

01,11

## О термостабильности наноструктуры за счет микролегирования элементами внедрения: нанокристаллическая система Fe-Cr-N

© Г.А. Дорофеев, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: gadorofeev@udman.ru

Поступила в Редакцию 12 июня 2023 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 сентября 2023 г.

Низкая термическая стабильность зеренной структуры — главное препятствие использования нанокристаллических (НК) материалов при повышенных температурах. В данной работе проведено сравнительное исследование термической стабильности размеров зерен НК чистого  $\alpha$ -Fe и ферритных сплавов Fe-20Cr, Fe-19.5Cr-0.5N (at.%), полученных механическим сплавлением. Показано, что бинарный сплав Fe-20Cr намного более термически стабилен чем НК  $\alpha$ -Fe. Однако НК-сплав Fe-19.5Cr-0.5N не демонстрирует сильного повышения термостабильности по сравнению с Fe-20Cr, несмотря на то, что в процессе нагрева выделяются частицы  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Показано, что реальный размер частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  (30 nm по данным уширения дифракционных рефлексов) значительно превышает критический размер частиц  $d^* = 8$  nm, выше которого по Гладману закрепление границ зерен отсутствует. В рамках модели критического размера закрепляющих частиц и термокинетической модели роста зерна обсуждены эффективные стратегии повышения термической стабильности сплавов Fe-Cr, микролегированных азотом.

**Ключевые слова:** механическое сплавление, нанокристаллический сплав Fe-Cr, азот, термическая стабильность.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56537.105

### 1. Введение

Согласно закону Холла–Петча при уменьшении размера зерна поликристаллических сплавов повышается их прочность [1]. В то же время в диапазоне нанокристаллических (НК) зерен (размер зерна менее 100 nm) пластические свойства сплавов часто ведут себя необычно: вместо типичной обратной зависимости прочность–пластичность нанокристаллические сплавы при высокой прочности демонстрируют высокую пластичность. Поэтому в последние десятилетия наблюдается тенденция в разработке способов получения НК-материалов и их применения в качестве заменителей обычных поликристаллических материалов. Однако при всех преимуществах в свойствах из-за сильной неравновесности границ нанозерен и их высокой плотности НК-материалы обладают существенным недостатком, который заключается в низкой термической устойчивости к росту зерна [2–9]. Рост зерна приводит к деградации свойств и сужает температурную область применения НК-материалов. Поэтому стабилизация размеров зерен является актуальной проблемой в области НК-материалов и их применения.

В научной литературе последних лет наметились два подхода (механизма) увеличения термической стабильности НК-материалов: термодинамический и кинетический [2–9]. С энергетической точки зрения границы нанозерен вносят основной вклад в повышенную свободную энергию сплава. Поэтому факторы, снижающие энергию границ, должны привести к стабилизации зерен-

ной структуры. Термодинамическая стабилизация может быть обеспечена сегрегацией растворенного вещества в границах зерен, если эта сегрегация приводит к уменьшению энергии границы. С другой стороны, поскольку рост зерна происходит путем миграции границ, чтобы затормозить рост зерна нужно создать препятствие на пути движения границ и тем самым повысить энергию активации роста зерна. Кинетическая стабилизация имеет место, когда движущаяся граница зерна сталкивается с препятствиями, такими как дисперсные частицы второй фазы (закрепление Зинера, Zener pinning) [10,11]). Типичным приемом повышения термостабильности НК материалов является создание сегрегаций примесных атомов в границах зерен. Зернограницные сегрегации (ЗГС) могут обеспечить синергетическое сочетание перечисленных двух подходов: ЗГС уменьшают энергию границ и, таким образом, уменьшают термодинамическую движущую силу роста зерна; ЗГС сдерживают миграцию границ за счет их закрепления [10–12]. Следует отметить, что тормозящий термический рост зерен — эффект экспериментально и с помощью теоретического моделирования довольно хорошо изучен только для примесей замещения. Проблема влияния примесей внедрения на рост зерна не изучена как экспериментально, так и теоретически.

Бинарные ОЦК-сплавы Fe-Cr составляют основу важного класса конструкционных материалов — ферритных нержавеющей сталей, сочетающих в себе хорошие механические свойства, высокую коррозионную стойкость,

а также стойкость к воздействию радиации в условиях нейтронного облучения. Они применяются в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике — оболочки ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах, работающие в условиях облучения и при температурах до 700°C [13,14]. Как показали наши исследования [15], интенсивный рост зерен в бинарных НК-сплавах Fe-Cr при нагреве начинается с 500–600°C.

