

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 62.40.+i, 68.37.Lp, 81.05.Bx, 81.30.Kf, 81.40.Pq

### Изотермическое мартенситное превращение в инструментальной стали и его влияние на карбидообразование при отпуске

В. А. Сирош, А. И. Тищенко, Г. С. Могильный, Ю. Н. Петров,  
Э. В. Польшин, В. Г. Гаврилюк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Изотермическое мартенситное превращение в инструментальных сталях X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4 и карбидообразование при последующем отпуске изучено с помощью мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, механической спектроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии. Установлено, что мартенситное превращение сопровождается пластической деформацией, что обусловлено отсутствием старения мартенсита, сформированного при низких температурах. Аномально низкая тетрагональность изотермического мартенсита объяснена захватом атомов углерода движущимися дислокациями. Пластическая деформация в процессе мартенситного превращения следующим образом изменяет последовательность карбидных реакций при отпуске мартенсита: 1) отсутствует выделение промежуточного  $\epsilon$  ( $\epsilon'$ ) карбида; 2) задерживается выделение и рост цементитных частиц; 3) задерживается или полностью предотвращается выделение специальных карбидов. На основании полученных результатов предложен оптимальный температурно-временной режим глубокой криогенной обработки инструментальных сталей и сделано предположение о деформационно-стимулированном выделении специальных карбидов при эксплуатации стального инструмента как причине его повышенной износостойкости.

Изотермічне мартенситне перетворення в інструментальних сталях X153CrMoV12 та X220CrMoV13-4 та карбідоутворення при наступному відпуску досліджено за допомогою Мессбауєрової спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, механічної спектроскопії та просвітлювальної електронної мікроскопії. Встановлено, що мартенситне перетворення супроводжується пластичною деформацією, причиною чого є відсутність старіння сформованого за низьких температур мартенситу. На відміну від наявних

гіпотез аномально низької тетрагональності ізотермічного залізвуглецевого мартенситу, її пояснено захопленням атомів вуглецю рухомими дислокаціями. Пластична деформація у ході ізотермічного мартенситного перетворення наступним чином змінює послідовність карбідних реакцій при відпуску мартенситу: 1) відсутнє виділення проміжного  $\epsilon$  ( $\epsilon'$ ) карбїду; 2) затримується виділення та ріст цементитних частинок; 3) затримується чи повністю припиняється виділення спеціальних карбїдів. На основі одержаних результатів запропоновано оптимальний температурно-часовий режим глибокого криогенного оброблення інструментальних сталей і зроблено припущення щодо деформаційно-обумовленого виділення спеціальних карбїдів при експлуатації сталюого інструменту як причини його підвищеної зносостійкості.

Isothermal martensitic transformation in X153CrMoV12 and X220CrMoV13-4 tool steels and carbide formation under subsequent tempering are studied, using Mössbauer spectroscopy, X-ray analysis, mechanical spectroscopy, and transmission electron spectroscopy. As shown, the martensitic transformation is accompanied by plastic deformation, which is caused by the absence of ageing, if the martensite is formed at low temperatures. In contrast to the available hypotheses of the abnormally low tetragonality of isothermal martensite, it is attributed to the capture of carbon atoms by moving dislocations. Plastic deformation during isothermal martensitic transformation changes the carbide precipitation under subsequent tempering in the following way: (i) the precipitation of the intermediate  $\epsilon$  ( $\epsilon'$ ) carbide does not occur; (ii) precipitation of cementite particles and their growth are delayed; (iii) precipitation of special carbides is delayed or completely prevented. According to results obtained, the optimal temperature-time technology of deep cryogenic treatment (DCT) of the tool steels is proposed. The assumption is made that the increase in their wear resistance caused by DCT is caused by the strain-induced precipitation of special carbides under operation of a work tool.

**Ключевые слова:** изотермический мартенсит, карбиды, инструментальная сталь, криогенная обработка, мёсбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, внутреннее трение.

*(Получено 7 марта 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературное изотермическое мартенситное превращение было впервые изучено Курдюмовым и Максимовой в 1948 году [1]. Наряду с открытием термоупругого мартенсита Курдюмовым и Хандросом [2], эта работа сыграла решающую роль в развитии теории мартенситных превращений как типичных фазовых переходов, отличающихся лишь их бездиффузионным характером. С тех пор изотермический мартенсит был объектом многих исследований, результаты которых детально описаны в обзоре Лободюка и Эстри-

на [3]. Необычной особенностью изотермического железуглеродистого мартенсита является его пониженная прочность и твёрдость при температурах формирования, в то время как заметное упрочнение наблюдается лишь в процессе последующего старения при температурах выше  $-100^{\circ}\text{C}$  [4–6]. Согласно исследованиям акустической эмиссии, впервые выполненных Петикайненом [7], даже образование закалочных микротрещин происходит не в процессе мартенситного превращения, а при нагреве свежесформованного мартенсита выше  $-50^{\circ}\text{C}$ .

В настоящей работе изотермическое мартенситное превращение исследовано в применении к глубокой криогенной обработке высокоуглеродистых инструментальных сталей. Различают два её вида (напр., [8–10]): обыкновенная криогенная обработка (shallow cryogenic treatment—SCT, иногда conventional cryogenic treatment—CCT), при которой после закалки при комнатной температуре сталь дополнительно охлаждается при температурах выше  $-100^{\circ}\text{C}$ , и глубокая криогенная обработка (deep cryogenic treatment—DCT), осуществляемая при более низких температурах, как правило, в жидком азоте. Далее мы воспользуемся обозначениями DCT для глубокой и SCT для обыкновенной криогенных обработок.

Преимущество DCT в сравнении с SCT состоит в том, что после заключительного отпуска существенно увеличивается сопротивление стали износу и энергия разрушения, в то время как твёрдость даже несколько уменьшается. Дополнительным эффектом является отсутствие необходимости обычно применяемого 3-кратного отпуска в интервале температур вторичной твёрдости.

Хотя DCT известна более 60 лет, попытки понять её физическую природу были предприняты лишь в девяностых годах 20 ст. (см., например, [8–22]). Общим местом во всех опубликованных работах является отрицание какой-либо роли мартенситного превращения, основанное на утверждении, что оно заканчивается при значительно более высоких температурах. Такой подход связан с представлением об исключительно атермическом характере мартенситного превращения и игнорирует существование изотермического мартенсита.

В одной из первых гипотез [11] влияние DCT на сопротивление износу связывалось с выделением тонкодисперсных частиц  $\eta$ -карбида вместо  $\varepsilon$ -карбида, обычно выделяющегося при отпуске мартенсита, полученного после закалки при комнатной температуре, как и в результате последующей SCT. Утверждается даже (например, в [12, 13]), что тонкодисперсные карбидные частицы выделяются непосредственно в процессе DCT или при последующем нагреве стали до комнатной температуры. Представление об ультрадисперсных выделениях низкотемпературного  $\eta$ - или  $\varepsilon$ -карбида [13–15] в качестве причины улучшения износостойкости тиражи-

ровалось во многих последующих публикациях, хотя, как минимум, два экспериментальных факта противоречат ему.

Во-первых, орторомбический  $\eta$ -карбид, наблюдавшийся впервые Хиротсу и Нагакура [23], так же как и гексагональный  $\varepsilon$ -карбид, является промежуточным и не существует после отпуска инструментальных сталей в температурном интервале вторичной твёрдости. Во-вторых,  $\eta$ -карбид выделяется при отпуске высокоуглеродистого мартенсита без какой-либо криогенной обработки и, как показано Тейлором и др. [24], является упорядоченным  $\varepsilon$ -карбидом, в котором заполнение атомами углерода определённых узлов кристаллической решётки вызывает смещение металлических атомов, трансформируя его гексагональную кристаллическую решётку в орторомбическую.

В качестве механизма DCT предлагается также «низкотемпературное кондиционирование», смысл которого заключается в диффузии атомов углерода к дислокациям и образовании углеродных атмосфер, облегчающих зарождение тонкодисперсных карбидных выделений при последующем отпуске [8, 14]. С таким механизмом образования углеродных атмосфер плохо согласуется существенная неподвижность атомов углерода при температурах ниже  $-100^\circ\text{C}$  [25]. С идеей «кондиционирования» перекликаются размышления об уменьшении энтропии при длительной выдержке в области криогенных температур [21].

Попытки исследовать влияние DCT на дислокационную структуру мартенсита предприняты в [16, 26]. Вывод об увеличении плотности дислокаций в быстрорежущей стали после DCT сделан авторами [26] на основании рентгеноструктурного исследования и измерений электросопротивления, хотя конкретные экспериментальные данные не приведены в упомянутой статье. Увеличение амплитуды релаксации Снука–Кёстера (С–К) отмечено в [16] после выдержки инструментальной стали при температуре жидкого азота в сравнении с закалкой при  $20^\circ\text{C}$  и интерпретировано как свидетельство повышения плотности дислокаций. Амплитуда С–К-релаксации пропорциональна площади, пересекаемой дислокациями в процессе вынужденных колебаний. Следовательно, результат, наблюдаемый в [16], может быть объяснён как увеличением плотности дислокаций, так и повышением их подвижности (см., например, [27]).

Согласно Молилари и др. [17], субструктура мартенсита после DCT характеризуется отсутствием двойников в отличие от мартенсита, сформированного при комнатной температуре. Это наблюдение коррелирует в некоторой степени с данными [25], где размеры двойников после DCT были меньше в сравнении с обычной закалкой.

Часть исследований посвящена влиянию DCT на размеры и распределение карбидных частиц в стали. Применяв сканирующую электронную микроскопию, Дас и др. [18] наблюдали два типа кар-

бидных частиц в CrMoV стали D2, мелких и крупных. Причём согласно измерениям авторов, пока не подтверждённым другими исследованиями, объёмная доля и тех, и других повышалась с увеличением времени выдержки при  $-196^{\circ}\text{C}$ . Оба типа выделений были идентифицированы в [25] как обогащённые ванадием вторичные карбиды MC и  $M_2C$ , существующие в инструментальной стали наряду с эвтектическим карбидом  $M_7C_3$ .

Махмуди и др. [19] сообщали о существенном измельчении карбидных частиц в CrMoVW стали M2 после DCT при  $-196^{\circ}\text{C}$  в сравнении с обычной закалкой при  $20^{\circ}\text{C}$  и даже с SCT при  $-70^{\circ}\text{C}$ . Исследование было выполнено после отпуска при  $560^{\circ}\text{C}$ . Хуанг и др. [20] доложили о более однородном распределении и увеличении объёмной доли карбидных частиц в той же стали после DCT.

Необычное наблюдение сделано Гогтом и др. [21] с помощью оптической микроскопии. Авторы наблюдали обусловленное DCT измельчение крупных частиц эвтектического карбида в быстрорежущей CrMoVWCo стали T42 в сочетании с наличием других весьма мелких частиц, распределение которых напоминало «Млечный путь», и интерпретировали полученный результат как выделение  $\eta$ -карбида непосредственно в процессе DCT.

Таким образом, наряду с отрицанием существования низкотемпературного мартенситного превращения, общей особенностью вышеупомянутых исследований [8–10, 12–21] является утверждение о мелкодисперсных карбидных частицах, выделяющихся при старении или отпуске стали, подвергнутой DCT, или даже в процессе выдержки при температуре жидкого азота, основанное на наблюдениях, выполненных методами оптической или растровой микроскопии без каких-либо попыток анализировать электронную дифракцию.

