

УДК 620.30:539.89

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Fe–Cr ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

© 2020 г. В. Е. Порсев¹, *, А. Л. Ульянов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
Ижевск, Россия

*E-mail: porsev@udman.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии исследованы твердофазные реакции, протекающие в нанокристаллических сплавах Fe–Cr при термообработке. При изохронных отжигах механически сплавленных порошков Fe–Cr наноструктурное состояние сохраняется для всех образцов вплоть до температуры 700°C. Сплав Fe(80)Cr(20) имеет тенденцию к расслоению во всем интервале температур отжига. Отжиг всех образцов в диапазоне температур 400–500°C приводит к расслоению на обогащенные железом и обогащенные хромом области. При температуре отжига выше 500°C в образцах Fe(70)Cr(30) и Fe(60)Cr(40) наблюдается изменение тенденции в сторону ближнего упорядочения. Отжиг при температуре выше 600°C образцов Fe(52)Cr(48) приводит к образованию σ -фазы.

DOI: 10.31857/S036767652009029X

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, ОЦК сплавы Fe–Cr являются основой ферритных сталей и рассматриваются в качестве возможных конструкционных материалов для оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах, работающих в условиях облучения и при температурах до 700°C [1]. Однако, как было показано еще в середине прошлого века, структурная температурная нестабильность и, соответственно, охрупчивание этих сплавов в результате лито расслоения по механизмам зарождения и роста, спинодального распада, либо формирования σ -фазы [2] и упорядоченных структур существенно ограничивает область практического применения таких сплавов. С конца прошлого века и по настоящее время пристальное внимание было привлечено к получению нанокристаллических сплавов Fe–Cr методом механического сплавления [3–9]. При этом существует очень ограниченное количество работ, посвященных стабильности таких сплавов при термообработке. Возникает вопрос, может ли формирование нановключений сигма-фазы в двухфазной области при меньших концентрациях Cr предотвратить рост зерна при термообработке и тем самым сохранить высокий уровень механических свойств, характерных для нанокристаллических сплавов? В литературе такие данные отсутствуют, поэтому для ответа на поставленный вопрос в качестве предваритель-

ного этапа в настоящей работе ставилась задача изучения процессов, протекающих при отжигах механически сплавленных нанокристаллических порошков Fe–Cr в интервале температур 400–700°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные бинарные смеси в атомных соотношениях Fe : Cr – 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 и 52 : 48 – готовили из порошков Fe марки ОСЧ 13-2 (99.98%) и Cr марки ПХ1М (99.7%). Механическое сплавление (МС) проводили в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-7 (Fritsch, Германия) в инертной среде аргона. Термообработку механически сплавленных образцов проводили в вакуумной печи в интервале температур 400–700°C в течение 4 ч. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном (монохроматор – графит) $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для определения размеров зерен и величины микроискажений использовали модифицированный гармонический анализ Уоррена–Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [10]. Мессбауэровские исследования выполнены при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ -излучения $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Из спектров восстанавливали функции распределе-