В настоящей работе исследуется возможность термической стабилизации размера нанозерна НК-системы Fe-Cr за счет микролегирования бинарного сплава азотом. Предполагалось, что азот может сегрегировать в границах зерен и образовывать там дисперсные выделения второй фазы и тем самым препятствовать термическому росту зерна. Эффективным методом получения сплавов с НК-структурой является механическое сплавление (МС) в высокоэнергетических шаровых мельницах. Азотирование сплавов путем МС в газовой фазе азота обычно представляет сложную задачу, поскольку требует непрерывной подачи газа в сосуд мельницы для поддержания необходимого давления. В данной работе азотирование сплава Fe-Cr проводилось за счет деформационно-индуцированного растворения нитрида хрома Cr<sub>2</sub>N, добавляемого в обрабатываемую порошковую смесь Fe и Cr. Эффективность такого способа механического азотирования была показана в работе [16].

Цель данной работы заключалась в исследовании механизмов механического сплавления порошковой смеси Fe+Cr+Cr<sub>2</sub>N в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице для получения нанокристаллического сплава Fe-Cr-N с 0.5 at.% N, твердофазных процессов при отжиге механически сплавленных нанокристаллических образцов и установлении критериев эффективности микролегирования элементами внедрения как фактора сдерживания роста зерна при нагреве.

## 2. Эксперимент

В работе проводились исследования термостабильности НК-сплава Fe-19.5Cr-0.5N (at.%) и они сравнивались с результатами по НК α-Fe и Fe-20Cr из ранних работ [17] и [15] соответственно. В качестве исходных материалов при приготовлении смесей для МС использовали порошки карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 (99.98 wt.% Fe), чистого хрома (99.98–99.99 wt.%) и нитрида хрома Cr<sub>2</sub>N. Азот — сильно аустенитообразующая примесь в сталях. Поэтому, чтобы сохранить ферритную ОЦК-структуру сплава, требуется ввести менее 1 at.% N. В работе порошковая смесь бралась в пропорциях, обеспечивающих номинальный состав Fe-19.5Cr-0.5N в at.%. Эксперименты по МС проводили с использованием шаровой планетарной мельницы Pulverizette-7 в защитной атмосфере аргона. Масса загружаемой в каждый сосуд мельницы порошковой смеси составляла 10 г. Время обработки смеси в мельнице было выбрано до 16 h, после чего весь образец вы-

гружался для исследования и отжига. Изотермический отжиг механически сплавленных образцов проводили в вакуумной печи при температурах до 700°C с выдержкой в течение 4 h.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (геометрия съемки Брегга–Брентано, излучение CoK<sub>α</sub> с никелевым фильтром). Качественный фазовый анализ с использованием банка фаз Crystallography Open Database (COD) проводили с помощью программы QualX2 [18]. Размеры кристаллитов и величины микроискажений решетки определяли из анализа профиля дифракционных линий путем подгонки их функцией Фойгта. При этом полагалось, что ширина Лоренца функции Фойгта дает информацию о среднем размере кристаллитов  $\langle L \rangle$ , а Гаусса — о величине микроискажений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  согласно выражениям [19,20]:

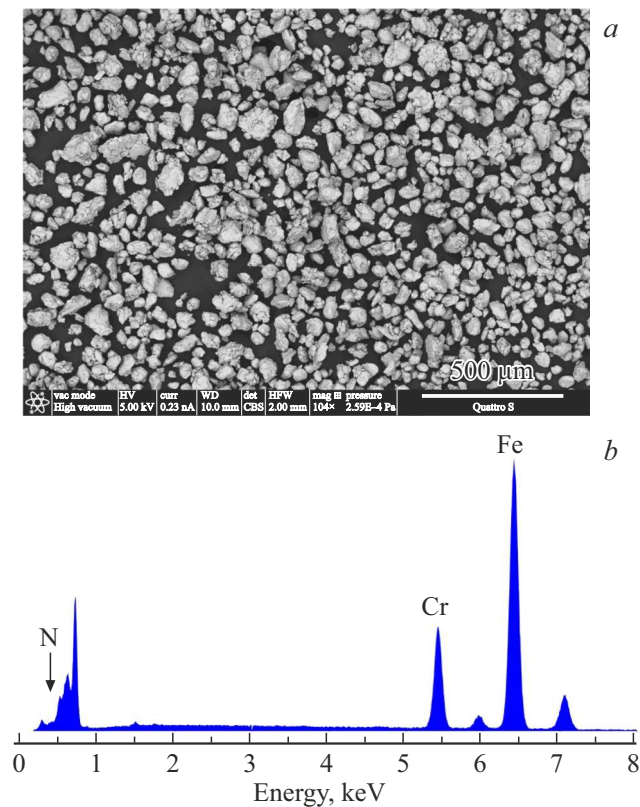
$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^\Phi \cos \theta}; \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_G^\Phi}{4 \operatorname{tg} \theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  — брегговский угол линии,  $\beta_C^\Phi$  и  $\beta_G^\Phi$  — физические ширины Лоренца (Коши) и Гаусса линии в  $2\theta$  радианах соответственно. Физические ширины линий определялись из экспериментальных ( $\beta_C^z$ ,  $\beta_G^z$ ) и инструментальных ( $\beta_C^u$ ,  $\beta_G^u$ ) ширин при помощи соотношений  $\beta_C^\Phi = \beta_C^z - \beta_C^u$  и  $\beta_G^\Phi = \sqrt{(\beta_G^z)^2 - (\beta_G^u)^2}$ . В качестве стандарта (эталона) для определения  $\beta_C^u$  и  $\beta_G^u$  использовали дифрактограмму α-кварца (α-SiO<sub>2</sub>), зарегистрированную дифрактометром при тех же режимах съемки, что и образцы. Полученные зависимости  $\beta_C^u$  и  $\beta_G^u$  от угла  $2\theta$ , аппроксимированные полиномами третьей степени, позволили учесть вклад инструментального уширения для любых фаз в образце на всем интервале углов  $2\theta$ . Мёссбауэровские спектры снимались при комнатной температуре в геометрии пропускания на мёссбауэровском спектрометре SM2201DR (источник γ-квантов — изотоп <sup>57</sup>Co в матрице Rh). Математическая обработка спектров проводилась методом восстановления функций распределения сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  из экспериментального спектра [21]. Морфологию частиц порошка на различных этапах МС и их элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S, оснащенный анализатором энергетических дисперсий. Калориметрические измерения (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch Pegasus 404C в атмосфере аргона при нагреве образца со скоростью 10 deg/min.

