Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра термообработки и физики металлов

Допустить к защите_____

Зав. кафедрой _____ А.А. Попов

«_____» _____2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

АНАЛИЗ НЕСТАБИЛЬНОСТИ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ТЕРМОРЕНГЕНОГРАФИИ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Руководитель: доцент, к.т.н. Юровских А.С.

Нормоконтролер: доцент к.т.н. Майсурадзе М.В.

Студент гр. НМТ-462011 Буторин М.Д.

г. Екатеринбург
2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....3
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....3
1.1 Рентгеновское излучение, дифракция рентгеновского излучения.....4
1.1.1. Рентгенодифракционный анализ. Способы получения дифракционных картин.....6
1.1.2. Рентгеновские дифрактометры.....9
1.1.3. Качественный фазовый анализ.....11
1.2.Методы количественного фазового анализа.....13
1.2.1. Количественный фазовый анализ.....13
1.2.2. Метод внутреннего эталона.....13
1.2.3. Метод внешнего эталона.....14
1.2.4. Метод гомологических пар.....14
1.2.5. Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда).....15
1.3. Изучение фазовых превращений методом терморенгенографии.....18
1.4.Система железо-азот.....23
1.4.1. Фазовая диаграмм ,основные фазы и фазовые превращения в системе железо – азот.....23
1.4.2. Образование нитридных слоев в системе железо – азот при азотировании.....26
1.4.3. Методы получения материалов с высоким содержанием азота.....29
1.5. Постановка задачи исследования.....31
2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....32
2.1 Исследуемый материал.....32
2.2 Методики исследований.....33
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....35
3.1 Особенности структуры и фазового состава азотированного порошка.....35
3.4 Выводы.....47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....49

ВВЕДЕНИЕ

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Рентгеновское излучение, дифракция рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение - это электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между γ-излучением и ультрафиолетовой областью. Оно представляет собой фотоны низких энергий от единиц до ~ 200 кэВ, длина волны которых лежит в диапазоне $10^{-12} – 10^{-8}$ м, а частота $10^{16} – 10^{20}$ Гц.

Рентгеновское излучение получают в рентгеновской трубке, представляющей собой электронную лампу диод(рисунок 1.1). В ней электроны испускаются катодом, разогретым до высокой температуры. Они ускоряются электрическим полем, возникающим между катодом и анодом, к последнему подводится высокое напряжение. При соударении электронов с анодом, представляющим собой металлическую мишень, они тормозятся. Часть их энергии, причем для каждого электрона различная, превращается в излучение. Большая часть энергии электронов рассеивается в виде тепла. Поэтому анод необходимо искусственно охлаждать. Анод в рентгеновской трубке делается из металла, имеющего высокую температуру плавления, например, из вольфрама. Рентгеновское излучение имеет широкий сплошной спектр энергий фотонов и поэтому его относят к тормозному виду излучения. Спектр тормозного рентгеновского излучения не зависит от природы вещества анода[1].

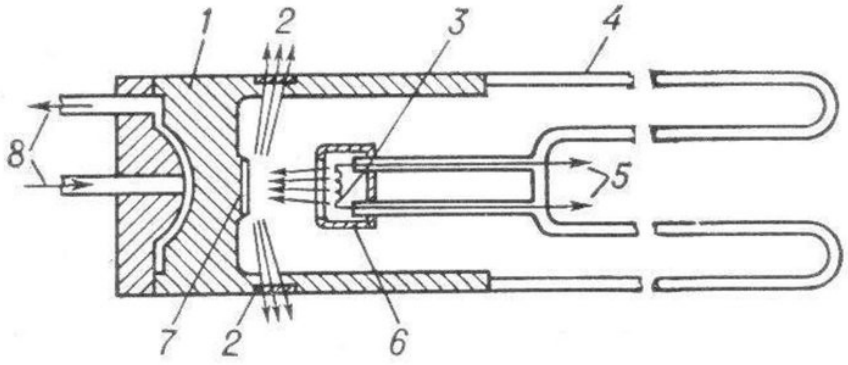


Рисунок 1.1 Схематическое изображение рентгеновской трубки: 1-анодный стакан, 2 - окно из материала ,пропускающего Х-лучи, 3 - катод,4 - стеклянная колба (вакуум), 5 - подвод ускоряющего напряжения , 6 - фокусирующая система, 7 - анодное зеркало, 8 - охлаждающий контур[1]

Дифракция рентгеновского излучения явление, возникающее при упругом рассеянии рентгеновского излучения в кристаллах, аморфных телах, жидкостях или газах и состоящее в появлении отклонённых (дифрагированых) лучей, распространяющихся под определёнными углами к первичному пучку. Дифракция рентгеновских лучей обусловлена пространственной когерентностью между вторичными волнами, возникшими при рассеянии первичного излучения на электронах различных атомов. В некоторых направлениях, определяемых соотношением между длиной волны излучения и межатомными расстояниями в веществе, вторичные волны

складываются, находясь в одинаковой фазе, в результате чего создаётся интенсивный дифракционный луч. Дифракционная картина может быть зафиксирована на фотоплёнке; её вид зависит от структуры объекта и экспериментального метода. Например, рентгенограммы от монокристаллов (лауэграммы) образованы закономерно расположенными пятнами (рефлексами), от поликристаллов (дебаеграммы) — системой концентрических окружностей, от аморфных тел, жидкостей и газов — совокупностью диффузионных ореолов вокруг центр. пятна. Дифракция рентгеновских лучей впервые была экспериментально обнаружена на кристаллах немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом в 1912 и явилась доказательством волновой природы рентгеновских лучей[2].

Дифракцию на гипотетическом одномерном кристалле, состоящем из одного ряда равноудаленных атомов, можно свести к случаю дифракции света на дифракционной решетке, поскольку проекция дифракционной решетки представляет собой ряд равноудаленных точек.

Уравнение, связывающее расстояние *a* между атомами, длину волны рентгеновского излучения λ и угол дифракции φ, имеет вид:

$$a\sin\varphi = n\lambda \qquad (1.1)$$

Реальный кристалл представляет собой трехмерную периодическую структуру, поэтому для него можно записать три уравнения Лауэ:

$$\begin{cases} a\left(\cos\alpha - \cos\alpha_0\right) = n\lambda; \\ b\left(\cos\beta - \cos\beta_0\right) = n\lambda; \\ c\left(\cos\gamma - \cos\gamma_0\right) = n\lambda. \end{cases}, \qquad (1.2)$$

где *a*, *b*, *c* – периоды кристаллической решётки; α_0, β_0, γ_0 – углы между падающим пучком и соответствующим атомным рядом (базисным направлением); α, β, γ – углы между дифрагированным пучком и соответствующим атомным рядом.

Каждое из уравнений отвечает условию дифракции на одном ряду атомов вдоль одного из направлений. Чтобы описать дифракцию в трехмерном кристалле, необходимо рассмотреть рассеяние рентгеновских лучей в трех направлениях или вдоль трех осей. Поэтому все три записанные выше условия дифракции должны выполняться одновременно[2].

Уравнения Лауэ представляют собой строгие и математически корректные выражения, описывающие дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Недостаток их состоит в чрезмерной громоздкости для практических расчетов. Другой теоретический подход, описывающий дифракцию рентгеновских лучей на кристалле, базируется на законе Брэгга. Он более прост и имеет практически универсальное применение в различных областях химии твердого тела[2].

Атомная структура вещества изучается с помощью анализа картины дифракции, т.е. распределения интенсивности рассеяния объектом излучений с достаточно малой длиной волны. При изучении кристаллической структуры дифракционные методы дают сведения о характере правильного периодического расположения частиц, образующих кристаллическую

решетку, и о нарушениях этой периодичности.

Наибольший интерес для металловедения представляет рассмотрение взаимодействия рентгеновских лучей с твердыми кристаллическими телами. Атомы в кристаллических телах расположены в определенном порядке, образуя трехмерную пространственную решетку.

1.1.1. Рентгенодифракционный анализ. Способы получения дифракционных картин

При падении монохроматических рентгеновских лучей на кристалл не всегда наблюдаются максимумы интерференции. В уравнениях Лауэ величины α_0, β_0, γ_0 и длина волны λ - постоянные, а углы α, β и γ - переменные, однако они связаны между собой определенным соотношением, определяемым сингонией кристалла. Таким образом, налицо система из четырех уравнений с тремя неизвестными; совместное решение этих уравнений не всегда возможно. Для того, чтобы система имела решение, необходимо еще одну из величин, входящих в уравнения Лауэ, сделать переменной. Этой величиной может являться длина волны падающего излучения, ибо один из углов (α_0, β_0, γ_0). Поэтому целью методов рентгеноструктурного анализа является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла (варьирование углов) либо с помощью использования сплошного (белого) спектра излучения (варьирование длины волны).

Способы получения дифракционной картины можно условно подразделить на четыре основных метода рентгеноструктурного анализа:

1. Съемка неподвижного монокристалла в полихроматическом (сплошном) спектре рентгеновского излучения - метод Лауэ;
2. Съемка вращающегося (качающегося) монокристалла в параллельном пучке монохроматического (характеристического) рентгеновского излучения - метод вращения;
3. Съемка неподвижного монокристалла в широко расходящемся монохроматическом пучке излучения - метод Косселя;
4. Съемка поликристаллического агрегата или порошка в параллельном пучке характеристического излучения - метод Дебая - Шерера.

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод, который в основном и используется в рентгенофазовом анализе. Этот метод в настоящее время наиболее применим по сравнению с другими рентгеновскими методами. Объяснение этому заключено в том, что многие природные и синтетические, технически важные материалы чаще всего находятся в поликристаллическом состоянии, и только в таком состоянии возможно изучение их структуры и свойств. Поликристаллический материал представляет собой совокупность множества мелких, чаще всего, разориентированных кристаллитов, которые могут быть плотно сцеплены между собой как в металлах и сплавах (зерна) или находиться в виде измельченного порошка. Преимущества метода порошка

следующие:

- образец не разрушается при анализе;
- для анализа требуется небольшое количество вещества;
- отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;
- относительная простота необходимых расчетных операций (нахождение значений d (hkl) и оценка интенсивности отражений I(hkl));
- возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения (например, феррит и аустенит).

Рассмотрим данный метод более подробно. Направим на поликристаллический образец пучок монохроматического рентгеновского излучения и рассмотрим одну из систем параллельных плоскостей такого кристалла (зерна), данная плоскость (hkl) которого составляет с падающим пучком угол θ, удовлетворяющий условию Вульфа-Брэггов (рисунок 1.2). В этом случае плоскость даст дифрагированный луч ON, образующий с первичным лучом угол 2 θ. Если представить, что рассматриваемая плоскость вращается вокруг направления первичного луча с сохранением угла θ, то дифрагированный луч ON при вращении опишет коническую поверхность с вершиной в точке O, осью MM’ и углом при вершине 4 θ [3]. Но при взаимодействии монохроматического рентгеновского излучения с поликристаллическим либо порошковым образцом вращение осуществляется как бы само собой. Действительно, если считать, что на поликристалл падает пучок излучения площадью 1 мм^2, проникающий вглубь на 0,03 мм, то в формировании дифракционной картины участвует объем вещества в 0,03 мм^3. При линейных размера кристаллита (зерна), допустим, 0,001 мм его объем составит 10^{-9} мм^3, и тогда в «отражающем» объеме вещества содержится более миллиона кристаллитов.

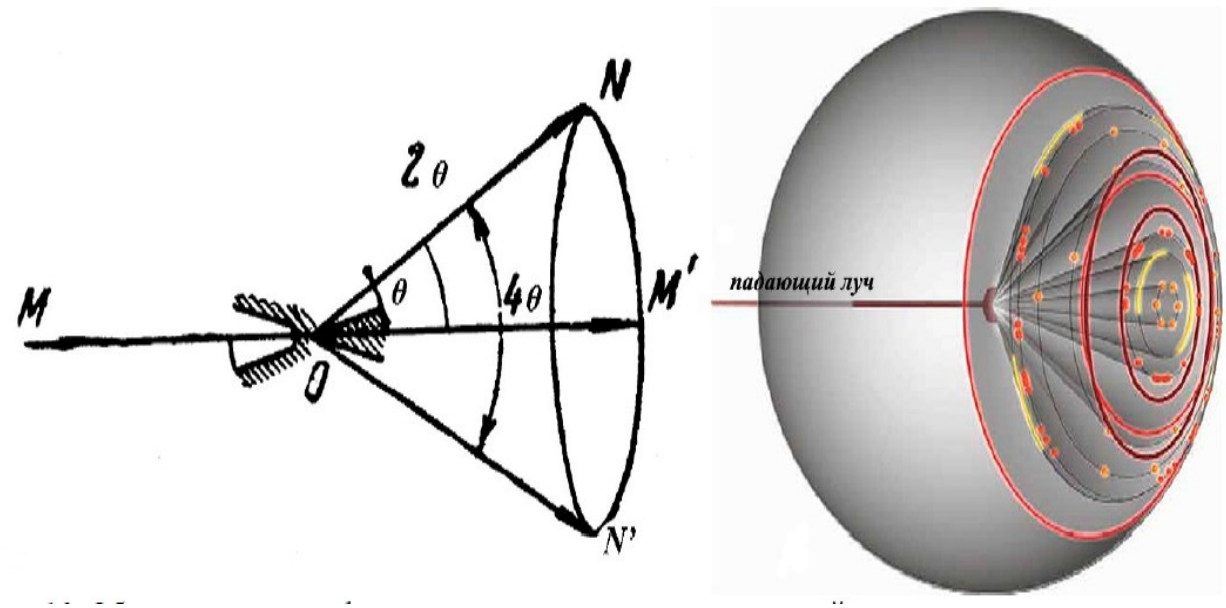
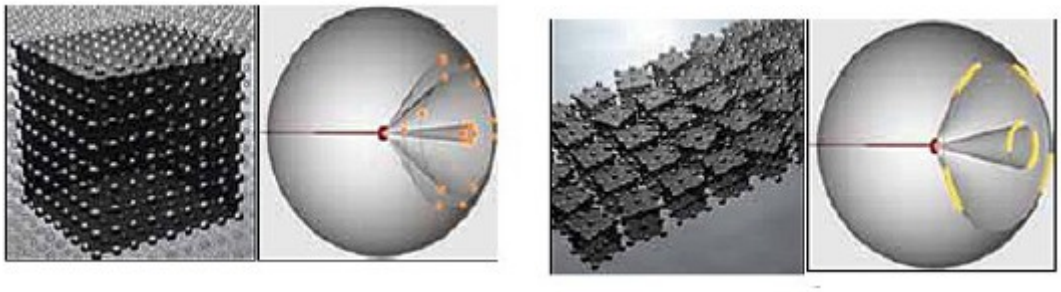


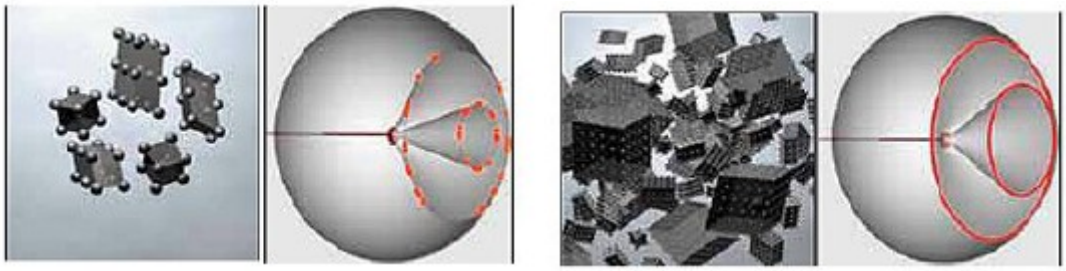
Рисунок 1.2. Образование интерференционных конусов при взаимодействии с поликристаллическим веществом [4]

Все они имеют одинаковое атомное строение, но различно ориентированы относительно друг друга и первичного пучка. Среди такого большого количества кристаллитов всегда найдется один, плоскость (hkl) которого при данном угле падения первичного луча θ удовлетворяет условию Вульфа-Брэггов и «отражает» луч в точку N; кроме того, найдется кристалл, у которого та же плоскость расположена под тем же углом θ и «отражает» луч в точку N’ и так далее. Таким образом, при взаимодействии пучка монохроматического рентгеновского излучения с поликристаллическим или порошковым образцом мы имеем картину интерференции в виде системы коаксиальных конусов (дебаевских конусов), ось которых совпадает с направлением первичного луча (рисунок 1.2), причем каждый конус соответствует определенной системе параллельных плоскостей (hkl).

