

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАКАРОВ ЕФРЕМ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Исследование процессов формирования ближнего атомного порядка и
образования фаз в бинарных модельных сплавах системы Fe-Mn при
ионном облучении**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

научно-квалификационная работа

Научный руководитель:

д. ф.-м. н.

В.В. Овчинников

Екатеринбург

2021

Реферат

Научная квалификационная работа аспиранта: 59 с., 20 рис., 5 табл., 65 источников.

СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ, ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, СДВИГ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, ЗАКАЛКА, ОБЛУЧЕНИЕ ИОНАМИ, МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ, ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.

Объект исследования: модельные двухкомпонентные сплавы на основе системы Fe - Mn.

Цель работы: выполнить фундаментальные исследования процессов формирования ближнего атомного порядка, а также образования фаз в сплавах системы Fe-Mn (с концентрацией марганца до 8 %) под воздействием облучения непрерывными пучками ионов инертного газа Ar^+ ($E = 5-50$ кэВ, $j = 50-200$ мкА/см², $F = 10^{11}-10^{18}$ см⁻²) при температурах от 300 до 500 °С с использованием исходно неравновесных холоднодеформированных и деформированных сдвигом под давлением кручением метастабильных состояний сплавов.

Методы исследования: мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

Проведен литературный обзор по вопросу влияния корпускулярного излучения (ионное, электронное, нейтронное и др.), на двухкомпонентные сплавы системы Fe-Mn. Выполнены эксперименты по инфракрасному нагреву и облучению ионами Ar^+ образцов сплавов Fe - 6,29; 6,35 и 7,85 ат. % Mn после холодной деформации, сплавов Fe - 4,10 и 7,25 ат. % Mn после интенсивной пластической деформации и закалки. Проанализированы результаты, полученные методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Обзор литературных источников	4
1.1 Сплавы системы Fe-Mn с ОЦК решеткой	4
1.2 Воздействие ионов на металлы и сплавы	7
2 Материалы и методы	17
3 Результаты исследований	21
3.1 Сплавы системы Fe-Mn после холодной деформации	21
3.1.1 Образование аустенита в холоднодеформированном α – сплаве Fe – 6,29 ат. % Mn при облучении ионами Ar^+	21
3.1.2 Исследование кратковременного импульсного облучения холоднодеформированного сплава Fe - 7,85 ат. % Mn, сравнение с импульсным инфракрасным нагревом	26
3.1.3 Образование обогащенного марганцем аустенита при аномально низких для протекания диффузионных процессов температурах в ходе «радиационной тряски» холоднодеформированного сплава Fe - 6,35 ат. % Mn ионами Ar^+ , $E = 15$ кэВ	31
3.2 Структурно-фазовые превращения в сплавах Fe - 4,10 и 7,25 ат. % Mn, подвергнутых интенсивной пластической деформации, при ионном облучении	42
ВЫВОДЫ	52
Список литературных источников	54

ВВЕДЕНИЕ

В ранее выполненных коллективом лаборатории пучковых воздействий (ЛПВ) Института электрофизики УрО РАН работах установлена важная роль наномасштабных динамических эффектов в воздействии ионизирующих излучений на конденсированные среды [1-11]. Эти эффекты, имеющие место при облучении ускоренными ионами (а также реакторными нейтронами, осколками деления), остаются вне поля зрения классической радиационной физики. Они связаны с процессами взрывного энерговыделения в областях прохождения плотных каскадов атомных смещений с образованием в течение триллионных долей секунды наномасштабных зон (thermal spikes), разогреваемых до 3000-6000 К и выше с тепловыми давлениями 5-40 ГПа, в некоторых случаях превышающими теоретический предел текучести материалов. Это приводит к формированию посткаскадных ударных волн, способных осуществлять на своем фронте жидкостное течение конденсированных сред, инициируя структурно-фазовые превращения. При этом радиационная тряска посткаскадными волнами играет роль температуры, увеличивая подвижность атомов без разогрева среды.

Показано [5], что в метастабильных средах посткаскадные уединенные волны могут стать незатухающими, подпитываясь энергией инициируемых на их фронте фазовых превращений.

В ряде работ, выполненных ранее, были установлены факты образования необычных структурных состояний (в том числе атомно-упорядоченных) в сплавах замещения на основе Al, Ti, Fe и Pd в условиях облучения тяжелыми ионами (Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , Fe^+ , Cu^+ ; 20-250 кэВ). Это происходит в объеме материалов на глубине до нескольких миллиметров (при пробегах ионов < 1 мкм), в течение нескольких секунд облучения, при аномально низких (в сравнении с порогом активации термической диффузии примесей замещения) температурах ($< 50-150$ °С в сплавах на основе Al и $< 250-350$ °С в сплавах на основе Ti, Fe и Pd).

Наряду с образованием необычных структурных состояний под воздействием ускоренных ионов происходит снижение (на несколько десятков/сотен градусов) температуры обычных процессов (наблюдаемых в ходе отжига) и их многократное ускорение, несмотря на снижение температуры. Это касается, например, температуры и скорости рекристаллизации сильно деформированных металлов и сплавов, а также кристаллизации аморфных сплавов.

1 Обзор литературных источников

1.1 Сплавы системы Fe-Mn с ОЦК решеткой

Изучением сплавов железо-марганец занимаются уже почти 150 лет. Ярким примером научного прорыва в области разработки новых сплавов на основе системы Fe-Mn является сталь Гадфильда (высокоуглеродистая с 13 – 14% марганца, ЛГ13). Улучшенные варианты данной стали применяются и сегодня в условиях ударного износа [12].

Все большее применение такой легирующей элемент для сталей, как марганец, находит широкое применение, и как правило, используется в основном для сталей с повышенными требованиями к таким свойствам, как жаропрочность, коррозионная устойчивость и др. Стоит сказать, что легирование марганцем сталей интересно с точки зрения полученных нестабильных аустенитных сталей, которые могут упрочняться во время их деформации. Необходимо отметить, что аустенитные стали на основе марганца широко используются из-за их прочности и пластичности.

Особенный интерес представляют стали с содержанием марганца менее 10%. Это связано с их сопротивлением микроударному нагружению или кавитационному воздействию и многократному удару.

Автор работы [12] пишет о способности нестабильных сталей данного типа изменять свойства во время нагружения (например – пластичность) из-за превращений, протекающих в них.

Диаграмма состояния системы Fe-Mn представлена на рисунке 1. Со стороны железа при 1473 °C наблюдается перитектическое равновесие:

δ -раствор (9,5% Mn), жидкость (13% Mn) и γ -раствор; ниже лежит широкая область γ -раствора [13].

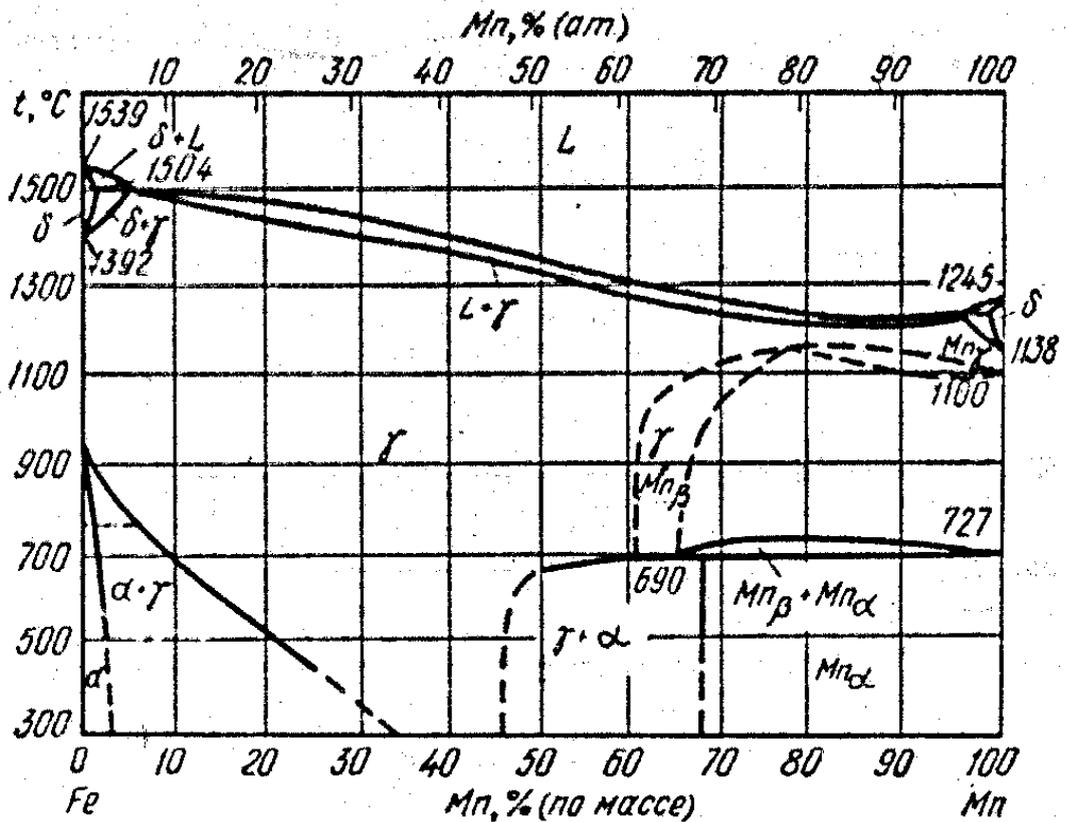


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Fe-Mn [14]

При температуре примерно 400 °С в равновесии находится γ -раствор (30% Mn) и α -раствор (3,3% Mn). Данная часть диаграммы недостоверна вследствие замедленной диффузии марганца в α - и γ -растворах (даже при длительном протекании фазовых превращений).

В области концентрации от 30 до 55% Mn γ -твердый раствор после затвердевания сохраняется вплоть до комнатной температуры.

В правой части диаграммы, со стороны Mn так же имеется перитектическое равновесие при 1232 °С: γ -твердый раствор+жидкость+ δ -Mn твердый раствор (98% Mn).

В данной системе сплавов присутствует два типа превращения: $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \epsilon$.

Кроме того, имеется ряд полиморфных превращений, связанных с наличием твердого раствора на основе Mn: δ , β , γ и α ; также эвтектоидный распад β -твердого раствора, содержащего 66% Mn, на γ -твердый раствор, содержащий 62% Mn и α -тведого раствора (68% Mn) [15].

Основные фазы, присутствующие в сплаве железо-марганец:

1. Аустенит. γ -твердый раствор на основе железа. Имеет ГЦК решетку.
2. α -мартенсит. Фаза, имеющая ОЦК решетку. Ее образование подчиняется известным закономерностям мартенситного превращения (кооперативного, бездиффузионного, сдвигового превращения).
3. ε -фаза. Фаза, имеющая ГПУ решетку. Образуется из аустенита по сдвиговому механизму без изменения концентрации марганца в твердом растворе.

Изменение фазового состава сплава Fe-Mn в зависимости от содержания Mn представлено на рисунке 1. Концентрационные интервалы образования тех или иных фаз после закалки могут быть представлены следующим образом [16, 17]:

- до 10% Mn образуется α -мартенсит; повышение содержания Mn приводит к понижению мартенситной точки M_{α} ;
- при 10 – 14,5% Mn количество α -мартенсита уменьшается, а ε -мартенсита увеличивается; в структуре также имеется некоторое количество остаточного аустенита;
- при 14,5 – 27% Mn структура состоит из твердого ε -раствора и аустенита.

Стоит отметить, что в сплавах системы железо-марганец, когда содержание Mn больше 5% при обычных скоростях присутствует бездиффузное мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$. При увеличении содержания Mn понижаются температурные интервалы $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений (рисунок 2). Воздействие Mn на превращения во время охлаждения проявляется сильнее, чем на превращения во время нагрева, что, в свою очередь, ведет к росту гистерезиса превращений [12].

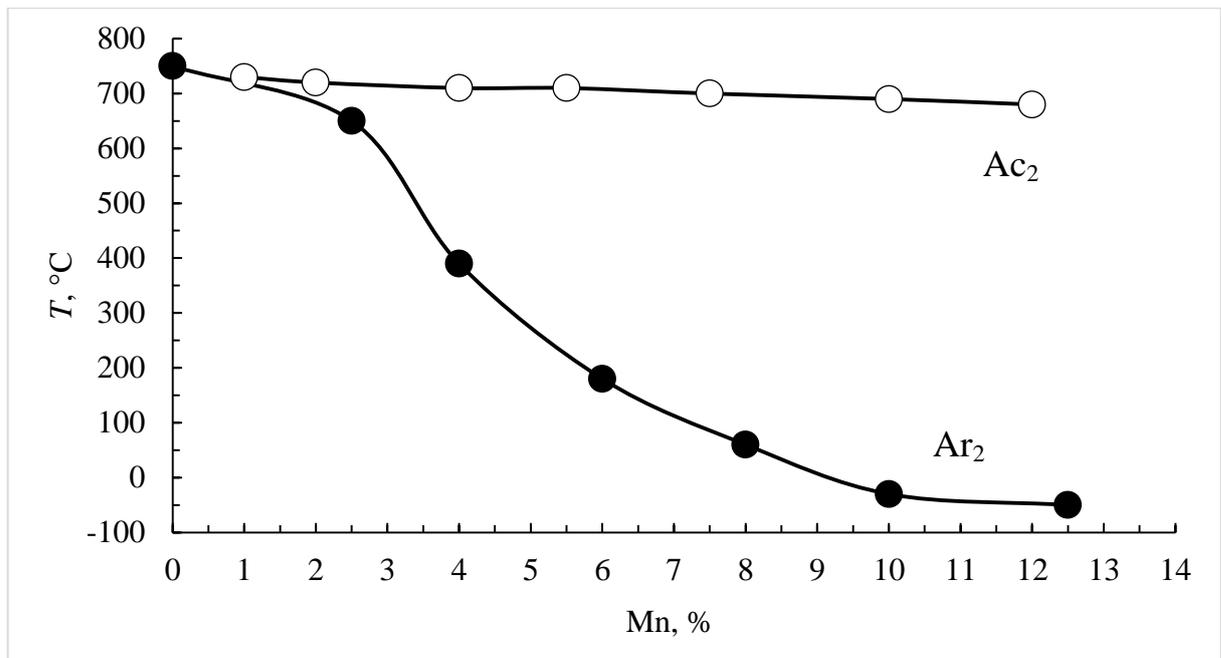


Рисунок 2 – Влияние Mn на температурные интервалы превращений [14]

Определено [18], что в мартенситных железомарганцевых сталях появляется хрупкость после отпуска при температурах 300 – 500 °С и выше. После отпуска снижается ударная вязкость сплава. Во время высокотемпературного отпуска в сталях с ~ 8 ат. % Mn появляется от 30 до 50% аустенита, который нестабилен во время пластической деформации. Во время деформации образуется аустенит при нагружении. Во время снижения энергии разрушения не происходит изменение фазового состава сплава, причем данное снижение нельзя устранить меньшим объемом примесей.