Целью настоящей работы было комплексное исследование изотермического мартенситного превращения в высокоуглеродистой инструментальной стали и выделения карбидных фаз при последующем отпуске в попытке понять физическую природу глубокой криогенной обработки.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались инструментальные стали промышленного производства X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4 (германские стандарты DIN 1.2379 и 1.2380), содержащие, % масс. 1,55 C, 11,90 Cr, 0,70 V, 0,86 Mo и 2,2 C, 13 Cr, 4 V, 1 Mo соответственно. Технология порошковой металлургии в производстве стали X153CrMoV12 позволяет уменьшить химическую ликвацию, в связи с чем, большинство экспериментов было выполнено на этой стали. Ввиду размытия мартенситного дублета на рентгенограммах сложнолегированных высокоуглеродистых сталей и с целью облегчить рентгенографиче-

ское исследование мартенсита, эталонная сталь X100Mn6 состава (% масс.) 1,0 С и 6,0 Мн, не содержащая нерастворённых карбидов, была выплавлена индукционной плавкой под защитной атмосферой. Именно эта сталь использовалась в классическом исследовании изотермического мартенситного превращения Курдюмовым и Максимовой [1].

Мартенситные точки при превращении были определены с помощью дилатометра, в котором образцы диаметром 6 мм и длиной 10 мм нагревались до 1080 или 1150°C, выдерживались при этой температуре 20 мин и охлаждались газообразным азотом до 400°C. Дальнейшее охлаждение осуществлялось вводимым в камеру потоком жидкого азота. В стали X153CrMoV12 атермическое мартенситное превращение начиналось при 130°C и заканчивалось примерно при -100°C. Повышение температуры аустенитизации до 1150°C снижало  $M_s$  до примерно 60°C, не изменяя  $M_f$ . Измеренные по дилатограмме значения  $M_s$  и  $M_f$  в стали X220CrMoV13-4 составили 194 и -92°C после аустенитизации при 1050°C и 114, -72°C после аустенитизации при 1150°C.

Мартенситное превращение исследовали с применением мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и механической спектроскопии. Состояние закалённого и отпущенного мартенсита изучалось с помощью мессбауэровской спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), рентгеноструктурного анализа и механической спектроскопии.

Образцы размером 10×10×0,03 мм для мессбауэровской спектроскопии, 10×10×0,1 мм для рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований, 0,7×0,7×60 мм для механической спектроскопии подвергались выдержке при 1080°C в атмосфере аргона в течение 20 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры потоком аргона. Для мессбауэровских и рентгеноструктурных исследований использовалась также термообработка при 1150°C с целью увеличить количество остаточного аустенита и, соответственно, получить большую долю низкотемпературного мартенсита.

ДСТ выполнялась при температурах -196 или -150°C. Особенностью исследования изотермического мартенситного превращения методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было то, что непосредственно после закалки при 20°C образцы погружались в жидкий азот, измерения выполнялись при данной температуре, и затем осуществлялся нагрев до любой другой температуры ниже -100°C. Такая техника измерений позволяла поддерживать одинаковую скорость охлаждения в температурном интервале между 20°C и температурой изотермической обработки. Как будет показано ниже, выдержка при -196°C не сопровождается мартенситным превращением, что согласуется с результатами исследований Курдюмова и Максимовой на стали с 1,0% С и 6% Мн [1].

Спектрометр WISSEL и изотоп  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr как источник  $\gamma$ -квантов с активностью 50 мКи применены для мессбауэровских измерений. Оборудование характеризуется шириной линии 0,22 мм/с для линии источника  $\gamma$ -квантов. Для улучшения разрешения полученных сложных спектров использовали их подлинный спектр резонансного поглощения  $\sigma(E)$  (см. Приложение).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре Huber с однокружным  $\Theta$ - $2\Theta$  гониометром и излучением  $\text{FeK}\alpha$  при напряжении 30 кВ. Компьютерная программа контролировала угловое движение гониометра и счётчика. Криосистема LN-3 производства Cryo Industries of America Inc. использовалась для измерений при низких температурах, позволяя быстро охлаждать образец в дифрактометре и выполнять измерения при любой температуре от 20 до  $-196^\circ\text{C}$ . Наименьшая температура на наших образцах составляла  $-182^\circ\text{C}$ .

Автоматизированный обратный крутильный маятник с частотами в области 1 Гц использовался для получения спектров внутреннего трения в температурной области от  $-196$  до  $600^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева составляла 1,5 К/мин.

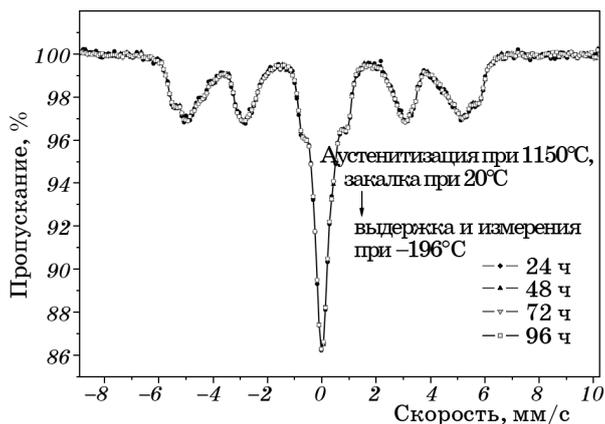
Трансмиссионный электронный микроскоп JEM-2000 FXII с напряжением 200 кВ был применён для структурных исследований. Приставка STEM использовалась для получения микродифракции от экстремально малых областей диаметром 20 нм. Электронограммы от областей диаметром порядка 0,5 мкм получали, применяя обычную дифракционную технику SAD. Спектрометр EDS и программа LINK RTS 2/FLS были использованы для локального химического анализа карбидных частиц.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Мессбауэровская спектроскопия

Экспериментальный спектр стали X153CrMoV12 после аустенитизации при  $1150^\circ\text{C}$ , закалки при  $20^\circ\text{C}$  и охлаждения в жидком азоте представлен на рис. 1. Результат измерений регистрировался каждые 24 часа. Выдержка вплоть до 96 часов не инициировала изотермическое мартенситное превращение.

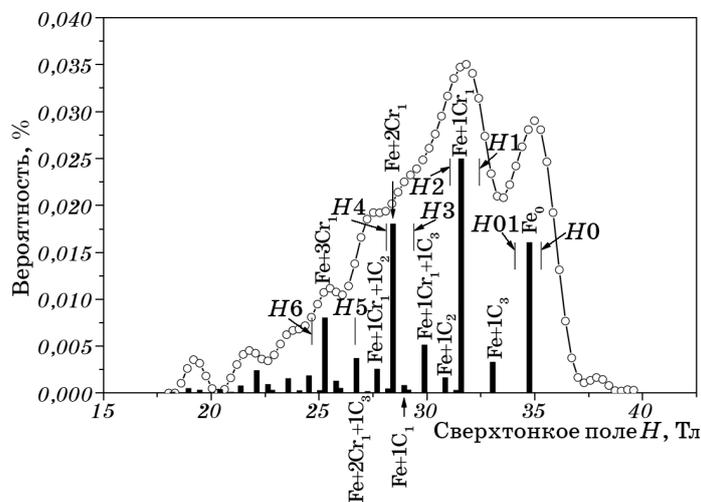
Распределение сверхтонких полей  $H$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$ , обусловленное влиянием растворённых элементов, показано на рис. 2. Фитинг спектров был выполнен с использованием данных о влиянии углерода [28] и хрома [29] на сверхтонкое поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ . Влиянием ванадия и молибдена пренебрегали, ввиду их небольшого содержания в стали и поскольку их влияние на сверхтонкое поле на ядре железа близко к таковому для хрома [29, 30]. Как следует из рис. 2, основное изменение в спектре вызвано влиянием хрома, содержа-



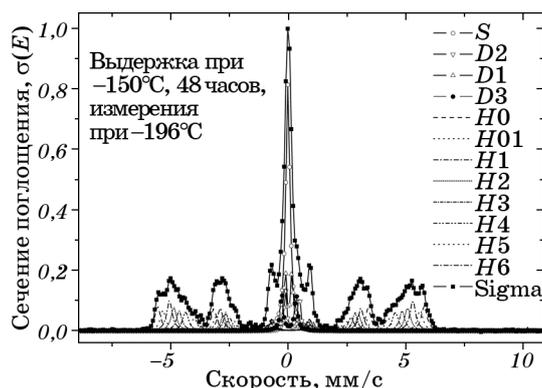
**Рис. 1.** Мессбауэровский спектр стали X153CrMoV12 после закалки от 1150°C до 20°C и последующего охлаждения до -196°C с выдержкой при этой температуре в течение 96 часов. Измерения при -196°C с регистрацией спектра каждые 24 часа.

ние которого в стали намного превосходит содержание других растворённых элементов.

Подлинный спектр резонансного поглощения (сечение поглощения  $\sigma(E)$ ) для стали, подвергавшейся выдержке при -150°C в течение 48 часов, представлен на рис. 3. Обозначения те же, что и на рис. 2. Спектр содержит одиночную парамагнитную линию и дублет  $D1$ , принадлежащие остаточному аустениту, секстеты  $H0$  до  $H6$



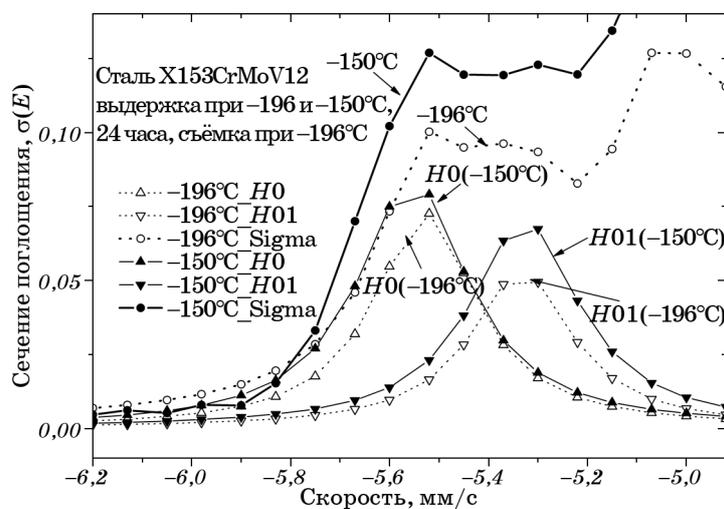
**Рис. 2.** Распределение сверхтонких полей, согласно спектру на рис. 1, и его интерпретация.



**Рис. 3.** Спектр резонансного поглощения (сечение поглощения  $\sigma(E)$ ) стали X153CrMoV12 после закалки от 1150°C до 20°C и далее до -196°C с последующим нагревом до -150°C и выдержкой при этой температуре в течение 48 часов. Измерения выполнялись при -196°C. Обозначения секстетов соответствуют таковым на рис. 2. Одиночная линия *S* и дублет *D1* принадлежат парамагнитному аустениту, дублеты *D2* и *D3* специальным карбидам.

мартенсита, в котором атомы железа имеют различное ближайшее окружение, и два дублета *D2* и *D3*, принадлежащие специальным карбидам  $M_7C_3$  и  $M_2C$ .

Для более чёткого представления на рис. 4 приведены крайние ли-



**Рис. 4.** Фрагмент мессбауэровского спектра стали X153CrMoV12 (крайние линии секстетов *H0* и *H01*) после закалки от 1150°C при 20°C, охлаждения до -196°C и последующего нагрева до -150°C с выдержкой при обеих температурах в течение 24 часов. Измерения в обоих случаях при -196°C.

