

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ОЦК-МАТРИЦА/СИГМА-ФАЗА В СИСТЕМЕ Fe-Cr И ИХ КОМПАКТИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО ПРЕССОВАНИЯ

УЛЬЯНОВ А. Л., ПОРСЕВ В. Е., ЕРЕМИНА М. А.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии исследована кинетика процессов фазообразования при отжиге механически сплавленных образцов Fe-Cr с содержанием хрома 30 и 40 ат.%. Показано, что в результате отжига порошков при 700 °С происходит образование нанокompозита «ОЦК-матрица/сигма-фаза», при этом сигма-фаза формируется главным образом по границам зерен ОЦК фазы. Магнитно-импульсное прессование отожженных порошков приводит к уменьшению средних размеров зерен ОЦК фазы, а компакты характеризуются высокой плотностью и имеют нанокристаллическое строение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: железо, хром, механическое сплавление, отжиг, нанокompозит, магнитно-импульсное прессование.

ВВЕДЕНИЕ

Современная техника требует создания новейших материалов, способных выдерживать жесткие условия эксплуатации, в частности высокие температуры. В настоящее время надежно установлено, что нанокompозитные материалы обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, в том числе механических [1 – 3]. В условиях эксплуатации при высоких температурах эти свойства зачастую деградируют за счет рекристаллизации, структурной релаксации и структурно-фазовых превращений. Поэтому исследованиям термостабильности наноматериалов и способов ее повышения уделяется в настоящее время значительное внимание [4]. Проблема стабильности наноструктуры имеет целый ряд аспектов. В нанополикристаллических материалах границы зерен имеют повышенный уровень запасенной энергии и приобретают роль чрезвычайно эффективных стоков как для дефектов, так и примесных атомов. В результате ускоряются процессы растворения вторых фаз [5], и на этой основе образуются устойчивые зернограницные сегрегации, которые способны эффективно стабилизировать наноструктуру и обеспечить тем самым высокий комплекс свойств в широком температурном диапазоне [6]. Следует также отметить, что в однофазных нанокристаллических материалах образование нановключений за счет спинодального распада препятствует активной рекристаллизации, тем самым обеспечивая термостабильность [7].

ОЦК сплавы Fe-Cr являются основой ферритных сталей и в настоящий момент рассматриваются в качестве возможных конструкционных материалов для оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах, работающих в условиях облучения и при температурах до 700 °С [8]. Эти материалы обладают пониженными значениями ползучести и наведенной радиоактивностью по сравнению с обычными аустенитными сталями, содержащими до 10 % Ni. Однако, как было показано еще в 70-х годах прошлого века, структурная температурная нестабильность и, как следствие, охрупчивание этих сплавов, обусловленные либо расслоением по механизмам зарождения и роста, спинодального распада, либо формированием сигма-фазы [9 – 11], существенно ограничивает их практическое применение. Тем не менее, в связи с перспективностью этих сплавов не только для реакторов на быстрых нейтронах, но и для установок ядерного синтеза в последние годы во многих странах интенсивно проводятся теоретические и экспериментальные исследования поиска путей преодоления вышеуказанных недостатков. В России эти исследования в основном

связаны с дополнительным легированием [12 – 14]. Основная идея заключается в легировании сплавов Fe-Cr V, Mo и W, сохраняющих ОЦК структуру и обеспечивающих за счет размерного фактора отрицательную энтальпию смешения при высоком содержании Cr.

