменение поля, вызванное появлением одного атома Cr в ближайшем окружении, соответственно. Аналогичная зависимость была использована для изомерного сдвига $\delta(n)$. Номинальная концентрация x и эффективная концентрация x^* связаны друг с другом соотношением [20, 30]

$$x^* = x(1 - \beta_{12}), \quad (1)$$

где β_{12} – параметр БП Каули–Уоррена, усредненный по двум первым координационным сферам.

На рис. 5 показаны мёссбауэровские спектры образцов Fe_{0.7}Cr_{0.3} и Fe_{0.6}Cr_{0.4}, отожженных при различных температурах, и результаты их дискретной обработки. Спектры механически сплав-

ленных и отожженных при 400°C образцов удовлетворительно описываются единственной фазой твердого раствора α -Fe(Cr). Как можно судить по эффективным концентрациям x^* , МС-образцы характеризуются небольшой степенью расслоения ($\beta_{12} > 0$), в то время как после отжига при 400°C ближний порядок отсутствует ($\beta_{12} \approx 0$). Для образцов, отожженных при $T_{\text{отж}} \geq 500^\circ\text{C}$, минимальную невязку при подгонке дает двухфазное состояние $\alpha + \alpha'$. Дальнейший анализ результатов затруднен тем, что для двухфазной смеси истинные составы фаз неизвестны и поэтому из выражения (1) значение β_{12} получить нельзя.

Неопределенность может быть разрешена, если из каких-либо соображений удастся оценить истинную концентрацию в α - и α' -фазах. Для $T_{\text{отж}} \geq 500^\circ\text{C}$, как видно из табл. 2 и рис. 6, эффективные концентрации Cr в α -фазе близки к левой границе области несмешиваемости диаграммы Fe–Cr, т.е. $x_{\alpha}^* \approx 0.1$ (10 ат. % Cr). Согласно литературным данным (см. Введение), в отожженных сплавах Fe–Cr при увеличении содержания Cr наблюдается инверсия знака параметра БП (и энтальпии смешения) вблизи состава 10 ат. % Cr. Следовательно, можно предположить, что при $T_{\text{отж}} \geq 500^\circ\text{C}$ в α -фазе $\beta_{12} \approx 0$, т.е. эффективная концентрация x_{α}^* , полученная из мёссбауэровских спектров, является истинной концентрацией Cr в α -фазе $x_{\alpha}^* = x_{\alpha}$. Для определения концентрации Cr в α' -фазе запишем выражения для относительных площадей подспектров α - и α' -фаз:

$$\varepsilon_{\alpha} = KX_{\alpha}(1 - x_{\alpha}), \quad \varepsilon_{\alpha'} = KX_{\alpha'}(1 - x_{\alpha'}), \quad (2)$$

где K – некоторый коэффициент, X и x – атомные доли фазы и Cr в фазе соответственно. Здесь мы пренебрегаем различиями в величине эффекта Мёссбауэра для α - и α' -фаз и поэтому площадь мёссбауэровского подспектра определяется только количеством атомов Fe. Сумма выражений (2) и учет уравнения материального баланса по железу в виде $X_{\alpha}(1 - x_{\alpha}) + X_{\alpha'}(1 - x_{\alpha'}) = (1 - x)$ дает $K = 1/(1 - x)$. Тогда из уравнений (2) получим:

$$X_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} \frac{(1 - x)}{(1 - x_{\alpha})}, \quad X_{\alpha'} = \varepsilon_{\alpha'} \frac{(1 - x)}{(1 - x_{\alpha'})}. \quad (3)$$

Используя нормировку $X_{\alpha} + X_{\alpha'} = 1$, в итоге получим

$$x_{\alpha'} = 1 - \varepsilon_{\alpha'} \frac{1 - x}{1 - X_{\alpha}}. \quad (4)$$

Рассчитанные по формуле (4) концентрации Cr в α' -фазе в предположении $x_{\alpha} = x_{\alpha}^*$ показаны на рис. 6. Как видно, полученные значения ниже равновесной концентрации Cr (показана на рис. 6 в виде кривой несмешиваемости) в α' -фазе. Такая ситуация может иметь место в следующих трех случаях: наличие в α' -фазе БП типа ближне-

