Циклические фазовые переходы и формирование упрочненной вторичными дисперсными нитридными фазами композиционной структуры сталей при большой пластической деформации

В.А. Шабашов, К.А. Козлов, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, К.А. Ляшков, А.Е. Заматовский, Е.Г. Новиков

В цикле работ поставлена цель формирования композиционной структуры сталей, упрочненных вторичными нитридами, с использованием механизма циклических структурно-фазовых превращений, индуцированных большой пластической деформацией. Получена упрочненная наноразмерными нитридами композиционная структура в объеме, на поверхности и в порошках сплава железа.

<u>Преамбула</u>

Механизмы, лежащие в основе диссипации металлическими системами в условиях относительно невысоких температур T < 0.3T_{пл.} сверхвысокой (мега) пластической деформации (СВПД) ($\epsilon > 1$), кардинальным образом отличаются от обычных. Создаются условия для аномальных процессов, таких как наноструктурирование, механическое сплавление, динамическая рекристаллизация, фазовые переходы. Основополагающие исследования по физике большой пластической деформации были выполнены В.В. Рыбиным и В.А. Лихачевым в конце 1970-х [1, 2]. В последующем (в 2010-х) А.М. Глезером с сотрудниками были развиты представления о релаксации структуры и предсказаны циклические фазовые переходы с включением механизмов фазовых переходов и атомной диффузии [3, 4]. В работе [4] было дано определение мегадеформации (на шкале температуры $T < 0.3T_{n.r.}$ и степени пластической деформации $\varepsilon > 1$) и приведена схема, условно поясняющая нахождение граничной области, разделяющей макроскопическую и на деформацию. В работе примере мегаскопическую [5] экспериментальной механоактивации в шаровой мельнице был продемонстрирован циклический фазовый переход: ОЦК-Со₇₅ $Ti_{25} \rightarrow$ аморфное состояние \rightarrow ОЦК-Со₇₅ $Ti_{25} \rightarrow ...$

B ИФМ первые работы по деформационно-индуцированному растворению металлической γ'-фазы Ni₃Ti(Ni₃Al) в ГЦК матрице железо-никелевых сплавов были выполнены в 1980–1990-х с использованием холодной прокатки [6, 7]. В работе [7] впервые с использованием мессбауэровской спектроскопии было показано снижение степени растворения интерметаллидов с ростом температуры деформации (в интервале температур от жидкого азота до комнатной и 200°С). Этот эффект предположительно был объяснен развитием двух конкурирующих процессов: неравновесного растворения у-частиц при их взаимодействии с дислокациями и равновесного выделения вторичных интерметаллидов, обеспечиваемого вакансионным механизмом диффузии. В последующем на примере сплавов замещения железа и сплавов внедрения с использованием методов СВПД: сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена (СД), шаровых мельниц (ШМ) и фрикционного воздействия – была показана циклическая природа и аномальное ускорение диффузионных структурно-фазовых переходов при СВПД [8-10]. В сопоставлении с воздействием высокоэнергетического радиационного воздействия была показана общность природы ускорения атомного перераспределения, обусловленного генерацией подвижных точечных дефектов [11–13]. На основании полученных данных и представлений о СВПД сделано предположение о существовании гипотетической границы фазовых переходов: индуцированного деформацией растворения частиц первичных нитридов (разупорядочения)

к образованию вторичных нитридов (упорядочению) в зависимости от температуры и степени СВПД, рис. 1.



Рис. 1. Граница инверсии направления атомного массопереноса в индуцированных большой пластической деформацией структурно-фазовых переходах в стареющих сплавах.

Для достижения целей настоящего исследования была поставлена задача изучения влияния температуры и степени СВПД, а также химического сродства элементов на механизм формирования азотсодержащей композиционной структуры в объеме, на поверхности, а также порошках сплава железа [14–16].