С конца прошлого века и по настоящее время довольно интенсивно изучаются нанокристаллические сплавы Fe-Cr, полученные методом механического сплавления, и исследуется их термическая стабильность [15 – 18]. Так в работе [16] исследовалось формирование сигма-фазы при термообработке нанокристаллического сплава Fe₅₆Cr₄₄. Было обнаружено, что полностью сигма-фаза образуется при температуре отжига 522 °С в течение 100 ч, т.е. при существенно более низких температурах и за более короткие времена, чем в случае макрополикристаллических образцов, для которых эти значения составляют 650 °С и 240 ч соответственно [19]. 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? Каких-либо опубликованных результатов в такой постановке вопроса обнаружено не было. Для ответа на поставленный вопрос в качестве предварительного шага нами были подробно изучены механизмы и кинетика формирования фаз в результате механического сплавления порошков Fe-Cr в концентрационной области от 20 до 48 ат.% Cr [20 – 23]. Обнаружено, что при содержании Cr ≤ 30 ат.% наблюдается преимущественный процесс растворения атомов Cr в Fe на всем протяжении процесса механического сплавления, при содержании Cr > 30 ат.% на начальном этапе также происходит растворение атомов Cr в Fe, затем, начиная с определенного значения времени обработки преобладает обратный процесс растворения атомов Fe в Cr. Образцы после механического сплавления характеризуются наличием концентрационных неоднородностей атомов Cr и Fe в частицах. При этом степень такой неоднородности возрастает с увеличением концентрации Cr в исходной смеси. Были получены объемные образцы методом магнитного импульсного прессования с сохранением нанокристаллического состояния. Было показано, что для изучения формирования сигма-фазы в механически сплавленных концентрационно-неоднородных нанокристаллических образцах при температурах отжига 700 °С подходящими являются составы 30 и 40 ат.% Cr в исходных смесях [21]. Таким образом, целью настоящей работы было получение нанокомпозитов ОЦК матрица/сигма-фаза в системе Fe-Cr методом механического сплавления и последующих отжигов, установление связи изменения размера зерна с формированием сигма-фазы, магнитно-импульсное прессование отожженных порошков и анализ структурно-фазового состава и механических свойств полученных компактов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные бинарные смеси в атомных соотношениях 70:30 и 60:40 были приготовлены из порошков Fe марки ОСЧ 13-2 (чистота 99,98 %) и Cr марки 17Х1М (чистота 99,7 %). МС проводили в шаровой планетарной мельнице Pulverizette-7 (Fritsch, Германия) в инертной среде аргона в течение 8 ч. Сосуд и шары были изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ-15, содержащей 1,5 мас.% Cr и 1 мас.% С (остальное – Fe). Масса загружаемого порошка составляла 10 г, время измельчения составляло 8 ч. Вместе с порошком в сосуд загружали 20 шаров диаметром 9,5 мм. Температура сосуда при МС не превышала 60 °С при энергонапряженности мельницы 1,5 Вт·г⁻¹. Возможное загрязнение исследуемых образцов продуктами износа сосуда и шаров контролировалось измерениями массы сосуда, шаров и порошка до и после МС и не превышало 2 %. Изотермические отжижки порошков при T = 700 °С проводились в вакуумной (10⁻² Па) печи. Магнитно-импульсное прессование выполнено на установке, обеспечивающей уплотнение в условиях вакуума (1 – 10 Па) при температуре 20 – 500 °С с предварительным удалением из порошка адсорбированных веществ. Импульсные давления амплитудой до 2 ГПа обеспечивают получение спрессованных порошков с повышенной плотностью. С выдержкой в течение 4 ч при

температуре 500 °С были получены МИП-компакты диаметром 15 мм и толщиной 1 – 2 мм. Образцы были подвергнуты шлифовке, полировке и травлению в 10%-ном растворе HCl. Плотность компактов измеряли гидростатическим методом на воздухе и в дистиллированной воде. Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для определения размеров зерен и величин микроискажений применяли гармонический анализ Уоррена и Авербаха по одной паре линий образца и эталона с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [24]. Мёссбауэровские исследования выполнены на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником гамма-квантов ^{57}Co в матрице Rh. Из спектров восстанавливали функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения обратных некорректных задач [25]. Математическая обработка спектров в дискретном представлении с целью определения параметров сверхтонких взаимодействий проводилась методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *а* и *б* представлены рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных после механического сплавления (МС) в течение 8 ч и последующих отжигов при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение различных времен для сплавов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$ и $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$ соответственно. Дифрактограммы образцов обоих сплавов после МС характеризуются уширенными ОЦК рефлексами, что свидетельствует о формировании нанокристаллического состояния с размером зерна ОЦК-фазы $\langle L \rangle = (7 \pm 2)$ нм и $\langle L \rangle = (8 \pm 2)$ нм для сплавов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$ и $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$ соответственно. Микроискажения кристаллической решетки при этом оказались равными $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = (0,336 \pm 0,013) \%$ и $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = (0,310 \pm 0,011) \%$ для соответствующих образцов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$ и $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$.