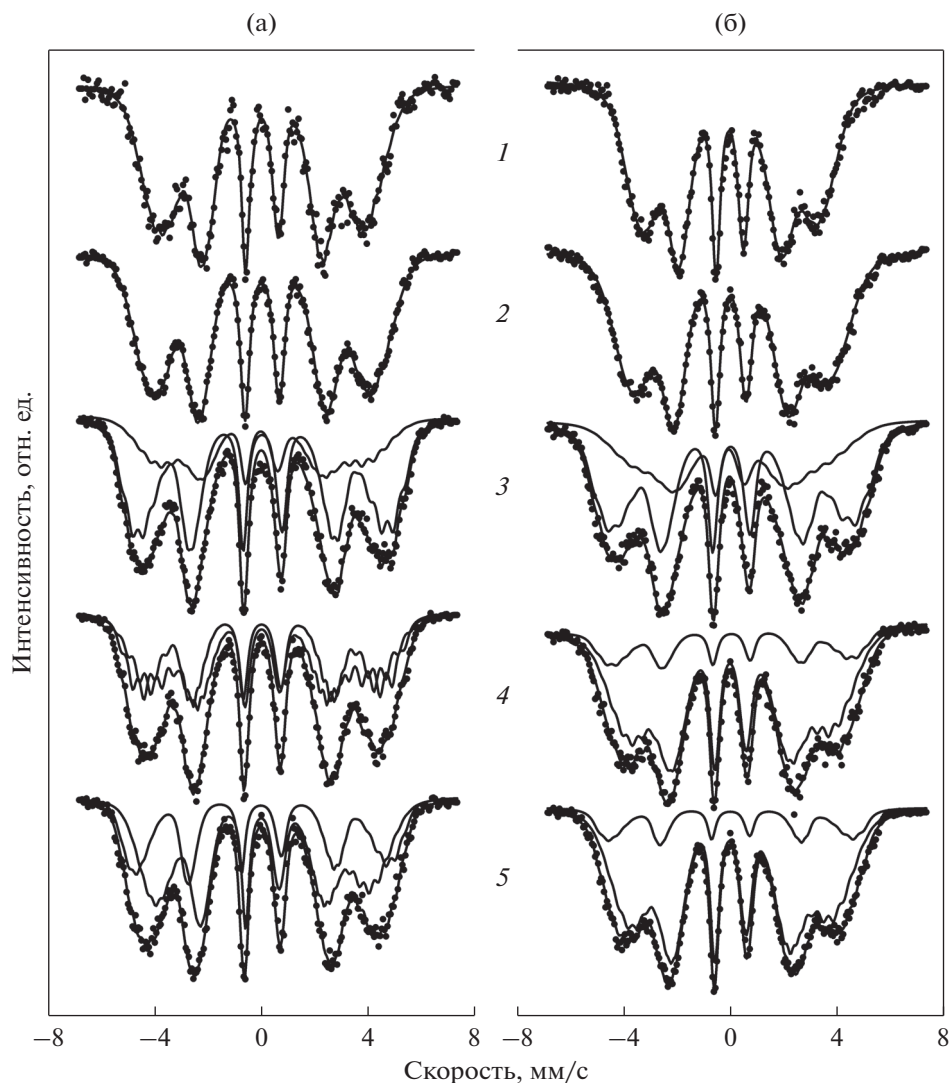


Рис. 5. Разложение мёссбауэровских спектров сплавов Fe_{0.7}Cr_{0.3} (а) и Fe_{0.6}Cr_{0.4} (б). 1 – Механическое сплавление, отжига при 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°С. Подспектры с большим магнитным расщеплением – обедненная Cr α-фаза, подспектры с малым магнитным расщеплением – обогащенная Cr α'-фаза.

го расслоения ($\beta_{12} > 0$), сегрегация атомов Cr в границах зерен (или межфазных границах), что привело бы к обеднению тела зерна по хрому, или когда происходят оба процесса.

Как уже упоминали, изменение знака параметра БП с отрицательного на положительное значение в системе Fe–Cr происходит при содержании Cr приблизительно 10 ат. %. Примечатель-

Таблица 2. Относительная площадь мёссбауэровского подспектра ϵ , эффективная x^* и расчетная x концентрации Cr α - и α' -фаз для образцов Fe_{0.7}Cr_{0.3} и Fe_{0.6}Cr_{0.4}. $\Delta H = -27 \pm 3$ кЭ, $H(0)$ составляет 330 ± 5 и 360 ± 5 кЭ соответственно для α - и α' -фаз

Образец	Fe _{0.7} Cr _{0.3}				Fe _{0.6} Cr _{0.4}			
	α		α'		α		α'	
	$\epsilon, \%$	x^*	$\epsilon, \%$	x	$\epsilon, \%$	x^*	$\epsilon, \%$	x
МС	100	0.28	—	—	100	0.20	—	—
400°С	100	0.33	—	—	100	0.38	—	—
500°С	65.7	0.13	34.3	0.49	64.4	0.12	35.6	0.62
600°С	46.5	0.15	53.5	0.39	19.8	0.13	80.2	0.44
700°С	36.7	0.15	63.3	0.37	16.4	0.10	83.6	0.44