На практике всегда нужно помнить, что интерференционная картина в виде системы конусов образуется только тогда, когда в рассеивании излучения участвует достаточно большое количество кристаллов (зерен). Если образец представляет собой монокристалл, текстурован (т.е. зерна ориентированы определенным образом), имеет крупное зерно либо малый размер, то принцип «всегда найдется кристалл, у которого...» уже не действует и интерференционная картина имеет вид фрагментов конусов и отдельных интерференционных пятен (рисунок 1.3).



а б



в г

а) монокристалл; б) текстурованный образец; в) крупнозернистые образцы; г) порошки/поликристаллы;

Рисунок 1.3 Дифракционные картины [4]

1.1.2. Рентгеновские дифрактометры

Рентгеновский дифрактометр применяется для решения различных задач рентгеновского структурного анализа, рентгенографии самых разных материалов. Прибор особенно незаменим при минералогическом анализе геологических проб. В основе рентгеноструктурного анализа лежит воздействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

Методами рентгеновского структурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д.

Наиболее успешно этот метод применяют для установления атомной структуры кристаллических тел, т. к. кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновского излучения. Установка позволяет производить исследования кристаллических материалов и искусственных многослойных систем методом дифракции рентгеновских лучей, в том числе – малоугловой. Источником рентгеновского излучения с

длиной волны Cu Kα 0,154 нм служит рентгеновская трубка (напряжение 60 кВ, ток 60 мА). Спектральная и угловая монохроматизация зондового пучка осуществляется с помощью четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (220). Образец устанавливается на стол с 6-ю степенями свободы, что позволяет изучать локально по всей поверхности как плоские, так и изогнутые образцы.

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний. Используя формулу Вульфа – Брэггов $2d\sin\theta=n\lambda$ при заданной длине волны падающего на образец излучения, мы можем определить межплоскостные расстояния исследуемого вещества при известных углах θ. Таким образом, задача определения межплоскостного расстояния кристаллического вещества (а значит и его идентификация) сводится к определению угла интерференции θ. Ранее для подобных расчетов применялся главным образом фотографический метод с использованием специальных рентгеновских камер[5].

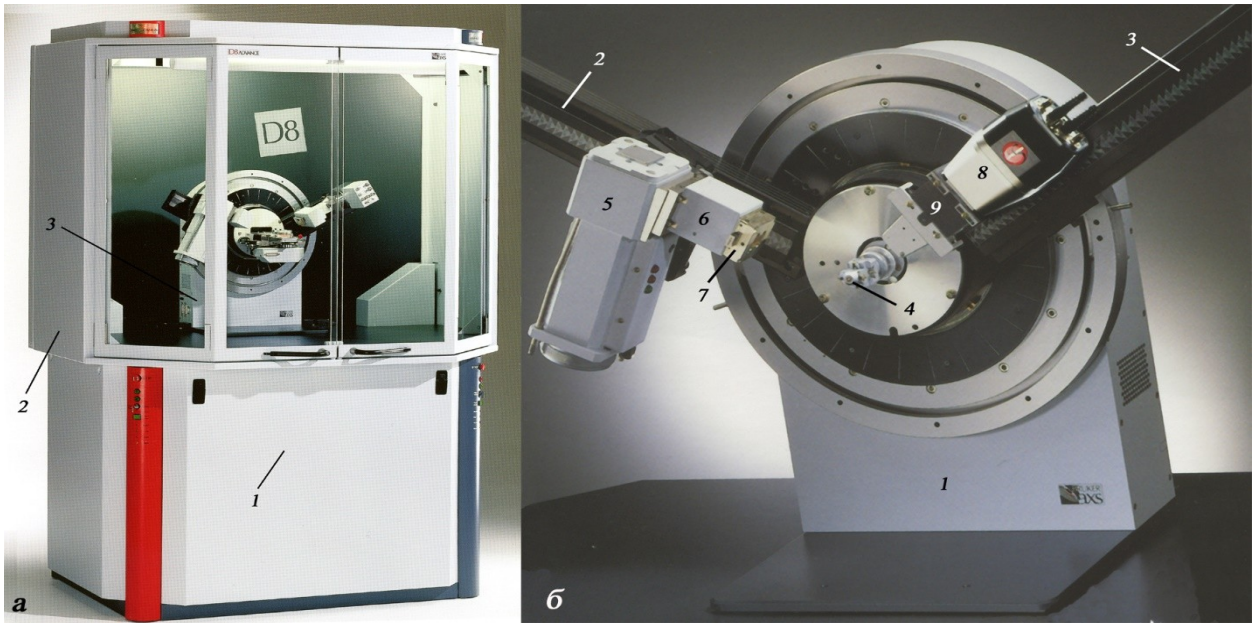
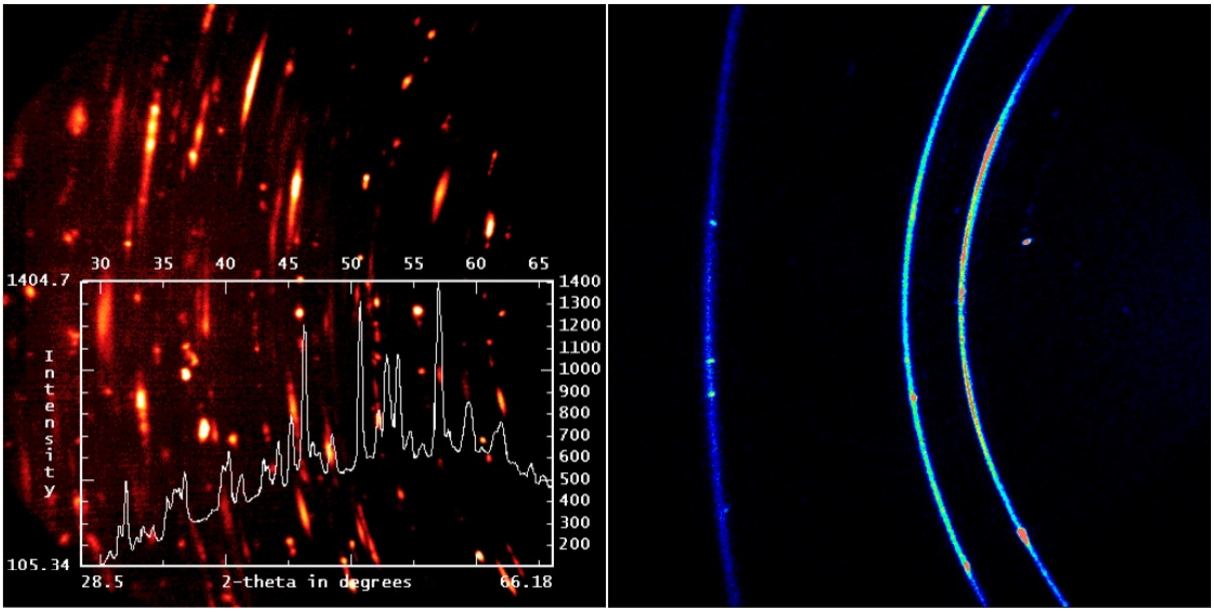


Рисунок 1.5. Рентгеновский дифрактометр BrukerD8 Advance: 1 – корпус, 2 – защитный кожух, 3 – гониометр (а); гониометр: 1 – корпус, 2 – кронштейн трубки, 3 – кронштейн детектора, 4 – держатель образца, 5 – рентгеновская трубка (кожух), 6 – блок оптики первичного пучка, 7 – выходные щели, 8 – детектор, 9 – блок оптики дифрагированного пучка (б)

Дифрактометр(рисунок 1.5) состоит из корпуса, содержащего стойки для высоковольтного генератора, контроллеров гониометра и детекторов, опциональную систему охлаждения с замкнутой циркуляцией; защитного кожуха с дверями из акрила, содержащего соли свинца для защиты от рентгеновского излучения; гониометра.

Гониометр является главой частью любого рентгеновского дифрактометра и предназначен для позиционирования источника и детектора рентгеновского излучения относительно плоскости образца и определения углов между ними. Гониометр состоит из корпуса, в котором смонтированы электронная, механическая и оптическая системы, кронштейнов рентгеновской трубки и детектора, держателя образца. Кронштейны приводятся в движение с помощью независимых шаговых электродвигателей с оптическими энкодерами. Данный гониометр относится к вертикальному θ-θ типу, что позволяет вести съемку дифракционной картины с неподвижного горизонтально расположенного образца. Данный факт позволяет без дополнительных сложностей изучать сыпучие и жидкие образцы и является важным преимуществом гониометров данного типа перед традиционными горизонтальными гониометрами с вертикальной установкой образца.

Нужно помнить, что счетчик рентгеновских квантов регистрирует интенсивность излучения в узком угловом интервале и только в плоскости осей рентгеновской трубки и детектора. Если исследуемый образец текстурован, обладает крупными зернами или представляет собой монокристалл, картина дифракции отличается от системы коаксиальных конусов, и попадание зон интерференционного усиления дифрагированных лучей в плоскость детектора не гарантировано. На рисунке 1.6 показаны реальные дифракционные картины, снятые при помощи двухмерного (матричного) твердотельного детектора.



а б

а – крупнозернистый образец; б – поликристалл меди.
Рисунок 1.6. Реальные дифракционные картины[6]

1.1.3. Качественный фазовый анализ

Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ проводится с кристаллогеометрических позиций: каждая фаза имеет определенный тип кристаллической решетки (сингонию) и её периоды.

Чувствительность метода фазового рентгеноструктурного анализа характеризуется наименьшим количеством фазы, дающим группу интерференционных линий, достаточную для однозначного определения присутствия данной фазы в образце.

Чувствительность зависит от ряда факторов, что можно показать на ряде примеров:

1. В смеси порошков W и Ni чувствительность по W на порядок выше, чем по Ni, и составляет: W-0,1 мас. %, по Ni-1,0 мас. %. Это объясняется большей рассеивающей способностью атомов W (z = 74), чем атомов Ni (z = 28): $f_W >> f_{Ni}$. Следовательно, при одинаковом содержании в смеси W дает более сильные по интенсивности линии, чем Ni.

2. В смеси двух фаз W и его карбида W_2C чувствительность по W, имеющего ОЦК решетку, составляет 0,2 мас. %, а по W_2C, имеющего гексагональную решетку, только 0,5 мас. %. Это обусловлено большей величиной фактора повторяемости (p) для решетки с более высокой симметрией (ОЦК), чем гексагональная.

Следовательно, чувствительность выше по той фазе, которая дает на дифракционной картине более интенсивные, тонкие интерференционные линии.

В стали чувствительность рентгеноструктурного фазового анализа крайне низка по вторым фазам: карбидам, в частности цементиту Fe_3C, интерметаллидам, окислам и т.д., поскольку они имеют кристаллические решетки сравнительно низкой симметрии, а, главное, очень размытые интерференционные линии из-за малого размера частиц. Так чувствительность по цементиту (Fe_3C) составляет менее 10 мас. %. Имея ромбическую решетку, он дает значительное количество слабых линий, которые на дифрактограмме сливаются с фоном. Поэтому линии цементита обнаруживаются на дифрактограммах нормализованных сталей с содержанием углерода более 0,7 %. Для повышения чувствительности применяют кристалл-монохроматоры, устраняющие фон на дифрактограммах, вызванный сплошным излучением. В этом случае линии цементита обнаруживаются при его содержании ~5% в отожженной стали с 0,3 %С.

Карбидные и интерметаллидные фазы в стали и в сплавах изучаются рентгенографически в изолированном виде. Основной метод их извлечения (экстракции) – электролитическое растворение основы (матрицы) сплава. При этом карбидные и интерметаллидные фазы остаются в осадке, который и подвергается рентгеноструктурному анализу.

В благоприятных случаях, когда:

- число фаз в смеси (сплаве) невелико и линии различных фаз не накладываются одна на другую;

- фазы имеют высокую симметрию кристаллической решетки;
- расположение линий на рентгенограммах каждой из фаз известно, то о присутствии данной фазы можно судить по наличию на рентгенограмме 2 - 3 её наиболее интенсивных линий.

Когда рентгенограмма содержит множество сравнительно слабых линий, иногда не удаётся решить вопрос однозначно, если число характерных линий данной фазы меньше 7 - 10.

Работа при качественном фазовом анализе состоит в отыскании из дифракционной картины исследуемого образца ряда устойчивых параметров, однозначно характеризующих предполагаемую фазу.

Найденные устойчивые параметры, указанные в таблице 1.1, сопоставляются с соответствующими табличными данными для предполагаемых чистых фаз[7].

1.2.Методы количественного фазового анализа

1.2.1. Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность интерференционных линий данной фазы пропорциональна ее обьёмной доле в образце. Поскольку измерение абсолютной интегральной интенсивности линии является сложной задачей, для проведения количественного анализа сравнивают интенсивности линий двух фаз (по одной линии от каждой фазы) или линию анализируемой фазы с линией одновременно снимаемого эталонного вещества. В качестве аналитической выбирают самую интенсивную линию фазы, если на неё не накладываются линии от других присутствующих в образе фаз[8].

1.2.2. Метод внутреннего эталона

Метод внутреннего эталона используют в том случае, если из исследуемого материала можно приготовить порошковую пробу. Этот метод применяют для определения содержания фазы в многофазном образце. Прежде всего строят градуировочный график для двухфазной смеси, состоящей из анализируемой и эталонной фаз. В качестве эталона подбирают вещество, дающее на рентгенограмме интенсивные узкие линии и имеющие коэффициент ослабления, близкий к коэффициенту ослабления образца. Линии эталона не должны накладываться на сильные линии анализируемой фазы.

К определённой навеске порошка из исследуемого материала добавляют известное количество порошка стандарта. Полученную смесь тщательно перемешивают и снимают от неё на дифрактометре две аналитические линии – те же, что использовали при построении градуировочного графика. Получив отношенние интенсивности этих линий, по градуировочному графику находят отношение масс анализируемой фазы и

стандарта в пробе. Зная количество порошка эталона, определяют массу фазы и окончательно рассчитывают долю фазы в исследуемом материале.