**ТАБЛИЦА 1.** Площади ( $\pm 1,0\%$ ) под компонентами спектра стали X153CrMoV12, принадлежащие различным фазам, после закалки от 1150°C и последующей выдержки при –196 или –150°C. Измерения при –196°C.

Температура, время	Мартенсит	Аустенит	Карбиды
–196°C, 96 ч	58,6	32,6	8,9
–150°C, 24 ч	66,6	24,6	8,1

нии спектра, измеренного после ДСТ стали X153CrMoV12 при –196°C и –150°C в течение 24 часов. Секстеты  $H0$  и  $H01$  относятся к атомам железа, не имеющих атомов растворённых элементов в качестве ближайших соседей. Сверхтонкое поле  $H01$  на ядре атомов железа, равное 33,9 Тл, соответствует таковому для чистого железа. Компонента  $H0$  с большим полем 35,1 Тл появляется в результате некоторой дилатации субмикроболастей «чистого железа» в мартенсите, которая увеличивает поле на ядре (см. для сравнения компоненты  $A'$  и  $A''$  в ЯГР-спектрах свежезакалённого Fe–C-мартенсита в [31]).

Общая площадь под компонентами мартенсита, остаточного аустенита и карбидов представлена в табл. 1. Она соответствует процентному содержанию фаз с некоторой неопределённостью, обусловленной различным фактором Дебая–Валлера для ГЦК аустенитной, ОЦК мартенситной и гексагональных карбидных решёток. Эта неопределённость не критична для сравнения аустенитной и мартенситной компонент спектра. Однако карбиды характеризуются существенно более сильными межатомными связями, и, следовательно, площадь под карбидными дублетами заметно превышает их процентное содержание в исследуемой стали. Помимо этого, невозможен точный учёт содержания железа в карбидах, присутствующих в стали после закалки от разных температур (см. табл. 2, 3).

Площадь под мартенситными секстетами существенно увеличивается после выдержки при –150°C, в то время как интенсивность аустенитной компоненты соответственно уменьшается. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об изотермическом мартенситном превращении при этой температуре.

### 3.2. Рентгеноструктурный анализ

Фрагмент рентгенограммы стали X153CrMoV12 после закалки от 1150°C, последующих выдержек при –170°C в течение 15 и 240 мин и при –100°C в течение 30 мин с измерениями при этих же температурах представлен на рис. 5, а. На нем различимы размытый мартенситный дублет  $(110)(101)_\alpha$ , рефлексы аустенита  $(111)_\gamma$  и эвтектического карбида  $M_7C_3$  (112). Количество мартенсита не увеличивается в процессе выдержки при –170°C, но мартенситное превра-

**ТАБЛИЦА 2.** Содержание ( $\pm 2,0$  ат.%) Cr, V, Mo, Fe в карбидах стали X153CrMoV12, закалённой от 1080°C.

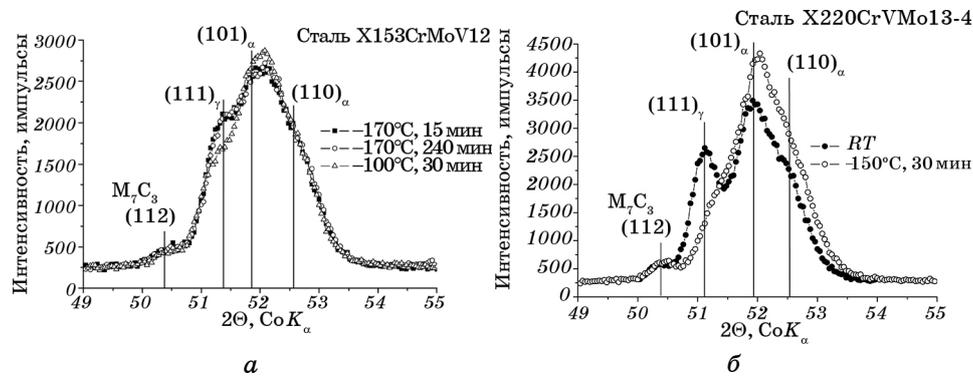
Тип карбида	Решётка	Cr	V	Mo	Fe
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	ГПУ	46,0	11,8	0,1	42,1
MC	ГЦК	21,0	57,3	0,1	21,4
M <sub>2</sub> C	ГПУ	11,0	81,3	0,1	7,6

**ТАБЛИЦА 3.** Содержание ( $\pm 2,0$  ат.%) Cr, V, Mo, Fe в карбидах стали X220CrMoV13-4, закалённой от 1080°C.

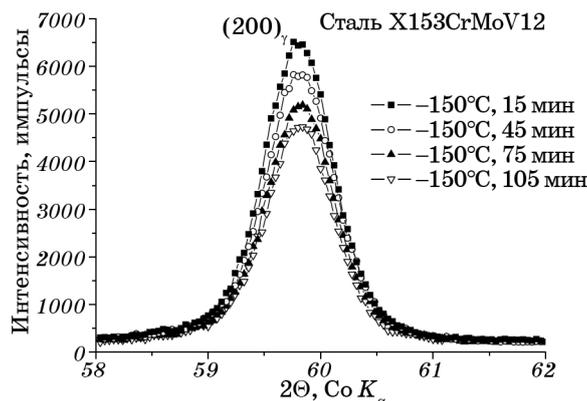
Тип карбида	Решётка	Cr	V	Mo	Fe
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	ГПУ	46,6	12,3	1,1	40,0
MC	ГЦК	19,6	63,2	2,3	14,9
M <sub>2</sub> C	ГПУ	11,3	84,1	2,5	2,1

щение имеет место при  $-100^\circ\text{C}$ , о чём можно судить по уменьшению интенсивности аустенитного рефлекса. Мартенситное превращение при  $-150^\circ\text{C}$  отчетливо фиксируется на рентгенограмме стали X220CrMoV13-4 (рис. 5, б). Интенсивное протекание превращения при  $-150^\circ\text{C}$  в стали X153CrMoV12 было также зафиксировано по измерению аустенитного рефлекса (200)<sub>γ</sub>, см. рис. 6.

Уширение рефлексов в обоих исследованных сталях слишком велико для измерений тетрагональности свежезакалённого мартенси-



**Рис. 5.** Фрагменты рентгенограмм стали X153CrMoV12 после выдержки при  $-170^\circ\text{C}$  в течение 15 и 240 мин и последующей выдержки при  $-100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (а) и стали X220CrMoV13-4 после выдержки при  $-150^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (б). Измерения при температурах выдержки. Закалка в обоих случаях от  $1150^\circ\text{C}$ .

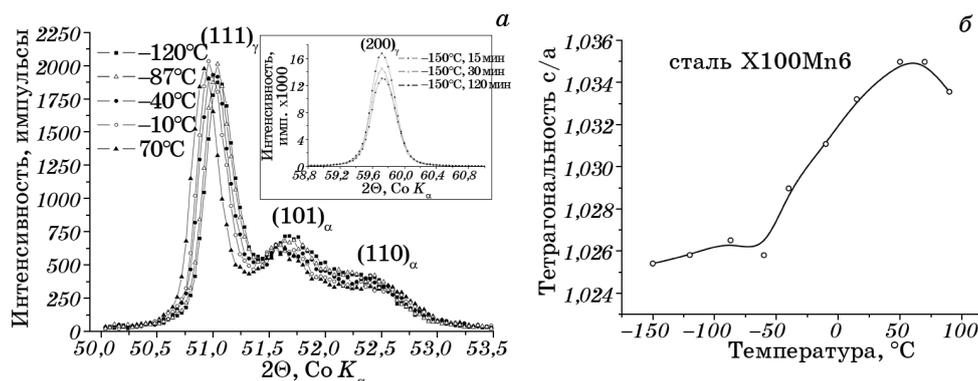


**Рис. 6.** Эволюция рефлекса  $(200)_{\gamma}$  аустенита на рентгенограмме стали X153CrMoV12 в течение выдержки при  $-150^{\circ}\text{C}$  после предварительной закалки от  $1150^{\circ}\text{C}$  при  $20^{\circ}\text{C}$  и охлаждения в жидком азоте. Измерения в процессе выдержки.

та и её изменения при нагреве до комнатной температуры. Поэтому была использована сталь с 1% C и 6% Mn, мартенситная точка которой  $-93^{\circ}\text{C}$  была определена измерением температурной зависимости магнитной восприимчивости. Таким образом, из-за значительного снижения температуры начала мартенситного превращения и ограниченной подвижности атомов углерода при столь низких температурах, см. данные [25, 32], представляется возможным исследовать полностью несостаренный мартенсит.

Мартенситный дублет  $(101)_{\alpha'}/(110)_{\alpha'}$  и его изменение при нагреве представлены на рис. 7, а. Вставка в правом верхнем углу иллюстрирует изотермическое мартенситное превращение при  $-150^{\circ}\text{C}$ , фиксируемое по рефлексу  $(200)_{\gamma}$ . Тетрагональность мартенсита  $c/a$  (рис. 7, б) увеличивается в процессе нагрева, начиная с  $-50^{\circ}\text{C}$ , что соответствует увеличению подвижности атомов углерода в мартенсите [32]. Как показано, например, в [32–35], начиная с этой температуры, происходит расслоение пересыщенного твёрдого раствора на области, обогащённые и обеднённые углеродом.

Измеренная тетрагональность изотермического мартенсита  $c/a = 1,026$  существенно меньше значения  $c/a = 1,047$ , ожидаемого для содержания углерода в стали, равного 1,0% масс. Этот эффект был впервые обнаружен Лысаком и Вовком в 1965 году [36]. Основные его интерпретации были предложены в [37, 38]. К сожалению, нам не удалось использовать эталонную сталь X100Mn6 для мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии, поскольку спонтанное мартенситное превращение начиналось в процессе изготовления образцов толщиной 30 мкм для первого и 100 мкм для второго из упомянутых исследований.

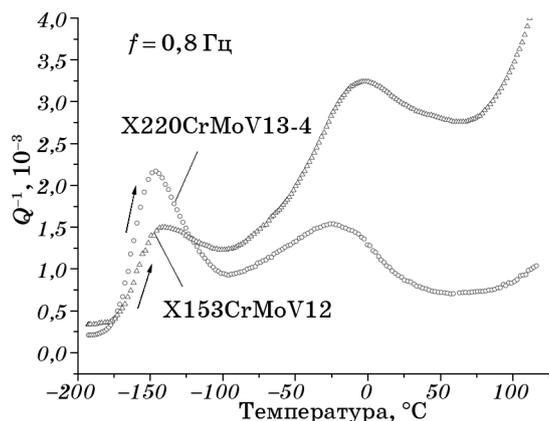


**Рис. 7.** Фрагменты рентгенограмм стали X100Mn6 после выдержки при различных температурах образца, подвергнувшегося предварительной закалке от 1000°C, охлаждению в жидком азоте и последующему нагреву: *а* — рефлекс  $(111)_{\gamma}$  аустенита и мартенситный дублет  $(101)_{\alpha}/(110)_{\alpha}$  при температурах от -120 до 70°C с выдержкой 20 мин. при каждой температуре и рефлекс аустенита  $(200)_{\gamma}$  в процессе выдержки при -150°C (вставка в правом верхнем углу); *б* — изменение тетрагональности мартенсита при нагреве от -150 до 70°C.