## 3. Результаты

### 3.1. Механическое сплавление

Анализ рентгеновских дифрактограмм и мёссбауэровских спектров, снятых после МС порошковой смеси



**Рис. 1.** *a* — морфология частиц и *b* — энергодисперсионный анализ порошка после механического сплавления в течение 16 h.

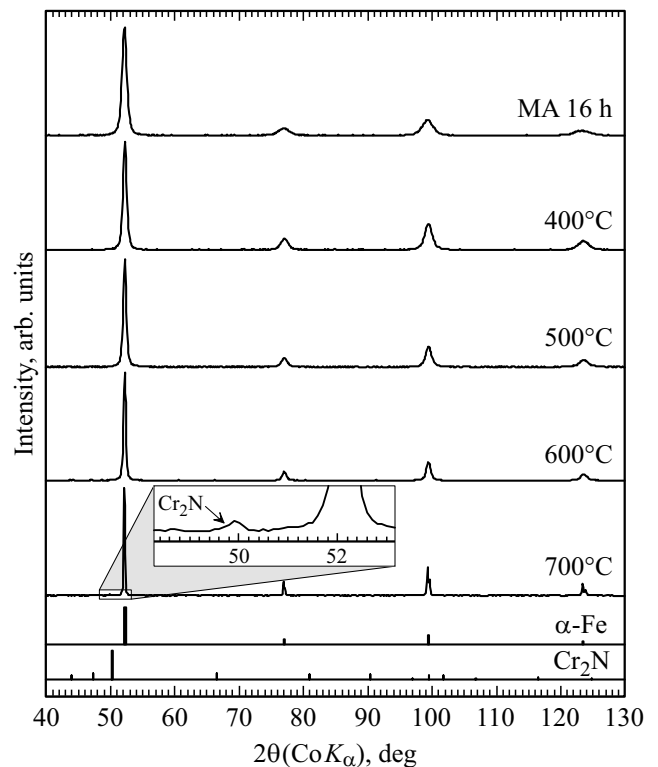
Fe+Cr+Cr<sub>2</sub>N в течение вплоть до 16 h, показал следующее. На дифрактограммах рентгеновские рефлексы самостоятельной фазы нитрида Cr<sub>2</sub>N присутствуют только до 1 h MC, после чего они исчезают. Кроме того, происходит резкий рост параметров решеток  $\alpha$ -Fe и  $\alpha$ -Cr. Причем количество фазы  $\alpha$ -Fe возрастает, а  $\alpha$ -Cr уменьшается. Одновременное возрастание параметров  $\alpha$ -Fe и  $\alpha$ -Cr означает легирование этих фаз азотом вследствие деформационного растворения нитрида хрома: атомы азота в металлической матрице образуют твердый раствор внедрения, что приводит к расширению кристаллической решетки. В остальном механизм MC аналогичен таковому для бинарного сплава Fe-Cr, как было показано нами в работе [15]: MC происходит путем преимущественной диффузии Cr в Fe. Как результат деформационного атомного перемешивания при MC в течение 16 h формируется единственная фаза — ОЦК твердый раствор замещения-внедрения  $\alpha$ -Fe(Cr, N). При этом ширина дифракционных линий достигает максимальной величины; анализ уширения показывает размер кристаллитов  $\sim 8$  nm. На рис. 1, *a* показана морфология частиц порошка после 16 h MC, а на рис. 1, *b* — результаты энергодисперсионного анализа. Частицы порошка имеют средний размер 30–50  $\mu$ m, химический состав хорошо соответствует ожидаемому из соотношения компонентов исходной порошковой смеси. Низко-

энергетические пики на рис. 1, *b* (энергия менее 1 keV) свидетельствуют о присутствии легких элементов азота, углерода, кислорода.

