НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ МГТУ ИМ. Н. Э. БАУМАНА

НАУКА и ОБРАЗОВАНИЕ

Эл № ФС77 - 48211. Государственная регистрация №0421200025. ISSN 1994-0408

электронный научно-технический журнал

Нанокластеры в твердых растворах железо-хром и их влияние на твердость азотированного слоя стали 38Х2МЮА

11, ноябрь 2012

DOI: 10.7463/1112.0496806

Герасимов С. А., Новакова А. А., Крапошин В. С., Бочаров П. В.

УДК. 669-1

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

gerasimov_s@list.ru

novakova@nm.ru

kraposhin@gmail.com

dr.bocharov@gmail.com

Введение

Формирование азотированного слоя сталей сопровождается некоторыми аномалиями. В частности, размер наночастиц нитридов хрома в стали 38Х2МЮА увеличивается с увеличением расстояния до поверхности (источника азота). Кроме того, нами в предварительных экспериментах была обнаружена зависимость микротвердости азотированного слоя от предварительной (перед азотированием) термообработки. Было высказано предположение, что эти аномалии обусловлены деталями тонкого строения α - твердого раствора железо-хром, возможно, образованием кластеров легирующего элемента в номинально однородном твердом растворе. В работах [1-3] методом расчета электронной плотности интерметаллидов Al-Mn номинально твердых растворов Pd-Mn и Pd-Cu было показано существование в твердых растворах кластеров, образованных атомами растворителя и растворенного элемента, нанокластеров, содержащих примерно 10-20 атомов. Эти кластеры обнаруживаются лишь по аномалиям физических свойств (магнитных или электрических). В работах [1-3] было указано возможное строение этих кластеров и показана их термодинамическая стабильность. Оказалось, что вероятные атомные конфигурации кластеров совпадают или очень близки к фрагментам кристаллических решеток фаз, образованных компонентами сплава. Поскольку ядерная-гамма-спектроскопия дает информацию о ближнем атомном окружении, в настоящей работе предпринята попытка выявить образование подобных кластеров при

термообработке азотируемых сталей с помощью ядерной гамма-спектроскопии и проанализировать их возможное строение.

Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах, стали 38Х2МЮА и модельных сплавов железа с содержанием хрома 2 и 4 %. Содержание углерода в модельных железохромистых сплавах составляло меньше 0,05 %, что позволило исключить влияние процессов карбидообразования на структуру азотированного слоя. Легирование хромом было обусловлено тем, что этот легирующий элемент является наиболее распространенным для азотируемых сталей. Исследовались образцы, закаленные 950 ºС в воде, либо отожженные при этой температуре, т.е. охлажденные с печью после выдержки в течение 0,5 ч. Затем образцы перед азотированием подвергали дополнительному нагреву (отпуску) при температурах от 500 до 650 ºС. Время нагрева составило 2 ч и 10 ч. После термообработки с поверхности шлифованием удалялся слой около 1 мм с целью исключить влияние обезуглероживания.

Азотирование проводили в лабораторной муфельной печи в среде диссоциированного аммиака со степенью диссоциации 20…30 %. Температура азотирования составляла 500 ºС, время 30 ч. Твердость азотированного слоя измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2Н ($HV_{0,2}$).

Структурные исследования проводили на электронном просвечивающем микроскопе TESLA BS-540 при ускоряющем напряжении 120 кВ на образцах в виде тонкой фольги и рентгенографическом дифрактометре ДРОН 3М с целью оценки уширения рентгеновской линии от плоскости (220). Съемку ЯГР-спектров проводили при комнатной температуре с использованием источника Fe^{57}.

Результаты и обсуждение

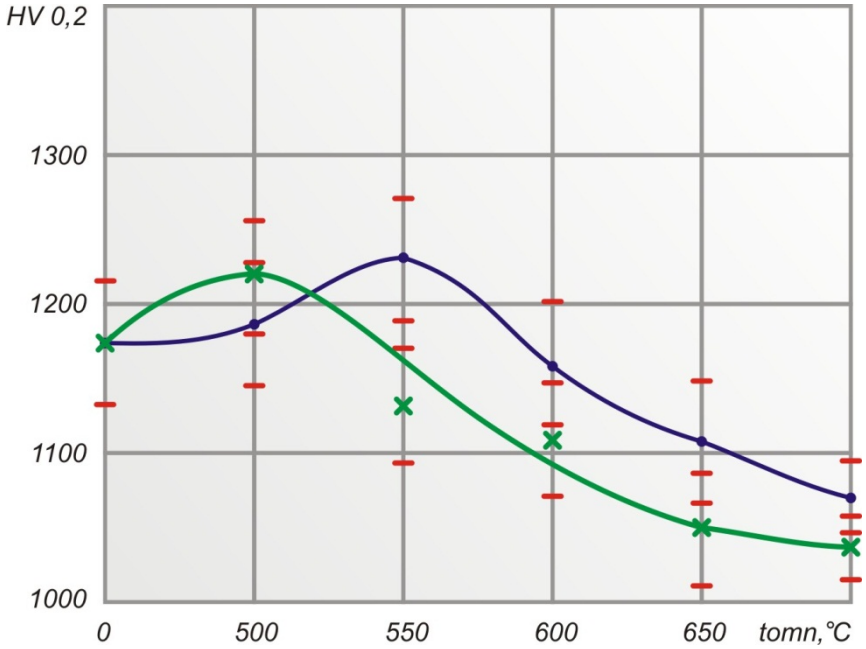


Рис. 1. Изменение поверхностной твердости HV0,2 азотированного слоя стали 38Х2МЮА в зависимости от температуры и времени отпуска перед азотированием (исходное состояние закалка 950 ºС, вода.). Режим азотирования 500 °С, 30 ч
о - время выдержки 2 часа
х - время выдержки 10 часов

Рисунок 1 показывает, что в случае стали 38Х2МЮА и модельного сплава Fe - 4%Cr, повышение температуры и времени предварительного отпуска (500, 550, 600 °С) после закалки от 950 °С (т.е. из γ- области) приводит к изменению твердости азотированного слоя на графике с максимумом при 500-550 °С.

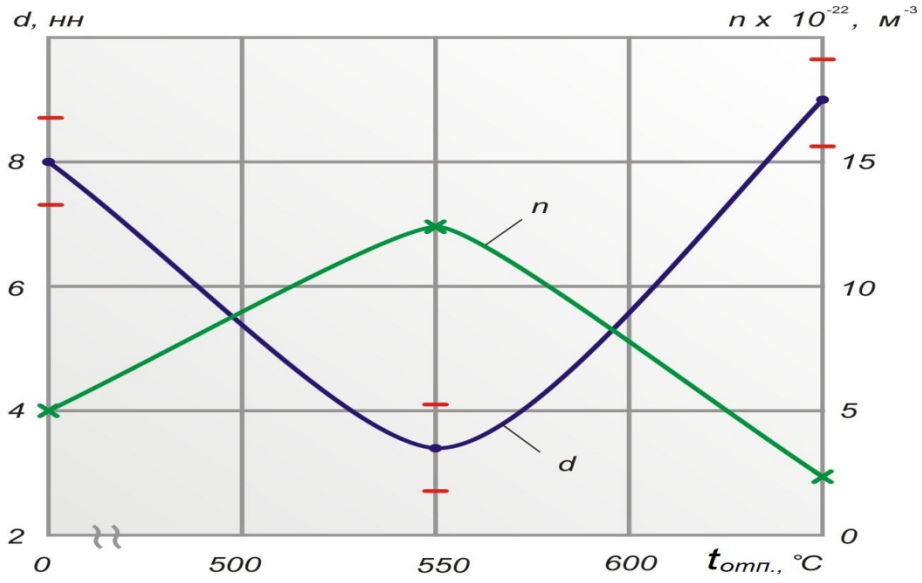


Рис. 2. Изменение размера нитридных частиц (d) и плотности их распределения (n) в азотированном слое стали 38Х2МЮА в зависимости от температуры и времени отпуска перед азотированием (исходное состояние закалка 950 ºС, вода.). Режим азотирования 500 °С, 30 ч

Электронно-микроскопическими исследованиями фольги на просвет было выявлено, что падение твердости связано с укрупнением нитридных частиц при повышении температуры и времени отпуска при постоянной температуре азотирования (рисунок 2). Изменение дисперсности структуры сорбита во время отпуска стали 38Х2МЮА, наоборот должно было бы повысить уровень твердости азотированного слоя в результате снижения дефектности матрицы, так как на менее дефектной матрице образуются более мелкие когерентные нитриды. Эти данные позволяют предположить протекание в процессе предварительного отпуска процессов, влияющих на изменение размера и плотности нитридов легирующих элементов, образующихся при последующем азотировании.