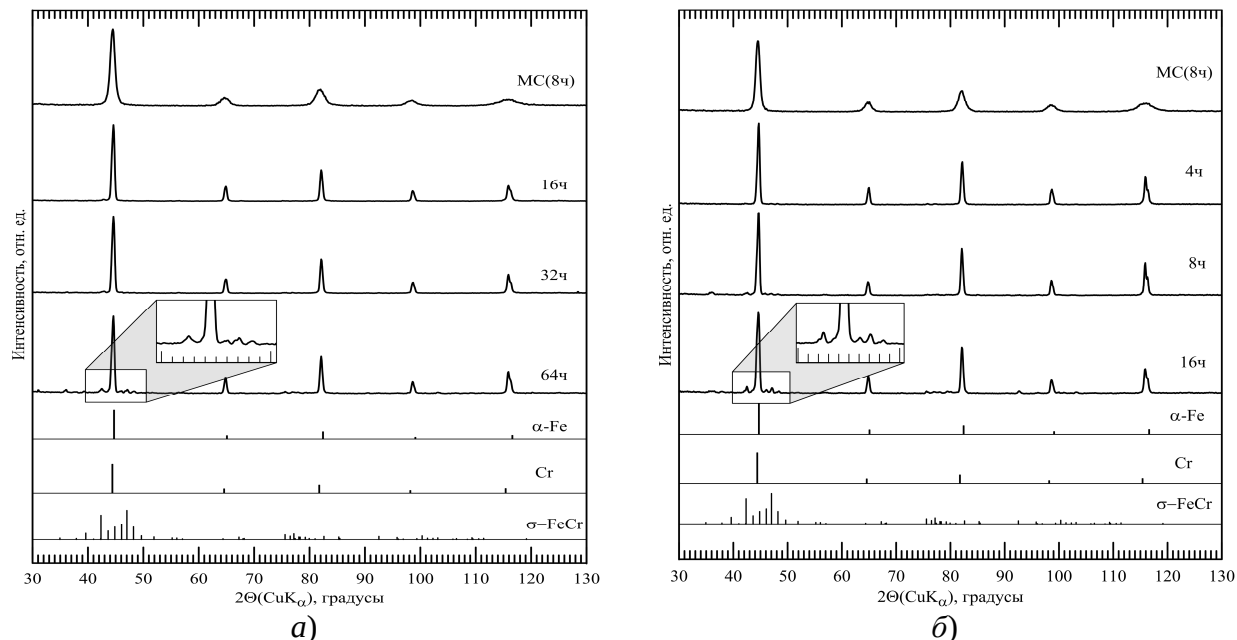


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$ (*а*) и $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$ (*б*) после механического сплавления (МС) и последующих отжигов при 700 °С

Никаких других рефлексов в дифрактограммах механически сплавленных образцов обнаружено не было. Отжиг при $T = 700^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению ширины линий рентгеновских пиков по сравнению с механически сплавленными образцами. Расчет показывает, что, несмотря на довольно длительные времена выдержки при указанных температурах, можно говорить о сохранении нанокристаллического состояния (табл. 1), т.е. размер зерна увеличился, но остался в пределах диапазона менее 100 нм. Уровень

микроискажений существенно уменьшается, что свидетельствует о релаксации напряженного состояния в результате отжига (табл. 1). На ранних временах отжига для обоих составов около наиболее интенсивного ОЦК пика (рис. 1, *а* и *б*) появляются слабые линии, относящиеся к сигма-фазе. Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм образцов Fe₇₀Cr₃₀ и Fe₆₀Cr₄₀ показал, что количество этой фазы возрастает со временем выдержки образцов (табл. 1). Значения параметров ОЦК фазы для МС образцов Fe₇₀Cr₃₀ и Fe₆₀Cr₄₀ составляют 2,877 и 2,878 Å, соответственно. После отжигов при T = 700°C параметр решетки уменьшается до значений 2,873 и 2,874 Å, и практически не зависит от времени выдержки образцов. Данный факт косвенно может свидетельствовать об уменьшении концентрации хрома в ОЦК матрице в результате термообработки механически сплавленных образцов [26]. Более подробную информацию о кинетике превращений можно получить из данных мёссбауэровской спектроскопии.

Таблица 1

Размер зерна, микроискажения, ОЦК-параметр решетки отожженных порошковых образцов Fe-Cr и объемная доля сигма-фазы

	Fe ₇₀ Cr ₃₀ , МС(8 ч)+отжиг 700 °C(t)			Fe ₆₀ Cr ₄₀ , МС(8 ч)+отжиг 700 °C(t)		
	t=16 ч	t=32 ч	t=64 ч	t=4 ч	t=8 ч	t=16 ч
<L>, нм	21±2	28±2	49±2	27±2	38±2	49±2
<ε ² > ^{1/2} , %	0,012±0,005	0,011±0,004	0,018±0,002	0,012±0,005	0,015±0,007	0,018±0,003
Содержание σ-фазы (рентгеновская дифракция), об. %	2±1	5±1	13±1	3±1	8±1	15±1
Содержание σ-фазы (мёссбауэровская спектроскопия), об. %	5±1	9±1	28±1	8±1	11±1	30±1

По результатам анализа мёссбауэровских спектров и полученных из них распределений сверхтонких магнитных полей P(H) для образцов Fe₇₀Cr₃₀ и Fe₆₀Cr₄₀ (рис. 2, *а* и *б*) можно четко выделить две компоненты на кривых P(H), одна из которых находится в области низких полей, а другая представляет собой широкое распределение в области от 100 до 350 кЭ. При этом в спектрах после 32 ч отжига для состава Fe₇₀Cr₃₀ и 4 ч отжига для Fe₆₀Cr₄₀ в области околонулевых скоростей присутствует парамагнитный синглет, доля которого возрастает с ростом времени отжига. Появление данной одиночной линии с изомерным сдвигом δ = (-0,15±0,01) мм/с (для Fe₆₀Cr₄₀) и δ = (-0,14±0,01) мм/с (для Fe₇₀Cr₃₀) по всей видимости связано с формированием сигма-фазы в образцах, которая по имеющимся в литературе данным при комнатной температуре имеет значение сдвига (0,17±0,02) мм/с [27].

Высокополевые компоненты с H > 100 кЭ соответствуют твердому раствору хрома в железе. С увеличением времени отжига происходит сдвиг распределения P(H) в область больших полей и рост среднего сверхтонкого магнитного поля на ядрах Fe. Если принять во внимание, что появление хрома в первых двух координационных сферах атома железа приводит к уменьшению сверхтонкого поля последнего, то такое поведение функции P(H) указывает на процесс локального расслоения твердого раствора на основе железа с формированием в нем двух типов зон, одна из которых обогащена железом, а другая хромом.