### 3.3. Внутреннее трение

В отличие от мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, экстремально высокая чувствительность механической спектроскопии к релаксационным и гистерезисным процессам позволяет исследовать мартенситное превращение даже небольшого количества остаточного аустенита. Поэтому при закалке образцов была использована обычная для исследуемых сталей температура аустенитизации 1080°C. Образцы сталей X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4 устанавливались в камеру релаксометра непосредственно после закалки и охлаждались в жидком азоте. Затем измерялась температурная зависимость внутреннего трения (рис. 8).

Два пика внутреннего трения с максимумами при температурах -150°C, -140°C и 0°C, -20°C получены для сталей X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4, соответственно. Они принадлежат гистерезисным явлениям, поскольку изменение частоты колебаний не влияет на их температуры. Согласно вышеприведенным мессбауэровским и рентгеноструктурным данным, низкотемпературный пик явно принадлежит изотермическому мартенситному превращению. Высокотемпературный пик обусловлен наложением двух процессов: увеличением подвижности дислокаций при повышении температуры и ограничением их подвижности в результате старения мартенсита. В отсутствие релаксационных процессов, фон внутреннего трения контролируется колебаниями дислокационных сегментов



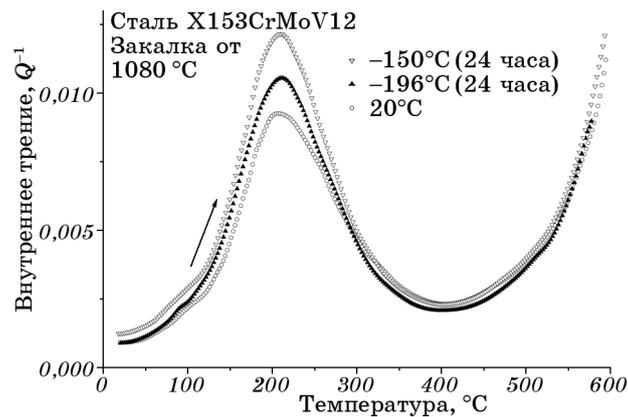
**Рис. 8.** Температурная зависимость внутреннего трения в сталях X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4, подвергавшихся предварительной закалке от 1080°C при 20°C и охлаждению в жидком азоте.

(см., например, [39, 40]). Подвижность дислокаций существенно повышается при температурах выше  $-100^{\circ}\text{C}$ , а процесс старения мартенсита, заключающийся в ближнем атомном расслоении твёрдого раствора внедрения, стартует, начиная с  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Как следует из рис. 8, частичное изотермическое мартенситное превращение имеет место при нагреве охлаждённых в жидком азоте сталей X153CrMoV12 и X220CrMoV13-4 с максимальным эффектом в области  $-150^{\circ}\text{C}$ . Оно менее выражено в стали X153CrMoV12, по-видимому, вследствие меньшего содержания углерода и, соответственно, меньшего количества остаточного аустенита после закалки.

Релаксация Снука–Кёстера была измерена с целью качественной оценки влияния DCT на плотность дислокаций. Её физический механизм заключается в колебаниях дислокационных сегментов, сопровождаемых миграцией атомов внедрения, что обуславливает фазовый сдвиг между приложенным периодическим напряжением и деформационным откликом. Различные физические модели предложены для детального описания движения дислокаций и миграции атомов внедрения: модель колебаний дислокации как струны [41], модель образования парных перегибов [42], учёт движения предсуществующих одиночных перегибов [43] и анализ взаимодействия атомов внедрения в дислокационных атмосферах [44]. Общим моментом для всех перечисленных моделей является корреляция между величиной С–К-релаксации и плотностью дислокаций. Попытка оценить количественно плотность дислокаций таким методом была предпринята, например, в [45].

Релаксация Снука–Кёстера в стали X153CrMoV12 после закалки при 20°C и DCT при  $-196$  и  $-150^{\circ}\text{C}$  представлена на рис. 9. DCT в



**Рис. 9.** Релаксация Снука–Кёстера в стали X153CrMoV12 после трёх термообработок: закалка при 20°C, DCT при –196°C и –150°C в течение 24 часов.

жидком азоте увеличивает С–К-релаксацию в сравнении с закалкой при 20°C. Ещё большее увеличение имеет место после DCT при –150°C.

В принципе, оба результата могут быть объяснены как повышением плотности дислокаций в результате пластической деформации, так и вследствие увеличения доли мартенсита в стали благодаря продолжению атермического мартенситного превращения при температурах между 20°C и –100°C и изотермическому превращению при более низких температурах. Однако, прирост площади под пиком С–К-релаксации в результате изотермического превращения при –150°C, существенно превышает полученный прирост количества мартенсита (см. табл. 4), что даёт основание предполагать наличие пластической деформации как дополнительного источни-

**ТАБЛИЦА 4.** Площади под пиком релаксации Снука–Кёстера в спектре внутреннего трения (ВТ) и под мартенситной компонентой в мессбауэровских спектрах стали X153CrMoV12, закалённой от 1080°C при 20°C и подвергавшейся последующей выдержке при –196°C или –150°C в течение 24 часов.

Метод измерений	20°C	–196°C, 24 ч	–150°C, 24 ч
Релаксация С–К в спектре внутреннего трения, %	0,81	0,91	100
$\Delta$ С–К	–	0,10	0,9
Мартенсит ( $\alpha'$ ) в мессбауэровском спектре, %	0,8	0,96	100
$\Delta\alpha'$	–	0,16	0,04

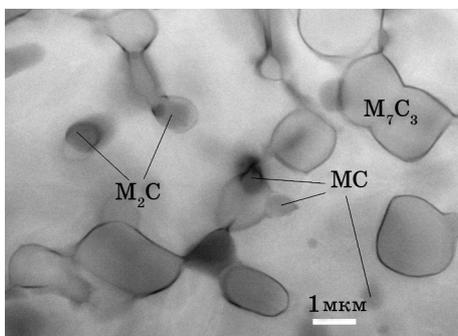
ка увеличения плотности дислокаций.

### 3.4. Электронная микроскопия

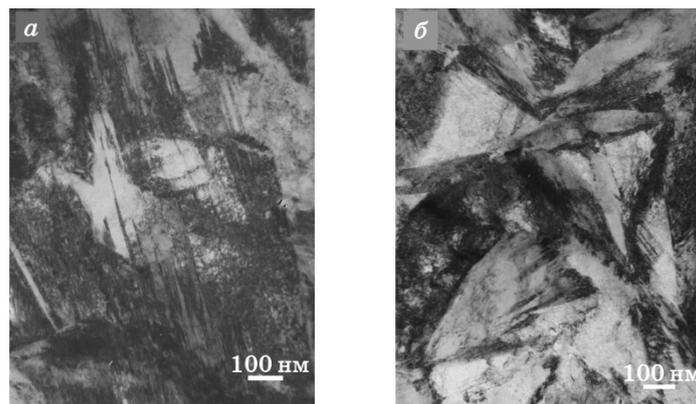
Изображение структуры мартенсита в стали X220CrMoV13-4, полученное в обратно рассеянных электронах, представлено на рис. 10. Три типа карбидных частиц в этой стали были идентифицированы нами в [25], а именно, первичные эвтектические карбиды  $M_7C_3$ , выделившиеся в процессе эвтектической реакции при кристаллизации и нерастворимые в твёрдой фазе при любой температуре, а также крупные и мелкие частицы вторичных карбидов, MC и  $M_2C$ , сформировавшихся при высокотемпературной обработке. Процентное содержание карбидов MC и  $M_2C$  в стали зависит от температуры аустенитизации. Химический состав карбидных частиц после закалки от 1080°C для сталей X220CrMoV13-4 и X153CrMoV12 дан в табл. 2 и 3.

На рисунке 11 представлена тонкая структура мартенсита в стали X220CrMoV13-4 после закалки при 20°C (а) и последующей выдержки при -150°C (б). Влияние изотермического мартенситного превращения чётко проявляется в меньшем размере мартенситных доменов и двойников. Наличие двойников в обоих мартенситах, полученных при комнатной температуре и после DCT при -150°C, не согласуется с наблюдением Молинари и др. [17] об отсутствии двойников благодаря DCT. Обе структуры характеризуются высокой плотностью дислокаций, количественная оценка которой не представляется возможной.

Карбидообразование при отпуске было изучено на стали X153CrMoV12, полученной методом порошковой металлургии и характеризующейся большей химической однородностью.



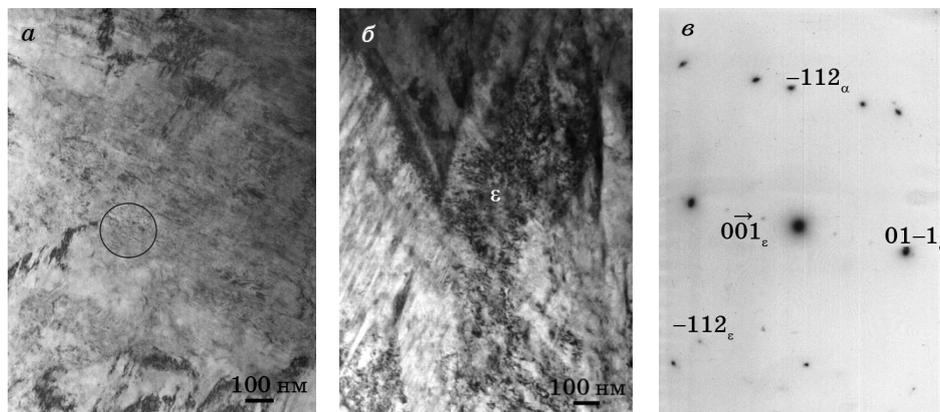
**Рис. 10.** Структура стали X220CrMoV13-4 после закалки от 1080°C при 20°C. Изображение получено в обратно рассеянных электронах. Три типа карбидных частиц соответствуют первичному эвтектическому карбиду  $M_7C_3$  и вторичным карбидам MC и  $M_2C$ .



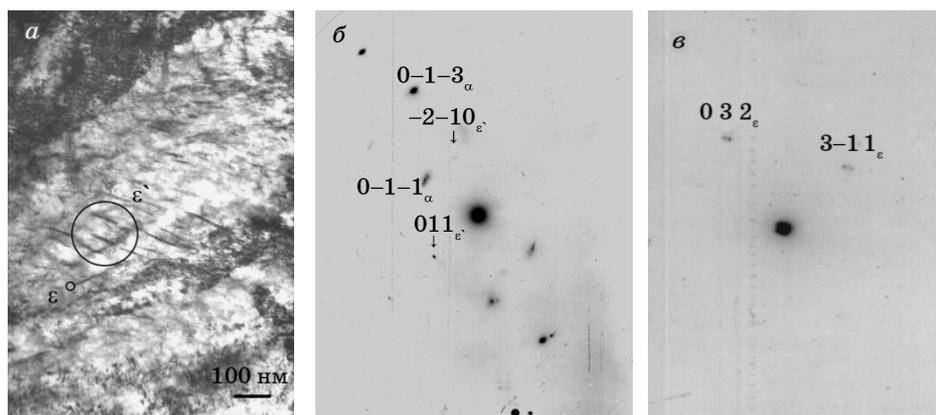
**Рис. 11.** Структура мартенсита в стали X220CrMoV13-4, закалённой от 1080°C при 20°C (а); то же после выдержки при -150°C в течение 24 часов (б).