Теоретически, во время выдержки сплава Fe-8 ат. % Mn при температурах 300 – 500 °С может происходить образование аустенита, который выделяется по границам зерен, что ведет к уменьшению уровня ударной вязкости. На практике за несколько часов выдержки протекают процессы, которые предшествуют образованию аустенита и связаны с появлением субмикрообъемов, которые обогащены и обеднены Mn [19].

1.2 Воздействие ионов на металлы и сплавы

Процесс воздействия на вещество пучков ускоренных ионов и существующие технологии ионно-лучевой обработки твердых тел называют ионной имплантацией (ионным легированием, ионным внедрением, ионно-лучевой модификацией) [20].

Выбор энергии внедряемых ионов зависит от исходных материалов и глубины внедрения ионов и лежит в диапазоне от десятка кэВ до нескольких МэВ.

До появления ионной имплантации самым распространёнными способами внедрения примесей были: внедрение примесей в процессе роста кристалла (эпитаксия), диффузия и сплавление.

Метод ионной имплантации обладает следующими преимуществами [21]:

1. Высокая скорость внедрения примесей, однородность распределение и воспроизводимость параметров.
2. Возможность контроля количества вводимых атомов.
3. В процессе имплантации нет необходимости поддерживать высокую температуру.
4. Возможность легирования через тонкие пассивирующие слои.
5. Возможность контроля глубины легирования, вследствие чего есть возможность легирования тонких, приповерхностных слоёв с очень крутым градиентом концентрации примесей. Благодаря незначительному боковому рассеянию становится возможным изготовление миниатюрных приборов.

Однако у этого метода есть и недостатки:

1. Бомбардировка тяжелыми частицами приводит к радиационным дефектам.
2. Легирование ограничено лишь поверхностным слоем.
3. Такие эффекты, как каналирование и диффузия препятствуют получению теоретически предсказанного профиля.

Но в большинстве случаев достаточно изменения лишь поверхностных характеристик, чтобы улучшить свойства материала до необходимого уровня для применения в различных областях, таких как: материаловедение, машиностроение, атомная энергетика, медицина и т.д.

С помощью ионной имплантации возможно создание новых соединений, также удаётся улучшить такие свойства как: твёрдость, микротвёрдость, коррозионную стойкость, жаропрочность и другие необходимые свойства.

Рассмотрим некоторые физические аспекты процессов, протекающих в твёрдом теле при облучении. Существует несколько видов взаимодействия ускоренного иона с поверхностью твердого тела, на рисунке 3 изображены процессы, которые происходят в поверхностном слое облучаемого образца.

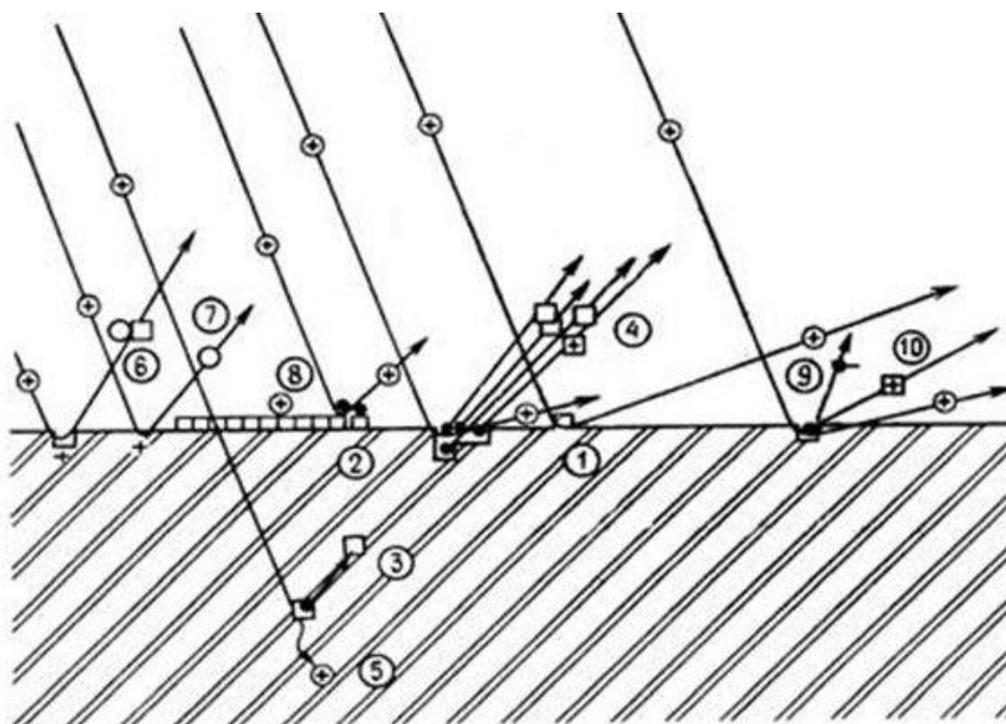


Рисунок 3 – Виды взаимодействия ускоренного иона с твердым телом: 1. - распыление ионов на атомах; 2. - поверхностные дислокации; 3. внутренние дислокации; 4. - физическое распыление; 5. - ионная имплантация; 6. - химическое распыление; 7. - перенос заряда; 8. - адсорбция ионов; 9. - эмиссия электронов; 10. - эмиссия поверхностных ионизированных ионов

При внедрении пучка ионов в облучаемый образец происходит торможение ионов. Основные потери энергии обусловлены: неупругими соударениями со связанными электронами тормозящего вещества, потери энергии при таких соударениях обусловлены возбуждением и ионизацией атомов и молекул, и упругими соударениями с ядрами (атомами), при этом часть кинетической энергии передаётся атомам мишени. Потери, обусловленные другими эффектами, либо полностью отсутствуют, либо пренебрежимо малы [21].

Параметр ε позволяет определить какой из видов взаимодействия (упругие или неупругие) преобладает:

$$\varepsilon = \frac{m \cdot E}{M}, \#(1)$$

где: m – масса электрона, M – масса пролетающей частицы, E – кинетическая энергия пролетающей частицы.

При больших значениях ε преобладают неупругие взаимодействия, энергия в большей степени передаётся электронам. При малых значениях $\sim 0,1 - 10$ кэВ преобладают упругие взаимодействия.

Вследствие неупругих взаимодействий происходит разогрев кристалла, поскольку электроны передают полученную энергию кристаллической решетке.

При упругих взаимодействиях в зависимости от полученной энергии протекают различные процессы. При недостаточно высоких энергиях (до 25 эВ) возбуждаются колебания атомов кристаллической решетки, при энергиях порядка 25 эВ и больше, образуются пары Френкеля. В случае больших энергий выбитые атомы так же, как и первичная частица, участвуют в дефектообразовании, такой цепной процесс называется каскадом атомных смещений.

В области каскада образуется больше количество дефектов, также вследствие выделения энергии (плотность энерговыделения порядка $10^{13} - 10^{14}$ Вт/см³), происходит локальное повышение температуры, которое может привести к плавлению сплава, последующее резкое охлаждение, посредством теплообмена с окружающим пространством, может вызвать эффекты аналогичные закалке металла.

Увеличение количества неравновесных дефектов приводит к увеличению скорости диффузии атомов в твердом теле. Постепенно пары Френкеля аннигилируются с выделением энергии, что приводит к уменьшению скорости диффузии.

Так как реальная структура твердого тела не идеальна, дефекты, возникшие в результате облучения, могут встречаться с дефектами, существовавшими до облучения, если дефекты одинаковы они стремятся сблизиться, образуя скопления вакансий и междузельных атомов, если же различны, то аннигилировать.

Скопление вакансий сначала образует небольшую полость, с увеличением числа вакансий преобразуется в диск и затем плоские стороны диска соединяются, образуя дислокационную петлю.

Так же, как и вакансии, междузельные атомы могут образовывать диск, который движется между плоскостями кристалла, при этом размер кристалла увеличивается, но это увеличение частично компенсируется распадом скоплений вакансий.

Основной характеристикой степени обработки при ионной имплантации является распределение пробега внедренных ионов по толщине поверхностного слоя. Согласно теории Линдхарда-Шарфа-Шиотта пробеги ионов по глубине мишени описываются гауссовым распределением и характеризуются средним проективным пробегом R_p и стандартным отклонением ΔR_p , которые определяются энергией бомбардирующих ионов, а также соотношением порядковых номеров и атомных масс ионов и атомной мишени.

На практике, для кристаллических материалов, теоретически рассчитанные пробеги ионов могут отклоняться от экспериментальных, поскольку в кристаллическом материале наблюдаются эффекты ионного каналирования, распыления поверхностного слоя и радиационно-усиленной диффузии.

Каналирование – внедрение ионов намного глубже, чем их средний проективный пробег. Эффект каналирования проявляется лишь в кристаллических телах. Траектории канализованных ионов расположены вдоль наиболее открытых “каналов” между плотно упакованными рядами атомов. Численные расчёты показывают, что каналирует лишь незначительная часть ионов и вскоре открытые каналы постепенно “забиваются” внедряемыми ионами.

Ионное распыление – ещё один негативный эффект при ионной имплантации. Бомбардировка ионами приводит к распылению поверхностного слоя облучаемого материала, что приводит к изменению профиля внедрённых ионов, смещению максимума концентрации внедрённых ионов ближе к поверхности, а при мощных импульсных воздействиях, может происходить полное испарение поверхностного слоя.

Благодаря радиационному воздействию возникает эффект радиационно-ускоренной диффузии. За счёт образования повышенного количества дефектов, главным образом – вакансий, происходит усиление диффузии т.к. примеси и основные атомы вещества диффундируют по вакансиям. Радиационно-ускоренная диффузия приводит к размытию профиля внедрённых ионов и к расширению модифицированной поверхности.

На рубеже 60–70-х годов XX века в ходе исследования процессов, протекающих при ионной имплантации, был обнаружен эффект дальнего действия. Эффект дальнего действия – это эффект проникновения радиационных дефектов и имплантируемых ионов или распространение структурно-фазовых превращений при поверхностном ионном облучении на глубину, превышающую теоретически рассчитанные средние проективные пробеги ионов в материале.

Этот эффект вызывает интерес как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Он позволяет расширить возможности модифицирования материалов и взглянуть по-новому на природу взаимодействия излучения с веществом.

Несмотря на то, что имеется большое количество данных об эффектах дальнего действия, единого мнения о природе данного явления пока не сформировано. Существует несколько основных возможных объяснений механизмов эффекта дальнего действия:

1) Перемещение точечных дефектов вглубь материала вследствие появления напряжений в слое, повреждённом ионной бомбардировкой, также этими напряжениями объясняют фазовые превращения, которые наблюдаются при ионной имплантации.

2) Радиационно-стимулированная диффузия – увеличение коэффициента диффузии собственных и примесных атомов в металлах, полупроводниках и широкозонных диэлектриках в 10^2 - 10^{10} раз при радиационном воздействии [22].

3) Радиационно-динамические эффекты – возбуждение упругих волн вследствие развития каскада атомных смещений. Согласно этой модели ионы сталкиваясь с веществом, образуют каскады атомных смещений, которые порождают высокочастотную акустическую (гиперзвуковую) волну, на фронте которой происходит инициирование нетепловых фазовых превращений. Такие волны быстро затухают, но при взаимодействии с протяженными дефектами, они вызывают их перестройку и в следствии вторичные волны, таким образом, подобный цепной процесс способен охватить всю толщину образца [23]. Данный механизм наблюдается в метастабильных средах.

Наибольший интерес вызывают радиационно-динамические эффекты, с их помощью можно целенаправленно модифицировать свойства материалов на глубине до нескольких миллиметров.

Радиационно-динамические эффекты при корпускулярном облучении. Каскад атомных смещений характеризуется высокой скоростью выделения энергии и высоким давлением в каскадной области (составляет, как минимум, несколько десятков килобар). Вследствие чего может образоваться почти сферическая ударная волна. Вследствие наличия механизмов фокусировки энергии волн по выделенным направлениям кристалла, сферическая волна может трансформироваться во фрагменты плоских волн [5].

Давление на фронте послекаскадных ударных волн может вызвать течение бездефектного материала с перемешиванием атомов среды [25, 26], поскольку, в случае с тяжелыми ионами, оно может превышать как реальный, так и теоретический предел текучести твердых тел. Большое число уединенных ударных волн вызывает аномальный массоперенос, который может являться альтернативой диффузионному массопереносу.