Как отмечалось выше, на рентгенограммах обоих образцов появление небольшого количества сигма-фазы заметно уже на ранних стадиях термообработки. Однако по данным мёссбауэровской спектроскопии количество этой парамагнитной фазы в отожженных образцах оказывается выше значений, полученных из рентгеновской дифракции (см. табл. 1). Принимая во внимание тот факт, что вклад в дифракционную картину от межзеренных границ практически неразличим, а также учитывая вероятную сегрегацию атомов хрома в большеугловые границы [28] с началом процесса фазового расслоения, можно сделать предположение, что в результате отжига происходит образование кластеров с локальным атомным окружением по типу сигма-фазы, причем преимущественно по границам зерен ОЦК матрицы.

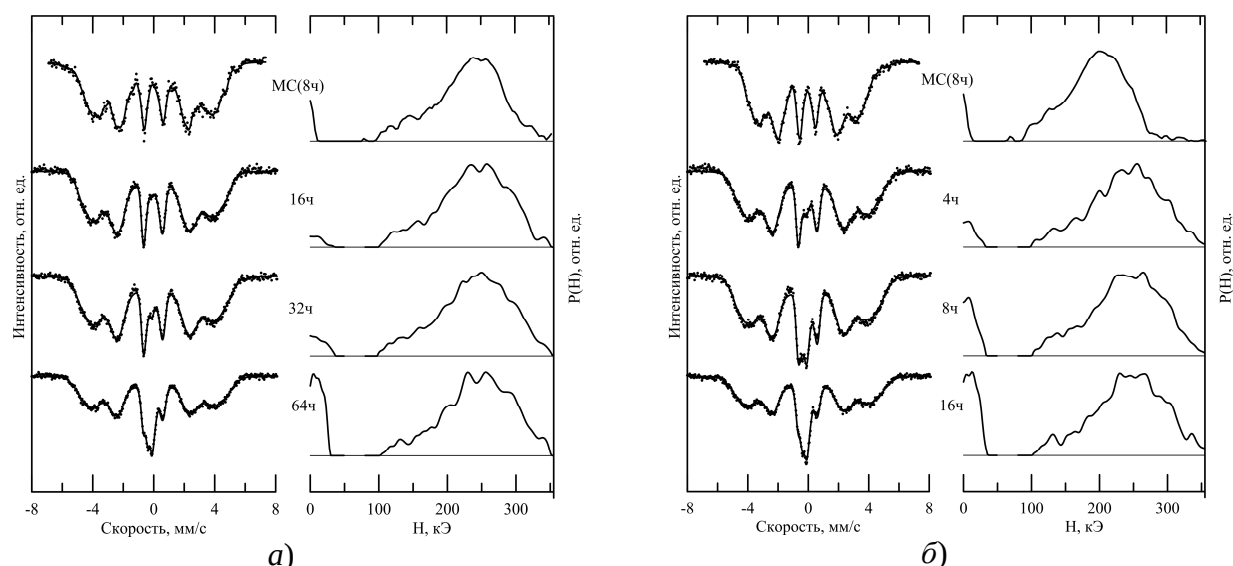


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и соответствующие функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ сплавов $Fe_{70}Cr_{30}$ (а) и $Fe_{60}Cr_{40}$ (б) после механического сплавления (МС) и последующих отжигов при 700 °С

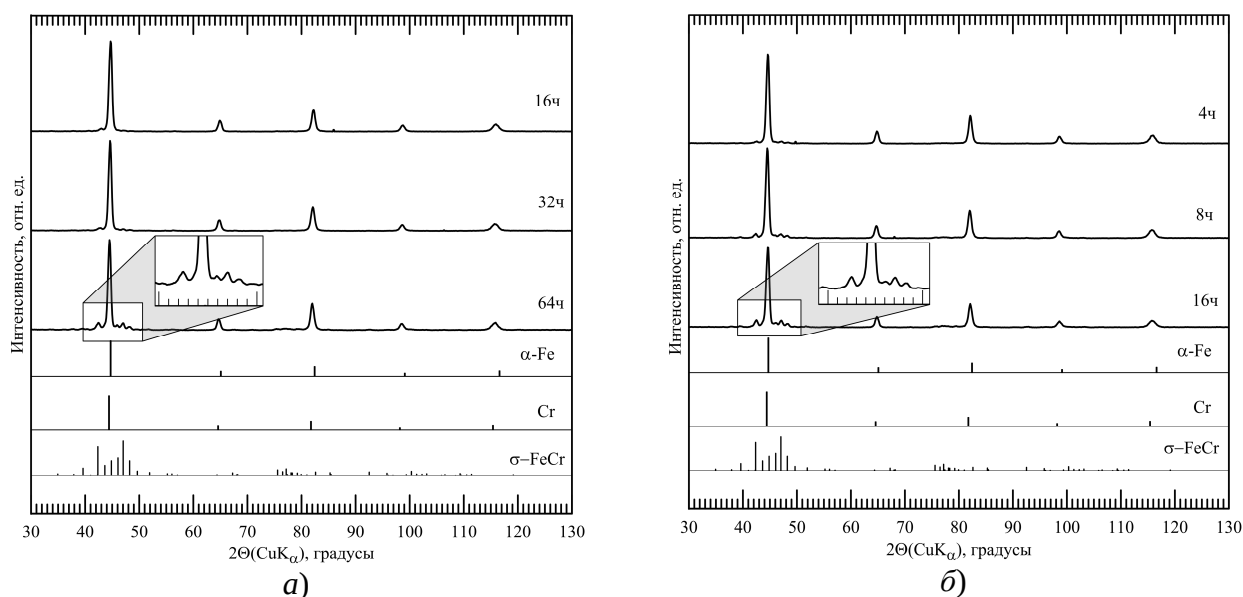


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы МИП-компактов порошков $Fe_{70}Cr_{30}$ (а) и $Fe_{60}Cr_{40}$ (б), отожженных при температуре 700 °С