Содержание представленного цикла работ [14–16]

В работе [14] «Critical redistribution of nitrogen in the austenitic Cr–Mn steel under severe plastic deformation» в высокоазотистой хромо-марганцевой стали $FeMn_{22}Cr_{18}N_{0.83}$, приготовленной с применением противодавления азота, исследовали влияние параметров СВПД на механизм, кинетику и механические свойства (микротвердость) структуры.

Структурные исследования.

Деформацию закаленных и состаренных при 800°С образцов (со структурой ячеистого распада), см. рис. 2 и 3, осуществляли методом СД в интервале температур 20...350°С со степенями $\varepsilon = 3.9...7.2$ (0.5...5 оборотов наковален). После СД образцы исследовали на микротвердость с применением индентора Берковича.



Рис. 2. Структура закаленной (*a*) и деформированной (*б*, *в*) стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83}. Обработка: (*a*) – закалка; (*б*) – закалка + СД с n = 3 об. при 20°С; (*в*) – закалка + СД с n = 3 об. при 300°С. (*a*) – светлопольное изображение, (*б*, *в*) – темнопольные изображения в комплексном рефлексе (111) γ + (200) γ + Cr₂N.



Рис. 3. Структура состаренной (*a*) и деформированной (*б*, *в*) стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83}. Обработка: (*a*) – закалка + старение при 800°С, 30 ч; (*б*) – старение + СД с n = 3 об. при 20°С; (*в*) – старение + СД с n = 3 об. при 300°С. (*a*, *б*) – светлопольные изображения, (*в*) – темнопольное изображения в комплексном рефлексе (111) γ + (200) γ + Cr₂N.

С помощью мессбауэровкой спектроскопии исследовали эффективную концентрацию азота в аустенитной матрице стали в исходном (закаленном и состаренном) состоянии и после деформации, см. рис. 4 и 5. Данные рисунков характеризуют кардинальные изменения перераспределения азота, а именно рост (линейный) содержания азота в матрице аустенита после СД при комнатной температуре и падение (экспоненциальное) содержания азота после СД при 300°С.



Рис. 4. Содержание азота C_N в матрице состаренной стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} в зависимости от степени деформации СД при 300°С.



Рис. 5. Содержание азота C_N в матрице закаленной стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} в зависимости от степени деформации СД при 20°С.

Изменение направления превращения происходит в достаточно узком температурном интервале и деформации 0.5 об. за время воздействия порядка 1 мин, рис. 6 а. Данные рисунков однозначно показывают ускорение и изменение направления процессов фазовых переходов при изменении температуры СВПД.



Рис. 6. Содержание азота C_N в матрице состаренной стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} (*a*) и микротвердость H_{TT} (*б*) в зависимости от температуры деформации СД с n = 3 об.

Наблюдаемые процессы изменения направления фазовых превращений являются следствием неравновесного (обусловленного дислокационными потоками) растворения дисперсных нитридов (продуктов ячеистого распада) и процессов динамического старения (обусловленного генерацией подвижных точечных дефектов). Как следует из данных электронной микроскопии, увеличение температуры СД ускоряет как процессы ускорения растворения первичных нитридов, так и формирования вторичных нитридов, рис. 2 и 3. В соответствии с результатами мессбауэровской спектроскопии процесс динамического старения с выходом азота из твердого раствора матрицы стали во вторичные нитриды преобладает и ускоряется с увеличением температуры деформации, рис. 6 а. Критическая область (граница) структурно-фазовых переходов определяется параметрами СВПД, а также предварительной обработкой стали, обуславливающей морфологию продуктов распада. В состаренной стали критическая область возникает при более высоких температурах и степенях деформации [1].

Механические свойства.

Наличие критической области в механизме индуцированного СВПД структурнофазовых переходов подтверждается поведением механических свойств стали, рис. 6 б. Значение микротвердости ($H_{\rm IT}$) коррелирует с мессбауэровскими данными по содержанию азота в матрице аустенита:

 – рост микротвердости с увеличением степени деформации при комнатной температуре объясняется насыщением структуры линейными дефектами и дроблением продуктов ячеистого распада [17];

 в условиях теплой деформации СД в температурной области порядка 100°С происходит снижение плотности дислокаций вследствие процессов возврата и начального этапа отжига дефектов;

– при дальнейшем повышении температуры деформации вклад в упрочнение вносит механизм дисперсионного твердения в виде частиц нанокристаллических нитридов.