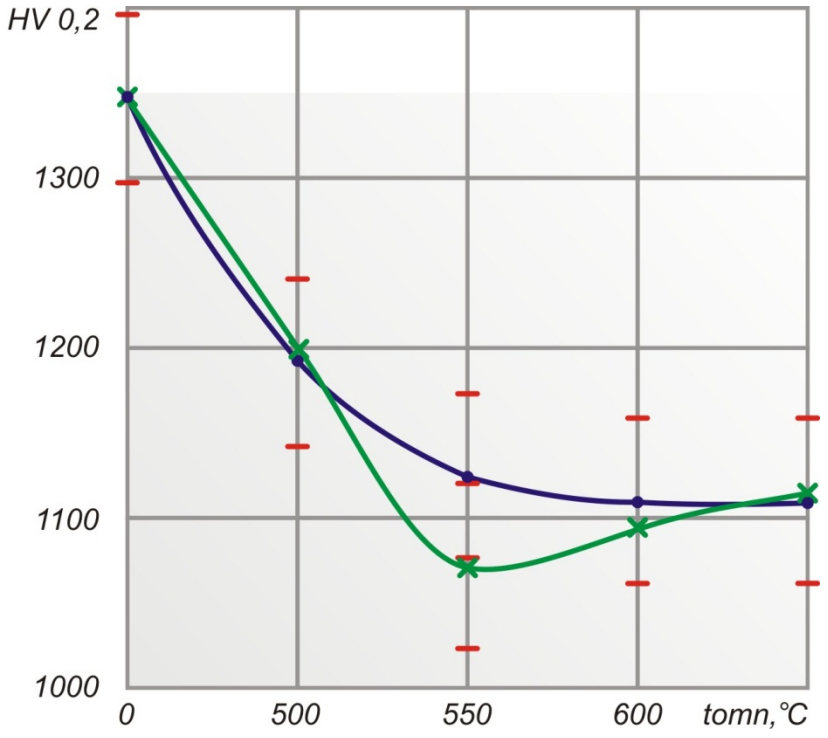


Рис. 3. Изменение поверхностной твердости HV0,2 азотированного слоя стали 38Х2МЮА в зависимости от температуры и времени нагрева перед азотированием (исходное состояние отжиг 950 ºС, 30 мин.). Режим азотирования 500° С, 30 ч
о - время выдержки 2 часа
х - время выдержки 10 часов

Если нагреву перед азотированием подвергать не закаленные, а отожженные образцы, то зависимость твердости азотированного слоя от режима предварительного нагрева изменяется (рисунок 3). После отжига твердость азотированного слоя стали 38Х2МЮА имеет максимальное значение (около 1350$HV_{0,2}$). С повышением температуры отпуска после отжига твердость слоя уменьшается, имея минимальное значение (около 1130$HV_{0,2}$) при температуре отпуска 550 ºС и времени выдержки 2 ч. При дальнейшем повышении температуры отпуска твердость азотированного слоя начинает монотонно возрастать. Увеличение времени выдержки при отпуске после отжига с 2 до 10 ч приводит к еще большему снижению твердости при температуре 550ºС (около 1070$HV_{0,2}$).

Необходимо отметить, что твердость отожженной стали 38Х2МЮА практически не зависит от режимов последующего нагрева. Азотирование приводит к резкому изменению характера распределения твердости.

Для модельных безуглеродистых сплавов железа с хромом наблюдается зависимость изменения твердости азотированного слоя от режимов предварительной термообработки, подобная изменению твердости слоя для стали 38Х2МЮА. Сплав Fe-2% Cr имеет максимум твердости слоя (910$HV_{0,2}$) в отожженном состоянии. Минимум

твердости азотированного слоя этого сплава соответствует температуре нагрева 550º С (около 800$HV_{0,2}$). Для сплава Fe-4% Cr твердость слоя после отжига имеет максимальное значение (1210$HV_{0,2}$), которая при повышении температуры отпуска до 500 ºС снижается до минимума (870$HV_{0,2}$). дальнейшее повышение температуры отпуска после отжига приводит к монотонному росту твердости азотированного слоя (при 650 ºС до 1110$HV_{0,2}$).

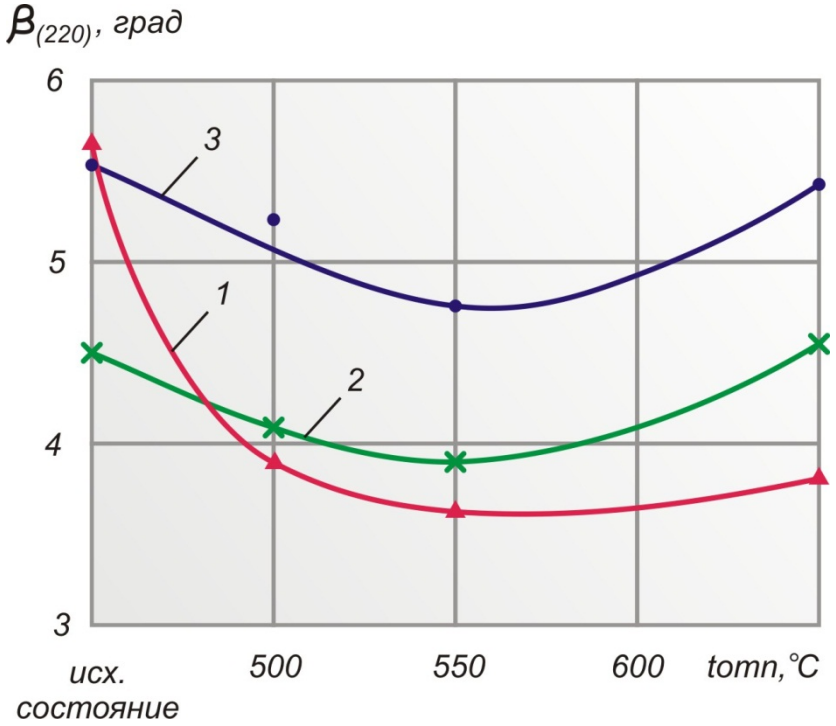


Рис. 4. Изменение полуширины интерференционной линии β(220) α-Fe в азотированном слое стали 38Х2МЮА и модельных сплавов Fe-Cr в зависимости от температуры отпуска (длительность 10 ч) перед азотированием (исходное состояние отжиг при 950 ºС, 30 мин). Режим азотирования 500 °С, 30 ч
1 - сталь 38Х2МЮА
2 - Fe+2% Cr
3 - Fe+4% Cr

Измерения ширины интерференционной линии (220) α-фазы показали корреляционную зависимость со значениями твердости слоя для всех исследуемых материалов. Полученные данные характеризуют изменение уровня микродеформаций в азотированном слое. Минимальная ширина линии, а, соответственно, минимальный уровень микродеформаций формируется при температурах отпуска 500 º и 550 ºС (рисунок 4).