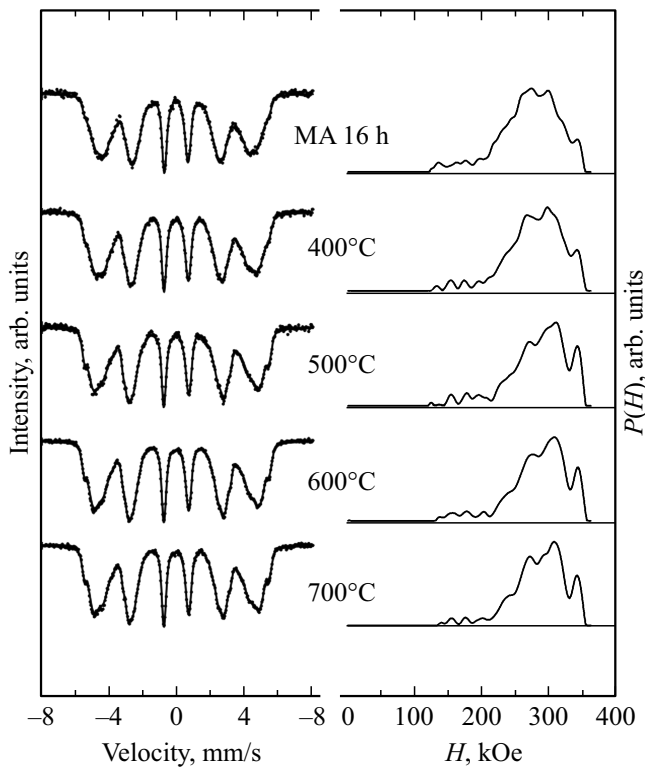
### 3.2. Отжиг механически сплавленных образцов

Для изучения термической стабильности НК-образцов после MC они изотермически отжигались в вакуумной печи в интервале температур 400–700 °C в течение 4 h. На рис. 2 показаны дифрактограммы образцов непосредственно после MC и последующего отжига. При  $T_{\text{ann}} \leq 500$  °C единственной фазой в образце является ОЦК-фаза с параметром решетки 0.2877 nm. Дополнительные рефлексы на дифрактограмме возникают после отжига при  $T_{\text{ann}} \geq 600$  °C. Эти рефлексы хорошо идентифицируются как принадлежащие фазе нитрида Cr<sub>2</sub>N. Интенсивность их мала из-за малого количества азота в сплаве. С появлением рефлексов Cr<sub>2</sub>N параметр решетки металлической ОЦК матрицы уменьшается до 0.2874 nm.

На рис. 3 показаны мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  образцов непосредственно после MC, а также последующего отжига. Нитридная фаза Cr<sub>2</sub>N не дает вклада в спектр, поскольку мёссбауэровским зондом в данном случае являлся изотоп железа; и в спектры дают вклад только железосодержащие фазы. Спектр пред-



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы порошков после механического сплавления MC (16 h) и последующего отжига при указанных температурах. Внизу показаны штрихдифрактограммы фаз.