Отпуск при 100°C после закалки при 20°C сопровождается ожидаемым выделением  $\epsilon$ -карбида с гексагональной плотноупакованной решёткой (рис. 12, а). Повышение температуры отпуска до 200°C приводит к увеличению размеров частиц  $\epsilon$ -карбида (рис. 12, б, в).

ДСТ при -196°C вносит изменение в морфологию низкотемпературного карбида, выделяющегося при отпуске. После отпуска при 200°C карбидные частицы имеют форму тонких пластинок (рис. 13, а), идентифицируемых как  $\epsilon'$ -карбид (рис. 13, б). В то же



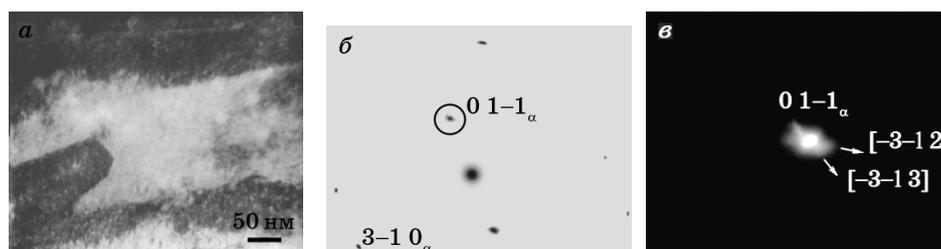
**Рис. 12.** Выделение  $\epsilon$ -карбида после отпуска стали X153CrMoV12, закалённой от 1080°C при 20°C:  $\epsilon$ -карбид в мартенсите, отпущенном в течение 2 часов при 100°C, идентифицированный по дифракции электронов из области, отмеченной окружностью (а); увеличение размеров частиц  $\epsilon$ -карбида благодаря отпуску при 200°C, 2 часа (б); электронная дифракция после отпуска при 200°C, оси зон  $[311]_\alpha$  и  $[\bar{1}12]_\epsilon$  (в).



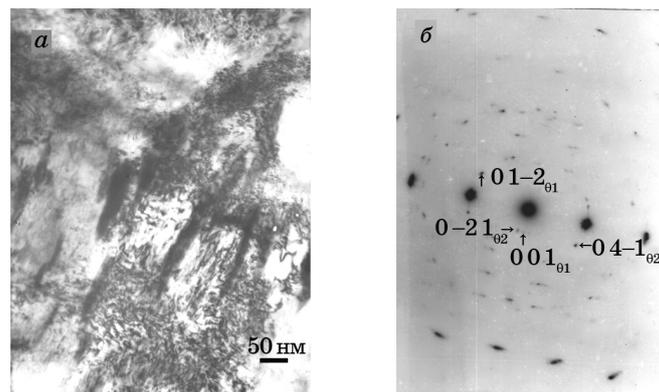
**Рис. 13.** Выделение карбидов в стали X153CrMoV12, подвергнутой DCT при  $-196^{\circ}\text{C}$  и отпуску при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов:  $\epsilon'$ - и  $\epsilon$ -карбиды (а); дифракция из области, содержащей пластины орторомбического  $\epsilon'$ -карбида (большая окружность на рис. 13, а) оси зон  $[100]_{\alpha}$  и  $[122]_{\epsilon'}$  (б); микродифракция от частицы гексагонального  $\epsilon$ -карбида (малая окружность на рис. 13, а), ось зоны  $[\bar{5}\bar{6}\bar{9}]_{\epsilon}$  (в).

время, обнаруживаются и карбидные частицы, микродифракция от которых соответствует обычному  $\epsilon$ -карбиду (частица на рис. 13, а и дифрактограмма от неё на рис. 13, в).

Принципиальное изменение в карбидообразовании, вносимое DCT, осуществлённой при  $-150^{\circ}\text{C}$ , заключается в том, что отпуск при  $100^{\circ}\text{C}$  не приводит к выделению карбидной фазы (рис. 14, а, б). Единственным результатом является асимметрия мартенситных рефлексов (рис. 14, б, в) как признак существенных искажений кристаллической решётки. После отпуска при  $200^{\circ}\text{C}$   $\epsilon$ - и  $\epsilon'$ -карбид также отсутствуют, хотя на электронограммах некоторых образцов можно обнаружить слабые рефлексы цементитной фазы.



**Рис. 14.** Мартенсит в стали X153CrMoV12 после DCT при  $-150^{\circ}\text{C}$  и отпуска при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов (а); электронная дифракция, ось зоны  $[133]_{\alpha}$  (б); рефлекс  $[01\bar{1}]_{\alpha}$  из рис. 14, б, асимметричный в направлениях  $[313]_{\alpha}$  и  $[312]_{\alpha}$  (в).



**Рис. 15.** Выделение цементита в стали X153CrMoV12 после DCT при  $-196^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов и отпуска при  $300^{\circ}\text{C}$ , 2 часа (а); электронограмма (б). Видны две системы цементитных частиц, выделившихся по различным кристаллическим плоскостям  $\alpha$ -твердого раствора (оси зон  $[100]_0$  и  $[\bar{5}12]_0$ ).

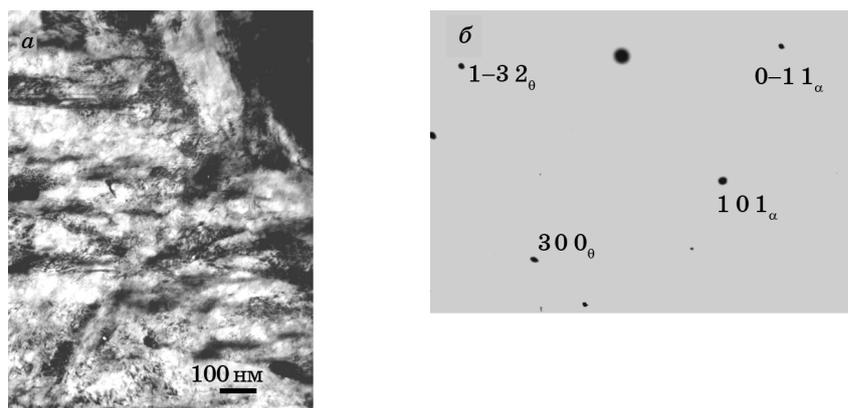
Здесь уместно вспомнить исследования Вильсона [46], который обнаружил, что пластическая деформация железуглеродистого мартенсита предотвращает выделение  $\varepsilon$ -карбида при последующем отпуске. Таким образом, отсутствие промежуточных карбидов в стали, отпущенной после изотермического мартенситного превращения, подтверждает, что оно сопровождалось пластической деформацией.

Превращение  $\varepsilon$ -карбида в цементит при отпуске стали начинается при  $300^{\circ}\text{C}$ . В стали, подвергнутой DCT при  $-150^{\circ}\text{C}$ , выделение цементита и рост цементитных пластин смещаются к более высоким температурам (ср. рис. 15 и 16 для стали, подвергнутой отпуску при  $300^{\circ}\text{C}$  после DCT при  $-196^{\circ}\text{C}$  и  $-150^{\circ}\text{C}$  соответственно).

Другое отчетливое различие в структуре отпущенной стали, подвергавшейся и не подвергавшейся DCT, проявляется после отпуска при  $500^{\circ}\text{C}$ . В стали, закаленной при  $20^{\circ}\text{C}$ , цементит растворяется, и образуются мелкодисперсные частицы специальных карбидов (рис. 17). Нерастворенные пластины цементита встречаются редко. Напротив, крупные пластины цементита и отсутствие выделений специальных карбидов характерны для структуры стали, подвергавшейся DCT как при  $-196^{\circ}\text{C}$ , так и при  $-150^{\circ}\text{C}$  (рис. 18, 19).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мессбауэровские спектры (рис. 1, 3 и табл. 1) и рентгенограммы (рис. 5–7) подтверждают наличие изотермического мартенситного превращения в температурном интервале от  $-100^{\circ}\text{C}$  до  $-170^{\circ}\text{C}$ . Со-



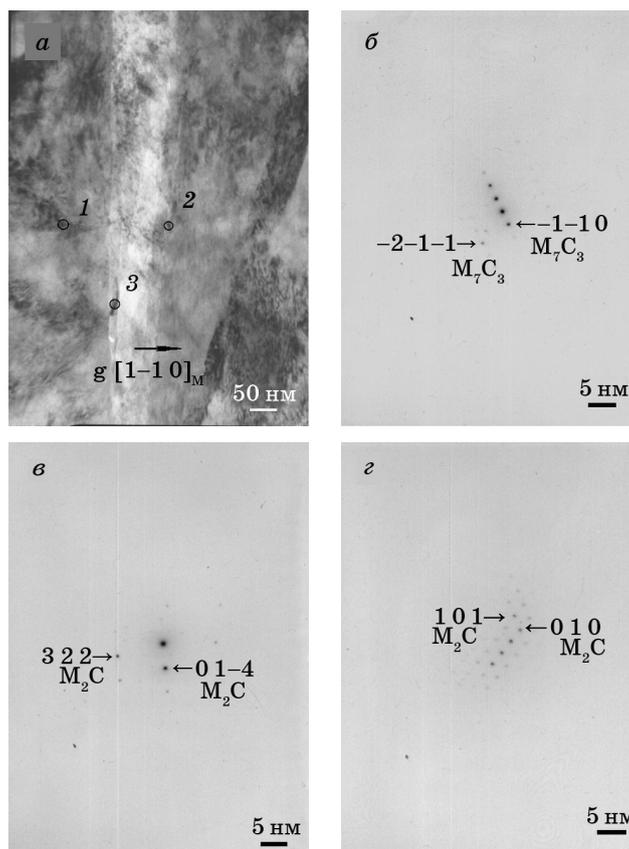
**Рис. 16.** Выделение цементита в стали X153CrMoV12 после DCT при  $-150^{\circ}\text{C}$ , 24 часа, и отпуска при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов (а); электронная дифракция (б), оси зон  $[111]_{\alpha}$  и  $[023]_{\theta}$ . Укрупнение цементитных частиц замедляется в сравнении с отпуском после DCT при  $-196^{\circ}\text{C}$ .

гласно измерениям внутреннего трения, наиболее интенсивно оно развивается при температуре около  $-150^{\circ}\text{C}$  (рис. 8). Отличительными чертами исследованного превращения являются пластическая деформация в процессе превращения и аномально низкая тетрагональность полученного мартенсита.

#### 4.1. Пластическая деформация изотермического мартенсита

Особенностью изотермического железуглеродистого мартенсита является то, что он не состарен, поскольку атомы углерода в  $\alpha$ -железе практически неподвижны при температурах ниже  $-100^{\circ}\text{C}$  [25, 32]. Следствием этого является низкая прочность, что подтверждено механическими испытаниями [4–6, 47]. Даже образование закалочных микротрещин наблюдается лишь в процессе нагрева выше  $-100^{\circ}\text{C}$  [7]. Таким образом, дислокации в образующемся изотермическом мартенсита не заблокированы атомами углерода, что позволяет ему деформироваться в процессе превращения благодаря различию удельных объёмов матричной и мартенситной фаз.