При прохождении границы зерна ударная волна теряет порядка 10-20 процентов энергии [27].

Послекаскадные ударные волны так же могут являться и инициаторами бездиффузионных процессов типа мартенситных превращений.

Сферическая послекаскадная волна в стабильной среде быстро затухает, её пробег составляет несколько десятков нанометров, поэтому всё это не позволяет объяснить «эффекты дальнего действия» на больших расстояниях.

При распространении послекаскадных ударных волн в метастабильных средах на фронте таких волн могут осуществляться самораспространяющиеся фазовые превращения [2, 29]. Генерируемые облучением ударно-волновые процессы и фазовые превращения, а также инициируемые распространением волн процессы структурных перестроек получили название радиационно-динамических эффектов.

Обработка материалов с использованием эффектов дальнего действия. Так, например, в работе [30] было показано, что бомбардировка ионами Ag^+ и N^+ сплавов V-5Ga-6Cr и V-5Ga-0,05Ce привела к увеличению микротвёрдости поверхности слоёв. Глубина проникновения ионов аргона в сплав V-Ga-Ce не превышала 70 нм, тогда как толщина упрочнённого слоя составляла несколько микрон.

Облучались сплавы V-4.51Ga-5.66Cr и чистый V ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ и флюенсом $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре $\sim 700 \text{ K}$ так же привела к увеличению микротвёрдости с облучённой и не облучённой сторон, несмотря на то, что фактическая глубина проникновения атомов аргона в мишень $9 \times 10^{-2} \text{ мкм}$ [31].

В работе [32] ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ облучался холоднодеформированный сплав системы Al-Cu-Mg-Mn. В исходном состоянии в сплаве наблюдается дислокационная ячеистая структура. Диаметр ячеек лежит в пределах от 0,5 до 2 мкм. После облучения ионами Ag^+ с дозой $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ во всём объёме образца толщиной $\sim 2 \text{ мм}$, наблюдаются равноосные и вытянутые субзерна зёрна диаметром 0,5-1 мкм. Проективный пробег ионов Ag^+ составляет 20 нм.

Также влияние ионного облучения на структуру различных сплавов было изучено в работах [33-35], как и в предыдущих примерах изменения в структуре происходили по всему объёму образцов.

В работе [36] изучалось влияние ионной имплантации ионов N^+ с энергией 65 кэВ и дозой $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ (N}^+ / \text{см}^2)$ на трибологические свойства Raex и Hardox сталей. Измерения коэффициента трения во время трибологического испытания на контакте на диске выполнялись в условиях сухого трения. Коэффициент трения имплантированного образца достиг значений, характерных для не имплантированного образца после около 1500 циклов измерений. Максимальный диапазон имплантированных ионов составляет $\sim 0,17 \text{ мкм}$. Глубина следа износа около 2,4 мкм. Это означает, что толщина слоя, модифицированного процессом имплантации, составляет $\sim 2,4 \text{ мкм}$ и превышает начальный интервал имплантированных ионов на порядок.

В работе [37] фольги пермаллоя-79 толщиной 20 мкм облучались ионами B^+ (из BF_3) в установке ИЛУ-3 с дозой $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов E для первой партии образцов варьировалась от 15 до 45 кэВ, другая партия облучалась ионами фосфора с той же дозой,

но с энергиями 40 и 100 кэВ. Бор был обнаружен с обеих сторон фольг. Также эффект дальнего действия проявляется в перераспределении основных компонентов – обеднение никеля с обратной стороны.

В работе [38] эффект дальнего действия был показан на примере различных сплавов: сплав типа нимоник (Ni-Cr-Fe-Mo-Ti-Al), сплав V-4Cr-4Ti, аморфный сплав на основе железа (Fe-Cr-B) и кобальта (Co-Si-Fe-B-Cr-Mn), промышленно металлокерамический сплав ВК8 (WC-8Co). Образцы облучались ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ до дозы $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при различных температурах мишени. В случае со сплавом нимоник, в приповерхностном слое толщиной в 30 мкм существенно возросла микротвёрдость. Также упрочнение было обнаружено и в сплаве V-4Cr-4Ti протяженностью 20 мкм, хотя проективный пробег ионов при данных энергиях не превышает 186 Å. Толщина образцов аморфных сплавов была 20-30 мкм, при облучении при температуре 200 °С началась кристаллизация, на основании рентгендифрактограмм было установлено, что сплав кристаллизовался и с обратной стороны, это означает, что толщина радиационного повреждения не меньше 20-30 мкм.

При радиационно-динамическом воздействии могут протекать процессы аналогичные термическому отжигу и поэтому ионное облучение можно использовать как альтернативу печному отжигу. При этом температура и время воздействия заметно ниже. Так, например, в работах [39-41] облучались различные сплавы алюминия ионами Ag^+ с энергиями 10-30 кэВ. Облучение сплава 1441 (Al-Cu-Mg-Li) флюенсом $10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-2}$ привело к переходу ячеистой структуры сплава к субзеренной, близкой к полигональной, а также растворению частиц $\beta'(Al_3Zr)$ и Al_8Fe_2Si и образование частиц новой фазы Al_2LiMg пластинчатой формы (при печном отжиге изменение интерметаллидного состава сплава не наблюдается). К снижению прочностных характеристик и возрастанию пластичности образцов исходно нагартованного сплава АМг6 (Al-Mg) приводит облучение с флюенсом $\geq 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что связано с процессами рекристаллизации, инициируемыми ионной бомбардировкой. И при облучении сплава ВД1 (Al-Cu-Mg-Mn) флюенсом $0,6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ также из исходной ячеистой формируется неоднородная субзеренная структура. Во всех этих случаях изменения происходили по объёму всего образца толщиной ~3 мм несмотря на то, что проективный пробег ионов Ag^+ в алюминиевых сплавах в данном диапазоне энергий не превышает 50 нм.

Широко распространены в исследовательских работах по облучению ионами сплавы на основе системы Fe-Mn. Данные сплавы широко применяются как в теоретических, так и в экспериментальных исследованиях. В железо-марганцевых сплавах под воздействием ионизирующего излучения происходит эволюция фазового состава,

атомной и магнитной структуры. В некоторых работах [7] изучается радиационно-динамическое воздействие при облучении ионами системы сплавов Fe-Mn для существенного увеличения подвижности атомов, и как результат скорости атомных перестроек и фазовых превращений при пониженных температурах.

В работе [7] получены результаты мессбауэровских и резистометрических исследований атомных перераспределений, особенностей протекания $\alpha(\text{ОЦК}) \rightarrow \gamma(\text{ГЦК})$ структурного фазового превращения в сплаве Fe-8,25 ат. % Mn в ходе облучения ионами Ar^+ ($E = 20 \text{ кэВ}$, $j = 50 - 100 \text{ мкА/см}^2$) и в ходе нагрева пучком света сопоставимой мощности. Рассчитаны значения параметра ближнего атомного порядка по Каули α_1 , количество и состав α - и γ -фаз, формирующихся при $\alpha \rightarrow \gamma$ переходе. Установлен альтернативный характер перераспределения атомов в закаленном сплаве в результате облучения ионами при 250 °С (атомное упорядочение, $\alpha_1 < 0$) и при 420 °С (ближнее расслоение, $\alpha_1 > 0$). Воздействие пучка света не вызывает перераспределение атомов при 250 °С ($\alpha_1 = 0$). При температуре 420 °С воздействие ионного пучка многократно (на 1 – 2 порядка величины) ускоряет процессы ближнего атомного расслоения сплава, и инициирует последующее превращение обогащенных (до ~ 18 ат. % Mn) зон в γ -фазу.

Результаты сравнительного исследования воздействия пучка ионов аргона и пучка света при одинаковой поглощаемой мощности (и полном совпадении теплового режима воздействия) на закаленный сплав Fe-8,25 ат. % Mn (являющегося согласно фазовой диаграмме пересыщенным твердым раствором марганца в ОЦК α -железе) [7, 40] свидетельствуют о наличии нетепловой составляющей воздействия пучка ускоренных ионов аргона. Обнаруженные эффекты авторы объясняют наличием, наряду с тепловой, радиационно-динамической составляющей воздействия пучка ионов, связанной с распространением в метастабильных средах (теоретически на неограниченно большие расстояния) интенсивных послекаскадных уединенных волн, инициирующих на своем фронте структурно-фазовые превращения. Результат воздействия определяется не только параметрами пучка ионов, но и, в не меньшей степени, откликом метастабильной среды, связанным с ее строением и свойствами.

Таким образом, анализ литературных источников показал, что использование метода ионно-лучевой обработки конструкционных материалов обеспечивает существенное изменение структуры и свойств металлов и сплавов, что позволяет добиться заметного улучшения необходимых параметров в условиях производства. Необходимо отметить, что современные достижения в области ионно-лучевой обработки металлов и сплавов позволяют в ряде случаев заменить методы традиционной обработки ввиду высокой экономичности, эффективности, надежности и т. д.

Эффекты дальнего действия, и, в частности, радиационно-динамические эффекты, еще недостаточно изучены. Удобным объектом для исследований могут являться модельные бинарные сплавы на основе железа, например, сплавы системы Fe-Mn.

Данный сплав был достаточно хорошо изучен при термической обработке. Но при использовании методов ионно-лучевой обработки открылись новые, до сегодняшнего дня неизученные термодинамически стабильные состояния.

Цель данной работы: выполнить фундаментальные исследования процессов формирования ближнего атомного порядка, а также образования фаз в сплавах Fe-Mn с концентраций марганца меньше 8 ат. % под воздействием облучения непрерывными пучками ионов инертного газа Ar^+ ($E = 5-50$ кэВ, $j = 50-200$ мкА/см², $F = 10^{11}-10^{18}$ см⁻²) при температурах от 300 до 500 °С (обращая особое внимание на формирование измененных структурных состояний и кристаллических фаз при температурах ниже порога начала интенсивного протекания термоактивируемых процессов) с использованием исходно неравновесных холоднодеформированных и деформированных сдвигом под давлением кручением метастабильных состояний сплавов и сравнить последствия облучения с аналогичными режимами ($T(t)$) чисто теплового воздействия.

Для выполнения цели работы были поставлены следующие задачи:

- 1) Исследовать процесс образования ближнего порядка типа расслоения в двухкомпонентных холоднодеформированных сплавах Fe – 6,29, 6,35 и 7,85 ат. % Mn в ходе воздействия ионами Ar^+ методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.
- 2) Исследовать процессы, возникающие в результате воздействия ионов Ar^+ , в сплавах Fe – 4,10 и 7,25 ат. % Mn методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.
- 3) Сравнить процессы образования ближнего порядка при ионном облучении с инфракрасным нагревом, используя сопоставимый по плотности мощности нагреватель.

2 Материалы и методы

Выбор состава двухкомпонентных метастабильных модельных сплавов на основе железа был обусловлен невозможностью в условиях кратковременного низкотемпературного воздействия получить значительную степень расслоения твердого раствора в интервале концентраций марганца меньше 10 ат. % ввиду отсутствия интенсивного протекания тепловой диффузии.

Для исследования были подготовлены следующие модельные сплавы на основе железа: Fe - 6,29 ат. % Mn, Fe - 6,35 ат. % Mn, Fe - 7,85 ат. % Mn. Исходными материалами служили порошки марганца (> 99,98 % Mn) и карбонильного железа (> 99,99 % Fe). Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Гомогенизация проводилась в аргоне при температуре 1000 °С в течение 24 ч. Слитки сплавов были прокованы на заготовки 3×20×20 мм³. Заготовки были прокананы в ленты толщиной 500 мкм при температуре 600 °С.

Далее ленты сплавов Fe - 6,29 ат. % Mn, Fe - 6,35 ат. % Mn, Fe - 7,85 ат. % Mn были прокатаны до толщины 100 мкм при комнатной температуре. Из полученных лент вырезались образцы размером 10×10 мм², которые утонялись с использованием чугунных притиров и алмазных паст разной зернистости, до толщины порядка 50 мкм.

Фольги полученных сплавов для мессбауэровского исследования толщиной ~50 мкм получали химическим травлением в растворе 75 мл H₂O₂, 30 мл H₃PO₄ и 2 г щавелевой кислоты, а также с помощью электролитического травления в смеси 400 мл ортофосфорной кислоты и 86 г хромового ангидрида.

Сплавы Fe с 4,10 и 7,25 были выплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона в виде слитков массой 40 г. После гомогенизации они были подвергнуты закалке от 800 °С, с целью обеспечения атомно-разупорядоченного состояния, в итоге они имели при комнатной температуре структуру α(ОЦК)-твердого раствора. Далее слитки были разрезаны на пластины, которые полировались механически и электрохимически до толщины порядка 300 мкм. Это состояние материала являлось исходным перед применением описанных ниже обработок.

Некоторые из образцов подвергались интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением (СД) при P= 8 ГПа во вращающихся наковальнях Бриджмена до степени деформации $e = 5.9$ (3 оборота в наковальнях) со скоростью $e = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (0,3 об/мин) при температуре 25 °С. Образцы после такой обработки имели форму диска толщиной 150 мкм и диаметром 7 мм. Некоторые образцы были порезаны на квадраты из закаленной пластины и полировались механически до толщины порядка

150 мкм. Для проведения мёссбауэровских исследований пластины и диски утоняли механически на абразивах, а также с использованием чугунных притиров и алмазных паст разной зернистости до толщины порядка 50 мкм, с последующим химическим травлением и электрополировкой до толщины 20 мкм.