1.2.3. Метод внешнего эталона

Сущность метода состоит в определении концентрации искомой фазы по интенсивности аналитических линий этой фазы, скорректированной на интенсивность линии параллельно измеряемого образца с эталонной фазой для учета инструментального искажения интенсивностей (дрейфа дифрактометра и т.п.).

Калибровочный график строят с помощью разных по составу искусственных смесей с известными содержаниями анализируемой фазы; полученную зависимость изображают в виде калибровочного графика в координатах – поправочный (мониторный) коэффициент. По предварительно построенному графику, зная значения отношения интенсивностей, можно определить содержания аналитической фазы в пробе.

Метод хорош для анализа образцов с одинаковым массовым коэффициентом поглощения. Если массовые коэффициенты поглощения образцов различны, но известен их количественный элементный состав, то в коэффициент $K_э$ можно добавить, также, мультипликативную поправку на поглощение[8].

1.2.4. Метод гомологических пар

Метод наиболее удобен при фотографическом способе регистрации рентгеновских лучей. Обычно он применяется для смесей, состоящих из фаз с одинаковым коэффициентом поглощения. Почернение линии D какой-либо фазы на рентгенограмме пропорционально количеству данной фазы C и отражающей способности Q:

$$D = kQc, \tag{1.3}$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Если какая-нибудь пара линий обеих фаз (A и B) будет иметь одинаковое почернение, то

$$Q_A c_A = Q_B c_B. \tag{1.4}$$

Для двухфазной смеси $c_A + c_B = 100\,\%$, откуда

$$c_A = \frac{Q_B}{Q_A + Q_B}. \tag{1.5}$$

Пара линий одинаковой интенсивности, принадлежащих разным фазам, получила название «гомологической пары». Ее можно легко найти при визуальном рассмотрении рентгенограммы. Для повышения точности оценку почернений рекомендуется проводить с помощью микрофотометра. Отражающие способности всех плоскостей рассматриваемых фаз можно рассчитать теоретически. Существует экспериментальный метод составления

таблицы. Для этого изготавливают ряд смесей с разным содержанием фаз c_A и c_B, анализируют рентгенограммы и подбирают для каждой смеси свою гомологическую пару[8].

1.2.5. Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда)

Сам Хьюго Ритвельд в предисловии к методу полнопрофильного анализа писал, что новичок не должен видеть анализ Ритвельда как огромный черный ящик. Пользователь должен знать все основные понятия рентгеноструктурного анализа.

Метод использования полной интегральной интенсивности отдельных групп перекрывающихся пиков в обработке структур методом наименьших квадратов приводит к потере части информации. В работе Ритвельд предложил метод уточнения структуры, основанный на использовании профильных интенсивностей вместо интегральных. Это позволяет извлечь максимальное количество информации, содержавшейся в экспериментах пошагового сканирования порошковых дифрактограмм. Из учение поликристаллических образцов методом нейтронной дифракции позволило изучить кристаллическую и магнитную структуру материалов, для которых рост монокристаллов либо невозможен, либо такие эффекты как экстинкция или подавление магнитной структуры делают интерпретацию не надежной.

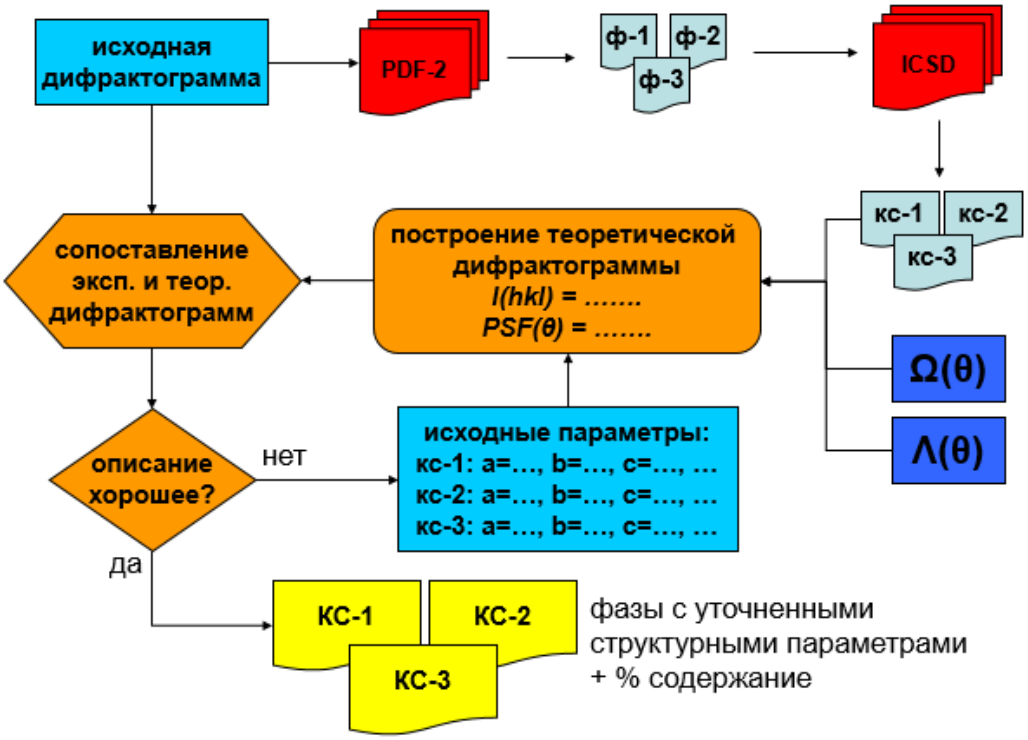
Многие из этих систематических эффектов являются или не существующими в порошковом методе, или становятся изотропными и поэтому могут быть определены более легко. С другой стороны, при исследовании ядерной структуры поликристаллического образца необходимо учитывать случайную ориентацию кристаллитов и наложение независимых дифракционных пиков. На первом этапе разработки метода магнитные структуры могли быть уточнены только при их равенстве или кратности кристаллической ячейке. Процедура обработки проводилась только методом наименьших квадратов с описанием формы пика, фоном, преимущественной ориентацией, уточнением координат атомов.

Метод основан на гипотезе об определенной структурной модели изучаемого соединений, которая позволяет рассчитать его теоретическую порошковую дифракционную картину. Все последующие этапы уточнения структуры преследуют цель добиться лучшего соответствия между теоретической (расчетной) и экспериментальной дифракционными картинами. Иными словами, на основе процедуры уточнения методом наименьших квадратов идет поиск минимума функции

$$S = \Sigma w_i \left| y_{iэ} - y_{iв} \right|, \qquad (1.6)$$

где $y_{iэ}$ и $y_{iв}$ – экспериментальное и вычисленное значения интенсивности в i-й точке дифрактограммы, а w_i – весовой множитель, обычно равный $1/\sigma_i$ 2 (σ_i – стандартное отклонение при измерении интенсивности в i-й точке). Одна из главных экспериментальных особенностей при получении экспериментальной дифрактограммы, которую предполагается использовать для уточнения структуры по методу Ритвельда,

связана с увеличением времени экспозиции образца, в течение которого идет счет интенсивности дифрагированного луча. Если при рутинной съемке время той экспозиции составляет 2 с, то в таких экспериментах оно возрастает до 15 с, повышая точность оценки интенсивности.



Ф – фаза, КС – кристаллическая структура, PDF-2 – база данных эталлоных дифрактограмм, ICSD – база кристаллических структур.

Рисунок 1.7. Схема метода Ритвельда

Итак, в основе метода определения структур методом Ритвельда или полнопрофильного анализа лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. Следует иметь в виду, что при таком сравнении расчетная интенсивность складывается из интенсивности фона и интенсивности i-й точки дифрактограммы. Предположим, что уточняется структура какого-либо соединения из образца, содержащего две фазы. Тогда расчетное значение интенсивности будет равно

$$I_{hkl} = K \cdot P_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A(\theta) \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \qquad (1.7)$$

где K – шкальный фактор, P_{hkl} – фактор повторяемости, $L(\theta)$ – фактор Лоренца, $P(\theta)$ – фактор поляризации, $A(\theta)$ – фактор поглощения, T_{hkl} – фактор преимущественной ориентировки, E_{hkl} – фактор экстинкции $|F_{hkl}|^2$ – структурный фактор.

Величина FWHM (Full Width at the Half of the Maximum), т.е. полная ширина дифракционного максимума на половине его высоты, которая в свою очередь, зависит от угла θ

$$FWHM = H_k = \left(utg^2\theta + vtg\theta + w\right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

где u, v, w –уточняемые параметры.

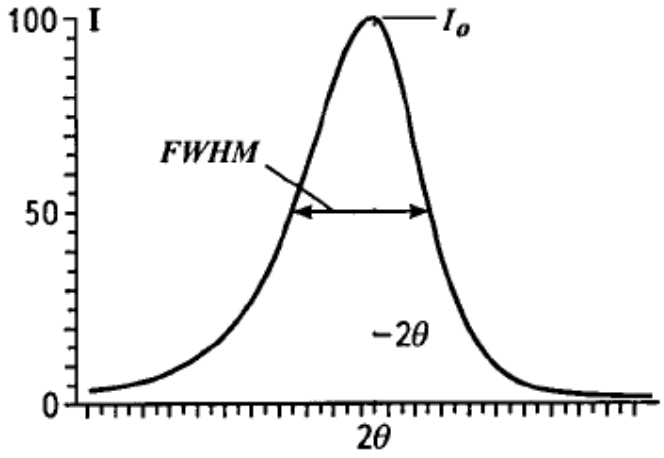


Рисунок 1.8. Оценка ширины дифракционного максимума на половине его высоты для асимметричного пика

В качестве аргумента в выражениях для расчета функции формы пика используется величина

$$X = \Delta\theta_{ik} / H_k, \quad (1.9)$$

где $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ – полня ширина диффракционного максимума k-го рефлекса на половине его высоты, $2\theta_i$ - экспериментальное значение брэгговского угла в i-ой точке рентгенограммы, а $2\theta_k$ - k-го рефлекса. Смысл этих подстрочных индексов сохраняется и в дальнейшем изложении.

В настоящее время в рентгеновской кристаллографии при расчетах по методу Ритвельда в основном используются две формулы, характеризующие функцию формы пика – Псевдо-Войта и Пирсона. Функция псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца, форма которого определяется «коэффициентом смешения» η.

- $C_0 \exp\left(-C_0 X\right) / \sqrt{\pi Hk}$ (формула Гаусса)
- $C_1^{1/2}\left(1+C_1X^2\right)^{-1} \ / \ \pi Hk$ (формула Лоренца)
- $\eta C_1^{1/2}\left(1+C_1X^2\right)^{-1}\frac{\square}{\pi Hk} + \frac{\left(1-\eta\right)C_0\exp\left(-C_0X\right)}{\square}\sqrt{\pi Hk}$ (формула Псевдо-Войта)

В приеденных выражениях константы $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4$, а уточняемая величина измеряется в пределах $0 < \eta$ описывающих функцию формы пика, следует отметить формулу Пирсона, которая имеет более сложную математическую форму и в зависимости от значений аргумента соответствует формулам Лоренца, Гаусса, а также модифицированной формуле Лоренца.

В процессе уточнения рассчитываются величины, характеризующие асимметрию пика (Y =$Y_{выч}$A, где A – уточняемый параметр асимметрии), общие тепловые поправки для каждой фазы, а также параметр, характеризующий преобладающую ориентацию кристаллов в образце (параметр текстурирования). Наконец, уточняются координаты базисных атомов, их заселенности, а также индивидуальные тепловые поправки, которые объединяются под название «структурные параметры». Все эти коррекции позволяют добиться лучшего соответствия между вычисленными (Yвыч.) и экспериментальными интенсивностями.

Достоверность проведенного уточнения и правильность выбранной модели оцениваются следующими критериями:

• профильным $R_p = \Sigma \left| y_{iэ} - y_{iв} \right| / \left(\Sigma y_{iэ} \right)$,

• весовым профильным $R_{wp} = [\Sigma w_i \left| y_{iэ} - y_{iв} \right|^2 / \Sigma w_i y_{iэ}^2)]^{1/2}$,

• Брэгговским $R_B = \Sigma \left| I_{kэ} - I_{kв} \right| / \left(\Sigma I_{kэ} \right)$, где $I_{kэ}$ и $I_{kв}$ обозначают экспериментальное и расчетные значения интегральной интенсивности Брэгговских отражений,

• ожидаемым $R_l = [(N-P) / (\Sigma w_i y_{iэ}^2)]^{1/2}$, где N и P – число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно,

•$GOF = \Sigma w_i \left| y_{iэ} - y_{iв} \right|^2 / (N-P) = (R_{wp} / R_l)^2$, величина которого должна приближаться к 1.

Среди приведенных величин наибольшее значение имеют R_{wp} и GOF[8].

1.3. Изучение фазовых превращений методом терморенгенографии

Существует множество методов, с помощью которых возможно изучение протекания фазовых превращений, рассмотрим несколько из них:

Дилатометрия - раздел физики, в котором изучают зависимость изменения размеров тела под действием внешних условий. Вопросами дилатометрии занимается также и метрология. Предметом дилатометрии является определение следующих характеристик теплового расширения твердых материалов: изменения длины и коэффициентов линейного расширения; хода преобразований в процессе нагревания, охлаждения, при изотермической выдержке, а также критических температур (при фазовых переходах и т.д.) для этих процессов. Для веществ, находящихся в жидком или газообразном состоянии, рассматривают только объемное расширение. Важно указать, что точность измерения и чувствительность метода повышаются при увеличении отношения объёмных коэффициентов расширения исследуемой жидкости и материала сосуда. При их равенстве этот метод становится непригоден(рисунок1.9).



Рисунок 1.9 Дилатометр высокотемпературный L75VD1600C

Дилатометрический анализ, показал начало фазового превращения с сильным изменением геометрических размеров при температуре около 500 °C (рисунок1.10). При дальнейшем нагреве или охлаждении значительных изменений размеров не наблюдалось.

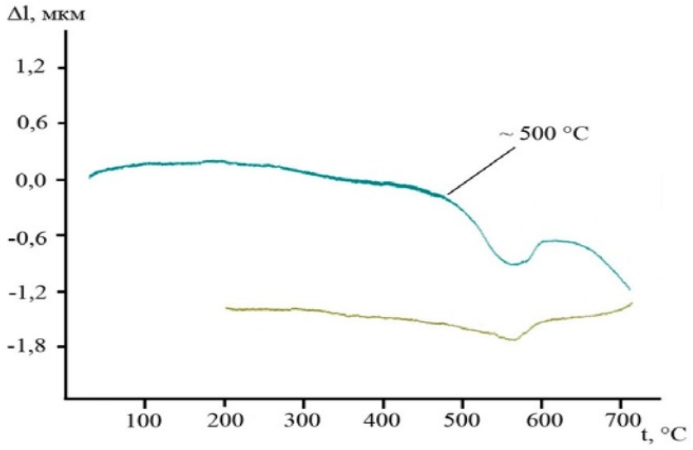


Рисунок 1.10 Изменение геометрических размеров образца(мкм) от температуры ˚C.