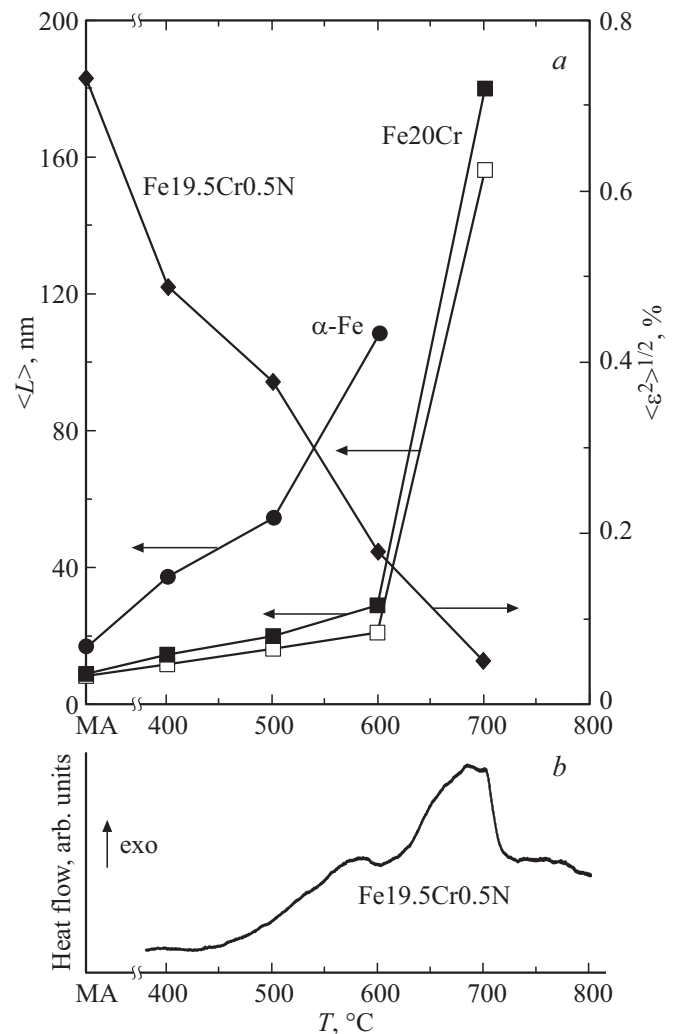


**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры (слева) и функции  $P(H)$  (справа) порошков после механического сплавления МС (16 h) и последующих отжигов при указанных температурах.

ставляет собой секстет линий магнитного расщепления, характерный для ОЦК ферромагнитных сплавов Fe-Cr. Широкие линии секстета отражают присутствие атомов Cr и N вблизи атомов Fe в ОЦК-решетке концентрированного твердого раствора. При отжиге мёссбауэровский спектр испытывает заметную трансформацию (см. функции  $P(H)$  на рис. 3). Мёссбауэровские спектры при отжиге бинарного НК сплава Fe-20Cr были подробно изучены нами ранее в работе [15], где показано влияние ЗГС хрома на спектр. На основе сравнения спектров отожженных сплавов Fe-20Cr и Fe-19.5Cr-0.5N можно утверждать, что при отжиге НК-сплава Fe-19.5Cr-0.5N первоначально присутствующие ЗГС хрома исчезают по мере выделения  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Нитриды, выделяющиеся по границам зерен, ликвидировать ЗГС хрома.

На рис. 4, *a* представлены зависимости от температуры отжига среднего размера зерна  $\langle L \rangle$  и величины микроискажений решетки  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ , полученных из анализа дифрактограмм образца Fe19.5Cr0.5N после МС 16 h, а также, для сравнения, термический рост для чистого  $\alpha$ -железа, измельченного в шаровой мельнице до НК-состояния [17], и механически сплавленного бинарного Fe20Cr [15]. Сразу можно заметить, что НК-сплавы Fe20Cr и Fe19.5Cr0.5N является намного более стабильными относительно роста зерна, чем НК  $\alpha$ -Fe. Термостабильность сплава Fe20Cr вызвана наличием ЗГС Cr, как было показано в [15]. Микролегирование сплава Fe20Cr

азотом до состава Fe19.5Cr0.5N лишь незначительно повышает термостабильность. Начало интенсивного роста зерна в сплаве Fe19.5Cr0.5N соответствует  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ . Причем уменьшение микроискажений начинается при более низких температурах. На рис. 4, *b* показана ДСК кривая при нагреве сплава Fe19.5Cr0.5N после МС 16 h. Интенсивный экзотермический пик, начинающийся при  $600^\circ\text{C}$ , соответствует выделению нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ , что подтверждают дифрактограммы на рис. 2. Два других пика, острый при  $560^\circ\text{C}$  и пологий при  $770^\circ\text{C}$ , связаны с релаксацией дефектов (дислокаций и точечных дефектов) и ростом зерна соответственно. Доказательство происхождения двух пиков тепловыделения, сходных по форме с наблюдаемыми в нашей работе, для измельченного в шаровой мельнице  $\alpha$ -Fe было дано в [22]. Действительно два перечисленных пика тепловыделения в Fe19.5Cr0.5N хорошо коррелируют по температуре с изменениями  $\langle L \rangle$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  при отжиге (см. рис. 4, *a*).



**Рис. 4.** *a* — размеры зерен  $\langle L \rangle$  и величины микроискажений  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  от температуры отжига для НК  $\alpha$ -Fe [17] и сплавов Fe20Cr [15], Fe19.5Cr0.5N. *b* — ДСК кривая для нанокристаллического сплава Fe19.5Cr0.5N.