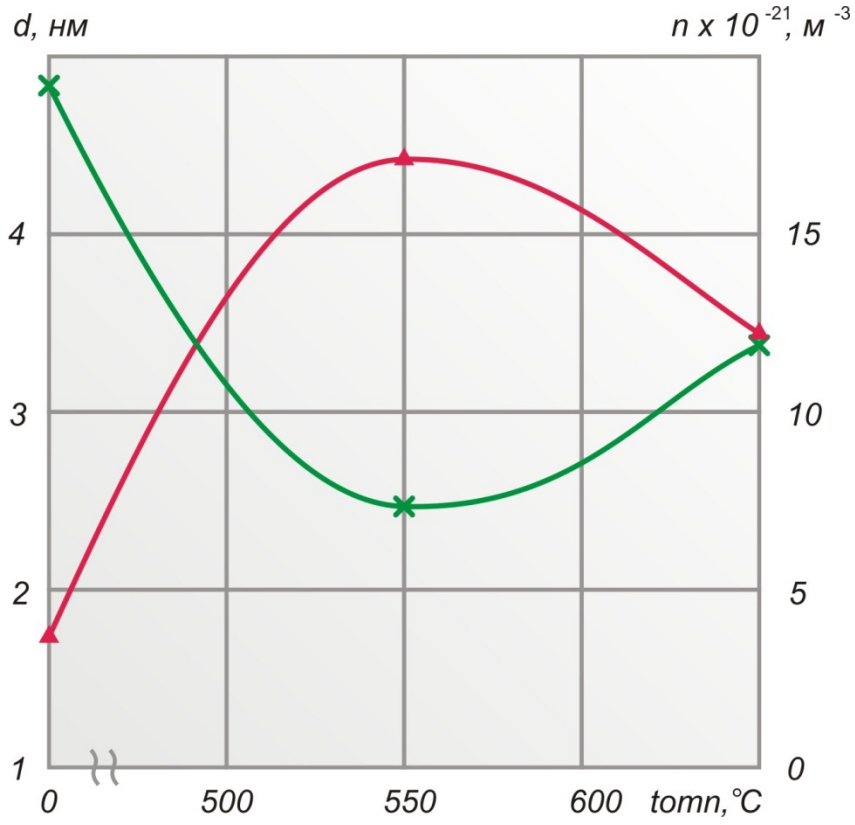


Рис. 5. Изменение размера нитридных частиц (d) и плотности их распределения (n) в азотированном слое стали 38Х2МЮА в зависимости от температуры и времени отпуска перед азотированием (исходное состояние отжиг при 950 ºС). Режим азотирования 500 °С, 30 ч
крестики –d; треугольники – n

Результаты электронномикроскопических исследований показали (рисунок 5), что азотированный слой стали 38Х2МЮА, азотированной после отжига, состоит из большого числа зародышей нитридов, когерентных с решеткой α твердого раствора, о чем свидетельствуют тяжи на дифрактограммах. Размер нитридных частиц составил около 1,8 нм. Такая структура вызывает максимальные микродеформации в азотированном слое, а, следовательно, высокую твердость слоя. Проведение отпуска после отжига привело к росту упрочняющих нитридных частиц (около 4,5 нм) наряду со снижением их количества. На дифракционной картине азотированного слоя наблюдаются рефлексы от нитридов, что говорит о разрыве когерентности между решетками нитрида и твердого раствора. Дальнейшее повышение температуры отпуска вызвало уменьшение размера нитридов до 3,5 нм с одновременным повышением их количества.

Такое влияние предварительной обработки позволяет предположить, что в процессе охлаждения от 950 °С и предварительного нагрева при 500-650 °С происходят какие-то изменения в строении твердого раствора, скорее всего - образование кластеров с

участием легирующих элементов. То, что это происходит именно в твердом растворе, основано на экспериментах с модельными сплавами с 2 и 4%Cr без углерода, когда исключено влияние карбидообразования и мартенситной структуры. Как было показано в работах [1-3], в однофазной области твердого раствора термодинамически выгодно образование кластеров компонентов сплава, размер кластера охватывает 2-3 координационных сферы. Описанные ниже результаты экспериментов по ЯГР-спектроскопии подтвердили это предположение.

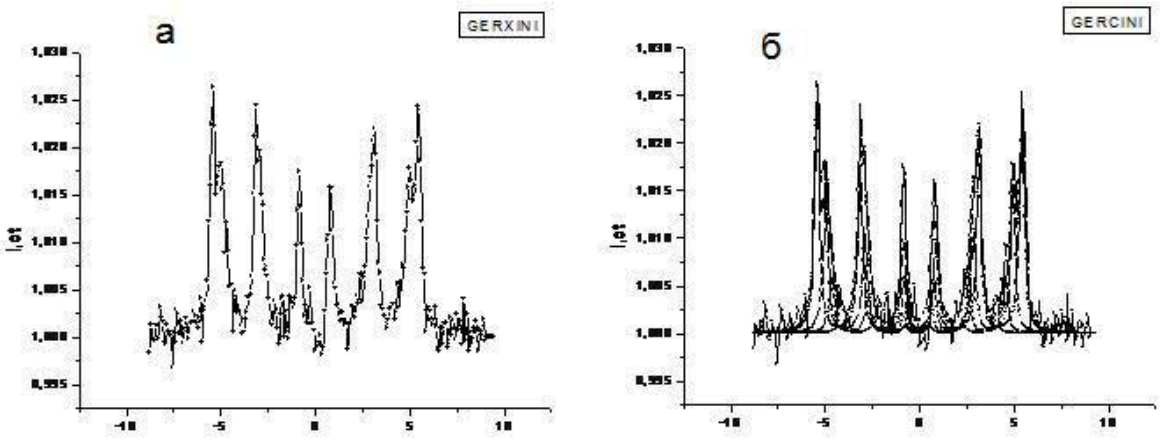


Рис. 6. Мессбауэровский спектр исходного сплава Fe-4% Cr
а) экспериментальный мессбауэровский спектр;
б) математическая обработка спектра.

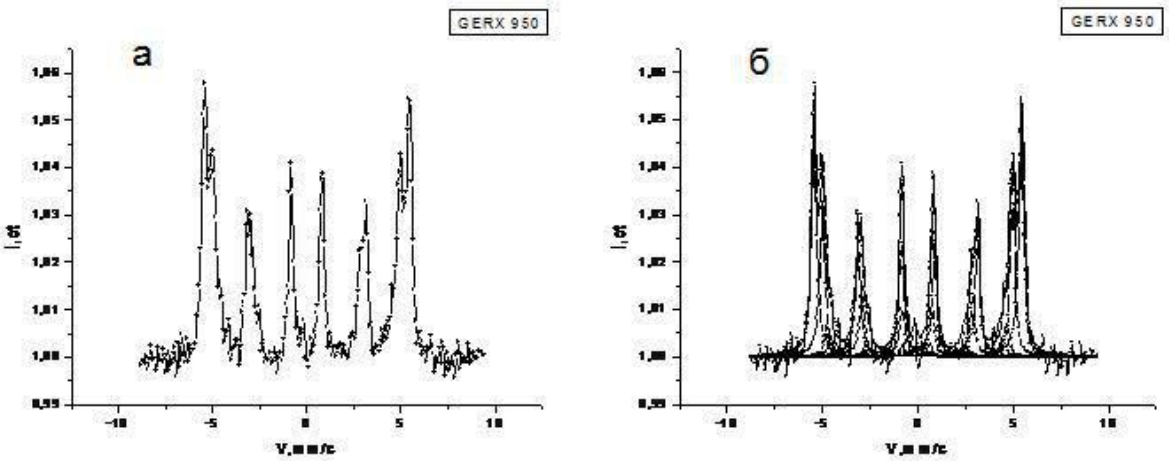


Рис. 7. Мессбауэровский спектр сплава Fe-4% Cr после отжига 950º С
а) экспериментальный мессбауэровский спектр;
б) математическая обработка спектра.