Согласно методу *дифференциальной сканирующей калориметрии* измеряется количество энергии, поглощенной образцом или выделившейся из образца при непрерывном повышении или понижении температуры или при выдержке материала при постоянной температуре. Этот метод является одним из наиболее эффективных способов исследования плавления, включая определение области стеклования (температура стеклования - температура, ниже которой аморфные вещества теряют пластичность и

становятся хрупкими), значения температур плавления и кристаллизации, а также температуры термической диструкции. Этот метод также дает полезную информацию, позволяющую определить степень кристалличности полимера и кинетику кристаллизации. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии также позволяет судить о наличии или отсутствии антиоксиданта в полимере, поскольку это влияет на окислительную стабильность материала. Метод также может использоваться для определения относительного содержания компонент в смесях, блок и статистических сополимеров, который сказывается на характеристиках полимера в области плавления.

Использование техники дифференциального термического анализа также подает количественную информацию о содержании в композиции всевозможных добавок, способствующих отделению изделия от формы, антистатиков, поглотителей ультрафиолетового излучения, модификаторов ударной прочности материала(русунок 1.11).

Среди плюсов данного метода следует отметить точность данных высокого качества, полученных при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии;



Рисунок 1.11. Калориметр низкотемпературный дифференциальный сканирующий DSC-PT

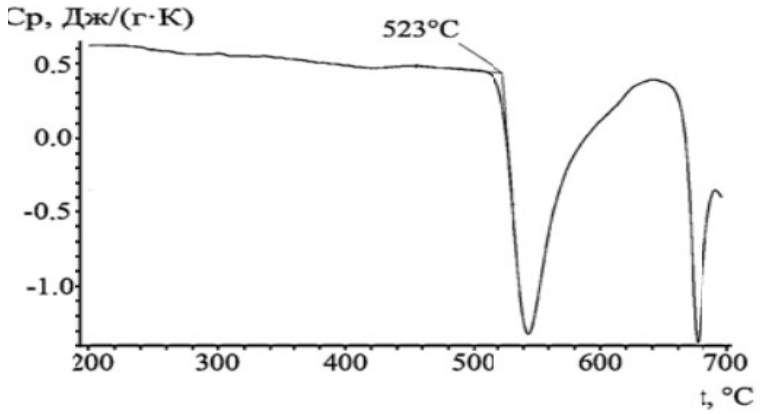


Рисунок 1.12 Зависимость теплоемкости образца от температуры

Калориметрический анализ показал (рисунок. 1.12), что протекание фазового превращения в аморфной ленте по типу кристаллизации начинается с 523 °С и заканчивается 543 °С. При дальнейшем нагреве фиксируется еще один пик превращения при температуре 665 °С.

Метод *измерения электросопротивления*. Основными параметрами, которые определяют качество термоэлектрических материалов, является электропроводность - σ, теплопроводность - χ и коэффициент термоэдс. - α. Эти три коэффициента позволяют также определить величину термоэлектрической добротности материала. Информация о температурные зависимости этих коэффициентов может быть использована при разработке новых термоэлектрических устройств, например, при проектировании генераторных модулей из секционных термоэлементов(рисунок1.13).



Рисунок 1.13.Прибор для измерения электросопротивления

Принцип измерения - образец цилиндрической или прямоугольной формы вертикально помещают между двумя электродами. Блок нижнего электрода

содержит нагреватель, тогда как все измерительные компоненты находятся в печи. Печь, окружающая измерительное устройство, нагревает образец до определенной температуры. При этой температуре второй нагреватель в блоке нижнего электрода создает температурный градиент. Затем две контактных термопары измеряют разницу температур T1 и T2. Уникальный механизм контакта термопар обеспечивает высочайшую точность измерений электродвижущей силы dE в проводе каждой из двух термопар.Для измерения электрического сопротивления используется четырехзондовый метод. Прилагая постоянный ток I к обоим концам образца, измеряют изменение напряжения dV между проводами каждой из двух термопар.

Метод *терморентгенографии* основан на съёмке рентгеновсих дифрактограмм с образца, помещенного в специальную камеру, позволяющую нагревать, либо же охлаждать образец до необходимой температуры. Данный подход позволяет задействовать все возможности метода РСА, такие как определение типа и доли фаз в образце. Получаемые термодифрактограммы позволяют однозначно определить характер протекающих в образце фазовых изменений и наглядно отразить их динамику. Для осуществления таких исследований предназначены специальные приставки к дифрактометру – высокотемпературные камеры. На рисунке 1.14 представлена высокотемпературная камера HTK 1200N концерна Anton Paar GmbH, позволяющая проводить измерения при температуре до 1200°C.



Рисунок 1.14. Высокотемпературная камера Anton Paar HTK 1200N

Камера состоит из устанавливаемого на гониометре корпуса со смонтированными в нем нагревателем, держателем образцов с

сервоприводами, термопарой и разъемами подключения электрических цепей, системы охлаждения и вакуумной системы. Для ввода излучения и вывода дифрагированного пучка в корпусе предусмотрены специальные окна, закрытые каптоновой фольгой. Изучаемый образец устанавливается на керамическом держателе, который может обеспечивать вращение образца и его перемещение в вертикальной оси (возможна автоматическая компенсация термического расширения образца с использованием специального ПО). Исследование может проводится в вакууме или в атмосфере защитных газов.

Однако только терморентгенография позволяет напрямую устанавливать фазовый состав, и, следовательно, однозначную картину фазовых превращений в материале.

1.4.Система железо-азот

Диаграмма Fe-N имеет важное практическое значение в связи с широким промышленным применением азотирования как поверхностной упрочняющей обработки.

Азотирование — это технологический процесс химико-термической обработки, при которой происходит диффузионное насыщение поверхностного слоя стали азотом при нагреве ее до 500…650 °С в аммиаке. Иногда этот процесс называют азотацией или нитрированием (от греческого слова «нитро», что в переводе означает азотосодержащий). Азотирование повышает твердость поверхностного слоя детали, его износостойкость, предел выносливости и сопротивление коррозии в атмосфере, паре, воде и др. Твердость азотированного слоя стали выше, чем цементованного и сохраняется при нагреве до высоких температур (450…550 °С), тогда как твердость цементованного слоя, имеющего мартенситную структуру, сохраняется только до 200…225 °С [11].

При азотировании, как и при поверхностной закалке, благодаря увеличению удельного объема стали в поверхностном слое возникают большие внутренние сжимающие напряжения. Они способствуют снижению растягивающих напряжений от внешней нагрузки при работе детали. В результате выносливость детали, т. е. способность выдерживать большое число повторных нагрузок, повышается.

1.4.1. Фазовая диаграмм ,основные фазы и фазовые превращения в системе железо – азот

Несмотря на то, что первые работы, посвященные фазовой диаграмме Fe-N, были опубликованы в 20…30ые годы прошлого столетия , до сих пор не утихает интерес к изучению этой системы. В последние десятилетия мотивацией к исследованию фазового равновесия в системе Fe-N является в основном перспектива применением пленок из высокоазотистых фаз железа

как магнитных материалов. Кроме того, существующие экспериментальные диаграммы Fe-N отражают неполную картину возможного равновесия фаз, так как построены только для условий азотирования в среде диссоциированного аммиака (p = 0,1 МПа). В системах, где один из компонентов является газом, фазовые области могут испытывать трансформацию в зависимости от парциального давления газа.

Первая наиболее полная фазовая диаграмма железо-азот была построена Джеком К. в 1951 году по результатам рентгенографических исследований нитридов железа (рисунок 1.15). Построенная в начале исследований для температур выше 300 ºС, диаграмма Fe-N впоследствии была уточнена в низкотемпературной области и расширена как за счет обобщения экспериментальных данных по получению чистых нитридов и их смесей при азотировании железа, так и данных термодинамических расчетов и теоретического моделирования.

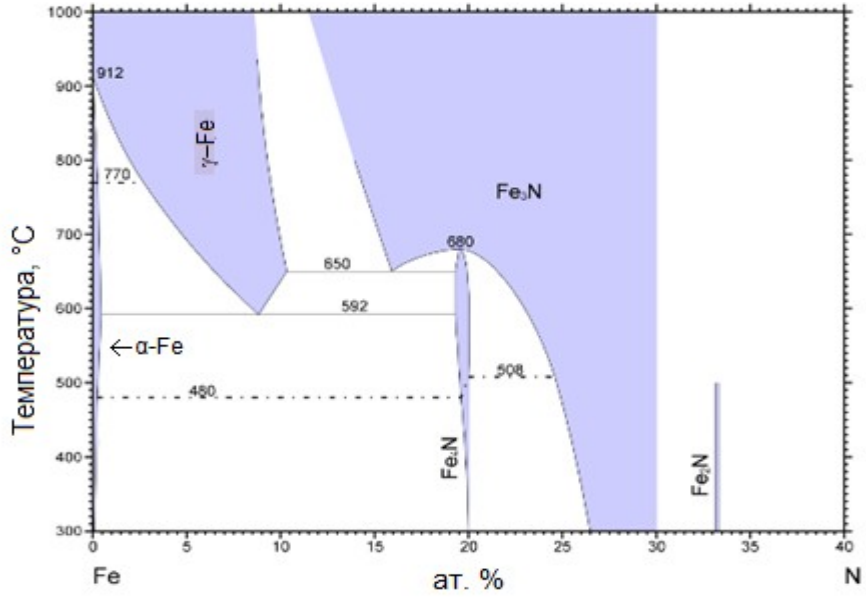


Рисунок 1.15 Диаграмма состояния Fe-N [12]

Во всех случаях среди фаз, образующихся в системе Fe-N, стабильными являются только ограниченные твердые растворы на базе ОЦК и ГЦК модификаций железа с небольшим содержанием азота. К метастабильным фазам относятся нитриды и мартенситные фазы. Любые нитриды железа при атмосферном давлении нестабильны и диссоциируют с выделением газообразного азота при повышении температуры.

В ОЦК кристаллической решетке α - Fe может быть растворено до 0,40 ат. % азота без ее значительной деформации, при этом атомы азота занимают октаэдрические междоузлия случайным образом. Период решетки азотистого феррита составляет 0,28664…0,2877 нм в зависимости от

содержания азота. По имеющимся данным, период решетки увеличивается на $8,0 \pm 0,7 \times 10^{-4}$ нм на каждый атомный процент азота [12].

Растворимость азота в α - фазе при эвтектоидной температуре не превышает 0,11 %, снижаясь при комнатной температуре до 0,004 вес. % (рисунок 1.12). Азотистый феррит ферромагнитен, точка Кюри для стабильной фазы приблизительно совпадает с таковой у чистого железа, 770 ºС; влияние содержания азота на положение точки Кюри не определено.

Если в чистом железе растворено свыше 2,40 ат. % N, ОЦК кристаллическая решетка испытывает тетрагональную деформацию, при этом атомы азота занимают 1/3 из всех возможных октаэдрических междоузлий. Данная фаза носит название азотистого α' - мартенсита, по структуре идентична углеродистому мартенситу и образуется при закалке азотистого аустенита либо при отжиге высокоазотистых нитридов железа.

Азотистый мартенсит ферромагнитен во всем диапазоне своего существования.

Следующей фазой в системе Fe-N является азотистый аустенит с неупорядоченным расположением атомов азота в октаэдрических междоузлиях ГЦК решетки железа, способный растворять до 10,30 ат. % N.

При охлаждении γ - фаза с низким содержанием азота претерпевает эвтектоидный распад $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ либо сдвиговое $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение. В стабильном состоянии азотистый аустенит парамагнитен; точки Кюри не обнаружено и у зафиксированного закалкой аустенита вплоть до температур минус 272 ºС.

Нитрид γ' - Fe_4N имеет узкий интервал гомогенности в диапазоне 19,30…20,0 ат. % N при 590 ºС и характеризуется кубической элементарной ячейкой, образованной ГЦК подрешеткой атомов железа с упорядоченным расположением атомов азота, занимающих центральное октаэдрическое междоузлие [13]. Фаза γ' - Fe_4N ферромагнитна и имеет значение намагниченности насыщения 1,8…1,29 Тл. Точка Кюри изменяется в зависимости от содержания азота с 480 ºС на нижней границе интервала гомогенности до 508 ºС на верхней.

При старении зафиксированного закалкой азотистого аустенита либо отпуске α' - мартенсита указанные фазы могут преобразовываться в метастабильную промежуточную фазу α" - $Fe_{16}N_2$ с упорядоченным расположением атомов азота. Данная фаза существует в интервале температур до 300 ºС и всегда является насыщенной по отношению к азотистому ферриту и мартенситу, обладая, предположительно, стехиометрическим составом. Подробные исследования кристаллической природы данной фазы были проведены в работах Джека. Учитывая, что атомы железа в γ' - нитриде образуют ГЦК подрешетку с атомом азота на позиции ½,½,½, структуру α"-фазы можно рассматривать как искаженную вследствие удаления атомов азота с определенных позиций решетку γ' - Fe_4N нитрида. Данный факт позволяет считать α" - фазу промежуточной между α'-мартенситом и γ' - Fe_4N нитридом.

Как и азотистый мартенсит, α" - $Fe_{16}N_2$ фаза ферромагнитна во всем диапазоне своего существования и обладает наибольшим среди всех известных материалов значением намагниченности насыщения (2,4…3,2 Тл) [15].

Наибольшим диапазоном гомогенности в системе железо - азот, от 15 до 33 ат. % N, обладает ε - нитрид переменного состава $Fe_{2-3}N$. Основой его кристаллического строения является ГПУ решетку железа, в которой атомы азота, упорядоченно располагаясь в октаэдрических порах. Установлено [14], что параметры решетки ε-нитрида сильно зависят от содержания азота и степени упорядочения, ε-фаза является ферромагнитной; положение точки Кюри сильно зависит от содержания азота и меняется от 262 ºС для состава Fe_3N до минус 264 ºС при приближении к составу Fe_2N.

1.4.2. Образование нитридных слоев в системе железо – азот при азотировании

При насыщении азотом железа строение слоя подчиняется общему правилу, согласно которому диффузия между двумя компонентами вызывает образование однофазных слоев, соответствующих однофазным областям диаграммы состояния Fe-N (рисунок 1.15), пересекаемым изотермой при температуре насыщения. Диффузионные слои образуются в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояния.

Указанная последовательность образования фаз в азотированном слое была многократно подтверждена, в том числе и методом высокотемпературной рентгенографии [15].