В работе [15] «Structure-phase transitions in the friction contact zone of high-nitrogen chromium-manganese austenitic steel» с целью анализа особенностей практически важного воздействия СВПД на поверхность стали были выполнены исследования по формированию композиционной структуры поверхностных слоев и продуктов адгезионного изнашивания, полученных при сухом трении скольжения аустенитной стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83}. Схему воздействия при сухом трении скольжения можно представить в виде единичной скользящей полусферической неровности – контртела [18], см рис. 7. Движущиеся неровности формируют в поверхностном слое зоны сжатия и растяжения.



Рис. 7. Схема создания контактных напряжений при сухом трении скольжения.

Структурные исследования.

Метод мессбауэровской спектроскопии использовали на прохождение γ -лучей через поверхностные слои – фольги толщиной 20–25 мкм, полученные односторонним утонением в направлении зоны фрикционного контакта и на электронах внутренней конверсии (КЭМС), дающих информацию с поверхностных слоев ~ 0.1 мкм. По данным мессбауэровской спектроскопии на прохождение поверхностных слоев 20–25 мкм результатом сухого трения скольжения закаленной и состаренной стали является рост компоненты спектра – дублета D1, свидетельствующий о частичном возврате азота из нитридов в состав твердого раствора внедрения γ -фазы, рис. 8. Этот результат подтверждается ростом периода решетки по данным РСА. Сделан вывод, что деформация в слоях 20–25 мкм происходит в результате сдвиговых и упругих напряжений в контактной зоне на переднем фронте контртела, аналогично результату воздействия СД во вращающихся наковальнях Бриджмена. Таким образом, сухое трения скольжения в поверхностных слоях приводит к атомному массопереносу в виде растворения нитридов и росту содержания азота на глубине ~ 20–25 мкм.



Рис. 8. Мессбауэровские спектры и распределения p(V) стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} в исходном закаленном – (*a*) и состаренном при 800°C, 2 ч – (б) состояниях. (*a*') и (*b*') – функции распределения p(V) после трения.

По данным КЭМС в поверхностных слоях зоны воздействия ~ 0.1 мкм наблюдается появление антиферромагнитного аустенита [19], что является следствие понижением содержания хрома и азота в аустените, рис. 9. Причиной понижения содержания азота и хрома во внешних ~ 0.1 мкм слоях может быть динамическое старение, аналогичное наблюдаемому в экспериментах при СД уже при 100 °С, рис. 6. Динамическое старение ускоряется также дополнительным увеличением є и дополнительным разогревом непосредственно в зоне фактического контакта микрообъемов материала [14]. Подобные процессы наблюдаются при помоле в ШМ вследствие повышения локальной температуры материала в месте ударного воздействия шаров [10, 20].



Рис. 9. Мессбауэровские спектры КЭМС и распределения p(V) поверхности стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} после старения 800°С, 30 ч – (*a*) и трения – (*б*).

Процессы динамического старения с выходом азота и хрома из матрицы аустенита подтверждаются при анализе продуктов изнашивания. Методами РСА и МС результат релаксации структуры проявляется в виде образования α'-мартенсита деформации и нитридов α"-Fe₁₆N₂ (рис. 10), обладающих особыми магнитными свойствами [21–23]. Растягивающие напряжения и снижение содержания хрома и азота на заднем фронте контактной зоны дестабилизируют аустенит и инициируют процессы разрушения материала. Формированию нитридов α'' -Fe₁₆N₂ кроме растягивающих напряжений может способствовать также повышение локальной температуры на поверхности при трении. В методах получения нитрида α"-Fe₁₆N₂ обычно используют закалку азотистого аустенита на α'-мартенсит, растягивающие напряжения и последующий отжиг при 120°С [24, 25]. По данным трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) в продуктах изнашивания формируются наноразмерные кристаллы правильной прямоугольной формы, что может быть следствием упорядочения, рис. 11.



Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы продуктов изнашивания стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83}. (*a*) – закалка от 1150°C + старение 800°C, 2 ч + трение; (δ) – закалка от 1150°C + старение 800°C, 30 ч + трение.



Рис. 11. Электронно-микроскопические изображения продуктов изнашивания стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83}. (*a*) – светлопольное изображения и микродифракция; (*б*) – темнопольное изображение участка (*a*), снятое в рефлексе (002)_{Fe16N2}.

B pafore [16] «Mechanosynthesis of high-nitrogen steels strengthened by secondary titanium nitrides» наряду с задачей по аномальному ускорению процессов динамического старения была поставлена задача установления влияния специального легирования сплавов железа металлами (Ni, Mn, Cr, Ti) VI и V групп периодической системы таблицы Менделеева на процессы механосплавления и формирования вторичных нитридов. Влияние физикохимических свойств, а именно химической активности элементов механических смесей на направление, кинетику и фазовый состав результатов механического синтеза при помоле в ШМ было показано, например, В работах по деформационно-индуцированным окислительно-восстановительным реакциям на оксидах [25, 26].

При механическом синтезе в ШМ использовали смеси сплавов железа с нитридами Cr₂N и Mn₂N. Металлы легирования Ni, Mn, Cr, Ti обладают различной теплотой образования нитридов, характеризующей устойчивости химических связей атомов в нитридах, см. табл. 1. Характеристика теплоты образования нитридов снижается последовательно от Ti к Mn, Cr, Fe и Ni.

Сплав	Формула нитрида	Теплота образования, ккал/г∙атом
Armco-Fe	Fe ₄ N	-2.6
Fe–Ni	Ni ₃ N	0.2
Fe-Mn	Mn ₂ N	-48.2
Fe–Cr	CrN/Cr ₂ N	-30/-31
Fe–Ti	TiN	-80.4

Таблица 1. Сплавы железа и теплота образования нитридов с 3d- и 4d-элементами.

Анализировали результаты механосинтеза следующих смесей:

(A): = Fe–2Ti + CrN(Cr₂N);

 $\ll B \gg := Fe + CrN;$

 $\ll C \gg := Fe - 6Ni + CrN(Cr_2N);$

 $\ll D \gg := Fe - 5Ti + Mn_2N.$

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что Ті, имеющий наиболее высокую температуру образования нитридов, ускоряет процессы растворения первичных нитридов CrN(Cr₂N) и Mn₂N и стабилизирует Cr и Mn в состоянии твердого раствора замещения.

– Добавка Ті в железо в смеси с нитридами CrN(Cr₂N) позволяет получить высокоазотистый ферритно-мартенситный композит, рис. 12.

– Специальной задачей твердофазного механического синтеза является создание высокоазотистого аустенита в связи с необходимостью замены дорогостоящего Ni на N. В смеси сплава Fe–Ni–Ti с нитридами Mn₂N после помола формируется аустенитный композит, упрочненный нитридами TiN, стабильный после отжига 650°C, 4 ч, рис. 13 и 14. Сохранение нанокристалличекой структуры в механически синтезированном сплаве отчасти объясняется сопутствующим $\alpha \rightarrow \gamma$ переходу распадом твердых растворов с образованием на границах зерен вторичных нитридов TiN, тормозящих процесс рекристаллизационного роста зерен.



Рис. 12. Мессбауэровские спектры смеси «А» (Fe–2Ti + CrN) и распределения p(H) α -фазы в исходной смеси – (*a*) и после ПШМ 10 ч и отжига 500°С, 4 ч – (δ). На распределении p(H) стрелками отмечены пики, отвечающие заселенностям атомами примеси Ti и Cr в первых двух КС железа.