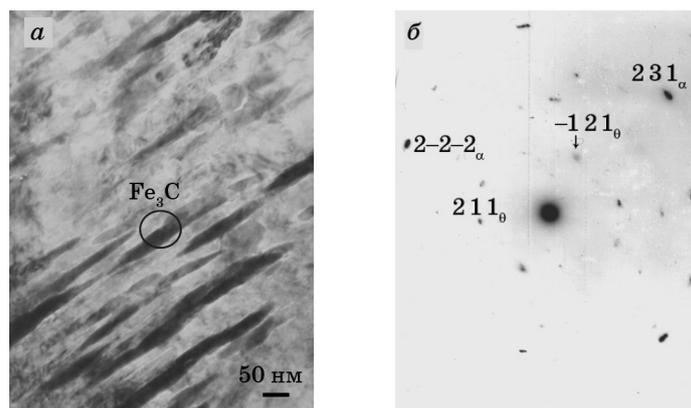
Косвенный вывод о повышении плотности дислокаций, индуцированной пластической деформацией, может быть сделан, основываясь на сравнении увеличения релаксации Снука–Кёстера с количеством мартенсита, полученного в процессе выдержки при  $-150^{\circ}\text{C}$  (табл. 4). Убедительным доказательством пластической деформации в процессе изотермического превращения является отсутствие промежуточных низкотемпературных карбидов в структуре отпущенной стали, подвергавшейся DCT при  $-150^{\circ}\text{C}$  (ср. рис. 13 и 14). Этот эффект впер-



**Рис. 17.** Карбидные выделения в стали X153CrMoV12, закалённой при 20°C и отпущенной при 500°C в течение 2 часов: частицы, выбранные для анализа дифракции, отмечены кружками (а). Последующие микроэлектронограммы взяты соответственно из областей 1, 2 и 3; микродифракция карбида  $M_7C_3$ , ось зоны  $[\bar{1}11]_{M_7C_3}$  (б); микродифракция карбида  $M_2C$ , ось зоны  $[-10\ 12\ 3]_{M_2C}$  (в); микродифракция карбида  $M_2C$ , ось зоны  $[\bar{1}01]_{M_2C}$  (г).

вые наблюдался Вильсоном [46], изучавшим влияние пластической деформации мартенсита на выделение карбидов при отпуске. Именно такой результат следует ожидать, если сравнить энтальпию связи атомов углерода в  $\alpha$ -железе,  $\approx 0,8$  эВ, с энтальпией образования  $\epsilon$ -карбида,  $\approx 0,25$  эВ, и цементита,  $\approx 0,4$  эВ (см. [48–50]).

Таким образом, вопреки распространённому мнению об отсутствии мартенситного превращения при глубокой криогенной обработке инструментальной стали, оно не только имеет место в процессе ДСТ, но и сопровождается пластической деформацией. Этот результат, в частности, позволяет интерпретировать необычное наблюдение Гогтом и др. [21] измельчения первичных и вторичных

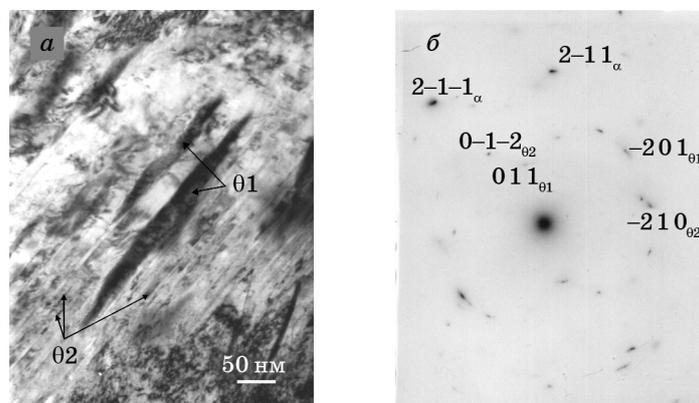


**Рис. 18.** Пластины цементита в стали X153CrMoV12, подвергавшейся закалке при 20°C с последующей выдержкой при -196°C в течение 24 часов и отпуску при 500°C в течение 2 часов (а); дифракция, оси зон  $[2\bar{3}5]_\alpha$  и  $[1\bar{3}5]_0$  (б).

карбидов в быстрорежущей CrMoVWCo стали T42 после DCT.

Как показано выше, изотермическое мартенситное превращение и, соответственно, пластическая деформация не имеют места в процессе выдержки при -196°C (см. рис. 1). Однако, как следует из результатов измерения внутреннего трения (рис. 8), изотермический мартенсит частично образуется при охлаждении до температуры жидкого азота и последующем нагреве.

Принимая во внимание практическую неподвижность атомов уг-



**Рис. 19.** Цементитные пластины в стали X153CrMoV12 после закалки при 20°C, выдержки при -150°C в течение 24 часов и отпуску при 500°C в течение 2 часов (а); дифракция с рефлексами от  $\alpha$ -фазы и двух типов цементита  $\theta_1$  и  $\theta_2$  с осями зон  $[120]_\alpha$ ,  $[122]_{\theta_1}$  и  $[421]_{\theta_2}$  (б).

лерода при температурах ниже  $-100^{\circ}\text{C}$ , следует также признать ошибочным представление о том, что в процессе низкотемпературной выдержки атомы углерода мигрируют к дислокациям (см. [8, 12, 13, 19]). Единственная возможность образования углеродных атмосфер вокруг дислокаций может быть связана с захватом и переносом неподвижных атомов углерода движущимися дислокациями в процессе пластической деформации.

#### 4.2. Аномальная тетрагональность изотермического мартенсита

Поскольку при пластической деформации в процессе низкотемпературного мартенситного превращения имеет место скольжение дислокаций, резонно полагать захват и перенос ими неподвижных атомов углерода. Теоретическое обоснование транспорта атомов внедрения движущимися дислокациями дано в [51]. Атомы углерода в образующихся при этом дислокационных атмосферах, естественно, не могут давать вклад в тетрагональность мартенсита.

Две основные гипотезы были предложены для объяснения аномально низкой тетрагональности низкотемпературного железоуглеродистого мартенсита: (i) размещение части атомов углерода в тетраэдрических междоузлиях в результате промежуточного образования  $\epsilon$ -фазы при  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращении [37] и (ii) двойникование по плоскостям (111) в процессе мартенситного превращения, которое не меняет позиций металлических атомов, но переносит атомы углерода из  $c$ - в  $a$ - и  $b$ -подрешетки октаэдрических междоузлий [38].

Обе гипотезы находятся в противоречии с результатами мессбауэровских исследований [25, 32, 52]. Мессбауэровские спектры характеризуются высокой чувствительностью их параметров к изменению ближайшего окружения атомов железа. Как показано в [25, 32], появление атомов углерода в тетраэдрических междоузлиях наряду с октаэдрическими или перенос атомов углерода в октаэдрические междоузлия  $a$ - и  $b$ -подрешеток должны сопровождаться появлением новых компонент в спектрах с изменёнными значениями квадрупольного взаимодействия, что в экспериментальных спектрах не наблюдается.

При этом вторая из упомянутых гипотез могла бы соответствовать результатам мессбауэровских исследований в случае наличия атомов железа с направлением спинов под углом  $90^{\circ}$  по отношению к направлению спонтанной намагниченности. Этот вариант анализировали и опровергли Ино и др. [52], показав, что энергия анизотропии, поворачивающая спины атомов железа в направлении локальной тетрагональности в  $a$ - и  $b$ -подрешетках, равна  $0,8 \cdot 10^{-22}$  Дж, что на два порядка меньше по сравнению с выигрышем энергии, обеспечивающим параллельность соседних спинов,  $1,4 \cdot 10^{-20}$  Дж.

Наличие пластической деформации в процессе изотермического

мартенситного превращения позволяет объяснить уменьшение тетрагональности изотермического мартенсита вышеотмеченным захватом атомов углерода скользящими дислокациями, удаляющим часть атомов углерода из твёрдого раствора. В этом случае, частичное повышение тетрагональности при нагреве изотермического мартенсита выше  $-50^{\circ}\text{C}$  объясняется не возвратом атомов углерода в октаэдрические междуузлия  $s$ -подрешётки, а распадом пересыщенного твёрдого раствора углерода в железе на субмикрообласти, соответственно обогащённые и обеднённые углеродом (см. [33–35]) и соответствующим возникновением когерентных напряжений на границах этих областей. Как показано Ковалем и Кокориным [53], при наличии когерентных напряжений мартенсит становится тетрагональным даже в отсутствие атомов внедрения.

#### **4.3. Роль низкотемпературного изотермического превращения в выделении карбидов при последующем отпуске**

Данные исследований [12–15] о том, что тонкодисперсные карбидные частицы выделяются в процессе выдержки закалённых сталей при температуре жидкого азота или последующего нагрева до комнатной температуры, не подтверждаются результатами выполненных электронно-микроскопических исследований. Вплоть до температуры  $20^{\circ}\text{C}$  не замечено никаких выделений. Единственными наблюдаемыми процессами являются изотермическое превращение, сопровождаемое пластической деформацией, и старение мартенсита с образованием углеродных кластеров. Однако глубокая криогенная обработка влияет на процесс карбидообразования при последующем отпуске.

Поскольку пластическая деформация приводит к захвату атомов углерода движущимися дислокациями и образованию углеродных атмосфер на дислокациях, естественным является предотвращение выделения низкотемпературного карбида при отпуске из-за вышеупомянутых различий между связью атомов углерода в дислокационных атмосферах и в карбидах. Полное предотвращение выделения  $\epsilon$ - и  $\epsilon'$ -карбидов имеет место после выдержки при  $-150^{\circ}\text{C}$  (рис. 14), где изотермическое мартенситное превращение происходит наиболее интенсивно, в то время как после криогенной обработки при  $-196^{\circ}\text{C}$  оно реализуется только частично в процессе охлаждения и последующего нагрева, и поэтому выделение низкотемпературного карбида можно наблюдать.

Однако наиболее интригующим является обусловленное глубокой криогенной обработкой отсутствие специальных карбидов  $\text{M}_7\text{C}_3$  и  $\text{M}_2\text{C}$  после отпуска в температурном интервале вторичной твёрдости при  $500^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 18, 19). Этот результат объясняет, почему ДСТ уменьшает твёрдость высокоотпущенной инструментальной

стали в сравнении с обычной закалкой при комнатной температуре (см., например, [54]).

Однако, несмотря на пониженную твёрдость, инструментальная сталь, подвергнутая глубокой криогенной обработке, характеризуется повышенным сопротивлением износу. На основании полученных в данном исследовании результатов можно сделать следующее предположение. Коль скоро отпуск при 500°C подавляет выделение специальных карбидов, в твердом растворе сохраняются кластеры карбидообразующих элементов с атомами углерода. Следовательно, выделение карбидов может быть индуцировано напряжениями в процессе эксплуатации стального инструмента, что повышает его износостойкость. Косвенным свидетельством в пользу такого предположения могут служить результаты испытаний [11], согласно которым износостойкость инструмента из близкой по составу стали X140CrVMo12, подвергнутой DCT при -180°C, существенно повышается с увеличением скорости резания, т.е. с повышением нагрузки и температуры.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературное изотермическое мартенситное превращение в углеродистой стали сопровождается пластической деформацией.
2. Аномально низкая тетрагональность такого мартенсита объясняется захватом движущимися дислокациями неподвижных при температуре превращения атомов углерода. Атомы углерода в образовавшихся дислокационных атмосферах не принимают участия в старении мартенсита при температурах выше -50°C и последующем выделении низкотемпературных карбидов при отпуске.
3. Следствием пластической деформации мартенсита в процессе изотермического мартенситного превращения является задержка в выделении цементита и росте цементитных частиц при отпуске выше 300°C, а также предотвращение выделения специальных карбидов в процессе отпуска при 500°C, что является причиной уменьшения твердости отпущенной стали.
4. Предполагается, что износостойкость инструментальных сталей после криогенной обработки при температурах ниже -100°C (DCT) повышается благодаря наличию в отпущенном мартенсите кластеров атомов карбидообразующих элементов с атомами углерода и последующему выделению специальных карбидов в процессе эксплуатации инструмента.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *ДАН СССР*, **61**, № 1: 83 (1948).
2. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **66**, № 2: 211 (1949).