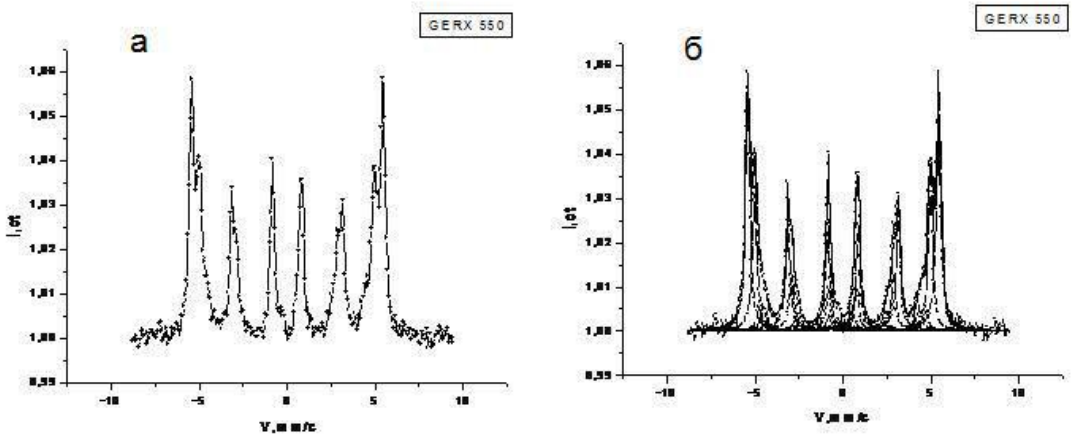


Рис. 8. Мессбауэровский спектр сплава Fe-4% Cr после отжига при 950º С и нагрева при 550º С

На рисунках 6-8 представлены мессбауэровские спектры образца модельного сплава Fe-4%Cr (а – экспериментальный спектр, б – его математическая обработка, результаты которой сведены в таблицах 1-3).

Спектр исследуемого образца имеет вид, характерный для твердого раствора Cr в α-Fe и моделируется суперпозицией четырех магнитнорасщепленных шестикомпонентных подспектров. Такая сверхтонкая структура спектров обусловлена влиянием примесных атомов, появляющихся в ближайшем окружении атомов железа. Известно [5-Литвинов], что атомы переходных металлов, имеющие другую электронную оболочку, в решетке железа изменяют электронные взаимодействия, уменьшая эффективное поле $H_{эфф}$ на ядрах матрицы. Форма спектра становится сложнее спектра α-Fe. Спектр α-Fe представляет собой секстет с мессбауэровскими параметрами эффективного магнитного поля $H_{эфф}$ = 330 кЭ, изомерного сдвига ΔI_s = 0 мм/с. Различное окружение атомов железа в твердом растворе обуславливает различие в спиновой и зарядовой плотности электронов на ядрах этих атомов, в результате чего изменяются параметры спектра – эффективное поле и изомерный сдвиг.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры исходного сплава Fe-4% Cr

Ближайшее окружение атома Fe (l_1,l_2)		Эффективное магнитное поле H±ΔH,кЭ	Изомерный сдвиг Is±ΔIs,мм/с	Относит. площадь спектра S,%	Ширина линии G,мм/с	Соотношение интенсивностей I_1:I_2:I_3
FeCr(0,0)	Sextet_1	337,00±3	0,0000±0,04	50,06	0,3	3:2,5:1
FeCr(0,1)	Sextet_2	308,81±3	-0,0200±0,04	28,15	0,3	3:2,5:1
FeCr(1,0)	Sextet_3	296,00±3	-0,0410±0,04	15	0,3	3:2,5:1
FeCr(0,2)	Sextet_4	280,00±3	-0,0600±0,04	4,17	0,3	3:2,5:1
FeCr(1,1)	Sextet_5	260,00±3	-0,0410±0,04	2,62	0,3	3:2,5:1

Таблица 2

Мессбауэровские параметры сплава Fe-4% Cr после отжига при 950º С

Ближайшее окружение атома Fe		Эффективное магнитное поле H±ΔH, кЭ	Изомерный сдвиг Is±ΔIs,мм/с	Относит. площадь спектра S,%	Ширина линии G,мм/с	Соотношение интенсивностей I_1:I_2:I_3
FeCr (0,0)	Sextet_1	337,00±3	0,0000±0,04	51,19	0,3	3:1,6: 1,5
FeCr (0,1)	Sextet_2	308,00±3	-0,0200±0,04	34,58	0,3	3:1,6: 1,5
FeCr (1,0)	Sextet_3	294,00±3	-0,0200±0,04	6,40	0,3	3:1,6: 1,5
FeCr (0,2)	Sextet_4	280,00±3	-0,0200±0,04	4,24	0,3	3:1,6: 1,5
FeCr (1,1)	Sextet_5	260,00±3	-0,0600±0,04	1,94	0,3	3:1,6: 1,5
γ –Fe(C)	Singlet_1		-0,0200±0,04	1,66	0,3	

Таблица 3

Мессбауэровские параметры сплава Fe-4% Cr после отжига при 950 ºС и последующего отпуска при 550 ºС

Ближайшее окружение атома Fe		эффективное магнитное поле H±ΔH,кЭ	Изомерный сдвиг Is±ΔIs,мм/с	Относит. площадь спектра S,%	Ширина линии G,мм/с	Соотношение интенсивностей I_1:I_2:I_3
FeCr (0,0)	Sextet_1	337±3	0,0000±0,04	51,87	0,3	3:1,7: 1,5
FeCr (0,1)	Sextet_2	308±3	-0,0200±0,04	30,17	0,3	3:1,7: 1,5
FeCr (1,0)	Sextet_3	294±3	-0,0200±0,04	10,48	0,3	3:1,7: 1,5
FeCr (0,2)	Sextet_4	280±3	-0,0400±0,04	4,44	0,3	3:1,7: 1,5
FeCr (1,1)	Sextet_5	260±3	-0,0600±0,04	2,33	0,3	3:1,7: 1,5
σ-FeCr	Singlet_1		-0,2500±0,04	0,71	0,3	

В частности для сплавов Fe-4 % Cr среднее значение эффективного магнитного поля составляет 337 кЭ. В спектре твердых растворов появляются сателлитные секстеты, соответствующие твердым растворам хрома в железе с различным упорядочением, эффективные магнитные поля которых меньше значения $H_{эфф}$. Примесные атомы хрома изменяют параметры мессбауэровского спектра на определенную величину [4]. Анализ тонкой структуры мессбауэровских спектров проводится в предположении, что атом примеси, находящийся в данной координационной сфере атома железа, дает аддитивный эффект в изменение эффективного поля на этом атоме железа. К примеру, вклад в эффективное поле и изомерный сдвиг железа от ближайших атомов хрома для второй координационной сферы в разбавленных твердых растворах составляет ΔH = -26,9 кЭ и ΔI_s = -0,02 мм/с.

Компонента спектра FeCr(0,0) с $H_{эфф}$=337 кЭ соответствует отсутствию в окружении железа атомов Cr. Компонента спектра с $H_{эфф}$=308 кЭ отвечает вероятности нахождения одного атома Cr во второй координационной сфере железа FeCr(0,1); с $H_{эфф}$=286 кЭ отвечает вероятности нахождения одного атома Cr в первой координационной сфере железа FeCr(1,0); с $H_{эфф}$=257 кЭ отвечает вероятности нахождения двух атомов Cr в первой координационной сфере железа FeCr(2,0).

Площадь (S, %) соответствующей компоненты является количественным показателем зафиксированных вероятностей состояния твердого раствора и пропорциональна количеству атомов железа в данной координации. Наблюдается также последовательное изменение еще одного параметра мессбауэровского спектра – изомерного сдвига (ΔI_s, мм/с), обусловленного изменением электронной плотности на ядре железа в результате перераспределения электронов между атомами компонентов и объемным эффектом при легировании железа переходным металлом.

В таблицах 1, 4 и рисунке 6 приведены данные по изучению сплава Fe-4% Cr в исходном состоянии (направленная структура прокатки). Было обнаружено пять возможных вариантов расположения атомов хрома в двух ближайших координационных сферах железа: FeCr(0,0) - атомы хрома отсутствуют; FeCr(0,1) - один атом хрома во второй координационной сфере; FeCr(1,0) - один атом хрома в первой координационной сфере; FeCr(0,2) - два атома хрома во второй координационной сфере, FeCr(1,1) – по одному атому хрома в первой и второй сферах железа. Видно, что большую часть твердого раствора составляет чистое железо, четверть объема находится в состоянии, когда один атом хрома находится во второй координационной сфере, 15 % объема соответствует варианту FeCr(1,0), а оставшаяся небольшая доля объема отвечает вариантам FeCr(0,2) и FeCr(1,1).