Таблица 1.1. Последовательность образования фаз в слое после азотирования [14]

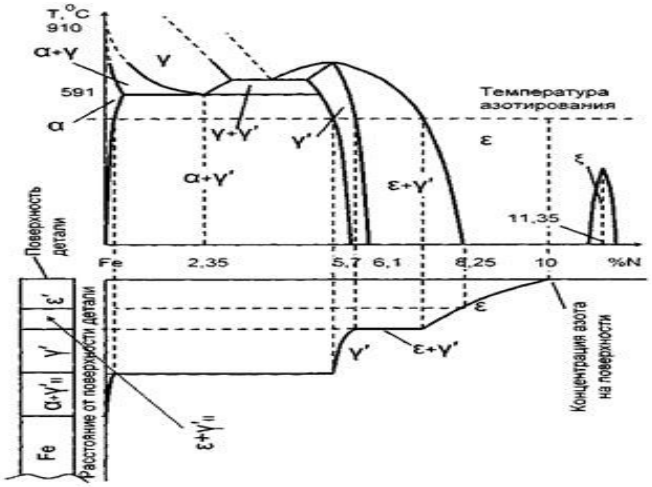
Температура, ˚С	Последовательность образования фаз	Строение слоя (комнатная температура)
0…590	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma' \rightarrow \varepsilon$	$\varepsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha_N + \gamma'_{изб} \rightarrow \alpha$
590…680	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma_N \rightarrow \gamma' \rightarrow \varepsilon$	$\varepsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha_N + \gamma'_{изб} \rightarrow \alpha$
680…910	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma_N \rightarrow \varepsilon$	$\varepsilon + \gamma' \rightarrow \alpha_N + \gamma' \rightarrow \alpha_N + \gamma'_{изб} \rightarrow \alpha$
Не менее 910	$\gamma \rightarrow \gamma_N$	$\alpha + \gamma'$

Примечание: α_N - азотистый феррит, γ_N - азотистый аустенит.

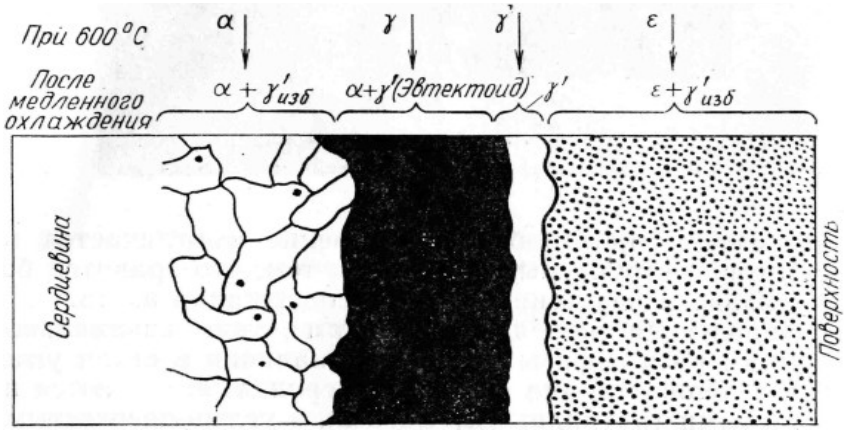
Рассмотрим процесс формирования азотированного слоя при температуре ниже 590 °С. Первоначально, на поверхности образуется слой ненасыщенного α - раствора, толщина которого увеличивается со временем. Содержание азота в α - фазе возрастает с увеличением длительности процесса азотирования. Через отрезок времени τ_1 на поверхности достигается концентрация насыщения C^{α}_{max}. Благодаря большой диффузионной

подвижности азота в α - фазе проникновение азота в сердцевину велико, хотя растворимость азота в феррите мала и диффузия протекает при малом градиенте концентраций. При охлаждении из α - твердого раствора выделяется γ' (или α'') фаза (рисунок 1.15).

Дальнейшие поступления из внешней среды азота приводят к пересыщению α - фазы, так как химический потенциал азота в газовой среде выше, чем в насыщенном α - растворе. Это вызывает перекристаллизацию α→γ', поскольку термодинамический потенциал пересыщенного α - раствора выше термодинамического потенциала α + γ' - фаз. Кристаллы γ' - фазы могут расти только в насыщенном α-растворе. В слое γ' - фазы существует градиент концентрации и происходит диффузия азота от поверхности к поверхности раздела фаз γ' - α. В процессе диффузии слой γ' - фазы утолщается и фронт перекристаллизации α→γ' перемещается вглубь.



а



б

а) процесс азотирования при температуре ниже эвтектоидной; б) схема микроструктуры азотированного слоя, полученного при 600 ^{0}C

Рисунок 1.15 Изменение концентраций азота и состава фаз [16]

По достижении предела насыщения в γ' - твердом растворе на поверхности образуются зародыши гексагональной ε - фазы, устойчивой при более высоких концентрациях азота. Здесь также отмечается скачкообразное возрастание концентрации азота. В ε - фазе нередко можно наблюдать поры, понижающие твердость и предел выносливости азотированной стали [9…10]. Образование пор связывают с метастабильностью высокоазотистых нитридных фаз, азот из которых стремится выделиться в свободном виде, что приводит к появлению на дислокациях, границах зерен и блоков газообразного азота, находящегося под высоким давлением сначала в атомарном, а затем молекулярном состоянии. Под влиянием этого давления на дислокациях и границах зерен зарождаются поры, стенки которых нередко окислены.

Аналогично протекает процесс формирования азотированного слоя и при других температурах ниже 910 ˚С. Выше 910 °С диффузия азота реализуется только в γ - фазе. При медленном охлаждении азотистый аустенит претерпевает эвтектоидный распад с образованием γ' - нитрида, а при ускоренном охлаждении – мартенситное превращение с образованием α' - фазы и сохранением некоторой доли остаточного аустенита.

Двухфазные области α + γ' и ε + γ' образуются в процессе охлаждения при распадеα - γ' и ε - фаз. При распаде твёрдого раствора α (азотистого феррита) и γ (азотистого аустенита) нитрид γ' - Fe_4N выделяется в виде пластинок, закономерно ориентированных относительно решётки матрицы: (001) α || (001) γ' и (110) α || (100) γ'.

Полная глубина слоя α - твердого раствора азота микроструктурно не обнаруживается, и обычно за нее принимают зону α - фазы, в которой выделились избыточные кристаллы γ' - фазы, которая значительно меньше полной глубины азотирования. Дальнейшие поступления из внешней среды азота приводят к пересыщению α - фазы, так как химический потенциал азота в газовой среде выше, чем в насыщенном α - растворе. Это вызывает перекристаллизацию α → γ', поскольку термодинамический потенциал пересыщенного α - раствора выше термодинамического потенциала α + γ' - фаз. Кристаллы γ'- фазы могут расти только в насыщенном α - растворе. В слое γ' - фазы существует градиент концентрации и происходит диффузия азота от поверхности к поверхности раздела фаз γ' - α. В процессе диффузии слой γ' - фазы утолщается и фронт перекристаллизации α → γ' перемещается вглубь.

По достижении предела насыщения в γ' - твердом растворе на поверхности образуются зародыши гексагональной ε - фазы, устойчивой при более высоких концентрациях азота. Здесь также отмечается скачкообразное

возрастание концентрации азота. В ε - фазе нередко можно наблюдать поры, понижающие твердость и предел выносливости азотированной стали. Образование пор связывают с метастабильностью высокоазотистых нитридных фаз, азот из которых стремится выделиться в свободном виде, что приводит к появлению на дислокациях, границах зерен и блоков газообразного азота, находящегося под высоким давлением сначала в атомарном, а затем молекулярном состоянии. Под влиянием этого давления на дислокациях и границах зерен зарождаются поры, стенки которых нередко окислены.

В изотермических условиях насыщения наибольшую толщину слоя имеют соответственно α -, γ - и ε - фазы. Наоборот, γ' - фаза получает незначительное развитие, и ее обнаружить можно лишь после длительного азотирования. Это, вероятно, связано с тем, что вследствие малой области гомогенности γ' - фазы (рисунок 1.15) составы ее на границе раздела с ε - фазой и α - фазой близки. При длительном азотировании, когда интенсивность диффузии в ε - и γ - фазах замедляется, происходит рост γ' - фазы, и она обнаруживается при металлографическом анализе.

1.4.3. Методы получения материалов с высоким содержанием азота

За последнее десятилетие был отмечен повышенный интерес к сталям со сверхравновесным содержанием азота, обозначаемых как высокоазотистые стали (ВАС), особенно среди зарубежных исследователей [12]. Принято считать, что сталь является высокоазотистой при содержании азота в твердом растворе на уровне более 0,8 мас. % (хотя данные на этот счет расходятся). Использование азота в качестве аустенитостабилизирующего элемента сталей аустенитного, мартенситного, феррито-мартенситного (феррито - аустенитного) класса позволяет снизить содержание дефицитных никеля и марганца в полтора – два раза либо вовсе отказаться от их использования. Введение азота в сталь приводит к значительному повышению механических свойств и коррозионной стойкости (в том числе к биологической коррозии). Кроме того, азот не является дефицитным легирующим элементом, его добыча не требует развития недр и не наносит вред окружающей среде.

При всех достоинствах высокоазотистых сталей их производство и использование в настоящее время весьма ограничено в связи со значительными трудностями получения значительных концентраций азота в стали по традиционным металлургическим технологиям.

Анализ литературных данных за последние 10 лет показывает, что наибольшее распространение при синтезе высокоазотистых сталей аустенитного класса получили технологии литья с противодавлением азота, плазменного/индукционного переплава в газостатах с высоким давлением азота, механическое легирование в шаровых мельницах в атмосфере азота, а также твердофазное газовое азотирование. Поскольку растворимость азота в

аустените значительно превышает его растворимость в феррите, главным объектом исследования становятся стали аустенитного класса систем легирования Fe – Cr – Ni – Mn - N. Отмечено, что перспективным направлением исследований являются высокоазотистые безникелевые стали системы Fe – Cr - N [16].

Технология литья с противодавлением азота достаточно широко освещена в отечественной научной литературе [17]. Степень пересыщения стали азотом в данном случае зависит от его давления и определяется законом Сиверста. Наибольшая сложность получения в затвердевшем железном сплаве большого количества азота заключается в резком снижении его растворимости в интервале кристаллизации сплава. Введение в состав стали сильных нитридообразующих элементов (Cr, Mn, V, Ti) увеличивает растворимость азота, но почти неизбежно приводит к образованию грубых трудно растворимых высокотемпературных нитридов этих элементов, выводящих азот из твердого раствора и не упрочняющих сплав.

Технология плазменной либо индукционной плавки под давлением азота в различных ее вариантах обеспечивает давления азота вплоть до 160 МПа. Проведение кристаллизации расплава при повышенном (до 200 МПа) давлении азота позволяет избежать выделения высокотемпературных нитридов и снижения плотности слитков из-за газовой пористости. Проанонсировано успешное получение дуплексных аустенито - ферритных (мартенситных) сталей с содержанием азота до 1 мас. % [18]. Основным препятствием на пути широкого внедрения данной технологии является высокая сложность и стоимость оборудования.

В отличие от вышеперечисленных, технология механического легирования позволяет получать стали со сверхравновесным содержанием азота при атмосферном давлении. Имеются данные о получении аустенитного порошка с содержанием азота до 2,47 вес. % [17]. К сожалению, вопрос получения массивных изделий из данного материала к настоящему моменту рассмотрен не был. Не смотря на относительную простоту реализации, технология требует значительных энергетических и временных затрат.

В последние годы значительный интерес у исследователей вызвала технология твердофазного газового азотирования. Осуществляемая при относительно низких температурах (600…700 °С).

1.5. Постановка задачи исследования

Одним из немногих методов изучения фазовых превращений является терморентгенография. Целью работы проанализировать фазовые превращения в порошке Fe-N. Для этого были поставлены следующие задачи:

1. Изучить особенности структуры и фазового состава исходного порошка на основе железа.
2. Установить тип и последовательность протекающих в азотированном порошке фазовых превращений при нагреве в вакууме .
3. Изучить особенности изменения содержания азота в нитридных фазах при нагреве.

2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследуемый материал

Материалом исследования в данной работе служил восстановленный до практически чистого железа порошок дробленого чугуна с развитой поверхностью и фракционным составом 50…200 мкм (рисунок 2.1).

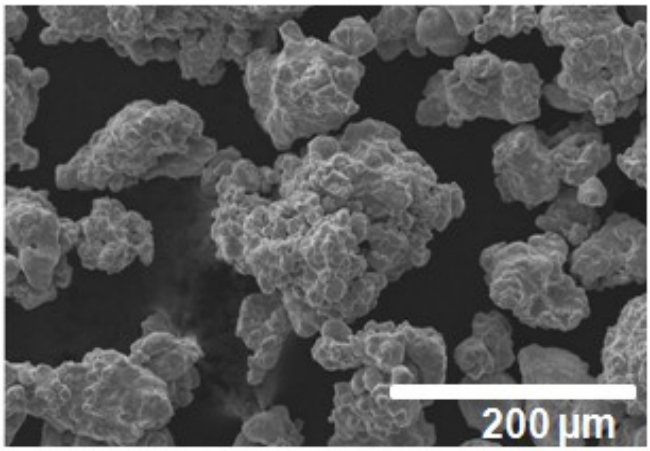


Рисунок 2.1 Морфология исходного металлического порошка

Порошок технического железа был подвергнут операции азотирования в виброкипящем слое в среде диссоциированного аммиака при температуре азотирования 650 °С в течение 5-ти часов (рисунок 2.2).

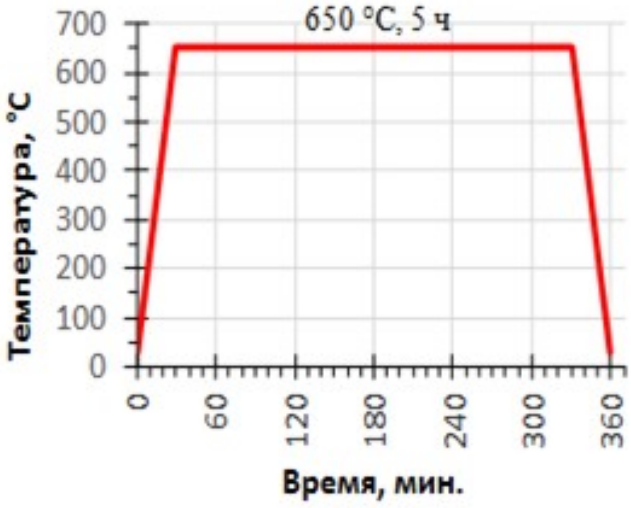


Рисунок 2.2 Режим азотирования

Химико - термическая обработка проводилась в экспериментальной установке с виброкипящим слоем (ВКС), схема которой приведена на. Установка представляет собой электропечь, обеспечивающую нагрев и изотермическую выдержку (до температур 1200 °С) помещенной в нее рабочей части – герметичного контейнера (реторты), изготовленной из нержавеющей стали. Вибрация реторты обеспечивается механическим вибратором 02ВС-70, который приводится в действие электрическим мотором типа П - 22 посредством ременной передачи.

2.2 Методики исследований

Основными методами исследования служили растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный фазовый анализ.

Образцы (шлифы) были подготовлены по стандартной методике с последовательным использованием SiC шлифовальной бумаги, алмазной суспензии зернистости 6, 3, и 1 мкм, а также суспензии коллоидного кремния на заключительном этапе полировки для снятия поверхностного наклепанного слоя. Для препарирования порошковых материалов использовалась их горячая запрессовка в полимерный компаунд с последующей полировкой по указанной выше схеме. Для травления шлифов использовался стандартный реактив – 5%-ый спиртовой раствор азотной кислоты (ниталь).

Исследования морфологии и структуры методами растровой электронной микроскопии проводились на микроскопе JEOL JSM-6490LV. Большинство растровых изображений получены в режиме регистрации вторичных электронов.