3. В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин, *Успехи физических наук*, **175**, № 7: 745 (2005).
4. P. G. Winchell and M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Met.*, **55**: 347 (1962).
5. J. Pietikainen, *J. Iron Steel Inst.*, **206**: 74 (1968).
6. J. T. Eldis and M. Cohen, *Metall. Mater. Trans. A*, **14**, No. 5: 1007 (1983).
7. J. Pietikainen, *The Iron Steel Inst. Jpn.*, **25**, No. 4: 340 (1985).
8. D. N. Collins, *Heat Treat. Met.*, **2**, 40 (1996).
9. A. Bensely, A. Prabhakaran, D. L. Mohan, and G. Nagarajan, *Cryogenics*, **45**, No. 12: 747 (2005).
10. P. Baldissera and C. Delprete, *Open Mechanical Engineering Journal*, **2**: 1 (2008).
11. F. Meng, K. Tagashira, R. Azuma, and H. Sohma, *ISIJ Int.*, **34**, No. 2: 205 (1994).
12. D. Yun, L. Xiaoping, and X. Honoshen, *Heat Treat. Met.*, **3**: 55 (1998).
13. P. F. Stratton, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **449–451**: 809 (2007).
14. M. Pellizari and A. Molinari, *Proc. of Conf. 'The 6-th International Tooling Conference' (Sept. 10–13, 2002)* (Karlstad: Karlstad University Sweden: 2002), p. 547.
15. T. Yugandhar, P. K. Krishnan, C. V. Bhaskar Rao and R. Kalidas, *Proc. of Conf. 'The 6-th International Tooling Conference' (Sept. 10–13, 2002)* (Karlstad: Karlstad University Sweden: 2002), p. 559.
16. Sh. Li, L. Deng, and X. Wu, *Cryogenics*, **50**, No. 8: 433 (2010).
17. A. Molinari, M. Pellizzari, S. Gialanella, G. Straffelini, and K. H. Stiasny, *J. Mater. Process. Tech.*, **118**, Nos. 1–3: 350 (2001).
18. D. Das, A. K. Dutta, and K. K. Ray, *Philos. Mag.*, **89**, No. 1: 55 (2009).
19. R. Mahmudi, H. M. Ghasemi, and H. Faradji, *Heat Treat. Met.*, No. 3: 69 (2000).
20. J. Y. Huang, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, I. J. Beyerlein, M. A. Bourke, and T. E. Mitchell, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **339**, Nos. 1–2: 241 (2003).
21. C. L. Gogte, M. I. Kumar, and R. K. Paretkar, *Proc. of Conf. 'The 7-th International Tooling Conference' (May 2–5, 2006)* (Torino, Italy: Politecnico di Torino: 2006), p. 151.
22. D. Das and K. K. Ray, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **541**: 45 (2012).
23. Y. Hirotsu and S. Nagakura, *Acta Metall. Mater.*, **20**, No. 4: 645 (1972).
24. K. A. Taylor, G. B. Olson, M. Cohen, and J. B. Vander Sande, *Metal. Trans. A*, **20**, No. 12: 2749 (1989).
25. A. I. Tyshchenko, W. Theisen, A. Oppenkowski, S. Siebert, O. N. Razumov, A. P. Skoblik, V. A. Sirosh, Yu. N. Petrov, and V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **527**, No. 26: 7027 (2010).
26. А. Н. Попандопуло, Л. Т. Жукова, *Металловедение и термическая обработка*, **22**, № 10: 708 (1980).
27. V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk, and B. D. Shanina, *Acta Mater.*, **53**, No. 19: 5017 (2005).
28. J. Foct, J. P. Senateur, J. M. Dubois, and G. Le Caer, *J. Phys. Colloques*, **40**, No. C2: C2-647 (1979).
29. I. Vincze and I. A. Campbell, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **3**, No. 3: 647 (1973).
30. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, No. 1: 24 (1964).
31. O. N. C. Uwakweh, J. Ph. Bauer, and J.-M. R. Genin, *Metall. Trans. A*, **21**, No. 2: 589 (1990).
32. В. Г. Гаврилюк, В. Н. Гриднев, В. В. Немошкаленко, О. Н. Разумов,

- Ю. А. Полушкин, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 3: 582 (1977).
33. K. A. Taylor, L. Chang, G. B. Olson, G. D. W. Smith, M. Cohen, and J. B. Wander Sande, *Metall. Trans. A*, **20**, No. 12: 2717 (1989).
34. J. Ohmori and I. Tamura, *Metall. Trans. A*, **23**, No. 8: 2147 (1992).
35. K. A. Taylor and M. Cohen, *Prog. Mater. Sci.*, **36**, 225 (1992).
36. Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк, *Физ. мет. металловед.*, **20**, № 4: 540 (1965).
37. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, *Физ. мет. металловед.*, **22**, № 5: 1098 (1966).
38. А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян, *Физ. мет. металловед.*, **30**, № 6: 1189 (1970).
39. G. Schoeck, E. Bisogni, and J. Shyne, *Acta Metall. Mater.*, **12**, No. 12: 1466 (1964).
40. A. Rivière, J. P. Amirault, and J. Woiregard, *Nuovo Cimento*, **33**, No. 1: 398 (1976).
41. G. Schoeck, *Acta Metall. Mater.*, **11**, No. 6: 617 (1963).
42. A. Seeger, *phys. status solidi (a)*, **55**: 457 (1979).
43. В. Г. Гаврилюк, Ю. Я. Ягодзинский, *Физ. мет. металловед.*, **62**, № 2: 253 (1986).
44. Y. Wang, M. Gu, L. Sun, and K. L. Ngai, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 6: 3525 (1994).
45. R. E. Miner, R. Gibala, and F. A. Hultgren, *Acta Metall. Mater.*, **24**, No. 3: 233 (1976).
46. D. V. Wilson, *Acta Metall. Mater.*, **5**, No. 6: 293 (1957).
47. A. J. McEvily, R. C. Ku, and T. L. Johnston, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**: 108 (1966).
48. В. Г. Гаврилюк, Н. П. Кушнарёва, В. Г. Прокопенко, *Физ. мет. металловед.*, **42**, № 6: 1288 (1976).
49. В. Г. Гаврилюк, *Распределение углерода в стали* (Киев: Наукова думка: 1987).
50. V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **345**, Nos. 1–2: 81 (2003).
51. И. Н. Карнаухов, А. Е. Погорелов, М. С. Чернолевский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 743 (2007).
52. Т. Мориya, Н. Ино, Ф. Е. Fujita, and Yu. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, No. 1: 60 (1968).
53. Ю. Н. Коваль, В. В. Кокорин, *Физ. мет. металловед.*, **38**, № 5: 1044 (1975).
54. V. G. Gavriljuk, W. Theisen, V. V. Sirosh, E. V. Polshin, A. Kortmann, G. S. Mogilny, Yu. N. Petrov, and Ye. V. Tarusin, *Acta Mater.*, **61**, No. 5: 1705 (2013).

## REFERENCES

1. G. V. Kurdyumov and O. P. Maksimova, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **61**, No. 1: 83 (1948) (in Russian).
2. G. V. Kurdyumov and L. G. Khandros, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **66**, No. 2: 211 (1949) (in Russian).
3. V. A. Lobodyuk and E. I. Estrin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **175**, No. 7: 745 (2005) (in Russian).
4. P. G. Winchell and M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Met.*, **55**: 347 (1962).
5. J. Pietikainen, *J. Iron Steel Inst.*, **206**: 74 (1968).
6. J. T. Eldis and M. Cohen, *Metall. Mater. Trans. A*, **14**, No. 5: 1007 (1983).
7. J. Pietikainen, *The Iron Steel Inst. Jpn.*, **25**, No. 4: 340 (1985).

8. D. N. Collins, *Heat Treat. Met.*, **2**: 40 (1996).
9. A. Bensely, A. Prabhakaran, D. L. Mohan, and G. Nagarajan, *Cryogenics*, **45**, No. 12: 747 (2005).
10. P. Baldissera and C. Delprete, *Open Mechanical Engineering Journal*, **2**: 1 (2008).
11. F. Meng, K. Tagashira, R. Azuma, and H. Sohma, *ISIJ Int.*, **34**, No. 2: 205 (1994).
12. D. Yun, L. Xiaoping, and X. Honoshen, *Heat Treat. Met.*, **3**: 55 (1998).
13. P. F. Stratton, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **449–451**: 809 (2007).
14. M. Pellizari and A. Molinari, *Proc. of Conf. 'The 6-th International Tooling Conference' (Sept. 10–13, 2002)* (Karlstad: Karlstad University Sweden: 2002), p. 547.
15. T. Yugandhar, P. K. Krishnan, C. V. Bhaskar Rao and R. Kalidas, *Proc. of Conf. 'The 6-th International Tooling Conference' (Sept. 10–13, 2002)* (Karlstad: Karlstad University Sweden: 2002), p. 559.
16. Sh. Li, L. Deng, and X. Wu, *Cryogenics*, **50**, No. 8: 433 (2010).
17. A. Molinari, M. Pellizzari, S. Gialanella, G. Straffelini, and K. H. Stiasny, *J. Mater. Process. Tech.*, **118**, Nos. 1–3: 350 (2001).
18. D. Das, A. K. Dutta, and K. K. Ray, *Philos. Mag.*, **89**, No. 1: 55 (2009).
19. R. Mahmudi, H. M. Ghasemi, and H. Faradji, *Heat Treat. Met.*, No. 3: 69 (2000).
20. J. Y. Huang, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, I. J. Beyerlein, M. A. Bourke, and T. E. Mitchell, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **339**, Nos. 1–2: 241 (2003).
21. C. L. Gogte, M. I. Kumar, and R. K. Paretkar, *Proc. of Conf. 'The 7-th International Tooling Conference' (May 2–5, 2006)* (Torino, Italy: Politecnico di Torino: 2006), p. 151.
22. D. Das and K. K. Ray, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **541**: 45 (2012).
23. Y. Hirotsu and S. Nagakura, *Acta Metall. Mater.*, **20**, No. 4: 645 (1972).
24. K. A. Taylor, G. B. Olson, M. Cohen, and J. B. Vander Sande, *Metal. Trans. A*, **20**, No. 12: 2749 (1989).
25. A. I. Tyschenko, W. Theisen, A. Oppenkowski, S. Siebert, O. N. Razumov, A. P. Skoblik, V. A. Sirosh, Yu. N. Petrov, and V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A—Struct.*, **527**, No. 26: 7027 (2010).
26. A. N. Popandopulo and L. T. Ghukova, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka*, **22**, No. 10: 708 (1980) (in Russian).
27. V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk, and B. D. Shanina, *Acta Mater.*, **53**, No. 19: 5017 (2005).
28. J. Foct, J. P. Senateur, J. M. Dubois, and G. Le Caer, *J. Phys. Colloques*, **40**, No. C2: C2-647 (1979).
29. I. Vincze and I. A. Campbell, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **3**, No. 3: 647 (1973).
30. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, No. 1: 24 (1964).
31. O. N. C. Uwakweh, J. Ph. Bauer, and J.-M. R. Genin, *Metal. Trans. A*, **21**, No. 2: 589 (1990).
32. V. G. Gavriljuk, V. N. Gridnev, V. V. Nemoshalenko, O. N. Razumov, and Yu. A. Polushkin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **43**, No. 3: 582 (1977) (in Russian).
33. K. A. Taylor, L. Chang, G. B. Olson, G. D. W. Smith, M. Cohen, and J. B. Wander Sande, *Metal. Trans. A*, **20**, No. 12: 2717 (1989).
34. J. Ohmori and I. Tamura, *Metal. Trans. A*, **23**, No. 8: 2147 (1992).
35. K. A. Taylor and M. Cohen, *Prog. Mater. Sci.*, **36**: 225 (1992).