Ионно-лучевую обработку исследуемых образцов проводили непрерывными пучками ионов Ag^+ с энергией 10-20 кэВ на установке ИЛИМ-1 (рисунок 4), оснащенной технологическим ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом, обеспечивающем работу в непрерывном и импульсно-периодическом (миллисекундном) режиме ($S_{\text{пучка}} \approx 100 \text{ см}^2$; в непрерывном режиме пределы изменения энергии и плотности ионного тока следующие: $E = 5-50 \text{ кэВ}$, $j = 10-500 \text{ мкА/см}^2$) [41]. Таким образом, имеющийся в распоряжении ионный имплантер обеспечивает рекордные значения плотности ионного тока до 500 мкА/см^2 , при которых наиболее ярко проявляются радиационно-динамические эффекты [5]. В имплантере имеется возможность перемещения и двухстороннего облучения мишеней встречными пучками ионов (рисунок 5).



Рисунок 4 - Ионный имплантер ИЛИМ-1

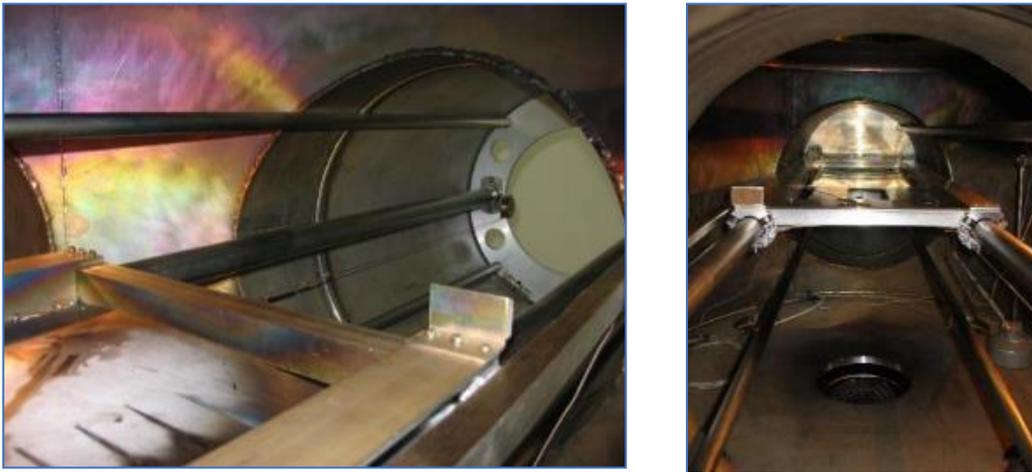


Рисунок 5 - Система перемещения мишеней под ионным пучком

В ходе облучения с помощью тонкой хромель-алюмелевой термопары, подключенной к системе автоматической регистрации цифровых сигналов фирмы Advantech «Adam 4000», контролировалась температура нагрева образцов ионным пучком. Контроль температуры образцов в ходе ионного облучения позволяет оценить вклад термической составляющей с целью выделения в чистом виде радиационно-динамической составляющей. В практическом плане это позволяет в итоге подобрать оптимальный режим облучения с целью улучшения тех или иных свойств материалов.

Для сравнения влияния ионного облучения (сопровождающегося нагревом мишени) и обычного нагрева в том же режиме с целью выделения в итоге радиационной составляющей воздействия, нами использовался сопоставимый по плотности мощности теплового излучения бесконтактный нагреватель с фехрелевыми спиралями.

Методами исследования являлись мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый структурный анализ и электронная просвечивающая микроскопия.

Мёссбауэровские исследования проводили на автоматическом ЯГР спектрометре СМ-2201 в режиме постоянного ускорения. Источником квантов служил изотоп ^{57}Co в Rh. Обработку мессбауэровских спектров проводили с помощью специально разработанных в ЛПВ программ.

Рентгеновские исследования фазового состава образцов выполняли в ЦКП ИЭФ УрО РАН на рентгеновском дифрактометре D8 Discover в медном излучении ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Рентгеновские дифрактограммы снимали с облученной стороны лент. Обработка данных выполнена с использованием программы TOPAS 3.

Электронно-микроскопическое исследование сплава Fe - 6,35 ат. % Mn в исходном холоднодеформированном состоянии и после облучения ионами Ag^+ ($E = 15$ кэВ) с нагревом до различных температур проводили на просвечивающем электронном микроскопе Tescan G² 30 Twin Центра совместного доступа «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИМФ УрО РАН. Исследования проводились на фольгах (в их центральной части по глубине после утонения с двух сторон) при ускоряющем напряжении 300 кВ для получения картин микродифракции, а также светлопольных и темнопольных изображений в различных рефлексах с целью идентификации образующихся фаз.

3 Результаты исследований

3.1 Сплавы системы Fe-Mn после холодной деформации

3.1.1 Образование аустенита в холоднодеформированном α – сплаве Fe – 6,29 ат. % Mn при облучении ионами Ar^+

В ходе облучения образцов сплава Fe – 6,29 ат. % Mn после холодной деформации с целью достижения необходимой температуры нагрева мишени ионным пучком были подобраны параметры пучка: энергия ионов $E = 15$ кэВ, плотность ионного тока $j = 50$ мкА/см². В соответствии с поставленной задачей использовались низкие флюенсы ионов $F = 1,25 \cdot 10^{15} - 3,13 \cdot 10^{16}$ см⁻² (соответствующее время облучения 4-10 с). Кроме того, образцы сплава были нагреты с помощью компактного нагревателя, специально созданного для выполнения этого эксперимента (с автоматическим заданием и поддержанием температуры облучаемых мишеней с точностью до 1 °С) до сопоставимых значений температуры и за такие же времена, как и при ионном облучении. Режимы облучения и нагрева приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы облучения ионами Ar^+ и нагрева с помощью нагревателя образцов сплава Fe – 6,29 ат. % Mn.

№	Тип воздействия	Энергия ионов E , кэВ	Плотность ионного тока j , мкА/см ²	Время облучения t , с	Флюенс F , см ⁻²	T_{max}^* , °С
1	Облучение ионами Ar^+	15	50	4	$1,25 \cdot 10^{15}$	299
2				$1,9 \cdot 10^{15}$	344	
3				$2,5 \cdot 10^{15}$	393	
4				$3,13 \cdot 10^{15}$	448	
5	Нагрев с помощью нагревателя	–	–	4	–	313
6				328		
7				399		
8				437		

Примечание: * Указана максимальная температура, до которой нагревались образцы (без выдержки при этой температуре).

На рисунке б в качестве примера показаны расчетные и экспериментальные кривые нагрева мишеней из сплава Fe – 6,29 ат. % Mn толщиной 25 и 100 мкм пучком ионов аргона ($E = 15$ кэВ, $j = 50$ мкА/см²; $P_s = 0,75$ Вт/см²), а также бесконтактным нагревателем, обеспечивающим точно такую же плотность мощности излучения, поглощаемую мишенью. Экспериментальные кривые содержат также участки медленного охлаждения в

вакуумной камере имплантера. Охлаждение мишени, нагретой бесконтактным нагревателем, излучающим тепло после его отключения, является более инерционным.

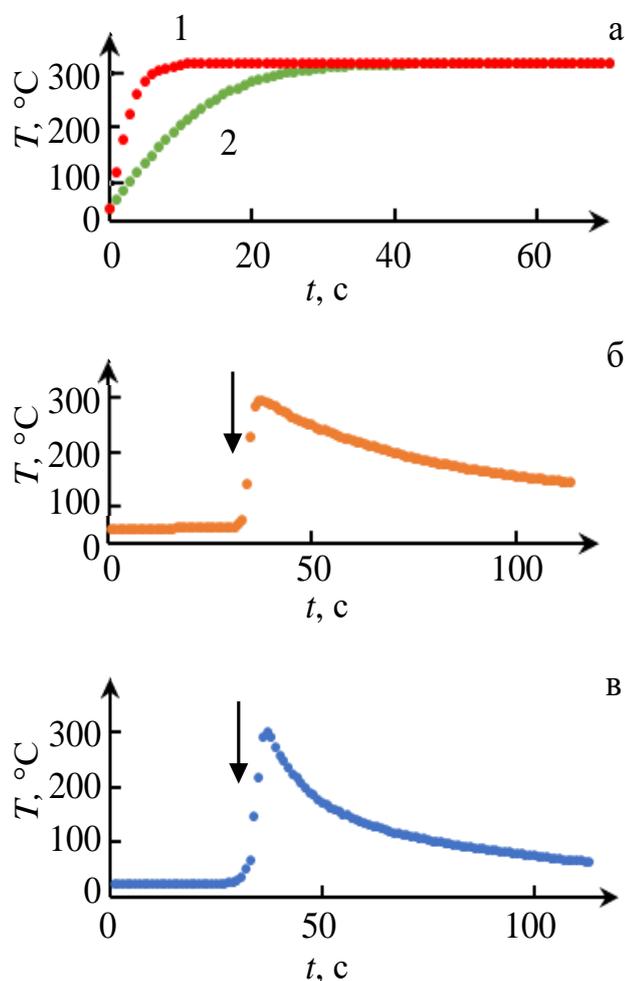


Рисунок 6 - Кривые нагрева мишеней из сплава Fe – 6,29 ат. % Mn потоками излучения с плотностью мощности $P_s = 0,75 \text{ Вт/см}^2$: (а) расчетные кривые (1 и 2) для мишеней толщиной 25 и 100 мкм ($k = 0,3$); (б, в) эксперимент для фольг толщиной 25 мкм при их нагреве в вакуумной камере имплантера тепловым излучением (б) и пучком ионов (в). Стрелки соответствуют времени включения нагревателя и ионного источника.

Полученная в эксперименте максимальная температура разогрева образца ионным пучком в течение 4 с составляет, согласно показаниям системы мониторинга температуры, 299 °С, а температура нагрева термоизлучателем 313 °С (с погрешностью ± 5 °С).

Расчетная температура нагрева фольги исследуемого сплава толщиной 25 мкм ионным пучком с указанными выше параметрами в течение 4 с (рисунок 6 а) составляет 302 °С. Это в пределах погрешности согласуется с результатом эксперимента (299 °С).

Отметим, что средняя температура мишеней в ходе их нагрева от $T_{\text{комн}}$ до ~ 300 °С составляет всего лишь порядка 170-180 °С.

Температурные режимы воздействия, показанные на рисунке 6 б, в, отвечают диапазону предельно низкой диффузионной подвижности атомов и, соответственно, низкой скорости термоактивируемых процессов.

С помощью методов рентгеноструктурного анализа и ядерного гамма-резонанса (эффект Мессбауэра) проведено исследование кристаллической, локальной атомной и сверхтонкой магнитной структуры образцов сплава Fe – 6,29 ат. % Mn, в исходном состоянии, после ионно-лучевой обработки, а также после обычного нагрева в том же режиме $T(t)$, что и пучком ионов.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплавов Fe – Mn приведены на рисунке 7 и в таблице 2. Рентгеновская дифрактограмма (рисунок 7а) исходного ферромагнитного образца Fe – 6,29 ат. % Mn свидетельствуют о его однофазности (100% α -феррита).

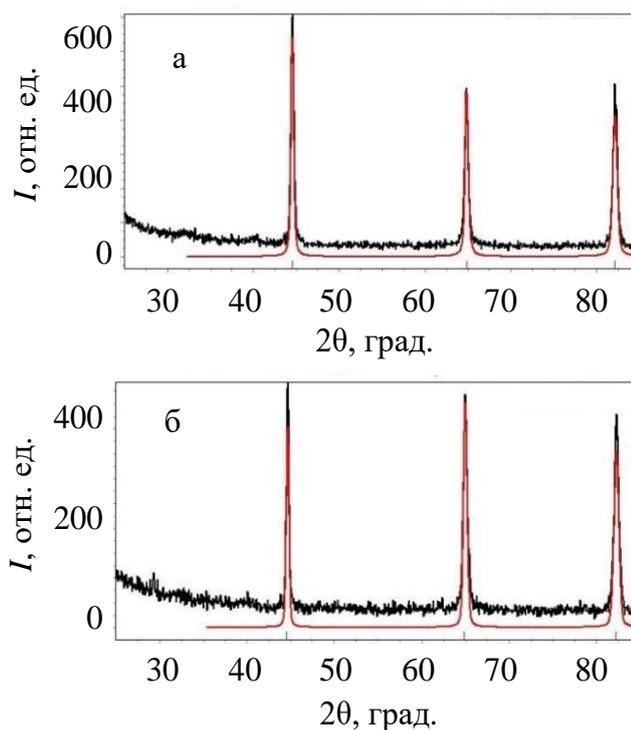


Рисунок 7 - Рентгеновские дифрактограммы сплава Fe – 6,29 ат. % Mn в исходном состоянии (а) и в состоянии после облучения пучком ионов аргона: $E = 15$ кэВ, $j = 50$ мкА/см², $F = 1,2 \cdot 10^{15}$ см⁻² (б)

Таблица 2 - Результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплава Fe - 6,29 ат % Mn после различных видов обработки

Вид обработки	α -Fe		
	Период, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d$, %
Холодная деформация	2,874(3)	45(3)	0,36
Облучение ионами Ag^+ , $E = 15$ кэВ, $j = 50$ мкА/см ² , $F = 1,25 \cdot 10^{15}$ см ⁻² (4 с), $T = 299$ °С	2,871(3)	92(8)	0,26
Нагрев нагревателем до $T = 313$ °С за $t = 4$ с	2,871(3)	61(4)	0,29

По данным, приведенным в таблице 2 видно, что у исследуемого сплава наблюдается следующая тенденция: после облучения ионами Ag^+ до температуры ~ 300 °С область когерентного рассеяния растет, а уровень микронапряжений снижается, что свидетельствует о процессе радиационного отжига в результате ионного воздействия. В то же время после обычного нагрева до сопоставимой температуры ОКР растет медленнее. То же можно сказать и о снижении уровня микронапряжений, это означает, что структурные изменения при ионном облучении протекают более интенсивно.