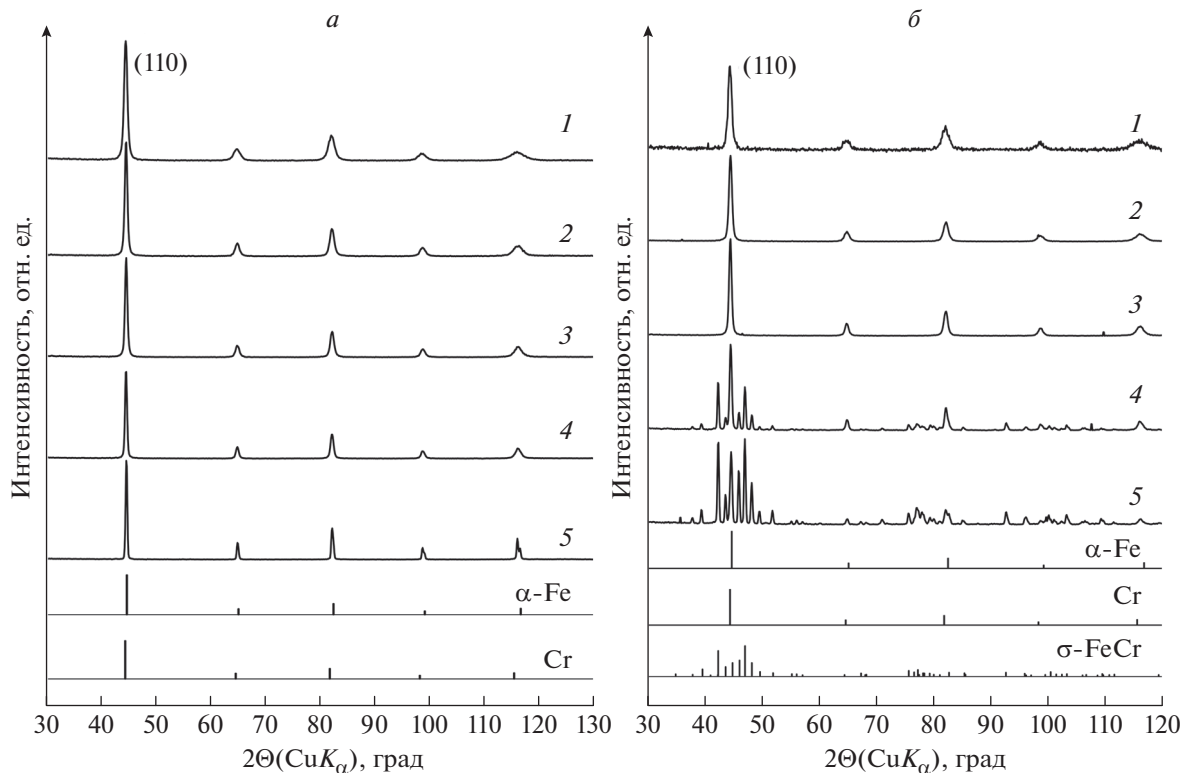


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Fe(80)Cr(20) (а) и Fe(52)Cr(48) (б) механически сплавленных в течение 8 ч (1) и отожженных при различных температурах в течение 4 ч: 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C.

ния сверхтонких магнитных полей $P(H)$ с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены рентгеновские дифрактограммы для смеси Fe(80)Cr(20), из вида которых следует, что после механического сплавления и последующих отжигов обнаруживаются только ОЦК рефлексы. Такая же картина наблюдается и в случае сплавов Fe(70)Cr(30) и Fe(60)Cr(40). Для состава Fe(52)Cr(48) при $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$ формируется σ -фаза (рис. 1б). Из приведенных дифрактограмм видно, что в результате отжига механосинтезированных образцов происходит сужение рентгеновских рефлексов, что может свидетельствовать об увеличении размера зерен $\langle L \rangle$ и уменьшении уровня микроискажений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ кристаллических решеток присутствующих в образце фаз. Для оценки $\langle L \rangle$ и $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ был использован рефлекс 110 в области углов $2\theta = 43^\circ$. Для всех составов с увеличением температуры отжига происходит уменьшение $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, в то время как значение $\langle L \rangle$ меняется незначительно вплоть до 500°C , а затем наблюдается его резкий рост. Тем не менее, размер зерна $\langle L \rangle$ во всех образцах не превышал 100 нм. Поэтому можно говорить, что в результате отжига при температурах до

500°C , по всей видимости, происходит преимущественно релаксация внутренних напряжений, а выше этой температуры рост зерна играет преобладающую роль при рекристаллизации.

На рис. 2а представлены мёссбауэровские спектры с соответствующими функциями распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ для состава Fe(80)Cr(20) после механосинтеза и последующих отжигов. Как видно, функция $P(H)$ имеет широкое распределение полей от 150 до 350 кЭ, а спектр характерен для разупорядоченного состояния или твердого раствора Cr в α -Fe. С увеличением $T_{\text{отж}}$ кривая $P(H)$ незначительно сдвигается в сторону больших полей. В случае с $c_{\text{Cr}} = 40$ ат. % (рис. 2б) мёссбауэровский спектр аналогичным образом представляет собой секстет с широкими линиями, а функция $P(H)$ имеет непрерывный набор составляющих в интервале полей от 120 до 350 кЭ. При $T_{\text{отж}} = 400^\circ\text{C}$ (рис. 2б, кривая 2) в спектрах появляются компоненты с $H \leq 100$ кЭ, что может быть обусловлено наличием в образце обогащенных хромом областей [12]. С увеличением $T_{\text{отж}}$ до 500°C кривая $P(H)$ сдвигается в сторону больших полей, а затем при дальнейшем увеличении температуры отжига – в обратном направлении. Для состава с $c_{\text{Cr}} = 48$ ат. % вплоть до $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$ наблюдается аналогичный процесс