Рис. 13. Мессбауэровские спектры смеси «D» (Fe–5Ti + MnN) и распределения p(H) а-фазы в (a) – исходной смеси и (δ) – после ПШМ 10 ч и отжига 650°С, 4 ч. На распределении p(H) стрелками отмечены пики, отвечающие заселенностям атомами примеси Ti и Mn в первых двух КС железа.



Рис. 14. Данные электронной микроскопии смеси «*D*» (Fe–5Ti) + MnN после ПШМ 10 ч и отжига при 650°С, 4 ч: (*a*) – микродифракция и (δ) – темнопольное изображение, снятое в комплексном рефлексе (111)_{TiN} + (110)_α + (111)_γ.

<u> Резюме:</u>

В высокоазотистой хромо-марганцевой стали FeMn₂₂Cr₁₈N_{0.83} и сплавах железа в смеси с малоустойчивыми при деформации нитридами исследовали фазовые переходы, индуцированные сверхвысокой пластической деформацией:

– реализован новый подход с использованием индуцированных сверхвысокой пластической деформацией фазовых циклических переходов в азотсодержащих сталях, который заключается в неравновесном растворении первичных нитридов в металлической матрице и аномальном ускорении процесса динамического старения с образованием вторичных наноразмерных упрочняющих нитридных фаз;

 показана возможность регулирования структуры и свойств азотистых сталей с использованием критической зависимости механизма фазовых переходов от условий (температуры и скорости) деформации, а также химической активности элементов механического синтеза;

– получена упрочненная вторичными нитридами композиционная структура в объеме, на поверхности и в порошках аустенитных и ферритно-мартенситных сталей;

 предложенный подход позволяет установить закономерности индуцированных большой пластической деформацией фазовых переходов и принципы конструирования стальных композитов, упрочненных вторичными наноразмерными нитридами.

Послесловие

Авторы выражают признательность и огромную благодарность за участие, помощь и обсуждение результатов работы нашими коллегами Льву Георгиевичу Коршунову, Виталию Прокопьевичу Пилюгину и Владимиру Александровичу Завалишину.

<u>Литература:</u>

- 1. Лихачев В.А., Рыбин В.В. Роль пластической деформации в процессе разрушения кристаллических твердых тел. Известия АН СССР. Серия физическая. 1973. Т.37(11). С. 2433–2438.
- 2. Рыбин В.В. Физическая модель явления потери механической устойчивости и образования шейки. ФММ. 1977. Т.44(3). С.623–631.
- 3. Поздняков В.А., Глезер А.М. Возможные пути эволюции дефектной структуры в процессе больших пластических деформаций: роль релаксационных механизмов. Известия РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68. С. 1449–1455.
- 4. Глезер А.М., Метлов Л.С. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел. Физика твердого тела. 2010. Т. 52. С. 1090–1097.
- 5. Sherif El-Eskandarany M., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed Co75Ti25 powders. Acta Mater. 2002. V.50. P. 1113–1123.
- 6. Земцова Н.Д., Сагарадзе В.В., Ромашев Л.Н., Старченко Е.И., Шабашов В.А. Повышение температуры Кюри стареющих сплавов в процессе пластической деформации. ФММ. 1979. Т. 47. С. 937–942.
- 7. Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Лапина Т.М., Печеркина Н.Л., Пилюгин В.П. Низкотемпературное деформационное растворение интерметаллидных фаз Ni3Ai(Ti, Si, Zr) в Fe-Ni сплавах с ГЦК решёткой. ФММ. 1994. Т. 78. С. 49–61.
- 8. Шабашов В.А. Неравновесные диффузионные фазовые превращения и наноструктурирование при интенсивной холодной деформации. Вопросы Материаловедения. 2008. Т. 55. С.169–179.
- 9. Сагарадзе В.В., Шабашов В.А. Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации. ФММ. 2011. Т. 112. С. 155–174.
- 10. Shabashov V.A., Sagaradze V.V., Kozlov K.A., Ustyugov Y.M. Atomic order and submicrostructure in iron alloys at megaplastic deformation. Metals. 2018. V. 8. Art. 995.
- 11. Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е., Козлов К.А., Катаева Н.В. Радиационно-индуцированное атомное перераспределение в стареющих Fe–Ni-сплавах при нейтронном облучении. ФММ. 2017. Т. 118. С. 891–901.
- Сагарадзе В.В., Арбузов В.Л., Данилов С.Е., Пилюгин В.П., Катаева Н.В., Шабашов В.А., Литвинов А.В. Сравнительное поведение точечных дефектов в сплаве Fe-36Ni при отжиге после низкотемпературной деформации и облучения. Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. С. 78– 86.
- 13. Sagaradze V., Shabashov V., Kataeva N., Kozlov K., Arbuzov V., Danilov S., Ustyugov Y. Low temperature diffusion transformations in Fe–Ni–Ti alloys during deformation and irradiation. Metals and Materials International. 2018. V. 24. P. 249–254.