Рентгеноструктурный анализ не выявляет наличия каких-либо новых фаз в изученном железомарганцевом сплаве как после нагрева бесконтактным нагревателем (до 313 °С), так и ионным пучком (до 299 °С) (рисунок 7 б). Результаты обработки дифрактограмм свидетельствуют лишь об увеличении областей когерентного рассеяния (т. е. размера кристаллитов) и уменьшении параметра кристаллической решетки α -фазы в случае воздействия ионным пучком.

Известно, что на рентгеновских дифрактограммах дифракционные максимумы фаз размером менее 8-10 нм не выявляются. Это связано с тем, что узлы обратной решетки при таком малом размере областей когерентного рассеяния не формируются.

Следует также отметить, что исследование процессов перераспределения атомов в сплавах с близкими электронными факторами рассеяния компонентов (что характерно для Fe и Mn, занимающих соседние позиции в периодической системе (таблице) элементов Д.И. Менделеева) при помощи дифракционных методов затруднено. Кроме того, затруднено исследование атомной структуры твердых растворов с низким содержанием одного из компонентов.

В связи с этим для получения информации о возможных атомных перестройках и изменениях фазового состава, инициируемых ионным облучением при аномально низких температурах, ниже порога активной диффузии, был использован эффект Мессбауэра. Для анализа тонкой структуры мессбауэровских спектров (рисунок 8) были использованы предложенные в [42, 43] и подробно описанные в [43], методы теоретического описания формы мессбауэровских спектров упорядочивающихся и многофазных сплавов, а также методы решения нелинейных параметрических задач, применяемые для определения параметров моделей [43].

Следует отметить, что описание (подгонка) экспериментальных мессбауэровских спектров теоретическими осуществлялась как на основе обычных методов решения нелинейных параметрических задач, так и с помощью специально разработанного алгоритма поиска глобального экстремума (т.е. суперкомпьютерного просчета функции невязки на многомерной сетке с малым шагом). Это обеспечило максимальную надежность получаемых решений, исключая попадание в локальный экстремум.

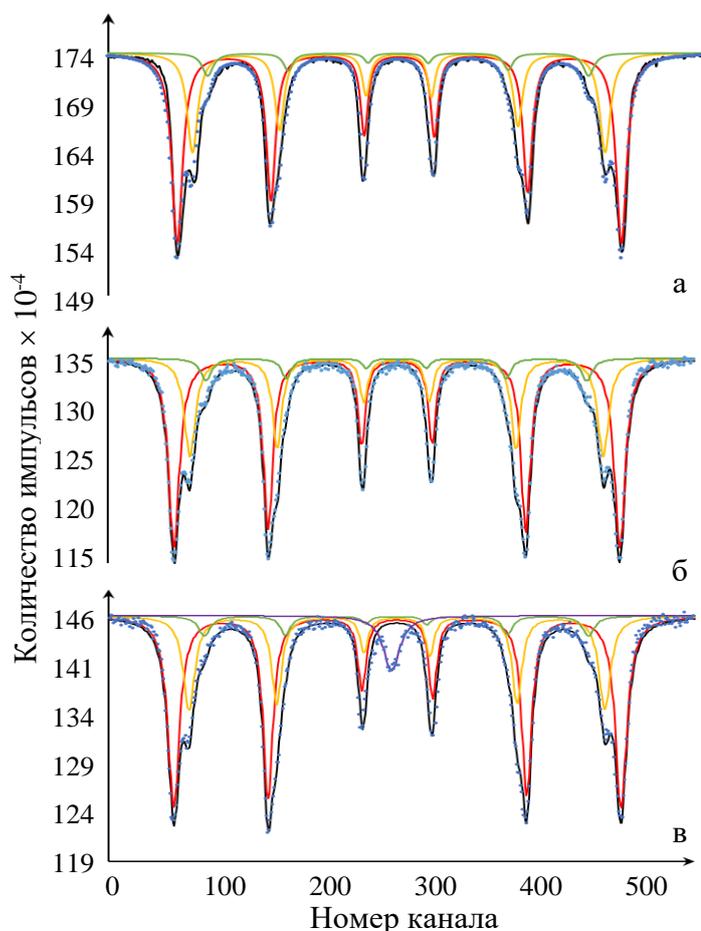


Рисунок 8 - Мессбауэровские спектры сплава Fe – 6,29 ат. % Mn в исходном состоянии (а), после нагрева бесконтактным нагревателем ($T = 313 \text{ }^\circ\text{C}$) (б) и после облучения пучком ионов аргона: $E = 15 \text{ кэВ}$, $j = 50 \text{ мкА/см}^2$, $F = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (нагрев до $T = 299 \text{ }^\circ\text{C}$) (в)

В результате анализа мессбауэровских спектров установлено, что в исходном холоднодеформированном состоянии сплав является однофазным – 100% α -феррита (рисунок 8 а). Быстрый нагрев сплава системы Fe – Mn до 313 °С (а также до 327 и 344 °С) в течение нескольких секунд (в отсутствие ионного облучения) не вызывает образования в нем каких-либо новых фаз (рисунок 8 б).

Рассчитанная в результате обработки мессбауэровских спектров степень ближнего порядка для образцов, нагретых тепловым излучением до 313-344 °С, в пределах погрешности равна нулю: $\alpha_1 = 0,01 \pm 0,02$. Это означает, что такой кратковременный нагрев (в отсутствие воздействия ускоренных ионов) существенно не изменяет характера распределения атомов в твердых растворах.

Мессбауэровский спектр образца с 6,29 ат. % Mn, нагретого до 299 °С ионным пучком, представленный на рисунке 8 в, обнаруживает в своем составе немагнитную компоненту (синглет). Изомерный сдвиг наблюдаемого синглета отрицателен по отношению к ферромагнитно-расщепленному спектру α -железа (и составляет $\sim -0,08$ мм/с относительно сдвига спектра чистого железа). Это соответствует изомерному сдвигу железомарганцевого аустенита (обычно от $-0,10$ до $-0,07$ мм/с). Этот результат свидетельствует о протекании в сплаве с 6,29 ат. % Mn $\alpha \rightarrow \gamma$ фазового превращения с участием, как показано ниже, процесса массопереноса.

3.1.2 Исследование кратковременного импульсного облучения холоднодеформированного сплава Fe - 7,85 ат. % Mn, сравнение с импульсным инфракрасным нагревом

С целью поиска нижней температурной границы начала концентрационного расслоения (в некоторых случаях приводящего к распаду) сплавов системы Fe-Mn в ходе ионного облучения был поставлен эксперимент на сплаве Fe - 7,85 ат. % Mn, заключающийся в понижении температуры образцов при облучении за счет использования единичных или повторяющихся операций облучения ионами, а также аналогичных кратковременных нагревов в печи. Условия проведенных экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения параметра ближнего порядка по Каули (α), полученные в результате обработки мессбауэровских спектров, при различных режимах облучения и нагрева образцов холоднодеформированного сплава Fe - 7,85 ат. % Mn

№ образца	Метод воздействия	T_{\max} , °C	Количество операций нагрева (облучения)	Флюенс F , см ⁻² , и общее время всех операций (с)	Параметр ближнего порядка по Каули (α)
1	Холодная прокатка	—	—	—	0,00*
2	Нагрев с помощью нагревателя	253	4	— (72)	0,03
3	Облучение и нагрев пучком ионов Ag^+ , $E = 15$ кэВ	153	1	$3,75 \cdot 10^{15}$ (3)	0,08
4		217	5	$1,87 \cdot 10^{16}$ (15)	0,09
5		200	10	$3,75 \cdot 10^{16}$ (30)	0,10

Примечание: * погрешность в определении параметра составляет порядка 0,02.

Для оценки результатов воздействия были получены мессбауэровские спектры образцов после операций нагрева и облучений (рисунки 9, 10). Спектры были обработаны с использованием специальных программ ЛПВ, позволяющих получить оценки параметров сверхтонкого взаимодействия, установить наличие и содержание фаз, а также определить значения параметров ближнего и/или дальнего атомного порядка, характеризующих распределение атомов в твердых растворах.

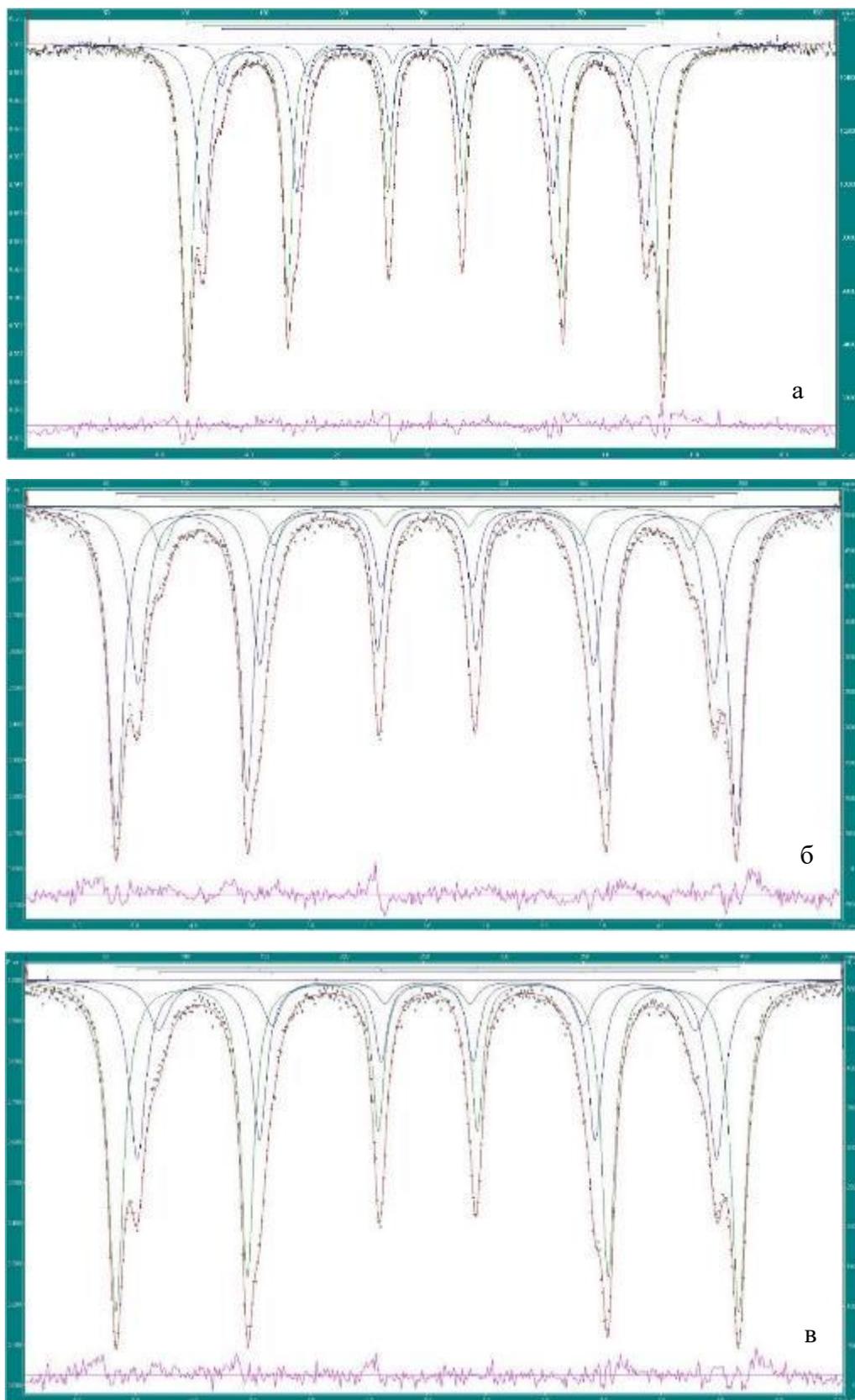
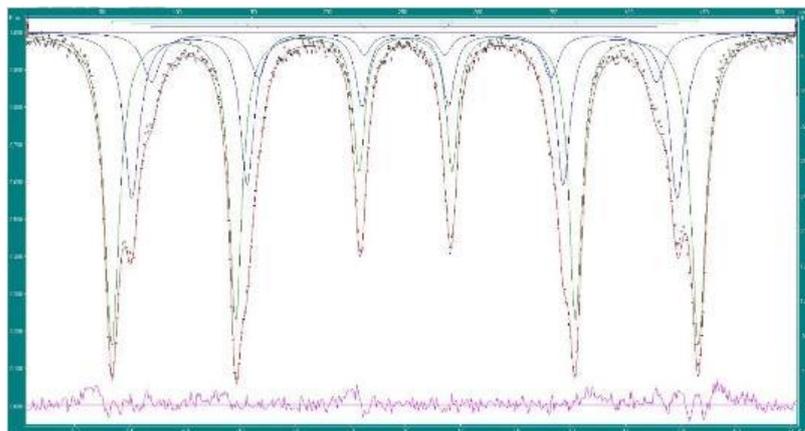
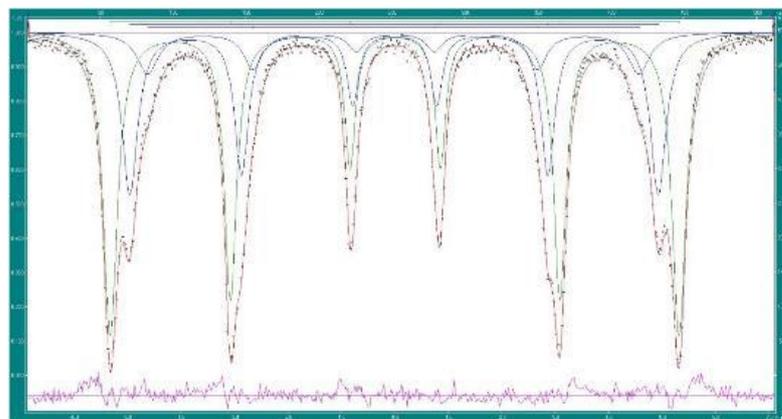