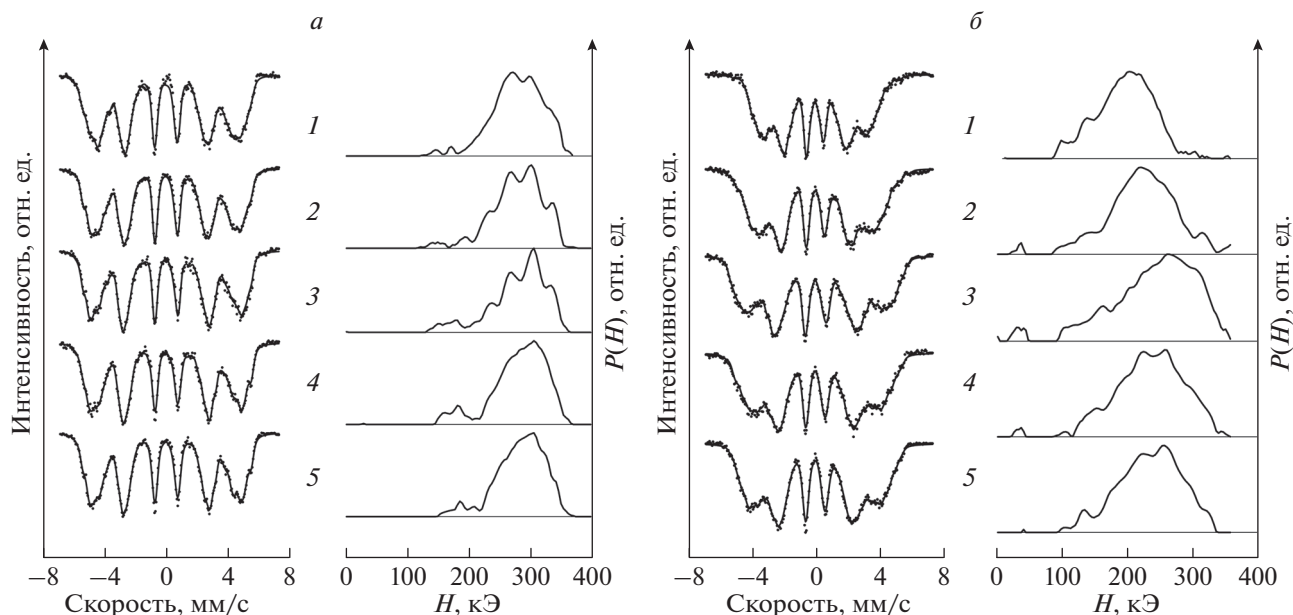


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ сплавов Fe(80)Cr(20) (а) и Fe(60)Cr(40) (б) механически сплавленных в течение 8 ч (1) и отожженных при различных температурах в течение 4 ч: 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700°C (5).

сдвига функции $P(H)$ в область больших полей, при $T_{отж} = 600^\circ\text{C}$ в спектре присутствует значительный вклад от синглетной составляющей со средним изомерным сдвигом $\delta = -0.15 \pm 0.01$ мм/с, количество которой достигает 100% при $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$. Данный синглет, согласно [13], можно связать с образованием в образцах сигма-фазы.

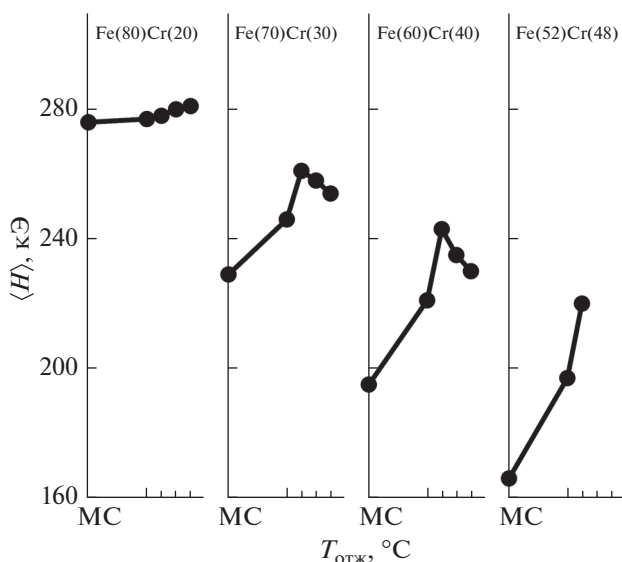


Рис. 3. Зависимость среднего сверхтонкого поля $\langle H \rangle$ от температуры отжига для механически сплавленных порошков Fe–Cr.