Рентгеновские дифрактограммы МИП-компактов, полученных из отожженных порошков сплавов $Fe_{70}Cr_{30}$ и $Fe_{60}Cr_{40}$, приведены на рис. 3, а и б, соответственно. Как видно из рисунков, на дифрактограммах присутствуют в основном рефлексы ОЦК-структуры, малоинтенсивные пики сигма-фазы появляются только при больших временах термообработки обоих составов. Никаких других рефлексов не обнаруживается. Однако если сравнивать средние размеры зерен ОЦК-фазы в МИП-компактах с размерами зерен в соответствующих порошковых образцах, из которых они были получены (см. табл. 1 и 2), то можно увидеть, что для МИП-компактов значения $\langle L \rangle$ намного ниже, чем для порошков. Ранее нами подробно были изучены порошки, отожженные при температуре 400 °С с выдержкой в течение 4 ч, а также полученные из них компакты для сплавов аналогичных составов [21]. Эти сплавы представляют собой однофазный неоднородный по составу ОЦК-твердый раствор, при этом размеры зерен в компактах и соответствующих порошках оказались примерно одинаковыми. Кроме того, сравнивая данные по количеству сигма-фазы в образцах в результате обработки рентгенограмм можно увидеть, что ее содержание возрастает после компактирования и становится близко к значениям, полученным по данным

мёсбауэровской спектроскопии (табл. 1 и 2). Таким образом, можно предположить, что уменьшение размера зерен ОЦК-фазы в полученных в настоящей работе скомпактированных механосинтезированных порошках, отожженных при температуре 700 °С, происходит за счет рекристаллизации сигма-фазы в процессе магнитно-импульсного прессования. Плотность всех полученных компактов составляет значение более 90 % от теоретической, данные по микротвердости лежат в пределах от 4,5 до 5,0 ГПа.

Таблица 2

Размер зерна, микроискажения, плотность, микротвердость, ОЦК-параметр решетки скомпактированных методом магнитно-импульсного прессования порошков Fe-Cr и количество сигма-фазы

	Fe ₇₀ Cr ₃₀ , МС(8 ч)+отжиг 700 °С(t)+МИП			Fe ₆₀ Cr ₄₀ , МС(8 ч)+отжиг 700 °С(t)+МИП		
	t=16 ч	t=32 ч	t=64 ч	t=4 ч	t=8 ч	t=16 ч
L, нм	9±2	13±2	10±2	9±2	9±2	12±2
<ε ² > ^{1/2} , %	0,062±0,009	0,072±0,009	0,065±0,010	0,050±0,007	0,056±0,008	0,076±0,009
ρ, г/см ³	6,86±0,05	6,93±0,05	6,87±0,05	7,07±0,05	6,93±0,05	6,91±0,05
H, ГПа	5,0±0,4	4,6±0,5	4,9±0,8	4,6±0,9	4,5±0,7	5,0±1,1
a, нм	0,2872(2)	0,2875(1)	0,2879(1)	0,2874(1)	0,2876(1)	0,2875(1)
Содержание σ-фазы (рентгеновская дифракция), об. %	5±1	8±1	25±1	8±1	17±1	27±1

ВЫВОДЫ

Методом механического сплавления бинарных смесей составов Fe₇₀Cr₃₀ и Fe₆₀Cr₄₀ в шаровой планетарной мельнице с последующим отжигом в вакууме при T = 700 °С получены нанокompозитные порошки «ОЦК-матрица – сигма-фаза».

Получены компакты с нанокристаллической структурой и высокой плотностью, составляющей более 90 % от теоретического значения.

В процессе магнитно-импульсного прессования образцов Fe-Cr происходит уменьшение среднего размера зерна ОЦК-матрицы и рост количества сигма-фазы в полученных компактах по сравнению с порошками.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Паранину С.Н. за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250038-7) и Проекта РФФИ № 16-03-00655.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: НКЦ "Академкнига", 2007. 398 с.
2. Елсуков Е. П., Коныгин Г. Н., Иванов В. В., Заяц С. В., Дорофеев Г. А., Арсентьева Н. Б., Ульянов А. И., Кайгородов А. С., Иванова О. Ф. Нанокompозиты железо-цементит, полученные механическим сплавлением и последующим магнитно-импульсным прессованием // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101, № 5. С. 534-541.
3. Козлов К. А., Сагарадзе В. В., Литвинов А. В., Шабашов В. А., Вильданова Н. Ф. Использование оксида железа при механосинтезе ODS-сталей, перспективных для применения в качестве реакторных материалов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2008. Т. 2(71). С. 21-31.
4. Andrievski R. A. Review of thermal stability of nanomaterials // Journal of Materials Science, 2014, vol. 49, no. 4, pp. 1449-1460.
5. Shabashov V. A., Sagaradze V. V., Litvinov A. V., Mukoseev A. G., Vildanova N. F. Mechanical synthesis in the iron oxide-metal system // Materials Science Engineering: A, 2005, vol. 392, iss. 1-2, pp. 62-72.
6. Бармин А. Е., Ильинский А. И., Зубков А. И. Наноструктурные термостабильные вакуумные конденсаты на основе железа // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2013, Т. 18, № 4-2. С. 1996-1997.