Рисунок 9 - Мессбауэровские спектры образцов холоднодеформированного сплава Fe - 7,85 ат. % Mn в исходном состоянии (а), после нагрева печью до температуры $T_{max}=253^{\circ}\text{C}$ 4-мя импульсами (б) и после облучения ионами Ag^+ ($E = 15 \text{ кэВ}$, $F = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до $T_{max} = 153^{\circ}\text{C}$) (в)



а

б

Рисунок 10 - Мессбауэровские спектры образцов холоднодеформированного сплава Fe - 7,85 ат. % Mn после облучения ионами Ag^+ ($E = 15$ кэВ) флюенсами: $F = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 5 импульсами до $T_{max} = 217$ °C (а) и $F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 10 импульсами до $T_{max} = 200$ °C (б)

Приведенные в таблице 3 температуры нагрева образцов ($T_{max} = 153 - 253$ °C) существенно ниже температуры $T_{max} = 299$ °C, при нагреве ионным пучком до которой на предыдущем этапе работы нами наблюдалось $\alpha(\text{ОЦК}) \rightarrow \gamma(\text{ГЦК})$ превращение [44]. Вид полученных мессбауэровских спектров (рисунки 9, 10) свидетельствует о том, что фазовый состав сплава не изменился. Объяснениями этого результата могут являться следующие причины:

- 1) при дополнительном снижении температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение становится термодинамически невыгодным,
- 2) когерентная связь обогащенных марганцем зон (если таковые образуются) с ОЦК матрицей при низких температурах является более сильной.

Действительно, согласно результатам анализа мессбауэровских спектров (таблица 3) наблюдается резкое увеличение параметра ближнего атомного порядка по сравнению с холоднодеформированным состоянием, от $\alpha = 0,00 \pm 0,02$ до $\alpha = 0,08 \pm 0,02$, уже после 2х-секундного нагрева образца всего лишь до 153 °C. Это свидетельствует о

концентрационном расслоении сплава, за счет каскадной радиационной тряски, играющей роль температуры. Температура же $T_{max} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$ явно недостаточна для протекания термоактивированных процессов в течение всего лишь 2 с.

Следует отметить, что эффект Мессбауэра на пропускание дает информацию о состоянии всего объема исследуемых фольг толщиной порядка 30 мкм, что более, чем в 10^3 раз превышает проективные пробеги ионов Ar^+ в сплаве. Сказанное объясняется генерацией и распространением посткаскадных мощных упругих и ударных волн. «Радиационная тряска» среди посткаскадными волнами повышает подвижность атомов при аномально низких температурах (т.е. в определенном смысле играет роль температуры).

3.1.3 Образование обогащенного марганцем аустенита при аномально низких для протекания диффузионных процессов температурах в ходе «радиационной тряски» холоднодеформированного сплава Fe - 6,35 ат. % Mn ионами Ar^+ , $E = 15$ кэВ

Следующим этапом настоящей работы являлось подтверждение и дополнение результатов [44], свидетельствующих о выделении γ -фазы существенно измененного состава из α -сплава Fe - 6,29 ат. % Mn в ходе нескольких секунд облучения ионами Ar^+ ($T \leq 299$ °C). Благодаря вариации условий облучения планировалось перевести специально выплавленный сплав аналогичного состава (Fe - 6,35 ат. % Mn) в состояние, еще более приближенное к равновесному.

Учитывая сказанное, предполагалось, кроме того, использовать преимущества ускоренного радиационного отжига для построения низкотемпературной области равновесной фазовой диаграммы системы железо-марганец. Для этого были выбраны три различные температуры в интервале 300-450 °C (одна из которых близка к 300 °C), до которых разогревались мишени из сплава Fe - 6,35 ат. % Mn пучками ускоренных ионов Ar^+ . Параллельно для сравнения такие же образцы подвергались в камере имплантера аналогичным режимам нагрева инфракрасным нагревателем без облучения.

На рисунке 11 показаны экспериментальные кривые нагрева мишеней из сплава Fe - 6,35 ат. % Mn толщиной 25 мкм пучком ионов аргона ($E = 15$ кэВ, $j = 50-100$ мкА/см²; $P_s = 0,75-1,5$ Вт/см²), а также бесконтактным нагревателем (в вакуумной камере имплантера при рабочем давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.), обеспечивающим близкую скорость нагрева мишеней в отсутствие облучения. Охлаждение мишеней, нагретых бесконтактным нагревателем, является заметно более инерционным, поскольку он, находясь вблизи мишени продолжает излучать тепло после его отключения.

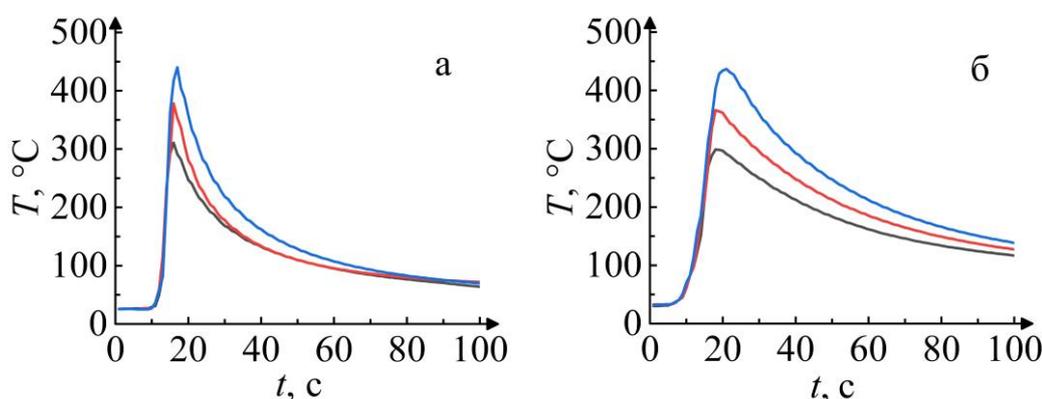


Рисунок 11 – Кривые нагрев-охлаждение образцов пучком ионов Ar^+ (а): 1 – $T_{max} = 311$ °C, 2 – $T_{max} = 378$ °C, 3 – $T_{max} = 449$ °C и инфракрасным нагревателем (б): 1 – $T_{max} = 299$ °C, 2 – $T_{max} = 371$ °C, 3 – $T_{max} = 442$ °C (1 – черный, 2 – красный, 3 – синий)

На рисунке 12, а приведены мессбауэровские спектры исходного разупорядоченного холодной прокаткой образца сплава Fe – 6,35 ат. % Mn и образцов, нагретых до различных температур (рисунок 12 б-г) в отсутствие ионного облучения. Эти спектры свидетельствуют об однофазности как исходного холоднодеформированного образца, так и образцов, подвергнутых термическому воздействию (100 % α -феррита). Рентгеновские дифрактограммы, полученные для данных образцов, также не выявляют в структуре указанных образцов как вторых фаз, так и каких-либо других особенностей.

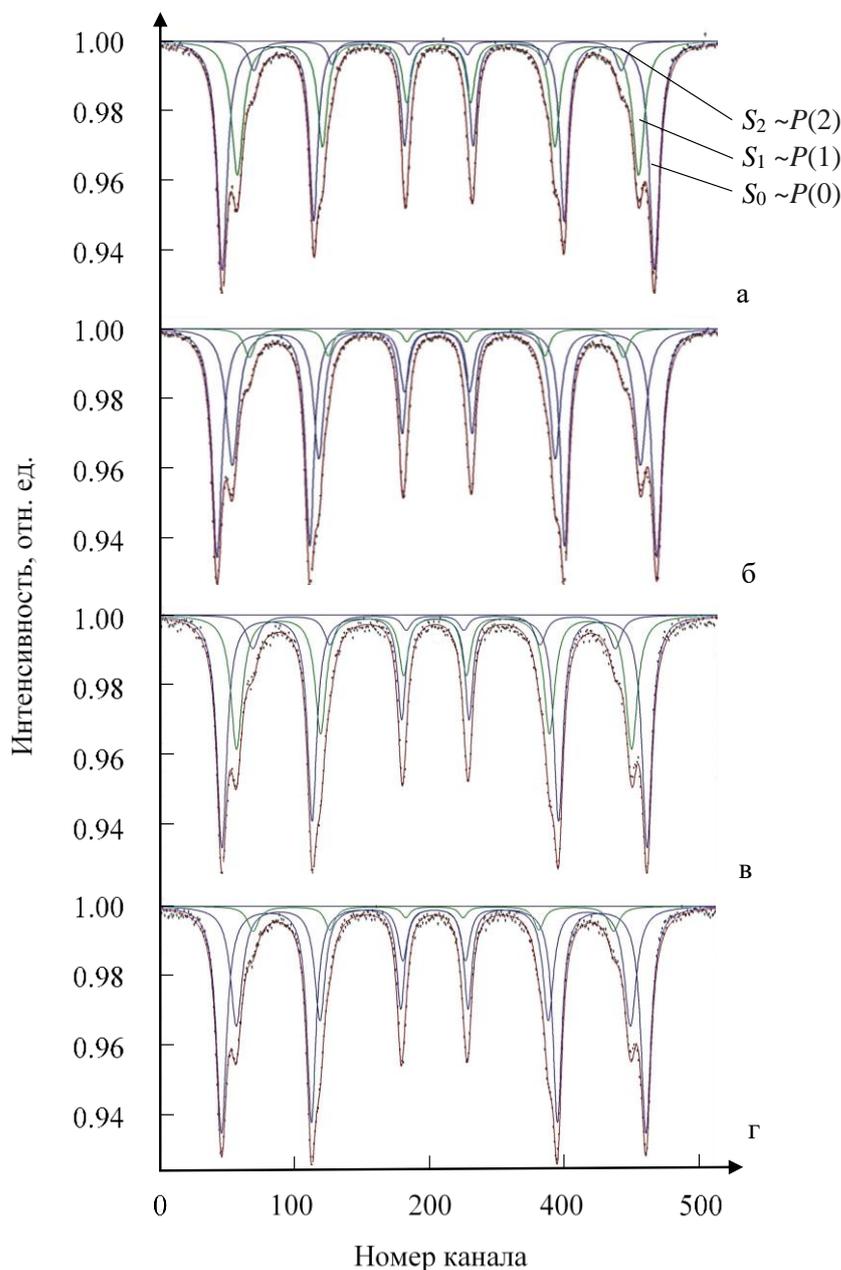


Рисунок 12 – Мессбауэровские спектры исходного холоднодеформированного образца (а) и образцов, нагретых инфракрасным нагревателем (б-г): $T_{\max} = 299^\circ\text{C}$ (б), $T_{\max} = 371^\circ\text{C}$ (в), $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$ (г)

Обработка мессбауэровских спектров, приведенных на рисунке 12, в модели ближнего атомного порядка [43, 44] свидетельствует не только об отсутствии в образцах, подвергнутых трем различным режимам нагрева (в отсутствие облучения), выделений *вторых фаз*, но и каких-либо существенных *внутрифазовых* перестроек. А именно, рассчитанные значения параметра ближнего атомного порядка Каули-Уоррена α ($-1 \leq \alpha \leq 1$) в пределах допустимой погрешности равны нулю, так же, как и для исходного образца.

В отличие от обычного нагрева, воздействие пучков ионов во всех трех использованных режимах приводит, согласно данным рентгеновской дифракции, проведенной для данных образцов, к увеличению областей когерентного рассеяния (т.е. размера кристаллитов α -фазы) и к уменьшению параметра кристаллической решетки, что согласуется с данными [44], однако этот метод не выявил образования новых фаз (дополнительные рефлексы на дифрактограммах отсутствуют).

Последнее свидетельствует либо об отсутствии выделившихся фаз, либо об отмеченной выше недостаточной чувствительности метода рентгеновской дифракции, обусловленной близостью электронных факторов рассеяния Fe и Mn, занимающих соседние позиции в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, а также низким содержанием Mn в сплаве. Кроме того, дифракционные методы неэффективны в случае, когда размеры выделений вторых фаз не превышают 8-10 нм и узлы обратной решетки не формируются, как уже было сказано ранее. В настоящем исследовании гораздо более информативными оказались мессбауэровский анализ. А именно, в спектрах всех образцов, кратковременно нагретых ионным пучком до разных температур, наблюдается парамагнитная линия (рисунок 13), которую следует идентифицировать.