Методом растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа была исследована форма, гранулометрический состав и химический состав поверхностных слоев частиц при температуре спекания 650 °С. Установлено, что частицы порошка Fe – 4N имеют преимущественно сферическую форму при среднем размере 1…3 мкм. Данный факт следует принимать во внимание при компактировании порошковых изделий, так как наличие в составе смеси подобных конгломератов может привести к структурной неоднородности готового компакта.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с помощью системы энергодисперсионного анализа Oxford Instruments Inca Energy 350. Параметры съемки выбирались так, чтобы область генерации характеристического рентгеновского излучения не превышала 1 мкм. В данном случае параметры были следующими: ускоряющее напряжение U = 20 кВ, диаметр зонда 10 нм, рабочий отрезок 6 мм. Количественный химический анализ для всех элементов проводился по K_α линии по

внутренним эталонам программного обеспечения системы микроанализа с использованием методики коррекции «φρZ» [19].

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в излучении K_α Co (фильтрация с помощью Fe - K_β фильтра) в диапазоне углов отражения 2θ = 40…90˚ при напряжении U = 35 кВ, токе трубки I = 40 мА с использованием щелей Соллера падающего и дифрагированного пучка и позиционно - чувствительного детектора; измерительный диаметр составлял 500 мм, шаг 0,025°, эквивалентное время набора импульсов на каждом шаге 1860 с. Определение периода кристаллических решёток фаз проводилось по методике, изложенной в [24]. Качественный фазовый анализ осуществлялся в программном пакете DiffracPlus® EVA методом подбора эталонов из базы данных рентгенодифракционных спектров ICDD PDF2 (версия 2007). Количественный рентгенофазовый анализ проводился по методу безэталонного полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного пакета TOPAS® 4.

Терморентгенографические исследования были выполнены с помощью высокотемпературной приставки к дифрактометру AntonPaar HTK1200N в диапазоне температур 30…950 °С с шагом 100 °С до температур 400 °С, далее с шагом 15 °С в интервале 400…940 °С в вакууме (10^{-2}…10^{-3} Па), на воздухе и в атмосфере азота с использованием компенсации термического расширения держателя образца автоматическим смещением камеры. Время съемки дифрактограммы на каждом шаге изотермической выдержки составляло 16 минут.

На рисунке 2.4 приведен фрагмент графика нагрева азотированного порошка в температурной камере. Линейная аппроксимация графика нагрева позволила оценить среднюю скорость в 0,88 ^{0}С в мин.

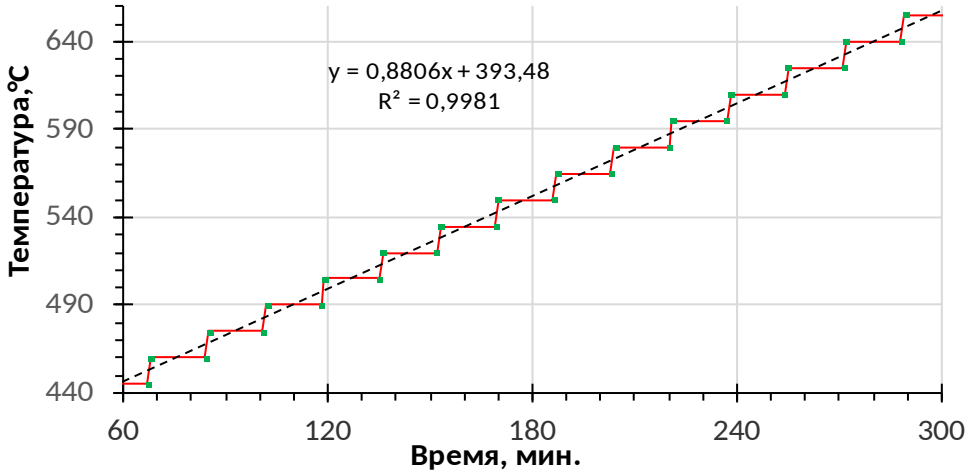


Рисунок 2.4 Фрагмент графика нагрева азотированного порошка

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Особенности структуры и фазового состава азотированного порошка.

В настоящем исследовании использовался порошок системы легирования железо – азот, азотированный при температуре 650 °С в течение 5 часов (рисунок 3.1). Общее содержание азота в порошке по результатам обобщения данных микрорентгеноспектрального и количественного рентгенофазового анализов составило порядка 4 вес. % (поэтому далее порошок будет обозначаться как Fe - 4N)

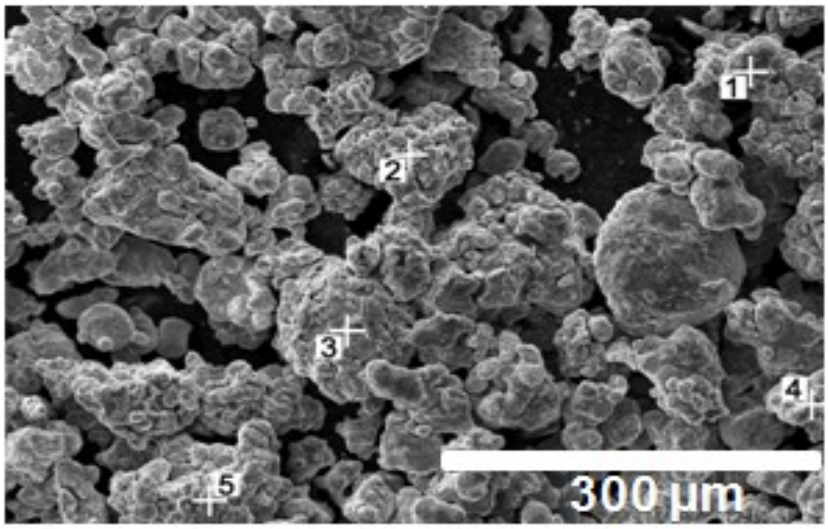


Рисунок 3.1 Морфология и химический состав поверхностных слоев частиц порошка системы легирования Fe - 4N

Таблица 3.1 Химический состав поверхностных слоев частиц порошка системы легирования Fe - 4N

Точка	N	Al	Cr	Fe
1	19 / 5	0,5 / 0,3		основа
2	36 / 12	0,7 / 0,5		
3	19 / 5	0,5 / 0,3		
4	25 / 8	0,7 / 0,4		
5	29 / 9	0,8 / 0,5	0,5 / 0,6	
макс.	36 / 12	0,5 / 0,3	0,5 / 0,6	
мин.	19 / 5	0,8 / 0,5	0,5 / 0,6	

Примечание - формат представления: (ат. % / вес. %)

Рентгеноструктурный анализ показал наличие в порошке трех фаз - α - Fe с периодом решетки a = 0,28682 нм, γ'- Fe_4N с периодом a = 0,3798 нм и ε - $Fe_{2\text{-}3}N$ с периодами a = 0,4695 нм, с = 0,4376. Расчет дифрактограмм по методу Ритвельда позволил установить, что содержание фаз в азотированном

порошке восстановленного железа составило: 31 вес. % - α - Fe; 59 вес. % - ɣ*- Fe_4N и 10 вес. % ε - $Fe_{2-3}N$. На рисунке 3.2 приведена дифрактограмма исходного порошка системы легирования Fe – 4N.

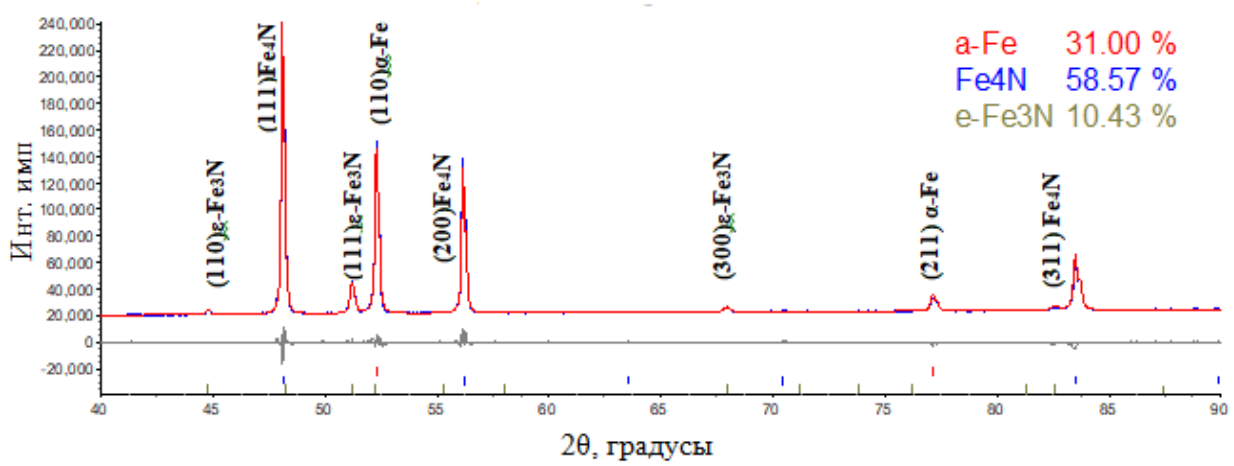
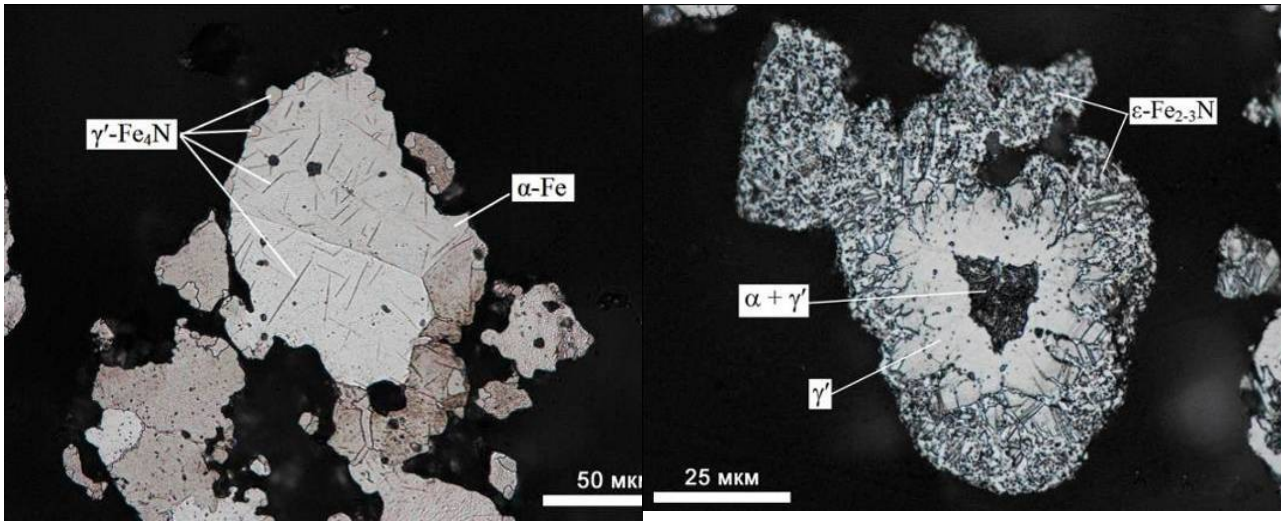


Рисунок 3.2 Дифрактограмма порошка Fe - 4N



а б

а) структура частиц с фазами ɣ´ - Fe_4N и α – Fe; б) структура частиц с фазами α + ɣ´, γ', ε–$Fe_{2-3}N$;

Рисунок 3.3 Микроструктура порошка Fe - 4N

Данные количественного фазового анализа хорошо согласуются с результатами оптической металлографии. Азотирование при 650 °С по достижении предела растворимости азота в α - Fe должно приводить к образованию азотистого аустенита, затем ε - фазы (состава близкого к Fe_3N), ɣ* - нитрида,далее, высокоазотистой ε - фазы с составом близким к Fe_2N.

Типичная структура частиц после охлаждения состояла из внешней

пористой оболочки ε - фазы, слоя ɣ´ - Fe_4N нитрида и центральной темнотравящейся зоны с характерной для эвтектоидного распада микроструктурой (рисунок 3.3, а).

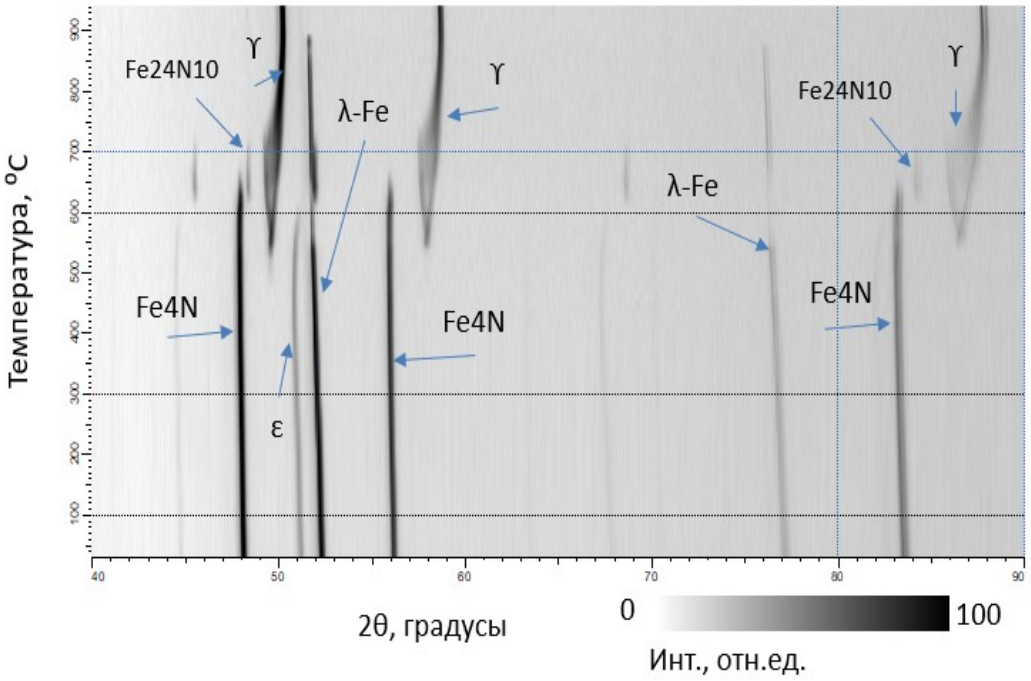
Принимая во внимание вышеизложенные факты, а так же учитывая широкую область гомогенности ε - $Fe_{2-3}N$ нитрида, можно предположить существование в порошке при температуре азотирования к моменту завершения процесса поверхностного слоя ε - фазы с градиентом концентрации азота, зоны ɣ´ - фазы, слоя ε - фазы с меньшим содержанием азота (близкого к Fe_3N) и центральной зоны азотистого аустенита.

Поверхностные слои ε - нитрида с содержанием азота на уровне 26… 30 ат. % в соответствии с бинарной диаграммой Fe - N не испытывают фазовых превращений при охлаждении. В то же время внутренние области ε - фазы с меньшим содержанием азота при охлаждении с температуры азотирования могут претерпевать ε → γ' превращение, о чем свидетельствуют пластинчатые выделения γ' - нитрида в слое ε - фазы вблизи границы ε / γ' (рисунок 3.3, б). γ' - фаза не испытывает превращений при охлаждении, тогда как следующий за ней слой низкоазотистой ε - фазы претерпевает двойной распад по эвтектоидному механизму: ε → γ + γ', γ → γ' + α(рисунок 3.4).. Наконец, азотистый аустенит центральных областей частиц распадается на α и γ' фазы, в результате чего формируется центральная темнотравящаяся область частиц.