7. Андриевский Р. А. Могут ли консолидированные материалы использоваться в экстремальных условиях? // Композиты и наноструктуры. 2009. Т. 4. С. 35-41.
8. Ehrlich K., Konys J., Heikinheimo L. Materials for high performance light water reactors // Journal of Nuclear Materials, 2004, vol. 327, pp. 140-147.
9. Винтайкин Е. З., Дмитриев В. Б., Колонцов В. Ю. Нейтронографическое исследование кинетики расслоения твердых растворов Fe-Cr // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 29, № 6. С. 1257-1267.
10. De Nys T., Gielen P. M. Spinodal decomposition in the Fe-Cr system // Metallurgical Transactions, 1971, vol. 2, pp. 1423-1428.
11. Chandra D., Schwartz L. H. Mössbauer study of the 475°C decomposition of the Fe-Cr // Metallurgical Transactions, 1971, vol. 2, pp. 511-519.
12. Удовский А. Л. Трехподрешеточная модель, учитывающая анизотропию спиновой плотности, ближний порядок и размерный фактор для двойных систем Fe-Cr(V, Mo) // Металлы. 2011. Т. 5. С. 121-143.
13. Смирнов И. С., Монахов И. С., Новоселова Е. Г., Удовский А. Л., Колотушкин В. П. Влияние размерного фактора на параметр решетки и температуру Дебая при легировании железа хромом и ванадием // Металлы. 2013. Т. 1. С. 24-31.
14. Удовский А. Л. О физической причине стабильности ферромагнитных ОЦК сплавов Fe-Cr-(Mo, W) // Сборник материалов V международной конференции DFMN 2013 «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 26-29 ноября, 2013. С. 168-169. URL: <http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/DFMN-2013.pdf> (дата обращения 07.09.2018).
15. Koyano T., Takizawa T., Fukunaga T., Mizutani U., Kamizura S., Kita E., and Tasaki A. Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements // Journal of Applied Physics, 1993, vol. 73, no. 1, pp. 429-433.
16. 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 // Journal of Materials Science Letters, 1995, vol. 14, pp. 1237-1240.
17. Fnidiki A., Lemoine C., Teillet J., Malandain J. J. Mixing at micrometric and nanometric scale in mechanically alloyed Fe₆₀Cr₄₀ // Physica B: Condensed Matter, 2003, vol. 327, iss. 2-4, pp. 140-143.
18. Fnidiki A., Lemoine C., Teillet J., Nogues M. Properties of mechanically alloyed Fe_{100-x}Cr_x powder mixtures: Magnetic measurements // Physica B: Condensed Matter, 2003, vol. 363, iss. 1-4, pp. 271-281.
19. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Том II. М.: Физматлит, 1962. 982 с.
20. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Колодкин Д. А., Порсев В. Е. Кинетика механохимического растворения хрома в железе // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78, № 4. С. 426-430.
21. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Колодкин Д. А., Порсев В. Е., Еремина М. А., Паранин С. Н., Заяц С. В. Механохимический синтез нанокристаллических порошков Fe_{1-x}Cr_x (X=0,2-0,5) и их компактирование методом магнитного импульсного прессования // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 1. С. 103-113.
22. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Порсев В. Е. Мёссбауэровские исследования механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe-Cr // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 7. С. 956-959. <https://doi.org/10.7868/S0367676517070092>
23. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Порсев В. Е., Колодкин Д. А., Загайнов А. В., Немцова О. М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe-Cr // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119, № 2. С. 165-170.
24. Дорофеев Г. А., Стрелецкий А. Н., Повстугар И. В., Протасов А. В., Елсуков Е. П. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, № 6. С. 710-720.
25. Voronina E. V., Ershov N. V., Ageev A. L., Babanov Yu. A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mössbauer spectroscopy // Physica Status Solidi B, 1990, vol. 160, iss. 2, pp. 625-634.
26. Petrov Y. I., Shafranovsky E. A., Krupyanskiy Y. F., Essine S. V. Structure and Mössbauer spectra for the Fe-Cr system: From bulk alloy to nanoparticles // Journal of Applied Physics, 2002, vol. 91, pp. 352-361.
27. Costa B. F. O., Le Caër G., Loureiro J. M., Amaral V. S. Mechanically induced phase transformations of the sigma phase of nanograined and of coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys // Journal of Alloys and Compounds, 2006, vol. 424, iss. 1-2, pp. 131-140.
28. Zhou X., Yu X., Kaub T., Martens R. L., Thompson G. B. Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe(Cr) // Scientific Reports, 2016 vol. 6, 34642 pp. 1-14.