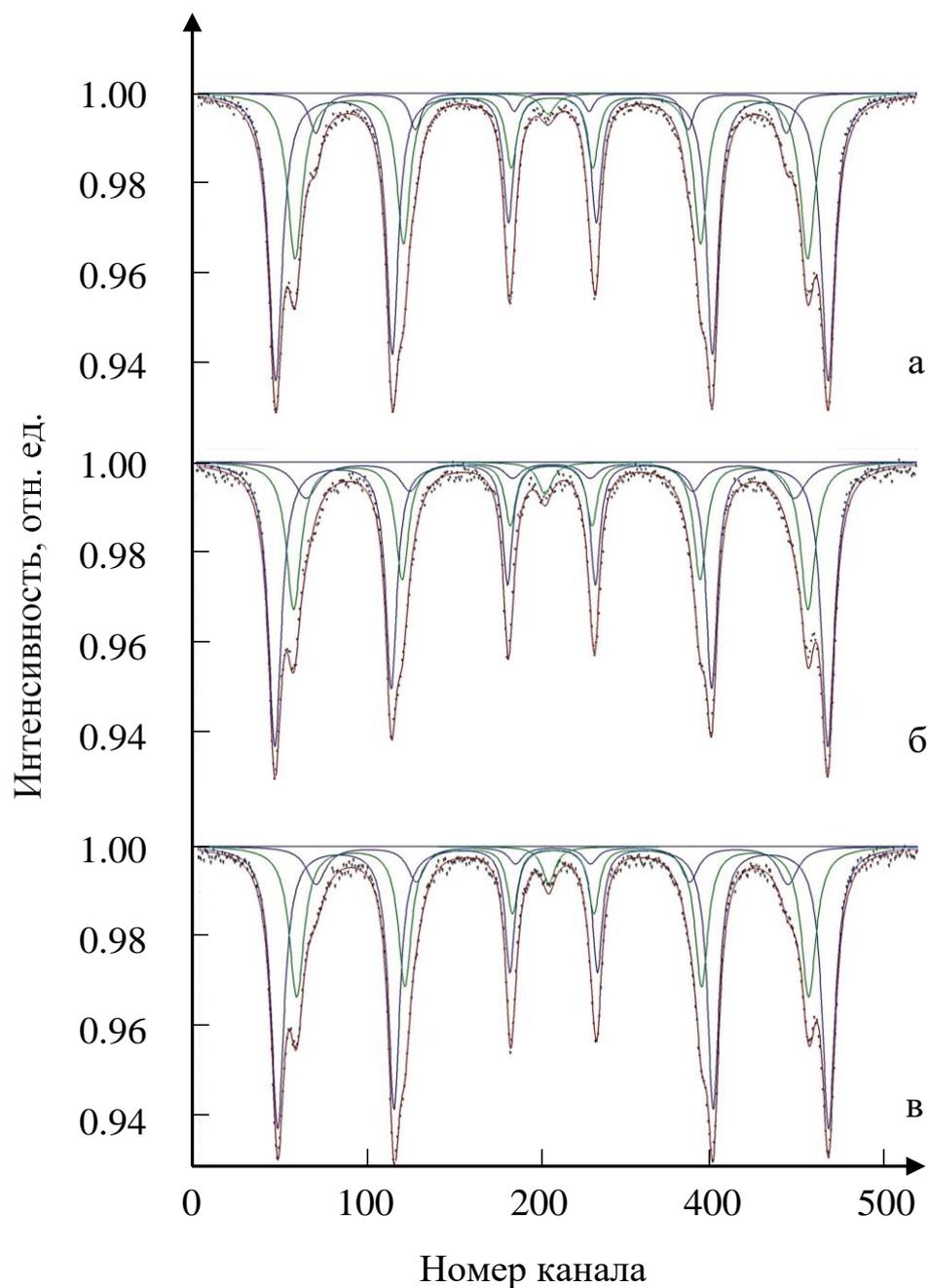


Рисунок 13 – Мессбауровские спектры образцов, нагретых пучком ионов Ar^+ в режиме $E = 15 \text{ кэВ}$, $j = 100 \text{ мкА/см}^2$: $T_{\text{max}} = 311 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), $T_{\text{max}} = 378 \text{ }^\circ\text{C}$ (б), $T_{\text{max}} = 449 \text{ }^\circ\text{C}$ (в)

Теоретические и аналитические соотношения для аппроксимации формы мессбауровских спектров, характерных для однофазного (α) и двухфазного ($\alpha + \gamma$) состояний исследуемых сплавов, приведены в [43, 44].

Для невысоких концентраций ($c < 10\text{-}15 \text{ ат. } \%$) второго компонента мессбауровские спектры ферромагнитных сплавов на основе железа являются в

достаточно хорошем приближении¹ суперпозицией нескольких зеемановских секстетов линий (рисунок 13), площади под которыми пропорциональны вероятностям $P(l)$ наличия в первой координационной сфере атома ^{57}Fe $l=0, 1, 2, \dots$ атомов второго компонента ($S_0 \sim P(0), S_1 \sim P(1), S_2 \sim P(2) \dots$), в данном случае атомов Mn. В идеально разупорядоченном сплаве вероятности $P(l)$ описываются биномиальным распределением:

$$P(l) = C_{Z_1}^l c^l (1 - c)^{Z_1 - l}, \#(2)$$

где Z_1 – координационное число 1-й координационной сферы в ОЦК решетке ($Z_1 = 8$), $c = 0,0635$.

При описании ближнего порядка моделью Каули-Уоррена (с учетом только ближайших соседей атома ^{57}Fe), вместо концентрации c используют эффективную концентрацию атомов примеси $c^* = c \cdot (1 - \alpha)$ [43, 44], где $\alpha_2 \equiv \alpha_1$ – параметр Каули-Уоррена на первой координационной сфере. В случае значительной степени развития ближнего порядка типа ближнего расслоения (на зоны, обогащенные и обедненные атомами примеси), как это наблюдается при длительных выдержках (до 100 ч и более) при температурах > 450 °С в сплавах железо-хром с 13 и 15 ат. % Cr [5, 11] можно считать, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha$, т.е. эффективная концентрация в обедненных вторым компонентом зонах, богатых ^{57}Fe , выравнивается.

В работе [44] была предложена гетерогенная модель описания мессбауэровского спектра, когда в обедненном твердом растворе зоны, предположительно обогащенные вторым компонентом (марганцем), выделились в виде ГЦК γ -фазы. Концентрации марганца в этих зонах обозначены, соответственно, c_1 и c_2 . Понятно, что $c_1 \equiv c^* = c \cdot (1 - \alpha_{\max})$, где α_{\max} – максимальная степень ближнего порядка (ближнего расслоения), которая достигается к моменту выделения второй фазы. Согласно (2) только одна величина α_{\max} (или однозначно связанная с ней величина $c_1 \equiv c^* = c \cdot (1 - \alpha_{\max})$) определяет отношение интенсивностей всех секстетов ферромагнитной части спектра: $S_l \sim P(l)$ (рисунок 12; рисунок 14 а, б). Подгонка ферромагнитной части экспериментального спектра теоретической зависимостью [43, 44] с использованием χ^2 -критерия позволяет определить как параметр α_{\max} , так и c_1 (рисунок 14 с). Процедура подгонки также включает определение площадей синглетной и ферромагнитной части спектра, которые пропорциональны долям атомов ^{57}Fe в обедненном α -твердом растворе $n_{\text{Fe}}^1 \sim S_\alpha$ и $n_{\text{Fe}}^2 \sim S_\gamma$ в парамагнитной фазе: $n_{\text{Fe}}^2 = 1 - n_{\text{Fe}}^1$ (рисунок 14 г). Тогда используем соотношение, полученное в [44]:

¹ Учитывающем в явном виде влияние на параметры спектров только ближайших соседей атомов ^{57}Fe (из 1-й координационной сферы). Влияние более удаленных координационных сфер косвенно учитывается за счет некоторого уширения и дополнительного смещения линий спектра [43].

$$n_{\text{Fe}}^1 = \frac{(c_2 - c)(1 - c_1)}{(c_2 - c_1)(1 - c)}, \#(3)$$

можно рассчитать концентрацию марганца в аустените

$$c_2 = \frac{n_{\text{Fe}}^1 c_1 (1 - c) - c(1 - c_1)}{n_{\text{Fe}}^1 (1 - c) - (1 - c_1)}. \#(4)$$

Как уже было сказано, мессбауэровские спектры всех трех образцов сплава Fe – 6,35 ат. % Mn, нагретых в течение нескольких секунд под воздействием пучков ионов аргона до температур 311, 379 и 449 °С (рисунок 13), демонстрируют наличие в их центральной части синглета малой площади. Его изомерный сдвиг по отношению к чистому железу для всех трех спектров составляет порядка –0,08 мм/с, что хорошо соответствует сдвигу аустенита (обычно от –0,10 до –0,07 мм/с в зависимости от его состава).

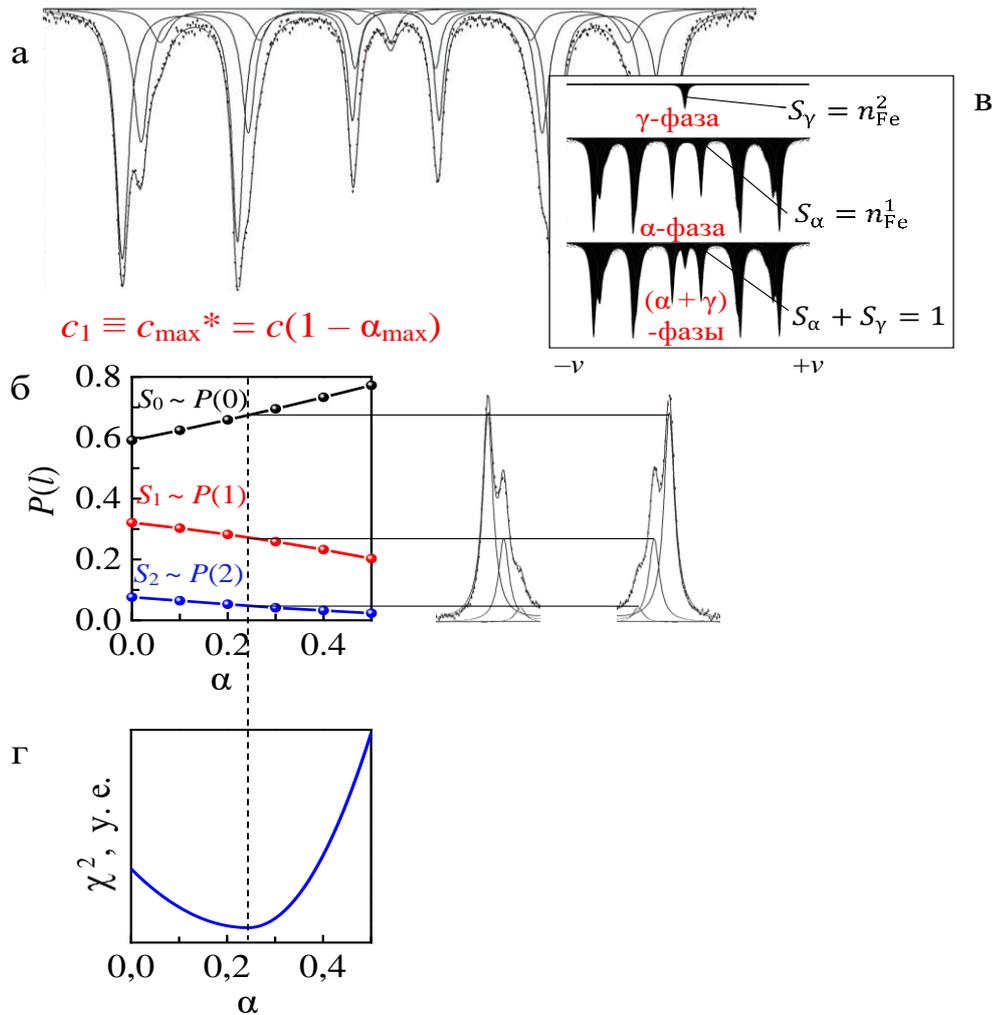


Рисунок 14 – Процесс мессбауэровского анализа

В результате аппроксимации спектров оценены значения c_1 , n_{Fe}^1 и n_{Fe}^2 . Эти величины, а также рассчитанные с использованием соотношения (4) значения концентрации c_2 марганца в γ -фазе для различных температур облучения сплава Fe – 6,35 ат. % Mn представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Температуры (в диапазоне 300-450 °С), достигнутые при облучении, и установленные значения концентраций c_1 и c_2 .

Температура нагрева образцов в ходе ионного облучения T_{max} , °С	Доля атомов в α -твердом растворе n_{Fe}^1	Концентрация Mn в α -твердом растворе, c_1 , ат. %	Концентрация Mn в γ -фазе, c_2 , ат. %
311	0,030	4,8*	38,0
378	0,036	5,2	29,4
449	0,044	5,4	23,8

*Оцененные значения погрешностей для c_1 и c_2 составляют $\pm 0,3$ и $\pm 0,5$ ат. %, соответственно.

По данным [45, 46-48] в условиях ионной бомбардировки («каскадной радиационной тряски») в результате многочисленных исследований было установлено гигантское (в сотни и тысячи раз) увеличение скорости процессов (в том числе, процессов перераспределения атомов, рекристаллизации, образования фаз), снижение на сотни градусов температуры этих процессов. Обнаруживается многократное увеличение (в 10^3 - 10^6 раз по сравнению с протяженностью зоны пробега ионов [8, 45, 46-48]) глубины воздействия на структуру и свойства металлов и сплавов (эффект дальнего действия). Во многих случаях многократное увеличение скорости процессов означает их завершение в течение нескольких секунд облучения. Подтверждением этому является отсутствие дальнейших изменений структуры мессбауэровских спектров (рисунок 13) при облучении мишеней на порядок более высокими флюенсами, в течение нескольких десятков секунд.

В связи с этим можно сказать, что полученные значения концентраций c_1 и c_2 , близки к равновесным концентрациям для системы железо-марганец и они были нанесены на фрагмент известной фазовой диаграммы [49, 50] этой системы (рисунок 15).