После проведения отжига при температуре 950 ºС было установлено наличие тех же вариантов расположения атомов железа в двух ближайших координационных сферах железа (таблицы 1 и 4, рис. 7). Доля чистого железа FeCr(0,0) практически не изменилась. Было отмечено увеличение доли состояния FeCr(0,1). В тоже время доля FeCr(1,0) уменьшилась. Кроме того, было зарегистрировано появление одиночного пика от фазы **γ** – Fe(C). Эти изменения свидетельствуют о перераспределении атомов хрома в твердом растворе в процессе отжига и их стремлении уйти из ближней координации железа.

Таблица 4. Изменение площади S компонент ЯГР-спектра для разных координаций атомов железа и хрома в сплаве Fe-4%Cr в зависимости от термической обработки

Обработка	S, % для разных вариантов расположения атомов хрома в координационной сфере железа				
	Fe, Cr (1,1)	Fe, Cr (0,2)	Fe, Cr (1,0)	Fe, Cr (0,1)	Fe, Cr (0,0)
Исх. состояние	2,62	4,17	15	28,15	50,96
Отжиг 950°С, 0,5 ч	1,94 1,66(γ-Fe)	4,24	6,4	34,58	51,19
Отжиг 950°С,0,5 ч + отпуск 550°С, 10 ч	2,33 1,10(σ-FeCr)	4,44	10,48	30,17	51,87

Мессбауэровский спектр, снятый с образца после проведения дополнительного нагрева отожженного сплава при температуре 550 ºС, 10 ч (таблица 3, рис. 8 и 9), аналогичен предыдущему спектру (отожженный образец) по компонентам спектра. Тем не менее, необходимо отметить ряд особенностей. Наблюдается небольшое уменьшение вероятности расположения атома хрома во второй координационной сфере (FeCr(0,1)). Вероятность FeCr(1,0), напротив, увеличивается. Это свидетельствует о том, что атомы хрома после проведения нагрева при 550 ºС проявляют тенденцию к расположению в ближайшей координационной сфере железа. Также на этом спектре было обнаружено появление пика от фазы σ-Fe(Cr).

Таким образом в результате проведенных исследований было установлено, что проведение различных видов термообработки исследуемого сплава Fe-4% Cr, приводит к перегруппировке атомов хрома. Как было отмечено, вероятность нахождения атомов хрома в данной координации железа пропорциональна площади соответствующей компоненты мессбауэровского спектра. Из результатов, приведенных в таблице 4, видно, что в зависимости от режима термообработки эта вероятность изменяется. Проведение отжига приводит к перераспределению атомов хрома таким образом, что уменьшается возможность их расположения в первой координационной сфере железа (FeCr(1,0)), а, следовательно, часть атомов хрома переходят во вторую координационную сферу железа FeCr(0,1). Нагрев после отжига меняет картину и приводит к увеличению доли атомов хрома в ближайшей координации атомов железа.

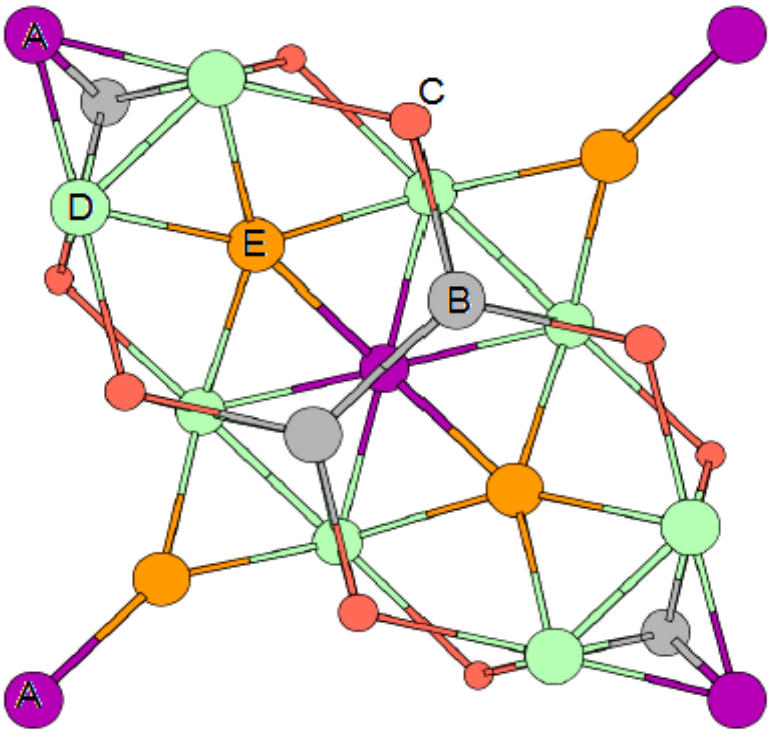
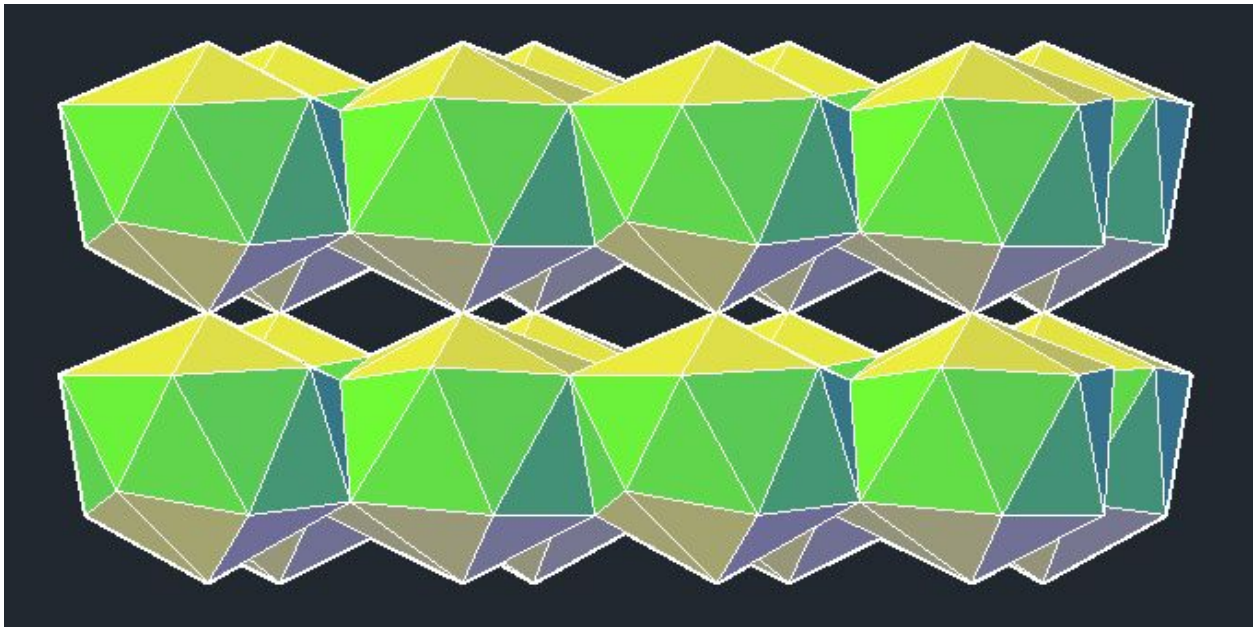