FORMATION OF BCC-MATRIX/SIGMA-PHASE Fe-Cr POWDER NANOCOMPOSITES AND ITS PRESSING BY MAGNETIC PULSE COMPACTION

Ulyanov A. L., Porsev V. E., Eremina M. A.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Modern technology requires the creation of new materials that can withstand harsh operating conditions, in particular high temperatures. At present, it has been reliably established that nanocomposite materials have a unique combination of physical-chemical properties, including mechanical ones. Under operating conditions at high

temperatures, these properties are often degraded due to recrystallization, structural relaxation, and structural phase transformations. Therefore, considerable attention is currently being paid to the study of the thermal stability of nanomaterials and ways to increase it. BCC Fe-Cr alloys are the basis of ferritic steels and are currently considered as possible structural materials for fuel claddings of fast neutron reactors operating under irradiation conditions and at temperatures up to 700 °C. From the end of the last century and up to the present, nanocrystalline Fe-Cr alloys obtained by the method of mechanical alloying have been intensively studied, as well as their thermal stability. The question arises whether the formation of sigma phase nano-inclusions in a two-phase region at lower Cr concentrations can prevent grain growth during heat treatment and thereby maintain a high level of mechanical properties characteristic of nanocrystalline alloys. Thus, the purpose of this work was to obtain bcc matrix/sigma phase nanocomposites in the Fe-Cr system by mechanical alloying and subsequent annealing, establishing the connection between the change in grain size and the formation of sigma phase, magnetic pulse pressing of annealed powders and analysis of the structure and phase composition and mechanical properties of the obtained compacts. According to the results of the research it has been studied the kinetics of phase formation processes upon annealing of mechanically alloyed Fe-Cr samples with a chromium content of 30 and 40 at.% by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. It was shown that as a result of annealing at 700 °C, the “BCC-matrix/sigma-phase” nanocomposite forms in the alloys, while the sigma-phase is formed mainly along the grain boundaries of the BCC phase. Magnetic-pulse compaction of annealed powders leads to a decrease in the average grain size of the BCC phase, while the compacts are characterized by high density and have a nanocrystalline structure.

KEYWORDS: iron, chromium, mechanical alloying, annealing, nanocomposite, magnetic pulse compaction.

REFERENCES

1. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. *Ob'emnye nanostrukturnye metallicheskiye materialy* [Bulk nanostructured metallic materials]. Moscow: NKTS Akademkniga Publ., 2007. 398 p.
2. Elsukov E. P., Konygin G. N., Dorofeev G. A., Arsenteva N. B., Ulyanov A. I., Ivanov V. V., Zayats S. V., Kaygorodov A. S., Ivanova O. F. Iron-cementite nanocomposites obtained by mechanical alloying and subsequent magnetic pulsed pressing. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 101, no. 5, pp. 491-497. <https://doi.org/10.1134/S0031918X06050103>
3. Kozlov K. A., Sagaradze V. V., Litvinov A. V., Shabashov V. A., Vil'danova N. F. Ispol'zovaniye oksida zheleza pri mekhanosinteze ODS-staley, perspektivnykh dlya primeneniya v kachestve reaktornykh materialov [Application of iron oxide at mechanical synthesis of ODS-steels perspective for use as reactor materials]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Problems of Atomic Science and Technology. Series: Materials Science and New Materials], 2008, vol. 2(71), pp. 21-31.
4. Andrievski R. A. Review of thermal stability of nanomaterials. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, no. 4, pp. 1449-1460. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7836-1>
5. Shabashov V. A., Sagaradze V. V., Litvinov A. V., Mukoseev A. G., Vildanova N. F. Mechanical synthesis in the iron oxide-metal system. *Materials Science Engineering: A*, 2005, vol. 392, iss. 1-2, pp. 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.006>
6. Barmin A. Ye., Il'inskiy A. I., Zubkov A. I. Nanostrukturnyye termostabil'nyye vakuumnyye kondensaty na osnove zheleza [Nano-structural thermal stability vacuum condensates based on iron]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences], 2013, vol. 18, iss. 4-2, pp. 1996-1997.
7. Andriyevski R. A. Mogut li konsolidirovannyye materialy ispol'zovat'sya v ekstremal'nykh usloviyakh? [Can the consolidated nanomaterials be used in extreme conditions?]. *Composites and nanostructures* [Composites and nanostructures], 2009, vol. 4, pp. 35-41.
8. Ehrlich K., Konys J., Heikinheimo L. Materials for high performance light water reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, vol. 327, pp. 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.01.020>
9. Vintaykin E. Z., Dmitriyev V. B., Kolontsov V. Yu. Neytronograficheskoye issledovaniye kinetiki rassloyeniya tverdykh rastvorov Fe-Cr [Neutron diffraction study of the kinetics of separation of solid solutions Fe-Cr]. *Fizika metallov i metallovedeniye* [The Physics of Metals and Metallography], 1970, vol. 29, no. 6, pp. 1257-1267.
10. De Nys T., Gielen P. M. Spinodal decomposition in the Fe-Cr system. *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, pp. 1423-1428. <https://doi.org/10.1007/BF02913370>
11. Chandra D., Schwartz L. H. Mössbauer study of the 475°C decomposition of the Fe-Cr. *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, pp. 511-519. <https://doi.org/10.1007/BF02663342>
12. Udovskiy A. L. Trekhpodreshetchnaya model', uchityvayushchaya anizotropiyu spinovoy plotnosti, blizhniy poryadok i razmernyy faktor dlya binarnykh sistem Fe-Cr(V, Mo) [Three-sublattice model taking into account the spin-density anisotropy, short-range order, and size factor for Fe-Cr(V, Mo) binary systems]. *Metally* [Russian Metallurgy (Metally)], 2011, vol. 5, pp. 121-143.
13. Smirnov I.S., Monakhov I.S., Novoselova E.G., Udovskii A.L., Kolotushkin V.P. Effect of the size factor on the lattice parameter and the Debye temperature of iron alloys doped with chromium or vanadium. *Russian metallurgy (Metally)*, 2013, no. 1, pp. 18-24. <https://doi.org/10.1134/S0036029513010138>