- Shabashov V., Lyashkov K., Kozlov K., Zavalishin V., Zamatovskii A., Kataeva N., Sagaradze V., Ustyugov Y. Critical redistribution of nitrogen in the austenitic Cr-Mn steel under severe plastic deformation. Materials. 2021. V.14. Art. 7116.
- Shabashov V., Korshunov L., Kozlov K., Lyashkov K., Zamatovskii A., Dorofeev G., Kataeva N. Structure–phase transitions in the friction contact zone of high-nitrogen chromium–manganese austenitic steel. Metals. 2023. V.13. Art. 1433.
- Shabashov V., Lyashkov K., Zamatovskii K., Kozlov K., Kataeva N., Novikov E., Ustyugov Y. Mechanosynthesis of high-nitrogen steels strengthened by secondary titanium nitrides. Materials. 2022. V.15. Art. 5038.
- Shabashov V.; Lyashkov K.; Zamatovskii A.; Kozlov K.; Kataeva N.; Novikov E.; Ustyugov Y. Mechanosynthesis of highnitrogen steels strengthened by secondary titanium nitrides. Materials. 2022. V.15. Art. 5038.
- Коршунов Л.Г., Шабашов В.А., Черненко Н.Л., Пилюгин В.П. Влияние напряженного состояния зоны фрикционного контакта на формирование структуры поверхностного слоя и трибологических свойств сталей и сплавов. ФММ. 2008. Т. 105. С. 70–85.
- Endoh Y., Ishikawa Y. Antiferromagnetism of iron manganes alloys. J. Phys. Soc. JPN. 1971. V. 30. P. 1614–1627.
- Lyashkov K., Shabashov V., Zamatovskii A., Kozlov K., Kataeva N., Novikov E., Ustyugov Y. Structure-phase transformations in the course of solid-state mechanical alloying of high-nitrogen chromium-manganese steels. Metals. 2021. V.11. Art. 301.
- Abdellateef M.A., Heiden C., Lemke H., El-Hossary F.M., Baerner K. Magnetic properties and structure of the α''-Fe16N2 films. J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 214–220.
- 22. Feng L., Zhang D., Wang F., Dong L., Chen S., Liu J., Hui X. A new structure of the environment-friendly material Fe16N2. Chem. Eng. Trans. 2017. V. 61. P. 1501–1506.
- 23. Wojciechowski P., Lewandowski M. Iron nitride thin films: Growth, structure, and properties. Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 4618–4639.
- 24. Jack K.H. The synthesis and characterization of bulk α'' -Fe₁₆N₂. J. Alloys Compd. 1995. V. 22. P. 160–166.
- 25. Jiang Y., Dabade V., Allard L.F., Lara-Curzio E., James, R., Wang J.P. Synthesis of α'' -Fe₁₆N₂ compound anisotropic magnet by the strained-wire method. Phys. Rev. Appl. 2016. V. 6. 024013.