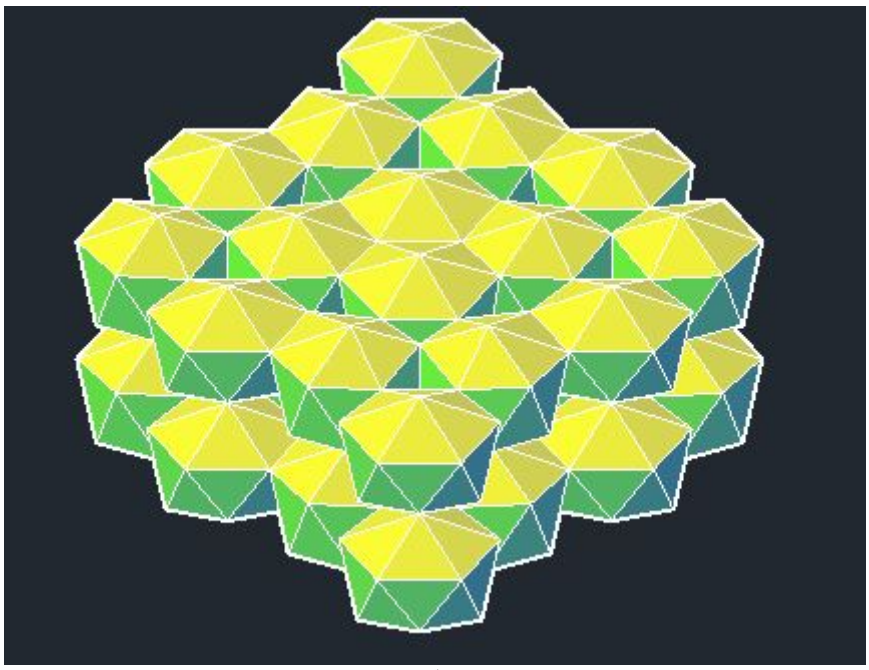
Рис. 9. План структуры σ-фазы перпендикулярно оси *“c”* на плоскость (001) по данным [6]. Пунктиром выделены границы элементарной ячейки. Позиции A и B заняты атомами Fe, позиции C и E атомами Cr, позиции D статистически атомами Fe и Cr.

Наблюдавшиеся методом ЯГР-спектроскопии эффекты взаимной перегруппировки атомов железа и хрома можно интерпретировать как образование в пределах α - твердого раствора с ОЦК-решеткой кластеров Fe-Cr с конфигурацией, соответствующей фрагментам кристаллической решетки σ-фазы. Для этого следует рассмотреть особенности структуры σ-фазы с учетом заселения различных кристаллографических позиций в этой структуре атомами железа и хрома. На рисунке 9 показан план структуры σ-фазы в плоскости (001), т.е. перпендикулярно тетрагональной оси “c” [5].

Элементарная ячейка σ-фазы содержит 30 атомов, распределенных по пяти неэквивалентным кристаллографическим позициям a, f, ic, id, j. Обозначив атомы, занимающие эти положения соответственно через A, B, C, D, E, можно наглядно представить их расположение в структуре σ-фазы (рисунок 9). Всего в элементарной ячейке имеется два атома A (a), четыре атома B (f), и по восемь атомов C (ic), D (id) и E (j). Согласно нейтронографическим данным [6] в структуре σ-фазы системы Fe-Cr позиции A, B заняты исключительно атомами Fe, позиции C и E исключительно атомами Cr, позиции D статистически заселены атомами обоих типов. Кристаллическую структуру σ-фазы можно представить в координационных полиэдрах Франка-Каспера [7] с координационным числом 14 .



а)



б)

Рис. 10. Вид структуры σ-фазы как объединения координационных 14-вершинных полиэдров Франка-Каспера вдоль оси “с”
а- плоскость рисунка параллельна оси“с” ; б – изометрическая проекция

Эти полиэдры объединяются вдоль оси 6-го порядка в стержни, при этом выполняется взаимное пересечение полиэдров, так что 6-кратная вершина каждого полиэдра одновременно центрирует объем соседнего. Вся структура σ - фазы выполняется параллельной укладкой этих стержней вдоль тетрагональной оси “с” (рисунок 10).

Можно предположить, что в процессе охлаждения сплавов с 2-4% Cr от 950 ^{0}C, т.е. из области стабильности γ - фазы, в α - области может произойти самопроизвольное

преобразование части координационных полиэдров ОЦК-структуры с 14 вершинами (ромбододекаэдров) в координационные полиэдры Франка-Каспера с тем же числом вершин 14.

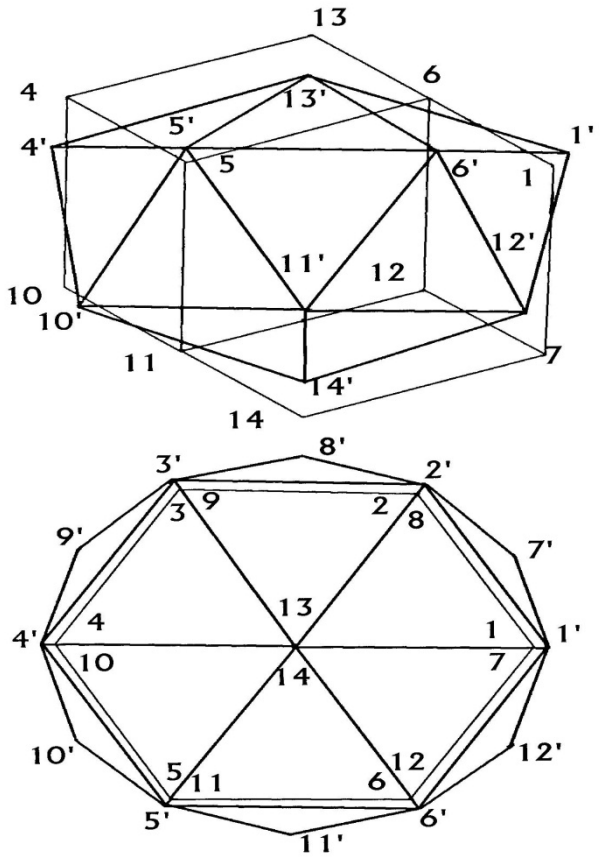


Рис. 11. Преобразование ромбододекаэдра ОЦК-решетки в полиэдр Франка-Каспера с координационным числом Z=14.

Тонкие линии означают ребра ромбододекаэдра, жирные линии - ребра полиэдра Франка-Каспера после преобразования. Цифры без штрихов обозначают вершины ромбододекаэдра, цифры со штрихами обозначают вершины полиэдра Франка-Каспера. Любая вершина ромбододекаэдра номера N становится вершиной полиэдра Франка-Каспера номера N’.

(а) - плоскость рисунка параллельна плоскости {110} ОЦК-решетки, одна из осей симметрии третьего порядка проходит через вершины 13 и 14 вдоль оси <111> в плоскости рисунка и совпадает с осью симметрии 6 порядка 14-вершинного полиэдра, проходящей через вершины 13’ и 14’.

(б)- плоскость рисунка перпендикулярна оси симметрии третьего порядка ромбододекаэдра и оси симметрии 6-го порядка полиэдра Франка-Каспера. Проекции вершин 13 и 14 совпадают с проекциями вершин 13’ и 14’, проекции ребер 13-6, 13-4 и 13-2 ромбододекаэдра совпадают с проекциями ребер 13’-6’, 13’-4’ и 13’-2’.

Подобное преобразование рассматривалось в работах [8, 9] в качестве элемента полиморфного превращения из ГЦК в ОЦК-структуру. Геометрия этого преобразования показана на рисунке 11.