14. Udovskiy A. L. O fizicheskoy prichine stabil'nosti ferromagnitnykh OTsK splavov Fe-Cr-(Mo, W) [On the physical reason for the stability of ferromagnetic bcc Fe-Cr-(Mo, W) alloys]. *Sbornik materialov V mezhdunarodnoy konferentsii DFMN 2013 «Deformatsiya i razrushenie materialov i nanomaterialov»* [Collection of materials of the V International Conference DFMN 2013 «Deformation and destruction of materials and nanomaterials», Moscow, 2013, pp. 168-169. URL: <http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/DFMN-2013.pdf> (accessed September 7, 2018).
15. Koyano T., Takizawa T., Fukunaga T., Mizutani U., Kamizura S., Kita E., and Tasaki A. Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 73, no. 1, pp. 429-433. <https://doi.org/10.1063/1.353867>
16. 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. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, vol. 14, pp. 1237-1240. <https://doi.org/10.1007/BF00291817>
17. Fnidiki A., Lemoine C., Teillet J., Malandain J. J. Mixing at micrometric and nanometric scale in mechanically alloyed $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, vol. 327, iss. 2-4, pp. 140-143. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01713-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01713-1)
18. Fnidiki A., Lemoine C., Teillet J., Nogues M. Properties of mechanically alloyed $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$ powder mixtures: Magnetic measurements. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, vol. 363, iss. 1-4, pp. 271-281. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.03.036>
19. Vol A. E. *Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskih sistem. Tom II* [The structure and properties of dual metal systems. Volume II]. Moscow: Fizmatlit Publ., 1962. 982 p.
20. Yelsukov E. P., Ul'yanov A. L., Kolodkin D. A., Porsev V. E. Kinetics of mechanochemical dissolution of chromium in iron. *Colloid Journal*, 2016, vol. 78, no. 4, pp. 443-447. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16040049>
21. Yelsukov E. P., Ul'yanov A. L., Kolodkin D. A., Porsev V. E., Eremina M. A., Paragin S. N., Zayats S. V. Mekhanokhimicheskiy sintez nanokristallicheskih poroshkov $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x=0.2-0.5$) i ikh kompaktirovaniye metodom magnitnogo impul'snogo pressovaniya [Mechanochemical synthesis of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 0.2-0.5$) nanocrystalline powders and its consolidation by means of magnetic-pulse compaction]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 1, pp. 103-113.
22. Yelsukov E. P., Ulyanov A. L., Porsev V. E. Mössbauer study of the mechanical alloying of highly concentrated Fe-Cr alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2017, vol. 81, no. 7, pp. 865-868. <https://doi.org/10.3103/S1062873817070097>
23. Yelsukov E. P., Ul'yanov A. L., Porsev V. E., Kolodkin D. A., Zagaynov A. V., Nemtsova O. M. Peculiarities of mechanical alloying of high-concentration Fe-Cr alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 2, pp. 153-160. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17120055>
24. Dorofeev G. A., Streletskiy A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Yelsukov E. P. Determination of Nanoparticle Sizes by X-ray Diffraction. *Colloid Journal*, 2012, vol. 74, no. 6, pp. 675-685. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>
25. Voronina E. V., Ershov N. V., Ageev A. L., Babanov Yu. A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mössbauer spectroscopy. *Physica Status Solidi B*, 1990, vol. 160, iss. 2, pp. 625-634. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221600223>
26. Petrov Y. I., Shafranovsky E. A., Krupyanskiy Y. F., Essine S. V. Structure and Mössbauer spectra for the Fe-Cr system: From bulk alloy to nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 91, pp. 352-361. <https://doi.org/10.1063/1.1415367>
27. Costa B. F. O., Le Caër G., Loureiro J. M., Amaral V. S. Mechanically induced phase transformations of the sigma phase of nanograined and of coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 424, iss. 1-2, pp. 131-140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.070>
28. Zhou X., Yu X., Kaub T., Martens R. L., Thompson G. B. Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe(Cr). *Scientific Reports*, 2016 vol. 6, no. 34642 pp. 1-14. <https://doi.org/10.1038/srep34642>

Ульянов Александр Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 43-33-22, e-mail: ulyanov@udman.ru

Порсев Виталий Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: porsev@udman.ru

Еремина Марина Анатольевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: mrere@mail.ru