На рис. 3 показаны значения средних сверхтонких магнитных полей $\langle H \rangle$ для механически сплавленных и отожженных в течение 4 часов при различных температурах образцов Fe–Cr. Для образца Fe(80)Cr(20) значение $\langle H \rangle$ незначительно увеличивается с ростом температуры. Это можно объяснить тем, что при отжиге сплав имеет тенденцию к расслоению во всем интервале температур отжига. В случае с порошками Fe(70)Cr(30) и Fe(60)Cr(40) монотонного поведения значений $\langle H \rangle$ не наблюдается. Как видно из рис. 3, среднее сверхтонкое поле сначала резко возрастает, достигая максимума при $T_{отж} = 500^\circ\text{C}$, а затем начинает уменьшаться при дальнейшем повышении температуры отжига. Такое поведение $\langle H \rangle$ указывает на то, что вплоть до температуры отжига 500°C сплавы Fe(70)Cr(30) и Fe(60)Cr(40) имеют тенденцию к расслоению, а, начиная с 600°C , происходит гомогенизация сплава, т.е. преобладает процесс ближнего упорядочения. Значение $\langle H \rangle$ для сплава Fe(52)Cr(48) резко возрастает с ростом температуры отжига вплоть до 500°C , выше этой температуры происходит формирование σ -фазы.

ВЫВОДЫ

При изохронных отжигах механически сплавленных порошков Fe–Cr с концентрацией хрома от 20 до 48 ат. % все образцы, сохраняют наноструктурное состояние вплоть до температуры 700°C . Сплав Fe(80)Cr(20) имеет тенденцию к расслоению во всем интервале температур отжига. От-

жиг всех образцов в диапазоне 400–500°C приводит на локальном уровне к расслоению тела зерна на обогащенные железом и обогащенные хромом фазы. При $T_{\text{отж}} > 500^\circ\text{C}$ в сплавах Fe(70)Cr(30) и Fe(60)Cr(40) происходит изменение тенденции в сторону ближнего упорядочения. Отжиг образцов Fe(52)Cr(48) к образованию σ -фазы при $T_{\text{отж}} \geq 600^\circ\text{C}$.

Работа выполнена в рамках НИР государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ АААА-А17-117022250038-7) при частичной поддержке программой Президиума УрО РАН №18-10-2-21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ehlich K., Konys J., Heikinheimo L.* // J. Nucl. Mater. 2004. V. 327. P. 140.
2. *Hsieh C.-C., Wu W.* // ISRN Metallurgy. 2012. V. 2012. Art. № 732471.
3. *Koyano T., Takizawa T., Fukunaya T. et al.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 1. P. 429.
4. *Koyano T., Mizutani U., Okamoto H.* // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. P. 1237.
5. *Murugesan M., Kuwano H.* // IEEE Trans. Magn. 1999. V. 35. № 5. P. 3499.
6. *Fnidiki A., Lemoine C., Teilet J. et al.* // Phys. B. 2005. V. 363. P. 271.
7. *Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabatta B. et al.* // JMMM. 2005. V. 288. P. 282.
8. *Fnidiki A., Lemoine C., Teilet J.* // Phys. B. 2005. V. 357. P. 319.
9. *Delcroix P., Le Caër G., Costa B.F.O.* // J. Alloys Compounds. 2007. V. 434–435. P. 584.
10. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В. и др.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 710; *Dorofeev G.A., Povstugar I.V., Protasov A.V. et al.* // Colloid J. 2012. V. 74. № 6. P. 675.
11. *Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 160. P. 625.
12. *Елсуков Е.П., Колодкин Д.А., Ульянов А.Л. et al.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 2. С. 152; *Yelsukov E.P., Kolodkin D.A., Ulyanov A.L. et al.* // Colloid J. 2015. V. 77. № 2. P. 143.
13. *Costa B.F.O., Le Caër G., Loureiro J.M.* // J. Alloys Compounds. 2006. V. 424. P. 131.