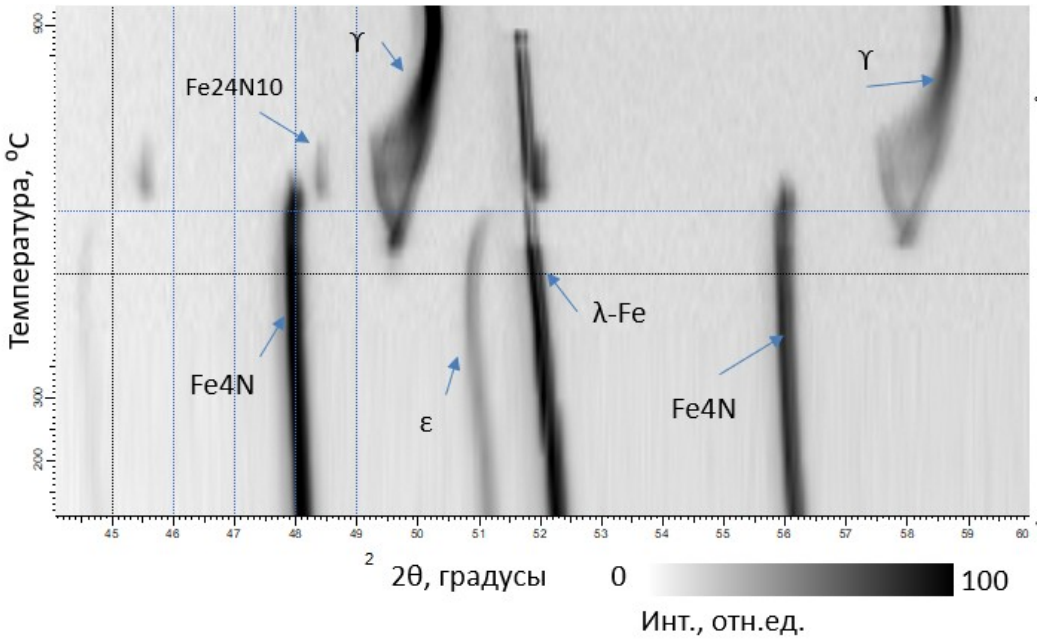
3.2 Фазовые превращения в азотируемом порошке

Терморентгенографические исследования порошка железа, подвергнутого азотированию при температуре 650 °С, 5 часов (Fe - 4N), показывают отсутствие каких-либо фазовых либо структурных превращений в диапазоне температур 30…400 °С. Для всех имеющихся фаз (α - Fe, γ* - Fe_4N, ε - $Fe_{2-3}N$) в указанном диапазоне температур наблюдается термическое расширение решетки, о чем свидетельствует смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов (рисунок 3.4).

Начиная с 400 °С наблюдается смещение дифракционных максимумов ε - $Fe_{2-3}N$ фазы в сторону больших углов, свидетельствующее об уменьшении параметров элементарной ячейки, что может являться результатом снижения содержания азота в данной фазе. Согласно работам Джека [13], плоскостями плотнейшей упаковки атомов азота в ε - фазе (кристаллическая решетка на основе ГПУ подрешетки железа с расположением атомов азота в октаэдрических междоузлиях) являются базисные плоскости, следовательно, повышение содержания азота приводит к увеличению параметра *a* и снижению степени тетрагональности *c*/*a*. Данный факт объясняет наблюдаемое более быстрое снижение параметра а по мере выхода азота с ростом температуры.



а



б

а) дифрактограмма в полном масштабе; б) увеличенный фрагмент;

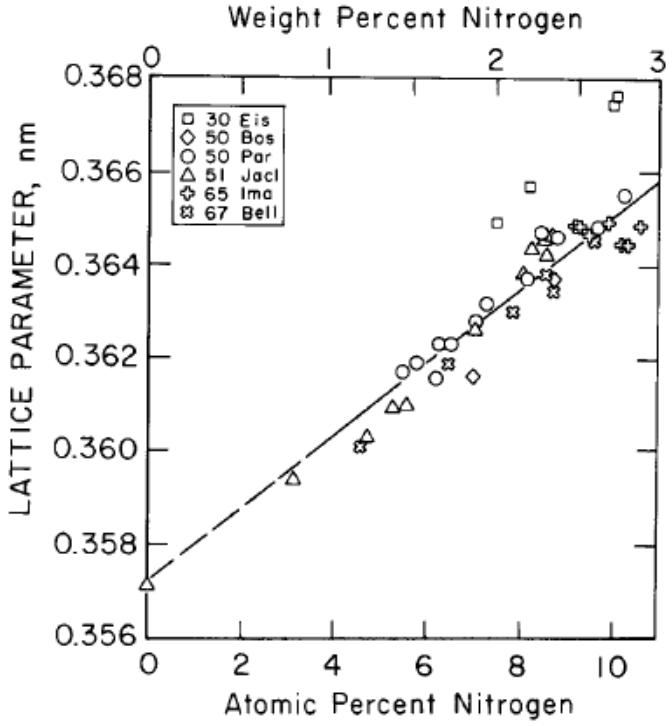
Рисунок 3.4 Терморентгенограмма порошка состава Fe - 4N при нагреве

Для феррита во всем исследованном интервале температур наблюдается монотонное увеличение периода решетки вследствие ее термического

расширения линии данной фазы перестают наблюдаться начиная с 895 °С. При этом в интервале температур 490…650 ^{0}С наблюдается снижение интенсивности линий данной фазы. Одновременно с этим на дифрактограммах появляются смещенные в сторону меньших углов линии γ - Fe, что свидетельствует о протекании обратного эвтектоидного превращения α + γ* → γ_N в центральных областях азотированных частиц. Диапазон указанного превращения оказался смещенным в область низких температур, свидетельствуя об изменении фазового равновесия в системе Fe - N. Малая доля феррита и характерная микроструктура центральных двухфазных областей способствует быстрому образованию по обратной эвтектоидной реакции начального количества азотистого аустенита, выделения которого окружены оставшейся избыточной γ* - фазой. Увеличение температуры приводит к некоторому снижению параметра элементарной ячейки аустенита что может быть связано с быстрым возрастанием доли γ - фазы (на что указывает увеличение интенсивности дифракционных линий) и перераспределением начального количества азота по большему объему. Учитывая снижение стабильности высокоазотистых нитридных фаз с ростом температуры, а так же снижение содержания азота в γ* - Fe_4N фазе вследствие его выхода в атмосферу, можно предположить, что доля образовавшегося аустенита и начинает возрастать за счет поглощения прилегающих областей γ* - фазы. Дальнейшее повышение температуры, начиная с 580 ^{0}С, приводит к появлению на дифрактограммах дополнительного набора линий γ - фазы, смещенного в сторону меньших углов, что указывает на более высокое содержание азота. При последующем нагреве на дифрактограммах фиксируется четкое разделение линий γ - фазы, связанное с ее расслоением по содержанию азота. Объемы аустенита, прилегающие к γ' - нитриду, увеличивают свой период вследствие диффузионного притока азота в интервале температур 565…640 ^{0}С. Данный факт подтверждается наблюдаемым в указанном температурной интервале снижением периода решетки Fe_4N фазы . В то же время удаленные объемы аустенита, прилегающие к остающейся α-фазе, теряют азот вследствие его выхода в атмосферу, что выражается в монотонном снижении периода решетки γ-фазы В рассматриваемом случае γ' - нитрид в виду его значительного количества присутствует в структуре довольно длительное время (до 670…685 °С) после образования аустенита по обратной эвтектоидной реакции α + γ* → γ_N при температуре 490 °С. Одновременное присутствие в структуре порошка азотистого аустенита и γ* - Fe_4N фазы сделали возможным протекание обратного эвтектоидного превращения γ + γ* → ε при температуре 600…610 °С. Состав исследуемого порошка в диапазоне температур 600… 670 °С представлен γ, γ* и ε фазами. Стоит отметить, что температурные интервалы обоих зафиксированных в системе обратных эвтектоидных превращений – α + γ* → γ_N и γ + γ* → ε – оказались смещенными в область более низких температур по сравнению с равновесной диаграммой Fe - N на примерно равную величину - около 40 °С[23].

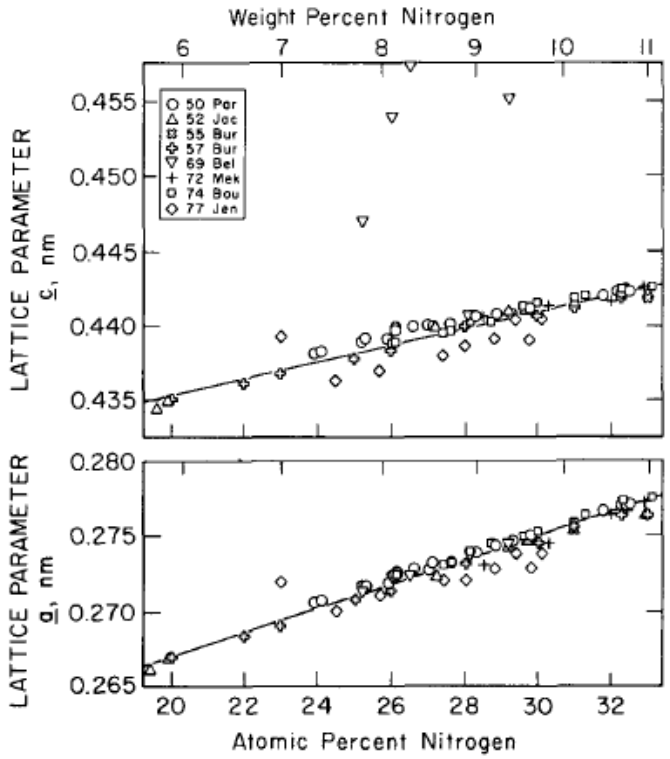
3.3. Анализ содержания азота в нитридных фазах азотированного порошка

Анализ содержания азота в нитридных фазах прямыми методами в нашем случае использовать проблематично , поэтому пришлось использовать косвенный метод который бы включал в себя - дополнительную литературу, графики (изменения параметров решетки для γ и ε фаз в зависимости от содержания азота(рисунок 3.5) входящие в её содержание были интерпретированы в программе Excel , и представлены в новом виде(рисунок 3.6)[20].



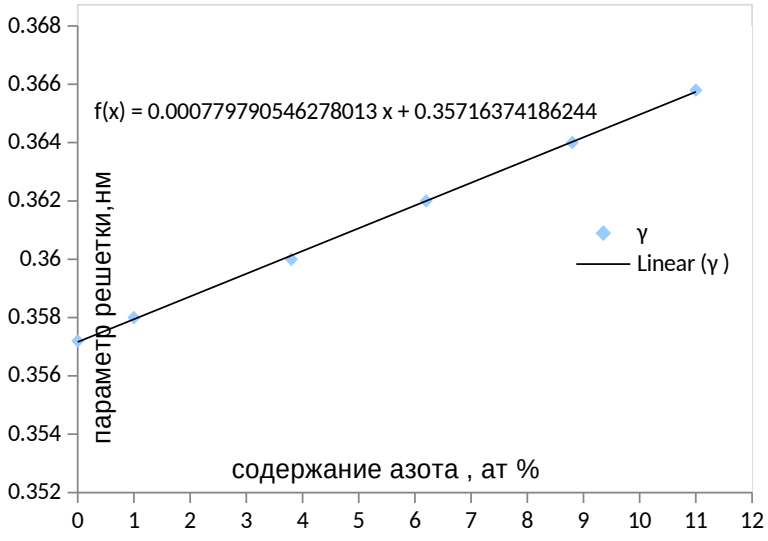
а

Рисунок.3.5 Изменение параметров решетки для γ (а) и ε (б) фаз в зависимости от содержания азота



б

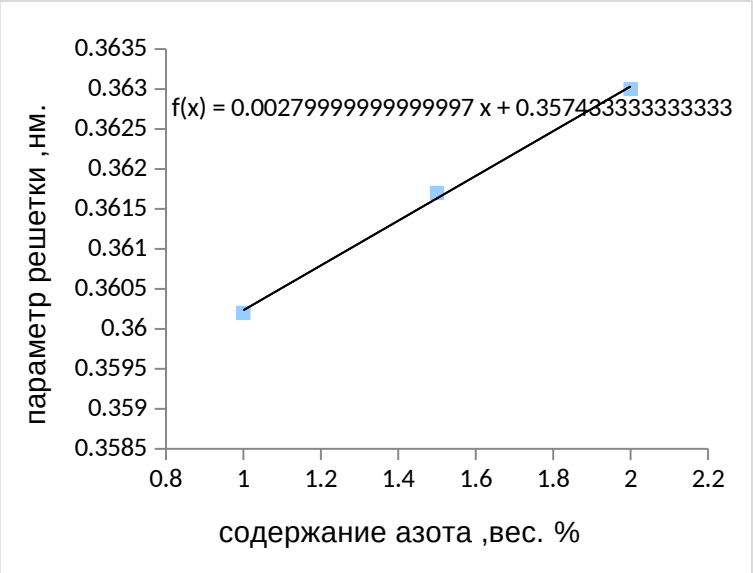
Рисунок.3.5 Продолжение



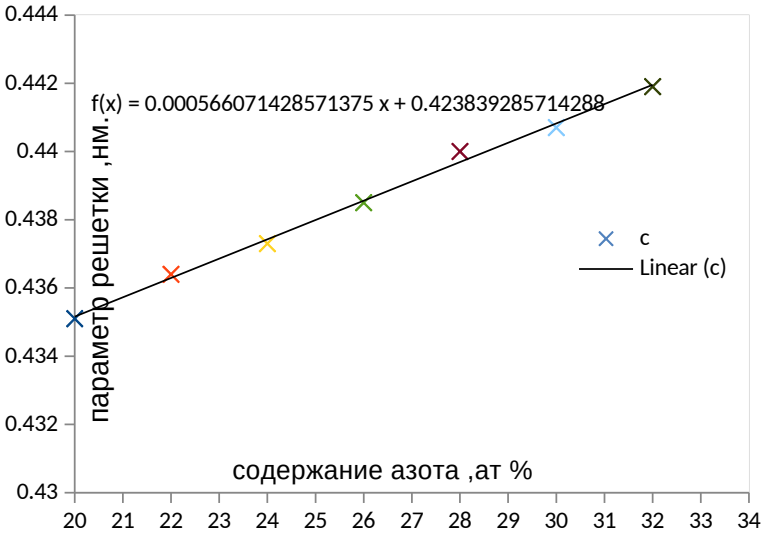
а

а,б) γ-фаза ; в,г) ε – фаза (параметр решетки с);

Рисунок 3.6Графики изменения параметров решетки фаз в зависимости от содержания азота



б



в

Рисунок 3.6 Продолжение

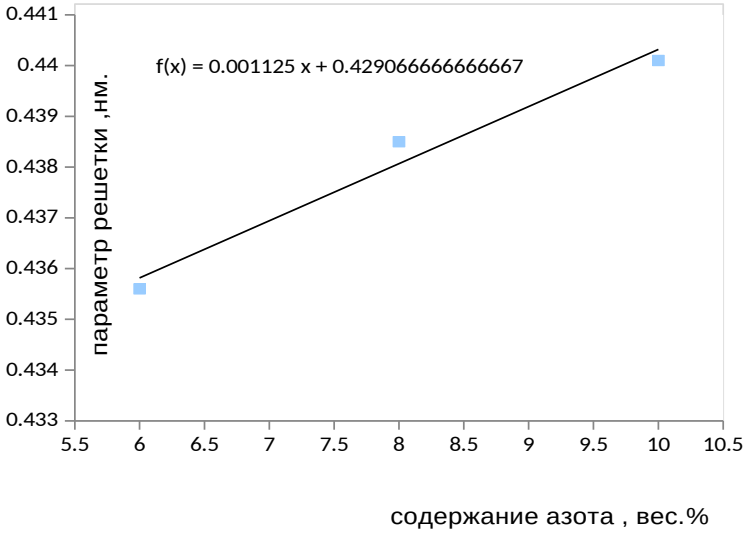


Рисунок 3.6 Продолжение

Благодаря этим графикам и построенной на них линии Тренда мы можем вывести уравнения для определения зависимости содержания азота(ат. % , вес. %) от параметра решетки.