36. L. I. Lysak and Ya. N. Vovk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **20**, No. 4: 540 (1965) (in Russian).
37. L. I. Lysak and B. I. Nikolin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **22**, No. 5: 1098 (1966) (in Russian).
38. A. L. Roytburd and A. G. Khachaturyan, *Fiz. Met. Metalloved.*, **30**, No. 6: 1189 (1970) (in Russian).
39. G. Schoeck, E. Bisogni, and J. Shyne, *Acta Metall. Mater.*, **12**, No. 12: 1466 (1964).
40. A. Rivière, J. P. Amirault, and J. Woïrgard, *Nuovo Cimento*, **33**, No. 1: 398 (1976).
41. G. Schoeck, *Acta Metall. Mater.*, **11**, No. 6: 617 (1963).
42. A. Seeger, *phys. status solidi (a)*, **55**: 457 (1979).
43. V. G. Gavriljuk and Yu. Ya. Yagodzinskii, *Fiz. Met. Metalloved.*, **62**, No. 2: 253 (1986) (in Russian).
44. Y. Wang, M. Gu, L. Sun, and K. L. Ngai, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 6: 3525 (1994).
45. R. E. Miner, R. Gibala, and F. A. Hultgren, *Acta Metall. Mater.*, **24**, No. 3: 233 (1976).
46. D. V. Wilson, *Acta Metall. Mater.*, **5**, No. 6: 293 (1957).
47. A. J. McEvily, R. C. Ku, and T. L. Johnston, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**: 108 (1966).
48. V. G. Gavriljuk, N. P. Kushnaryova, and V. G. Prokopenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **42**, No. 6: 1288 (1976) (in Russian).
49. V. G. Gavriljuk, *The Distribution of Carbon in Steel* (Kiev: Naukova Dumka:1987) (in Russian).
50. V. G. Gavriljuk, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, **345**, No. 1–2: 81 (2003).
51. I. N. Karnaukhov, A. Ye. Pogorelov, and M. S. Chernolevskii, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 6: 743 (2007) (in Russian).
52. T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita, and Yu. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, No. 1: 60 (1968).
53. Yu. N. Koval and V. V. Kokorin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **39**, No. 5: 1044 (1975) (in Russian).
54. V. G. Gavriljuk, W. Theisen, V. V. Sirosh, E. V. Polshin, A. Kortmann, G. S. Mogilny, Yu. N. Petrov, and Ye. V. Tarusin, *Acta Mater.*, **61**, No. 5: 1705 (2013).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ: АНАЛИЗ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

Мессбауэровский спектр поглощения, согласно [1], описывается следующей формулой:

$$N(V) = N_{\infty} - N_M f_S \int_{-\infty}^{\infty} L_S(E - V) [1 - \exp(-\sigma(E))] dE, \quad (1)$$

где  $V$  — относительная скорость поглотителя и источника,  $N_{\infty}$  — число гамма-квантов, зарегистрированных вдали от резонансного поглощения,  $N_M f_S$  — число резонансных мессбауэровских гамма-

квантов,  $L_s(E - V) = \frac{2}{\pi W_s} \frac{(W_s/2)^2}{(E - V)^2 + (W_s/2)^2}$  — нормированная лоренцевская функция, описывающая спектральное распределение

гамма-квантов источника с шириной  $W_s$ , а  $\sigma(E)$  — собственный спектр поглощения исследуемого вещества, который в общем случае можно представить суммой лоренцевских линий с шириной  $W_a$ .

Экспериментально получаемый спектр  $N(V)$ , как видно из (1), экспоненциально зависит от величины  $\sigma(E)$  и даже для тонких поглотителей ( $\sigma(E) \ll 1$ ) уширен на величину  $W_s$ . Последнее обстоятельство существенно уменьшает, по меньшей мере, вдвое, разрешающую способность мессбауэровской спектроскопии, поскольку  $W_s$  и  $W_a$  примерно одинаковы.

По этим причинам для получения достоверной количественной информации о спектре поглощения и увеличении его разрешающей способности желательно получать из мессбауэровских спектров непосредственно величину  $\sigma(E)$ .

В настоящее время предложены три способа извлечения  $\sigma(E)$  из экспериментального спектра (1).

В первом из этих методов [2, 3], по дате публикации, требуется измерение образцов с разной толщиной, что иногда (особенно в металловедении) технически трудноосуществимо. Интерполяция на нулевую толщину дает возможность исключить влияние экспоненты под интегралом, однако не дает возможности избавиться от ширины линии источника, т.е. увеличить разрешение спектра.

Два других метода используют преобразования Фурье и не требуют измерения поглотителей с разными толщинами. В работе [4] преобразованию Фурье подвергается непосредственно экспериментальный спектр, а в [5, 6] его модельное представление в виде суммы произвольно заданных лоренцевских линий, без придания им какого-либо физического смысла.

Действительно, подвергая экспериментальный спектр прямому ( $F$ ) и обратному ( $F^{-1}$ ) фурье-преобразованию, можно получить следующее выражение для  $\sigma$ , которое вычисляется численными методами фурье-преобразования:

$$\sigma(V) = -\ln \left\{ 1 - F^{-1} \left( \frac{F(N_\infty - N(V))}{N_M f_s F(L_s)} \right) \right\}. \quad (2)$$

В этом методе большую роль имеет качество спектра, так как при преобразовании Фурье прямом и обратном существенно увеличивается статистический шум, который всегда присутствует в спектре из-за его квантовой природы. Использование фильтров разного вида несколько улучшает ситуацию. Тем не менее этот

метод не нашел достаточно широкого применения.

В последнем методе, как уже отмечалось выше, анализируется модель спектра, составленная из лоренцевских линий  $L_k(V_k - V; W_k)$  с амплитудами  $A_k$ :

$$N(V) = \sum_k A_k L_k(V_k - V; W_k), \tag{3}$$

которая наилучшим способом описывает спектр, т.е. имеет наилучшие статистические критерии или же критерии, которые с точки зрения экспериментатора являются приемлемыми. В этом случае может быть получено аналитическое выражение для  $\sigma$ :

$$\sigma(V) = -\ln \left( 1 - \sum_k \frac{W_k}{W_k - W_S} \frac{A_k}{N_M f_S} L(V - V_k; W_k - W_S) \right). \tag{4}$$

Из формулы (4) видно, что из ширины  $W_k$  каждой лоренцевской линии вычитается ширина линии источника  $W_S$ , т.е. разрешение в спектре улучшается на величину ширины линии источника.

В этом методе не возникают трудности с шумом. Однако конечный вид спектра сильно зависит от положения ( $V_k$ ) и количества лоренцевских линий, моделирующих исходный спектр. К тому же подбор соответствующих составляющих модели связан с достаточно монотонной рутинной работой. В работе [6] вместо лоренцевских линий предложено использовать войтовскую форму линии, что улучшает статистические параметры модели.

В настоящем исследовании для моделирования спектра в рамках последнего метода используется функция распределения изомерного сдвига, или иначе, функция распределения амплитуды одиночной лоренцевской линии. Действительно, если в (3) все лоренцевские линии имеют одинаковые ширины  $W$ , а индекс  $k$  непрерывно пробегает все значимые точки спектра, то  $A_k$  по своему смыслу полностью совпадает с определением функции распределения изомерного сдвига:

$$N(V) = \sum_k A_k L(V_k - V; W). \tag{5}$$

Выражение для  $\sigma$  приобретает тогда следующий вид:

$$\sigma(V) = -\ln \left( 1 - \sum_k \frac{W}{W - W_S} \frac{A_k}{N_M f_S} L(V - V_k; W - W_S) \right). \tag{6}$$

Функцию распределения изомерного сдвига мы получали с помощью программы DISTRI-M [7], в которой используется метод [8]. Следует отметить, что её зависимость от способа получения функции распределения изомерного сдвига, в частности от выбора

параметра ее сглаживания, остается, но в гораздо меньшей степени. Но главное, что при выборе модельной функции используется модель, имеющая вполне определенный физический смысл, что, по нашему мнению, увеличивает степень надежности спектра поглощения, получаемого в результате преобразования. В обоих методах имеется также принципиальная возможность увеличивать разрешение в спектре за счет формального увеличения ширины линии источника. Это дает возможность более точно определить положение близко расположенных линий поглощения, но нарушает соотношение их интенсивностей. Данные методы требуют определения доли мессбауэровских гамма-квантов  $N_{MfS}$  и, следовательно, высокого качества и постоянства параметров спектрометрического тракта спектрометра во время эксперимента.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА (ПРИЛОЖЕНИЕ)

1. S. Margulies and J. R. Ehrman, *Nucl. Instrum. Methods*, **12**: 131 (1961).
2. Г. А. Быков, Хиен Фам Зуи, *ЖЭТФ*, **43**, № 3 (9): 909 (1962).
3. S. S. Hanna and R. S. Preston, *Phys. Rev.*, **139**, No. 3A: 722 (1965).
4. A. J. Stone, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, No. 4: 331 (1970).
5. A. Asano and L. H. Schwartz, *Proc. of 19th AIP Conf. on 'Magnetism and Magnetic Materials' (Nov. 13-16, 1973, Boston, Mass.)* (New York: A. I. P. Conf. Proc. # 18: 1974), p. 262.
6. D. A. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods B*, **44**, No. 2: 199 (1989).
7. В. С. Русаков, *Известия РАН. Сер. физическая*, № 7: 1389 (1999).
8. J. Hesse and A. Rubartch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **7**, No. 7: 526 (1974).

### REFERENCES (APPENDIX)

1. S. Margulies and J. R. Ehrman, *Nucl. Instrum. Methods*, **12**: 131 (1961).
2. G. A. Bykov and Hien Fam Zui, *ZhETF*, **43**, No. 3 (9): 909 (1962) (in Russian).
3. S. S. Hanna and R. S. Preston, *Phys. Rev.*, **139**, No. 3A: 722 (1965).
4. A. J. Stone, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, No. 4: 331 (1970).
5. A. Asano and L. H. Schwartz, *Proc. of 19th AIP Conf. on 'Magnetism and Magnetic Materials' (Nov. 13-16, 1973, Boston, Mass.)* (New York: A. I. P. Conf. Proc. # 18: 1974), p. 262.
6. D. A. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods B*, **44**, No. 2: 199 (1989).
7. V. S. Rusakov, *Izvestiya RAN (Ser. Fizicheskaya)*, No. 7: 1389 (1999) (in Russian).
8. J. Hesse and A. Rubartch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **7**, No. 7: 526 (1974).