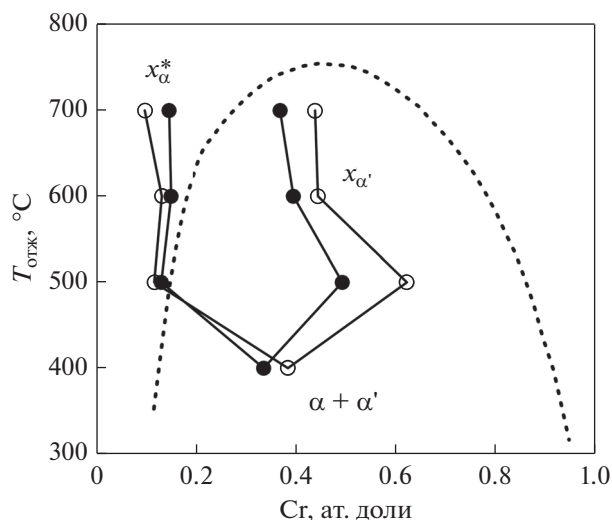


Рис. 6. Численные результаты дискретной обработки мессбауэровских спектров отожженных сплавов $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ (●) и $\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ (○). x_{α}^* – эффективная и $x_{\alpha'}$ – расчетная концентрации Cr в α - и α' -фазах соответственно. Для сравнения показана кривая несмещаемости $\alpha + \alpha'$ из работы [2] (штриховая линия).

но, что в данной работе при анализе мессбауэровских спектров отожженных образцов мы получили такое же значение (или близкое к нему) для эффективной концентрации в α -фазе. Концентрация Cr в α' -фазе выше 10 ат. %, что должно приводить к ближнему расслоению, то есть к притяжению Cr–Cr и Fe–Fe пар атомов в процессе отжига. Это притягивание является движущей силой кластеризации, расслоения, а также сегрегации. Есть также термодинамическая движущая сила для сегрегаций, локализующихся в границах зерен – зернограничные сегрегации уменьшают общую энергию сплава. Весьма вероятно, что низкое значение ожидаемой концентрации Cr в α' -фазе Fe–Cr при отжиге обусловлено ближним расслоением, с одной стороны, и выделением Cr по границам зерен, с другой стороны. Наличие сегрегации по границам зерен Cr можно обнаружить по появлению пиков при малых полях (30–50 кЭ) в распределении $P(H)$ для отожженных образцов (см., например, рис. 3).

Таким образом, результаты дискретной обработки мессбауэровских спектров объясняются термически индуцированным фазовым распадом MC сплавов Fe–Cr, сопровождающимся образованием зернограничных сегрегаций хрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ процессов перераспределения атомов при изохронном отжиге (4 ч) механи-

чески сплавленных порошков $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 0.2, 0.3, 0.40$ и 0.48).

Отжиг образцов с концентрацией Cr $x < 0.3$ приводит только к релаксации наноструктуры во всем температурном интервале 400–700°C. Отжиг образцов с концентрацией Cr $0.3 \leq x \leq 0.4$ при 400°C сопровождается незначительной тенденцией к расслоению сплава на ОЦК-фазы, обогащенные Fe (α) и обогащенные Cr (α') и сегрегацией атомов Cr в границы зерен, что наиболее отчетливо проявляется при $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$. Богатая железом фаза характеризуется отсутствием ближнего порядка; фаза, богатая Cr, имеет тенденцию к кластеризации на локальном уровне. Отжиг механически сплавленных образцов при более высоких температурах (600 и 700°C) не приводит к явному расслоению фаз, в результате чего сплавы остаются более или менее однородными. Отжиг образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ с $x = 0.48$ приводит к сегрегации хрома в границы зерен ОЦК-фазы и, в конечном итоге, к образованию σ -фазы при $T_{\text{отж}} \geq 600^\circ\text{C}$.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (проект № 0427-2019-0011) с использованием оборудования ЦКП УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы (Уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clueh R.L., Harries D.R.* High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. ASTM stock Number: MONO3, USA, 2001.
2. *Xiong W., Selleby M., Chen Q., Odqvist J., Du Y.* Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2010. V. 35. P. 125–152.
3. *Koyano T., Mizutani U., Okamoto H.* Evaluation of the controversial $\sigma \rightarrow (\text{Cr}) + (\alpha\text{-Fe})$ eutectoid temperature in the Fe–Cr system by heat treatment of mechanically alloyed powder // *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. P. 1237–1240.
4. *Murugesan M., Kuwano H.* Magnetic properties of nano-crystalline Fe–Cr alloys prepared by mechanical alloying // *IEEE Trans. Magn.* 1999. V. 35. P. 3499–3501.
5. *Fnidiki A., Lemoine C., Teilet J.* Properties of mechanically alloyed $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ powder mixtures: Mössbauer study // *Physica B.* 2005. V. 357. P. 319–325.
6. *Pandey B., Rao M.A., Verma H.C., Bhargava S.* Mössbauer spectroscopic studies of Fe–20 wt % Cr ball milled alloy // *Hyperfine Interact.* 2006. V. 169. P. 1259–1266.
7. *Yelsukov E.P., Kolodkin D.A., Ul'yanov A.L., Porsev V.E.* The initial stage of mechanical alloying in Cr–Fe binary systems // *Colloid J.* 2015. V. 77. P. 143–153.
8. *Elsukov E.P., Ul'yanov A.L., Porsev V.E., Kolodkin D.A., Zagainov A.V., Nemtsova O.M.* Peculiarities of mechanical alloying of high-concentration Fe–Cr alloys // *Phys. Met. Metal.* 2018. V. 119. P. 153–160.