Для ε-фазы:
Ат.% N=(d-0,4238)/0,0006
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

Для γ-фазы
Ат.% N=(d-0,3572)/0,0008
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

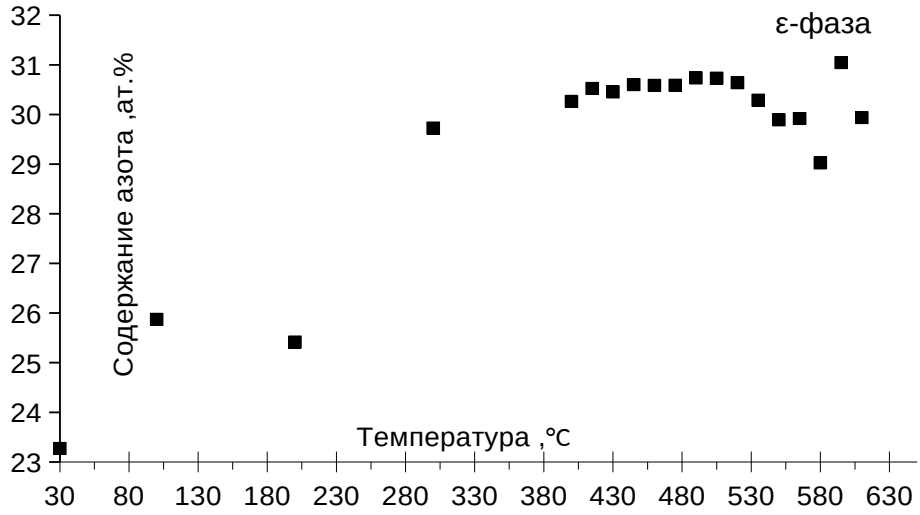
Для γ* - фазы
Ат.% N = (d-0,3572)/0,0008
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

Для ε-фазы:
Вес.% N=(d-0,4291)/0,0011
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

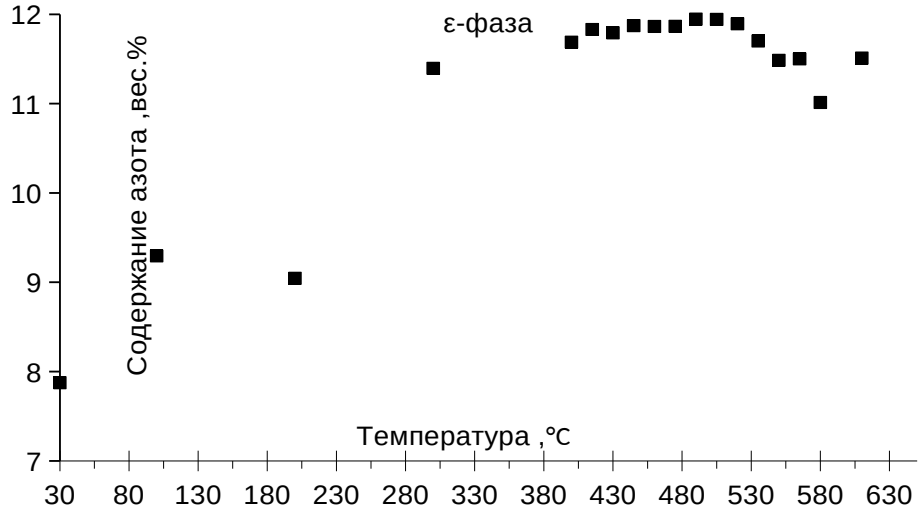
Для γ-фазы
Вес.% N=(d-0,3574)/0,0028
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

Для γ* - фазы
Вес.% N = (d-0,3574)/0,0028
где d - экспериментально полученные данные параметра решетки

Используя данные уравнения и экспериментально полученные данные параметра решетки мы можем построить графики зависимости содержания азота от температуры (рисунок 3.7).



а



б

а) ат.% N ; б) вес.% N

Рисунок 3.7 Зависимость процентного содержания азота от температуры для ε-фазы.

Проведя анализ графика (рисунок 3.7 а) можем сделать вывод, что в диапазоне температур 30…480 °С наблюдается термическое расширение решетки, о чем свидетельствует увеличение содержания азота .

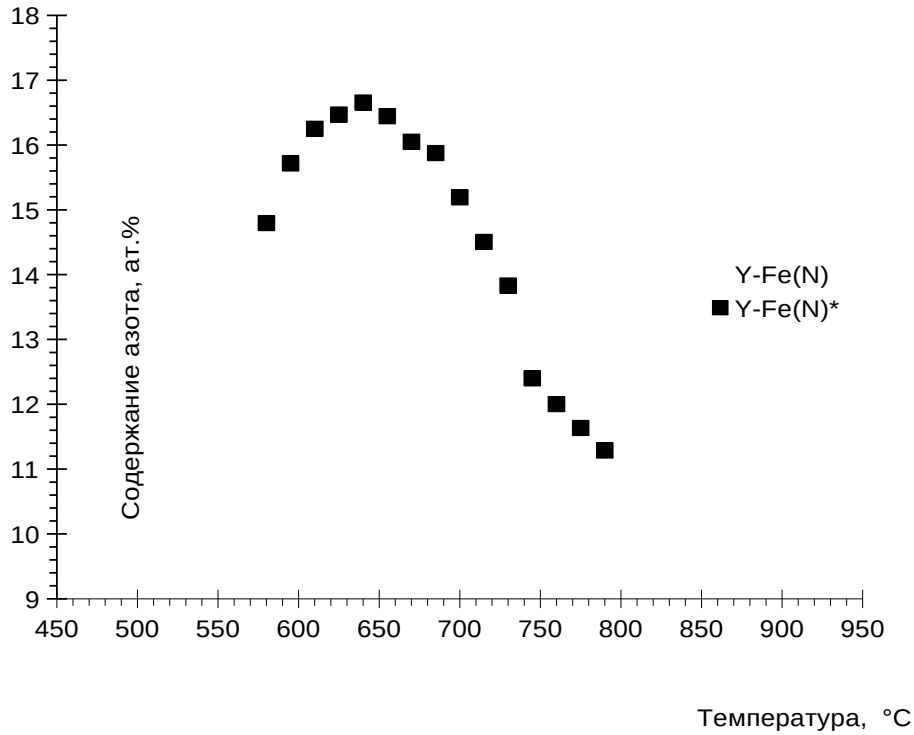
Начиная с 480 °С, происходит снижение содержания азота в данной фазе свидетельствующее об уменьшении параметров элементарной ячейки.

В диапазоне температур 480…630 °С фиксируется уменьшение

интенсивности линий ε - фазы вплоть до их полного исчезновения при 630 °С с одновременным возрастанием интенсивности линий γ* – фазы.

Таким образом, на исходных границах ε/γ* образуется слой нового γ* - нитрида, растущий по направлению к внешней поверхности частиц за счет ε - фазы, содержание азота в которой должно повышаться(рисунок 3.8 а).

Увеличение температуры приводит к некоторому снижению содердания азота в аустените (рисунок 3.8), что может быть связано с быстрым возрастанием доли γ* - фазы. Объемы аустенита, прилегающие к γ* - нитриду, увеличивают свой период вследствие диффузионного притока азота в интервале температур 555…640 ^{0}С. Данный факт подтверждается наблюдаемым в указанном температурной интервале снижением периода решетки. В то же время объемы аустенита теряют азот вследствие его выхода в атмосферу, что выражается в монотонном снижении периода решетки γ-фазы.



а) ат.% N ; б) вес.% N

Рисунок 3.8 Зависимость процентного содержания азота от температуры для γ*, γ-фаз.

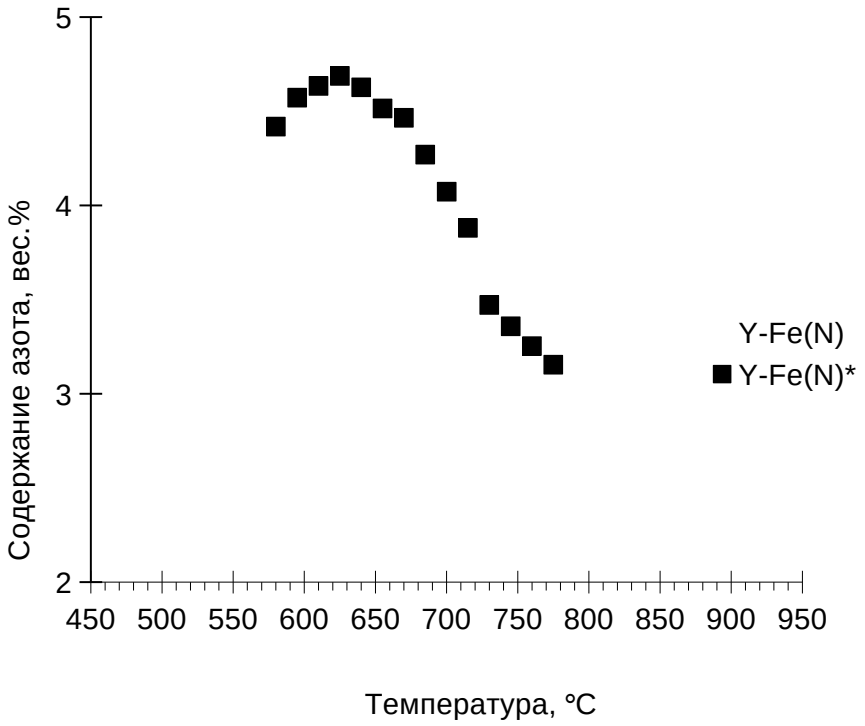


Рисунок 3.8 Продолжение.

.

3.4 Выводы

1. Изучена структура и фазовый состав порошка на основе железа после химико-термической обработки азотирования в вакууме. Показано, что азотирование порошка чистого железа при 650 °С в течение 5 часов привело к появлению в структуре частиц оболочки ε - нитрида, слоя γ - Fe_4N и многофазной (γ + α) центральной области. Общее содержание азота в материале составило порядка 4 вес.%.

2. С помощью метода терморентгенографии изучено протекание фазовых превращений при нагреве азотированного порошка в вакууме..

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено изучение восстановленного до практически чистого железа порошка дробленного чугуна с развитой поверхностью и фракционным составом 40…100 мкм. Порошок подвергался операции азотирования в вакууме при температуре азотирования 650 °С в течение 5-ти часов.

При температуре азотирования 650 °С в течение 5-ти часов рентгеноструктурный анализ показал наличие в порошке трех фаз: α - Fe, γ^*- Fe_4N с содержанием 31 вес. % - α - Fe; 59 вес. % - γ^*- Fe_4N и 10 вес. % ε - $Fe_{2\text{-}3}N$ соответственно.

В процессе работы методом терморентгенографии проведено изучение изменения фазового состава азотированных порошков при нагреве в вакууме. Были проанализированы терморентгенограммы, а также графики изменения содержания азота при нагреве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С Горелик, Ю.А Скаков, Л. Н. Расторгуев // Учебное пособие для вузов. – 3-е доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Дефекты кристаллического строения металлов. Новиков И. И. Изд-во «Металлургия», 1975. 208 с.
3. E. H. Du Marchie van Voorthuysen, D. O. Boerma and N. C. Chechenin. Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 33A, 2002.
4. Лахтин Ю. М. Химико - термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов // М.: Металлургия, 1985. 256 с
5. Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение. Буланов Е.Н.: Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 49 с.
6. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2012. – 276 с.
7. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский [и др.]. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
8. Фарбер В.М. Современные методы рентгенографии и электронной микроскопии металлов и сплавов: учебное пособие / В.М. Фарбер. Свердловск: УПИ, 1988. 60 с.
9. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структуры / Д.М. Васильев. 2-е изд. М.: Изд. СПбГУ, 1998. 193 с.
10. Лахтин Ю. М. Термическая обработка в машиностроении: справочник / Ю. М. Лахтин, А.Г. Рахштадт. М.: Машиностроение, 1980. 783с.
11. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т./Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов/ Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2008. – 808
12. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т./Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов/ Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2008. – 808
13. Du Marchie van Voorthuysen E. H. Low - temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram / E. H. Du Marchie van Voorthuysen, D. O. Boerma, N. C. Chechenin // Metallurgical and Materials Trans. A. 2002. V. 33.
14. Грачев С.В. Физическое материаловедение / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Багатов, В.П. Швейкин // Учебное пособие, Изд – во Уральского государственного технического университета – УПИ, 2001. 534 с.
15. Wriedt H.A. Lattice Dilation of a Fe by Nitrogen / H.A. Wriedt, L. Zwell // Metallurgical and Materials Trans AIME. A. 1962. P. 1242…1246.

16. Лев И. Е. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа / И. Е. Лев [и др.]. М.: Металлургия, 1987. 120 с.
17. Ching W. Y. Electronic Structure Methods for Complex Materials / W. Y. Ching, Y. N. Xu, P. Rulis // Appl. Phys. Lett. A. 2002. V. 80.
18. Особенности превращений, структура и упрочнение азотсодержащих сталей. Фазовые и структурные превращения в сталях: Сборник научных трудов / Л. М. Капуткина [и др]. Магнитогорск: ЦНИИЧерМет, 2008.
19. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания / Г. А. Кузнецова. Иркутск: ГОУ ВПО ИГУ, 2005. 28 с.
20. H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger. The Fe-N (Iron-Nitrogen) System. Bulietin of Alloy Phase Diagrams, vol. 8 no. 4, 1987
21. Косолапов Г. Ф. Рентгенография / Г. Ф. Косолапов // М.: Высшая школа, 1962. 329 с.
22. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия / В.А. Лиопо // ГрГУ: учеб. пос. / В.А. Лиопо, В. В. Война. Грогно, 2003. С. 171
23. Yurovskikh A. S. Phase transformations in nitride iron powders / A. S. Yurovskikh, N. I. Kardonina // Metal Science and Heat Treatment, Vol. 57, Nos. 7-8, 2015.