#### 4. Обсуждение

Таким образом, высокохромистая ферритная сталь с микродобавками азота может быть получена путем МС порошков железа, хрома и нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Нитрид хрома под действием интенсивной деформации распадается и образует с железом и хромом НК твердый раствор замещения-внедрения  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{N})$ . НК бинарная система  $\text{Fe}_2\text{OCr}$  намного более термически стабильна относительно роста зерна, чем НК чистое  $\alpha\text{-Fe}$  за счет ЗГС Cr, образующихся при нагреве. Микролегирование системы Fe-Cr азотом не приводит к существенному повышению термической стабильности наноструктуры по сравнению с бинарным НК-сплавом  $\text{Fe}_2\text{OCr}$ . В процессе отжига сплава наблюдается выделение нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Однако частицы нитрида не оказывают существенного закрепляющего действия на границы зерна матрицы, как это можно было ожидать. Сравнение зависимостей размера зерна ОЦК-фазы от температуры отжига исследуемого образца  $\text{Fe}_{19.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$  и образца  $\text{Fe}_2\text{OCr}$  в отсутствие азота показывает, что в обоих случаях наиболее интенсивный рост зерна начинается с температуры отжига выше  $600^\circ\text{C}$ . При температуре отжига  $700^\circ\text{C}$  и выше в обоих случаях размер зерна достигает значений выше  $100\text{ nm}$ .  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$  является той критической температурой, выше которой начинается интенсивный рост зерна.

Впервые идея о закреплении границ зерен дисперсными частицами второй фазы была высказана Зинером [10,11]. Зинер пришел к простому уравнению, связывающему размер сферических зерен радиуса  $R$  матрицы, радиус сферических частиц второй фазы  $r$  и объемную долю этих частиц  $f$ :  $R = 4r/3f$ . Уравнение показывает, что закрепляющий эффект от частиц второй фазы тем больше (меньше  $R$ ), чем меньше размер закрепляющих частиц и больше их объемная доля. В дальнейшем уравнение уточнялось, но физическая суть уравнения оставалась неизменной — дисперсные выделения второй фазы сдерживают рост зерна матрицы путем закрепления границ этими частицами выделений — закрепление Зинера. Позже Гладман [23], основываясь на уравнении Зинера и рассмотрев энергетическую ситуацию, когда при откреплении границы зерна от частиц граница должна преодолеть энергетический барьер, нашел выражение для критического радиуса частиц  $r^*$ :

$$r^* = \frac{6Rf}{\pi} \left( \frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $Z$  — фактор гетерогенности, то есть отношение радиусов растущего зерна и соседнего зерна. Сравнение с экспериментальными данными позволило установить, что  $Z$  лежит между  $\sqrt{2}$  и 2, а фактическое значение  $Z > 1.5$ . Критический радиус закрепляющих частиц  $r^*$  это тот размер частиц, выше которого границы зерна матрицы могут легко открепляться от частиц, то есть закрепление Зинера не работает. Следовательно

критерий закрепления Зинера можно сформулировать как  $r < r^*$ . Причем согласно Гладману, чем мельче исходное зерно матрицы, тем для закрепления его границ требуются более мелкие частицы. Кроме того, критический радиус закрепляющих частиц зависит от их плотности (объемной доли): чем больше плотность частиц, тем для эффективного закрепления границ зерен требуется больший размер частиц. Модель Гладмана хорошо согласуется с экспериментом [24].

Оценим критический размер закрепляющих частиц (критический диаметр  $d^* = 2r^*$ ) для исследуемой системы  $\text{Fe}_{19.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ . Для этого в качестве фактора гетерогенности примем, как наиболее реалистичное, значение  $Z = 2$  [24]. Тогда уравнение (2) для критического диаметра частиц приобретает вид  $d^* = 24Rf/\pi$ . Расчет проведем для той температуры отжига, при которой все частицы  $\text{Cr}_2\text{N}$  выделились из твердого раствора, то есть весь азот вступил в реакцию. Этот случай соответствует  $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$  — температура завершения тепловыделения, связанного с  $\text{Cr}_2\text{N}$  (см. рис. 4, b). Для этой температуры в качестве радиуса зерна матрицы можем взять  $R = 80\text{ nm}$ . Подставляя, получаем  $d^* \approx 8\text{ nm}$ . Анализ профиля линий  $\text{Cr}_2\text{N}$  фазы, появляющихся начиная с  $500^\circ\text{C}$  (см. рис. 2), дает средний размер частиц этой фазы  $\langle L \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}} \approx 30\text{ nm}$ , то есть  $\langle L \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}} > d^*$ . Отсюда, согласно модели Гладмана слабый эффект микролегирования азотом на термическую стабильность НК-сплава Fe-Cr объясняется размером выделяющихся частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  при отжиге больше критического.