9. *Yelsukov E.P., Ul'yanov A.L., Kolodkin D.A., Porsev V.E.* Kinetics of mechanochemical dissolution of chromium in iron // *Colloid J.* 2016. V. 78. P. 443–447.
10. *Ames M., Markmann J., Karos R., Michels A., Tschöpe A., Birringer R.* Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 4255–4266.
11. *Kirchheim R.* Grain coarsening inhibited by solute segregation // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 413–419.
12. *Mirebeau I., Parette G.* Neutron study of the shot range order inversion in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 104203–1–5.
13. *Froideval A., Iglesias R., Samaras R.M., Schhuppler S., Nagel P., Grolimund D., Victoria M., Hoffelner W.* Magnetic and structural properties of FeCr alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 237201–1–4.
14. *Filippova N.P., Shabashov V.A., Nikolaev A.L.* Mössbauer study of irradiation-accelerated short-range ordering in binary Fe–Cr alloys // *Phys. Met. Metal.* 2000. V. 90. P. 145–152.
15. *Jacob A., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E.* Revised thermodynamic description of the Fe–Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase // *Calphad.* 2018. V. 60. P. 16–28.
16. *Idczak R., Konieczny R., Chojcan J.* Atomic short-range order in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ alloys studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy // *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. V. 73. P. 1095–1098.
17. *Dubiel S.M., Zukrowski J.* Phase-decomposition-related short-range ordering in a Fe–Cr alloy // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 6207–6212.
18. *Dubiel S.M., Cieslak J.* Short-range order in iron-rich Fe–Cr alloys as revealed by Mössbauer spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 180202–1–180202–4.
19. *Dorofeev G.A., Streletskii A.N., Povstugar I.V., Protasov A.V., El'sukov E.P.* Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction // *Colloid J.* 2012. V. 74. P. 675–685.
20. *Ovchinnikov V.V.* Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys. Cambridge Int. Science Publ. Ltd. 2006.
21. *Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A.* Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mössbauer spectroscopy // *Phys. Stat. Sol. B.* 1990. V. 160. P. 625–634.
22. *Vélez G.Y., Pérez Alcázar G.A.* Influence of atomic ordering on sigma phase precipitation of the $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ alloy // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 644. P. 1009–1012.
23. *Wertheim G.K., Jaccarino V., Wernick J.H., Buchanan D.N.E.* Range of the exchange interaction in iron alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12. P. 24–27.
24. *Kuwano H., Ishikawa Y., Yoshimura T., Hamaguchi Y.* Characterization of the spinodal decomposition of Fe–Cr alloys by Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interact.* 1992. V. 69. P. 501–504.
25. *Kuwano H., Nakamura Y., Ito K., Yamada T.* Spinodal decomposition of Fe–Cr–Ni alloys studied by Mössbauer spectroscopy // *Nuovo Cimento D.* 1996. V. 18. P. 259–262.
26. *Cieslak J., Dubiel S.M.* Nucleation and growth versus spinodal decomposition in Fe–Cr alloys: Mössbauer-effect modelling // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 269. P. 208–218.
27. *Trieb L., G. Veith G.* Kinetic study of short range order in α -CuAl alloys // *Acta Metal.* 1978. V. 26. P. 185–196.
28. *Owen L.R., Playford H.Y., Stone H.J., Tucker M.G.* A new approach to the analysis of short-range order in alloys using total scattering // *Acta Mater.* 2016. V. 115. P. 155–166.
29. *Cowley L.M.* An Approximate theory of order in alloys // *Phys. Rev.* 1950. V. 77. P. 669–675.
30. *Brümmer O., Dräger G., Mistol I.* Determination of the short-range order in Fe–12.3 at %–Al alloys using the Mössbauer effect // *Ann. Phys.* 1972. V. 28. P. 135–140.