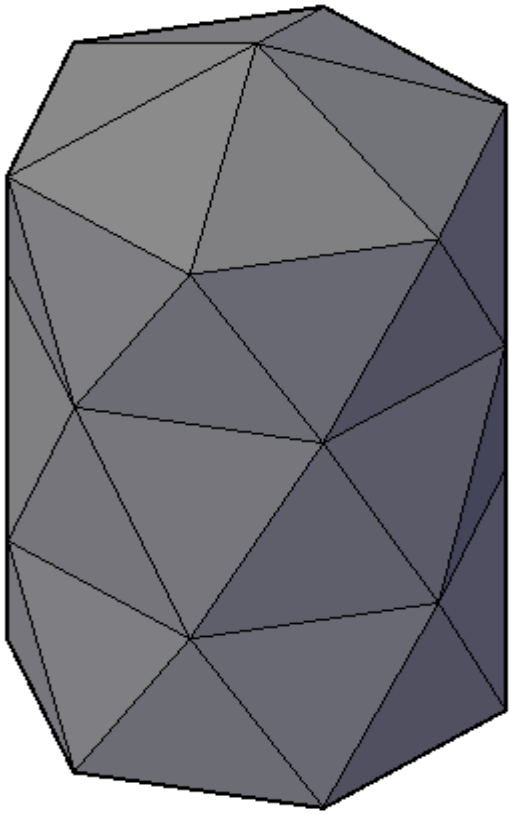


Рис. 12. Стержень из 14-вершинных полиэдров Франка-Каспера.

Можно представить себе, что при малых содержаниях хрома в сплаве продуктом такого преобразования будет не область σ - фазы, а фрагменты ее кристаллической структуры в виде отдельных полиэдров Франка-Каспера с координационным числом 14 или их стержневидных объединений числом в несколько кластеров (рисунок 12). Эти фрагменты вписаны в исходную ОЦК-структуру в качестве неких трехмерных дефектов.

Анализируя показанный выше характер размещения атомов разного сорта в структуре σ – фазы, легко убедиться, что атомы железа, заселяющие позиции A, B и D (т.е. все атомы железа), будут иметь в качестве соседей атомы хрома, как в первой, так и во второй координационных сферах. Присутствие атомов железа с соседством атомов хрома, как в первой, так и во второй координационных сферах отмечается после отжига при 950 ^{0}C. Мы предполагаем, что это соответствует образованию единичных или нескольких 14-вершинных кластеров Франка-Каспера (фрагментов σ – фазы). В исходном состоянии такие атомные конфигурации не фиксируются. Предполагая возможность образования отдельных фрагментов кристаллической структуры промежуточной фазы в пределах кристаллической решетки матричного твердого раствора, мы учитываем многочисленные данные об образовании ω - фазы в объеме ОЦК β-фазы титановых сплавах. Характер диффузного рассеяния на электронограммах быстрозакаленных сплавов титан-железо указывает на образование ω-кластеров, т.е. наномасштабных

кластеров с конфигурацией гексагональной ω-фазы [10]. Очевидно, что ω - подобный кластер с осью симметрии 6-го порядка будет формироваться из ромбододекаэдра ОЦК β-фазы по точно такой же схеме, которая показана на рис. 11. Надо иметь в виду, что отражения от ω - фазы наблюдаются на электронограммах только вдоль оси <111> β-фазы, что обусловлено известными соотношениями периодов решеток ω- и β - фаз. Образование ω - подобных кластеров – широко распространенное явление, оно обнаружено не только в титановых сплавах, но и в сплавах систем Zr-Al, Ni-Al, Cu-Zn, Cu-Mn-Al, Fe-Al и др.

Таким образом, совокупность данных по измерению твердости и параметров спектров ЯГР-спектроскопии можно трактовать как формирование в процессе медленного охлаждения железо-хромовых кластеров, статистически распределенных в кристаллической решетке α-твердого раствора. Предполагается, что конфигурация кластеров соответствует полиэдрам Франка-Каспера с координационным числом 14, образующих кристаллическую структуру σ - фазы. Кластеры могут содержать несколько таких полиэдров, объединенных в стержни вдоль оси <111> ОЦК-решетки (рисунок 12). Кроме того, такие стержни могут объединяться между собой и в плоскости (001), как это имеет место в кристаллической структуре σ - фазы. Легко представить себе, что по мере увеличения содержания хрома в сплаве железо-хром, упругое взаимодействие между подобными кластерами приведет к их упорядоченному расположению, что и проявится как образование областей σ - фазы. В наших условиях это подтверждается появлением линий σ - фазы на спектрах ЯГР после отпуска при 550 ^{0}C в течение 10 ч. Само формирование железо-хромовых кластеров с σ - подобной конфигурацией может происходить по механизму реконструкции координационных полиэдров ГЦК-, ОЦК-ГП-решеток, предложенному ранее в качестве механизма мартенситного превращения в [8, 9]. Инициирование процесса реконструкции координационного полиэдра может происходить в процессе охлаждения от высоких температур благодаря разнице коэффициентов температурного расширения межатомных связей железо-железо и железо-хром. Кроме того, согласно предложенной в [8, 9] общей схеме перехода ГЦК-ОЦК, промежуточной конфигурацией такого перехода является конфигурация фазы A15 (типа Cr_3Si), структура которой может быть представлена в виде укладки координационных полиэдров Франка-Каспера с 14 вершинами. В нашем случае возможна фиксация фрагментов этой промежуточной конфигурации в течение длительного времени в виде описанных выше σ - подобных кластеров. Несомненно, что стабилизация кластеров может быть связана также с тем, что в структуре σ - фазы системы железо-хром расстояние между атомными слоями (вдоль оси «с») составляет 22,8 пм, что значительно меньше расстояний Fe-Fe решетке железа (24,8 пм) или Cr-Cr в решетке хрома (24,9 пм). Такое уплотнение атомной упаковки при образовании σ - подобных кластеров может снижать энергию упругих искажений. Проведенные нами эксперименты показывают также, что после закалки от 950 ^{0}C образование кластеров подавлено, в то же время образовавшиеся после медленного

охлаждения от той же температуры кластеры разрушаются в процессе нагрева выше 550 ^{0}C. Но и сама σ - фаза во многих случаях стабильна лишь в определенном интервале температур, распадаясь в системах Fe-Cr, Co-V и Nb-Re по эвтектоидной реакции. В системе Fe-Cr температура эвтектоидного распада составляет около 450 ^{0}C [11].

Заключение

1) Установлено влияние температурно-временных параметров отпуска (нагрева) на твердость закаленных и отожженных образцов стали 38Х2МЮА и модельных безуглеродистых сплавов Fe-2% Cr, Fe-4% Cr. Показано, что максимальная твердость всех изучаемых сплавов соответствует закаленному состоянию. Повышение температуры отпуска после закалки закономерно приводит к снижению твердости сплавов, что связано со снижением дефектности структуры вследствие распада мартенсита закалки. Особенно сильно это проявляется на стали 38Х2МЮА.

2) Проведен анализ мессбауэровского спектра модельного сплава Fe-4% Cr после различных видов предварительной обработки. Математический анализ разложения на элементарные спектры позволил выявить насколько атомарных конфигураций, различающихся числом атомов хрома в первой и второй координационной сфере данного атома железа. Конфигурации различаются между собой величинами сверхтонкого поля $\Delta H_{эфф}$ и ΔI_s. Изменение площади спектров, соответствующих каждой конфигурации при разных режимах термической обработки, указывает на явление перегруппировки атомов хрома вокруг атомов железа. Проведение предварительной термообработки по режиму «отжиг+отпуск» приводит к появлению пика в средней части мессбауэровского спектра, отвечающего σ - фазе.

3) Для объяснения данных ЯГР-спектроскопии предложена геометрическая модель, основанная на кристаллохимических особенностях структуры σ - фазы системы железо-хром. Наблюдавшиеся закономерности перераспределения атомов хрома между первой и второй координационными сферами атомов железа объяснены образованием в пределах α - твердого раствора 14-вершинных кластеров Франка-Каспера, из которых сложена кристаллическая структура σ - фазы. Заселение разных вершин кластера постепенно приближается к таковому для σ - фазы.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК № 16.523.11.3010 по теме «Создание комплекса вакуумных и ионно-вакуумных технологий химико-термической обработки деталей машин с получением наноструктурированного состояния диффузионных слоёв», а также при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10–02–00602, 11–02–00296). Компьютерные вычисления выполнены на суперкомпьютерах Межведомственного Суперкомпьютерного Центра (МСЦ), Москва, РФ.