Существуют более поздние публикации, касающиеся стабильности НК-сплавов, из которых стоит учесть прежде всего работы Чен и др. [25,26]. Комбинируя термодинамический и кинетический подходы, они показали, что в наносистемах, в частности в Fe-Cr, где возможна термическая стабилизация размера зерна как за счет зернограницных сегрегаций, так и за счет выделений второй фазы, стабилизация в течение отжига протекает в несколько стадий. Первая стадия — образование ЗГС примеси, сопровождающееся уменьшением энергии границ, а значит уменьшением термодинамической движущей силы роста зерна (незначительный рост зерна и его последующая стабилизация). ЗГС создают двойной эффект на стабилизацию: уменьшают энергию границ (термодинамический эффект) и закрепляют границы от миграции (кинетический эффект). Вторая стадия — на основе ЗГС зарождение и рост частиц второй фазы, сопровождающееся обеднением (рассасыванием) сегрегаций; энергия границ возрастает, возрастает термодинамическая движущая сила роста зерна. Зерно интенсивно растет; термодинамический эффект (уменьшение энергии границ) от ЗГС эффективнее стабилизирует зерно, чем кинетический эффект (закрепление границ) [26]. Таким образом, если компонент в сегрегациях является основным компонентом второй фазы, возникает конкуренция влияния этих двух факторов (ЗГС и выделения второй фазы) на рост зерна.

В заключение обсудим возможные более успешные стратегии увеличения термической стабильности сплавов Fe-Cr за счет ЗГС и выделений нитридов. В феррите хромистых сталей частицы  $\text{Cr}_2\text{N}$  зарождаются гетерогенно в границах зерен [27]. В НК-сплаве плотность зародышей  $\text{Cr}_2\text{N}$  велика из-за большой плотности границ зерен. Но частицы растут при повышении температуры и подвержены коалесценции благодаря диффузии. Согласно [28,29], радиус  $R$  частиц второй фазы возрастает в течение времени отжига  $t$  по уравнению  $R = \alpha\sqrt{Dt}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии растворенного элемента и  $\alpha$  — безразмерный коэффициент. Отсюда ясно, что контролирующим фактором роста частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  является коэффициент диффузии хрома, который как известно [30] пропорционален концентрации основного компонента выделений Cr. Поэтому, чтобы замедлить рост частиц, следует уменьшить содержание хрома в феррите. Отметим, что коррозионностойкие стали ферритного класса для атомной энергетики обычно содержат 12–14% Cr. С другой стороны, критический размер частиц нитридов можно увеличить за счет увеличения объемной доли нитридов (см. уравнение (2)). Для этого нужно увеличить содержание азота в стали. Однако, как отмечалось выше, из-за сильной аустенитообразующей способности азота в твердом растворе на основе Fe увеличение содержания азота на стадии формирования твердого раствора приведет к фазовому превращению  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{N}) \rightarrow \gamma\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{N})$ , переводящему сталь из ферритного в аустенитный класс (исследование аустенитных сталей не являлось целью данного исследования). Следующий аспект, который следует принять во внимание, это упомянутая выше конкуренция влияния ЗГС и выделений второй фазы на рост зерна [25]. Чтобы устранить эту конкуренцию в НК сплавах Fe-Cr, рационально использовать безхромистый нитрид вместо  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Таким нитридом может быть TiN или AlN. Эти нитриды намного термодинамически устойчивее, чем  $\text{Cr}_2\text{N}$  (энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр}}$   $\text{Cr}_2\text{N}$ , TiN и AlN составляют  $-105.5$ ,  $-336.3$  и  $-320.3$  kJ/mol соответственно, см. например [31]). Отсюда, введя в сплав порядка 0.5 at.% Ti или Al, должны получить при отжиге нитриды TiN или AlN вместо  $\text{Cr}_2\text{N}$ . При этом должны сохраниться ЗГС хрома.

## 5. Выводы

1. С целью изучения влияния добавок азота (0.5 at.%) в нанокристаллическую высокохромистую ферритную сталь состава Fe-20 at.% Cr на ее термическую стабильность относительно роста нанозерна было проведено механическое сплавление в шаровой планетарной мельнице порошковой смеси Fe + Cr +  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Механическое сплавление происходит в несколько стадий, включающих деформационно индуцированное растворение хрома в железе, растворение нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ , сопровождающееся легированием ОЦК твердого раствора Fe-Cr азотом.

Конечный продукт механического сплавления представляет собой ОЦК твердый раствор замещения-внедрения  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{N})$  с размером зерна около 8 nm.

2. По данным дифференциального термического анализа пик тепловыделения 580°C при нагреве механически сплавленных образцов связан с образованием нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ , что подтверждается рентгеновской дифракцией после отжига. Стабильность бинарного нанокристаллического сплава Fe-20 at.% Cr намного выше таковой нанокристаллического чистого  $\alpha\text{-Fe}$ , что связано с сегрегациями хрома по границам зерен. Микролегирование азотом нанокристаллического сплава Fe-20 at.% Cr до состава Fe19.5Cr0.5N (в at.%) не дает существенного повышения термостабильности по сравнению с бинарным Fe-Cr-сплавом.