Список использованных источников

1. Бочаров П.В. Моделирование атомных неоднородностей в квазикристаллах Al-Mn и твердых растворах Mn в благородных металлах методами теории функционала плотности : дисс. … канд. физ.-мат. наук / МГТУ им. Н.Э. Баумана. М., 2012. 156 с.

2. Kraposhin V.S., Bazhanov D.I., Bocharov P.V. On the origin of the giant magnetic moment of the Al-Mn quasicrystals // European Physics Journal (EPJ) Web of Conferences. 2011. Vol. 15. Article no. 03012. DOI: 10.1051/epjconf/20111503012

3. Крапошин В.С., Бажанов Д.И., Бочаров П.В. Первопринципные расчеты электронного строения спиновых стекол Pd-Mn и Cu-Mn:кластеры марганца и гигантский магнитный момент // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2012. № 3. Режим доступа: http://technomag.edu.ru/doc/342193.html (дата обращения 23.11.2012).

4. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982. 144 с.

5. Bergman B.G., Shoemaker D.P. The determination of the crystal structure of the sigma phase in the Fe-Cr and the Fe-Mo systems // Acta Crystallographica. 1954. Vol. 7. P. 857-865. doi:10.1107/S0365110X54002605

6. Каспер Д. Атомное и магнитное упорядочение в структурах переходных металлов // Теория фаз в сплавах : сб. М.: Металлургиздат, 1961. С. 320-337. [Kasper J.S. Atomic and magnetic ordering in Transition metal structures // Theory of alloy phases : a seminar on theory of alloy phases held during the thirty-seventh National Metal Congress and Exposition (Philadelphia, 15-21 October 1955). Cleveland, Ohio : ASM, 1956.].

7. Frank F.C., Kasper J.S. Complex alloy structures regarded as sphere packing. I. Defnitions and basic principles // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 184-190. doi:10.1107/S0365110X58000487

8. Крапошин В.С., Талис А.Л., Панкова М.Н. Политопный топологический подход к описанию мартенситного превращения // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 8. С. 23-28.

9. Kraposhin V.S., Talis A.L., Dubois J.-M. Structural realization of the polytope approach for the geometrical description of the transition of a quasicrystal into a crystalline phase // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14, no. 39. P. 8987-8996. DOI: 10.1088/0953-8984/14/39/308

10. Дьяконова Н.Б., Лясоцкий И.В. Несоизмеримые структуры в сплавах титана // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 52, вып. 1. С. 119-127.

11. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справочник : пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 184 с. [Kubaschewsky O. Iron-Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1982.].

SCIENTIFIC PERIODICAL OF THE BAUMAN MSTU

SCIENCE and EDUCATION

EL № FS77 - 48211. №0421200025. ISSN 1994-0408

electronic scientific and technical journal

Nanoclusters in solid solutions of iron-chromium and their influence on hardness of the nitrided layer of steel 38H2MYUA

11, November 2012

DOI: 10.7463/1112.0496806

Gerasimov S.A., Novakova A.A., Kraposhin V.S., Bocharov P.V.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

gerasimov_s@list.ru

novakova@nm.ru

kraposhin@gmail.com

dr.bocharov@gmail.com

The authors established the influence of preliminary heat treatment (annealing at 950°C, 0.5 hrs, cooled with furnace + tempering at the interval of 500-700°C) on hardness of the nitrided layer of steel 38H2MYUA (nitriding at 500°C, 30 h). Similar results were obtained in a model of carbon-free alloy Fe-4% Cr. By the method of nuclear gamma resonance spectroscopy (the Mossbauer effect) on the model alloy it was established that Fe-Cr clusters are formed during the cooling process starting from 950°C and the subsequent tempering. Clustering affects the size and number of particles of chromium nitride formed during subsequent nitriding at 500°C. Depending on the heat treatment before nitriding, Fe-Cr clusters are characterized by different filling of chromium atoms of the first and second coordination spheres of iron. According to the Mössbauer spectra after annealing at 950°C and tempering at 550°C, during the following 10 hrs before nitriding in the structure of the solid solution clusters are formed, and they correspond to the crystalline structure of the σ-phase Fe-Cr system: Frank-Kasper polyhedra with 14 vertices.

Publications with keywords: steel, atomic clusters, tempering, nitriding, nuclear gamma-spectroscopy, annealing

Publications with words: steel, atomic clusters, tempering, nitriding, nuclear gamma-spectroscopy, annealing

References

1. Bocharov P V. *Modelirovanie atomnykh neodnorodnostei v kvazikristallakh Al-Mn i tverdykh rastvorakh Mn v blagorodnykh metallakh metodami teorii funktsionala plotnosti. Kand. diss.* [Simulation of atomic inhomogeneities in quasicrystals Al-Mn and solid solutions

Mn in noble metals by methods of density functional theory. Cand. diss.]. Moscow, Bauman MSTU, 2012. 156 p.

2. Kraposhin V.S., Bazhanov D.I., Bocharov P.V. On the origin of the giant magnetic moment of the Al-Mn quasicrystals. *European Physics Journal (EPJ) Web of Conferences*, 2011, vol. 15, article no. 03012. DOI: 10.1051/epjconf/20111503012

3. Kraposhin V.S., Bazhanov D.I., Bocharov P.V. Pervoprintsipnye raschety elektronnogo stroeniia spinovykh stekol Pd-Mn i Cu-Mn:klastery margantsa i gigantskii magnitnyi moment [Ab initio calculations of the electronic structure of Pd-Mn and Cu-Mn spin glasses: manganese clusters and a giant magnetic moment]. *Nauka i obrazovanie MGTU im. N.E. Baumana* [Science and Education of the Bauman MSTU], 2012, no. 3. Available at: http://technomag.edu.ru/doc/342193.html , accessed 23.11.2012.

4. Litvinov V.S., Karakishev S.D., Ovchinnikov V.V. *Iadernaia gamma-rezonansnaia spektroskopiia splavov* [Nuclear gamma-resonance spectroscopy of alloys]. Moscow, Metallurgiia, 1982. 144 p.

5. Bergman B.G., Shoemaker D.P. The determination of the crystal structure of the sigma phase in the Fe-Cr and the Fe-Mo systems. *Acta Crystallographica*, 1954, vol. 7, pp. 857-865. doi:10.1107/S0365110X54002605

6. Kasper J.S. Atomic and magnetic ordering in Transition metal structures. In: *Theory of alloy phases : a seminar on theory of alloy phases held during the thirty-seventh National Metal Congress and Exposition*, Philadelphia, 15-21 October, 1955. Cleveland, Ohio : ASM, 1956. (Russ. ed.: Kasper D. Atomnoe i magnitnoe uporiadochenie v strukturakh perekhodnykh metallov. *Teoriia faz v splavakh : sb*. Moscow, Metallurgizdat, 1961, pp. 320-337.).

7. Frank F.C., Kasper J.S. Complex alloy structures regarded as sphere packing. I. Defnitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, 1958, vol. 11, pp. 184-190. doi:10.1107/S0365110X58000487

8. Kraposhin V.S., Talis A.L., Pankova M.N. Politopnyi topologicheskii podkhod k opisaniiu martensitnogo prevrashcheniia [Politopnye topological approach to the description of the martensitic transformation]. *Metallovedenie i termicheskaia obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment], 1999, no. 8, pp. 23-28.

9. Kraposhin V.S., Talis A.L., Dubois J.M. Structural realization of the polytope approach for the geometrical description of the transition of a quasicrystal into a crystalline phase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, no. 39, pp. 8987- 8996. DOI: 10.1088/0953-8984/14/39/308

10. D'iakonova N.B., Liasotskii I.V. Nesoizmerimye struktury v splavakh titana [Incommensurable structures in titanium alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie* [The Physics of Metals and Metallography], 1981, vol. 52, no. 1, pp. 119-127.

11. Kubaschewsky O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1982. (Russ. ed.: Kubashevski O. *Diagrammy sostoianiia dvoinykh sistem na osnove zheleza: Spravochnik* . Moscow, Metallurgiia, 1985. 184 p.).