3. Реальный размер частиц  $\text{Cr}_2\text{N}$  (30 nm по данным уширения дифракционных рефлексов) значительно превышает критический размер частиц  $d^* = 8$  nm, ниже которого по Гладману закрепление границ зерен эффективно. Кроме того, по мере выделения нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$  зернограницные сегрегации хрома исчезают.

4. В рамках модели критического размера закрепляющих частиц и термокинетической модели роста зерна обсуждены эффективные стратегии повышения термической стабильности сплавов Fe-Cr, микролегированных азотом. Сделано предположение, что уменьшение содержания Cr до 10–12%, как в марочных хромистых ферритных сталях, даст уменьшение размеров выделений нитрида ниже критического размера. Возможно также, что введение в сплав около 0.5% Ti или Al обеспечит замену нитрида хрома в сплаве на нитрид TiN или AlN при сохранении зернограницных сегрегаций Cr.

## Финансирование работы

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100003-7).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E.N. Hahn, M.A. Meyers. Mater. Sci. Eng. A. **646**, 101 (2015).
- [2] N. Liang, Y. Zhao. J. Alloys Compd. **938**, 168528 (2023).
- [3] Р.А. Андриевский. Успехи химии **71**, 967 (2002).
- [4] H.R. Peng, M.M. Gong, Y.Z. Chen, F. Liu. Int. Mater. Rev. **62**, 303 (2017).
- [5] H. Peng, Z. Jian, F. Liu. Int. J. Ceram. Eng. Sci. **2**, 49 (2020).
- [6] С.Е. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer. Int. J. Mater. Res. **96**, 1134 (2022).

- [7] J.W. Cahn. *Acta Met.* **10**, 789 (1962).
- [8] M. Hillert, B. Sundman. *Acta Met.* **24**, 731 (1976).
- [9] R.A. Andrievski. *J. Mater. Sci.* **49**, 1449 (2014).
- [10] P.A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra. *ISIJ Int.* **38**, 913 (1998).
- [11] K. Huang, R.E. Logé. Zener pinning. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2016). P. 1–8.
- [12] A.R. Kalidindi, C.A. Schuh. *Acta Mater.* **132**, 128 (2017).
- [13] R.L. Klueh, D.R. Harries / Ed. R. Klueh, D. Harries. 100 Barr Harbor Drive. PO Box C700. West Conshohocken. PA 19428-2959: ASTM International (2001).
- [14] K. Ehrlich K, J. Konys, L. Heikinheimo. *J. Nucl. Mater.* **327**, 140 (2004).
- [15] V.E. Porsev, A.L. Ulyanov, G.A. Dorofeev. *Met. Mater. Trans. A* **50**, 5977 (2019).
- [16] Г.А. Дорофеев, И.В. Сапегина, В.И. Ладьянов, Б.Е. Пушкарев, Е.А. Печина, Д.В. Прохоров. *ФММ* **113**, 1014 (2012).
- [17] C.H. Moelle, H.J. Fecht. *Nanostruct. Mater.* **6**, 421, (1995).
- [18] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moli-terni, R. Rizzi. *J. Appl. Cryst.* **48**, 598 (2015).
- [19] T.H. De Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels. *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 308 (1982).
- [20] Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар, А.В. Протасов, Е.П. Елсуков. *Коллоид. журн.* **74**, 710 (2012).
- [21] E.V. Voronina, N.V. Ershov N.V, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. *Phys. Status Solidi* **160**, 625 (1990).
- [22] Y.H. Zhao, H.W. Sheng, K. Lu. *Acta Mater.* **49**, 365 (2001).
- [23] T. Gladman. *Proc. Royal Soc. London. Ser. A. Mathemat. Phys. Sci.* **294**, 298 (1966).
- [24] A.K. Koul, F.B. Pickering. *Acta Met.* **30**, 1303 (1982).
- [25] Z. Chen, F. Liu, X.Q. Yang, C.J. Shen, Y.M. Zhao. *J. Alloys Compd.* **608**, 338 (2014).
- [26] Z. Chen, F. Liu, X.Q. Yang, C.J. Shen. *Acta Mater.* **60**, 4833 (2012).
- [27] K.A. Bywater, D.J. Dyson. *Met. Sci.* **9**, 155 (1975).
- [28] A. Deschamps, C.R. Hutchinson. *Acta Mater.* **220**, 117338 (2021).
- [29] C. Zener. *J. Appl. Phys.* **20**, 950 (1949).
- [30] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Атомиздат, М.* (1978). 352 с.
- [31] Г.В. Самсонов. *Нитриды. Наук. думка, Киев.* (1969). 380 с.

*Редактор Т.Н. Василевская*