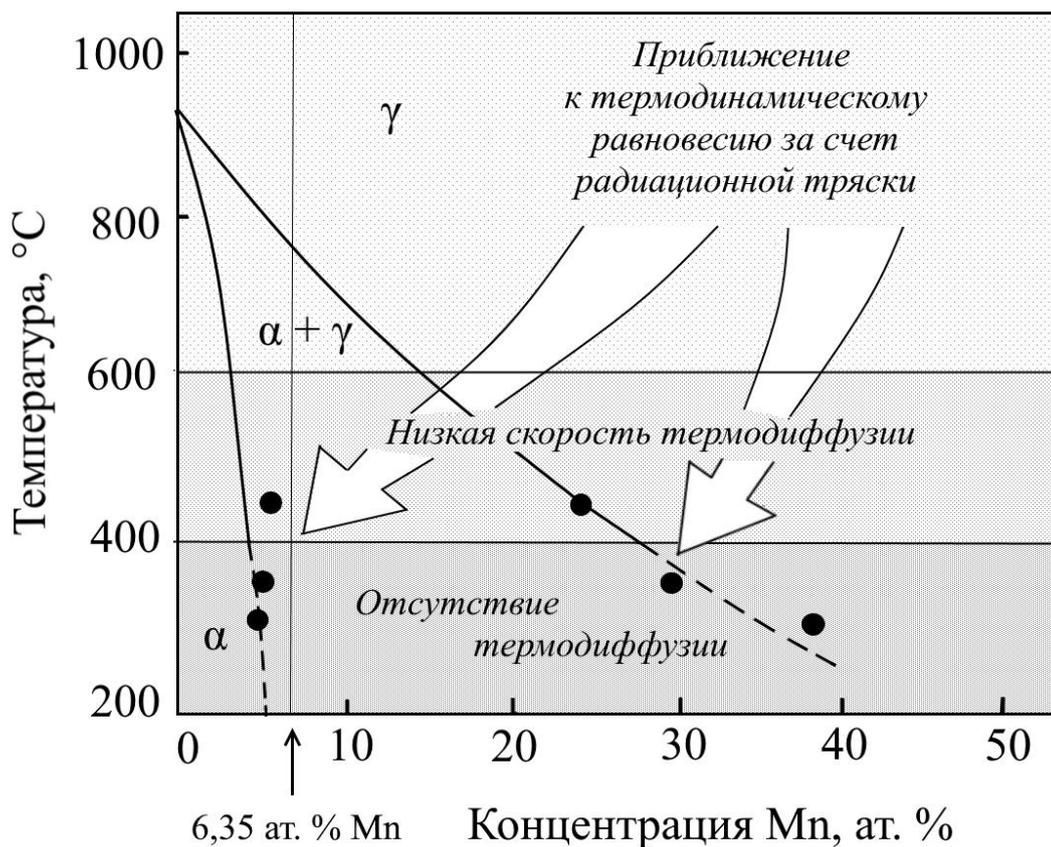


Рисунок 15 – Участок равновесной фазовой диаграммы железо-марганец [50];

● - рассчитанные в настоящей работе значения предельной растворимости компонентов при температурах ниже порога активации термодиффузии за счет использования эффекта увеличения миграционной подвижности атомов в условиях ионной бомбардировки (каскадной радиационной тряски)

Как можно видеть, установленные концентрации являются практически идеальной аппроксимацией линии предельной растворимости со стороны γ -фазы. Значения, приведенные в таблице, близки также к линии предельной растворимости со стороны α -фазы. Они демонстрируют тенденцию к снижению растворимости марганца в железе с понижением температуры. Последнее представляется закономерным, поскольку из уравнения для свободной энергии: $F = E - TS$, следует, что при абсолютном нуле Кельвина стабильны лишь чистые компоненты и стехиометрические соединения.

Электронно-микроскопическое исследование сплава Fe - 6,35 ат. % Mn в исходном холоднодеформированном состоянии показал, что он имеет характерную для этого состояния ячеистую микроструктуру с развитой дислокационной субструктурой

(рисунок 16). Расшифровка микродифрактограмм, на которых присутствуют только брэгговские рефлексы α -фазы (рисунок 16 е), указывает на то, что этот сплав является однофазным.

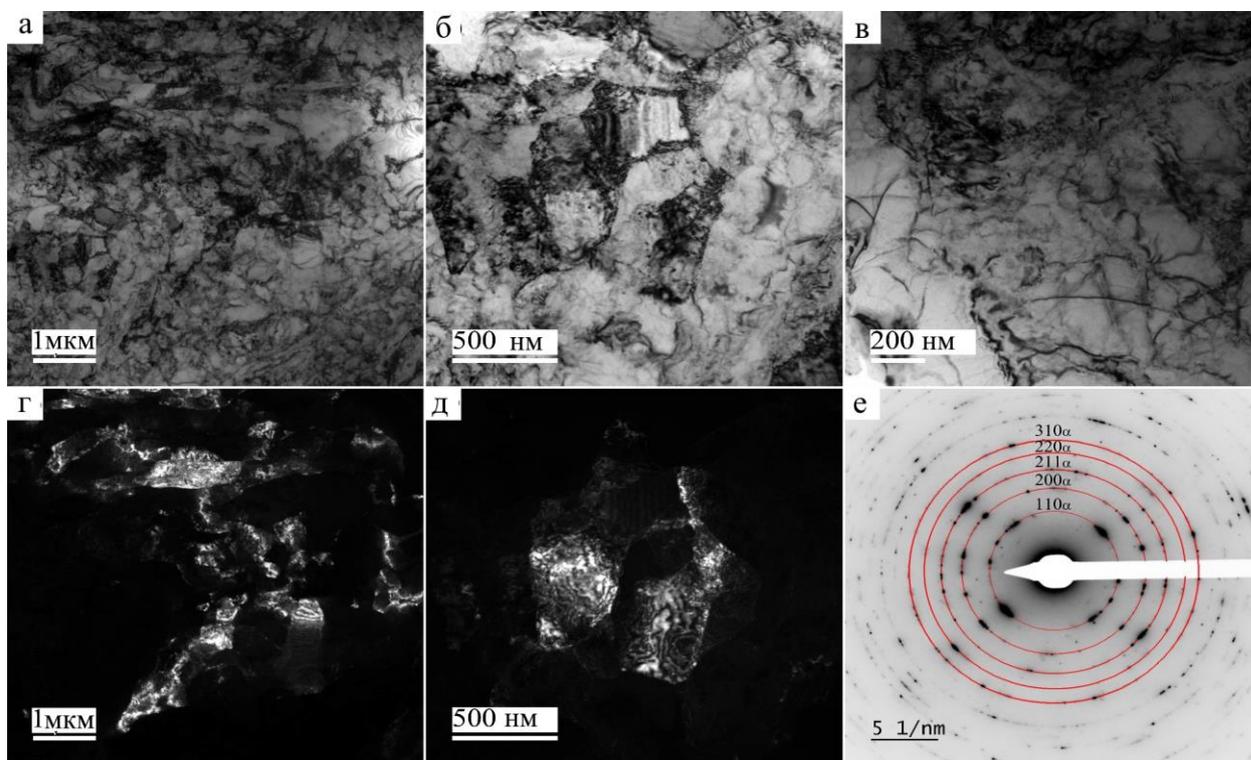


Рисунок 16 – Микроструктура сплава Fe - 6,35 ат. % Mn в холоднодеформированном состоянии: а, б, в - светлопольные изображения; г, д - темнопольные изображения в рефлексе $(110)_\alpha$; е - микродифракция

Микроструктура образцов сплава после облучения ионами Ag^+ с энергией 15 кэВ и нагрева в процессе облучения до 311 °С представлена на рисунке 17. Эта структура морфологически аналогична структуре исходного состояния. Но на картинах микродифракции помимо рефлексов ОЦК-решетки (от α -фазы) присутствуют рефлексы от аустенита с ГЦК-решеткой (рисунок 17). Таким образом, электронно-микроскопическое исследование однозначно подтверждает выводы, сделанные на основании исследования эффекта Мёссбауэра, о том, что парамагнитная фаза, образующаяся при облучении, является ГЦК γ -фазой. Наблюдаемые частицы имеют размер от 3 до 7 нм и поэтому не наблюдаются с помощью дифракции рентгеновских лучей.

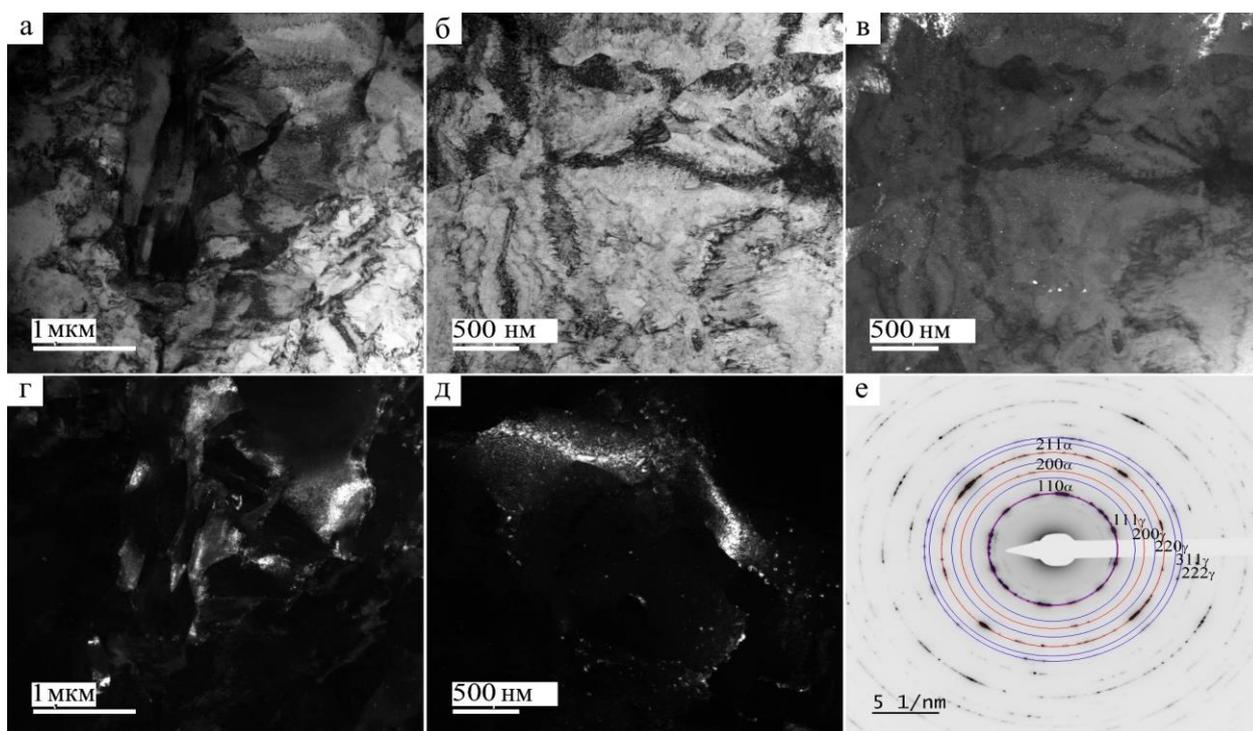


Рисунок 17 – Микроструктура сплава Fe - 6,35 ат.% Mn после облучения ионами Ag^+ с нагревом мишени до $311\text{ }^\circ\text{C}$: а, б - изображения в светлом поле; в, г, - темнопольные изображения в рефлексах $(110)_\alpha$ и д - в рефлексах $(200)_\gamma$; е - микродифракция, показаны кольца для фаз α - (красный) и γ - (синий)

Таким образом, кратковременное облучение сплава Fe – 6,35 ат. % Mn ускоренными ионами Ag^+ с энергией 15 кэВ привело к формированию в нем двухфазного состояния с образованием обедненной марганцем α -фазы и многократно обогащенной марганцем γ -фазы при аномально низких для протекания термоактивированных процессов температурах.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые процессы не могут быть объяснены радиационно-усиленной диффузией, которая в данных условиях заморожена и неэффективна, как и термодиффузия. Действительно, продвижение избыточных радиационных дефектов в глубь вещества ограничивается их внутрикаскадной рекомбинацией, низкой термодиффузией из-за пониженной температуры и, кроме того, поглощением дефектов естественными стоками. Грубая оценка характерной диффузионной длины вакансий (без учета их рекомбинации и поглощения стоками) $L = \sqrt{D\tau}$ в Fe ($D = 8,49 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{0,733}{kT}\right)$ [51]) при $280\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 с составляет 0,85 мкм. Это означает, что за время облучения вакансии не могут быть доставлены глубоко в объем мишени. После выключения луча целевая температура падает очень быстро.

Что касается межузельных атомов, образующихся при ионной бомбардировке, то энергия их миграции в металлах обычно мала по сравнению с энергией миграции вакансий. Однако в результате рекомбинации и поглощения стоками увеличенная длина диффузии уменьшается во много раз.

Многokратное увеличение низкотемпературной подвижности можно объяснить явлением каскадной радиационной тряски среды посткаскадными волнами [46-48].

В работах [52, 53] были измерены температуры каскадных областей (до 3000-6000 К и более) и оценены пропорциональные этим температурам давления на фронте посткаскадных волн (до 40 ГПа и выше). Показано [25, 47, 48], что посткаскадные волны способны переходить в незатухающий режим распространения в метастабильных средах и распространяться на принципиально неограниченные расстояния.

В дополнение к этому проведенное исследование показывает, что радиационная тряска посткаскадными волнами может являться инструментом для достижения равновесных состояний веществ при аномально низких температурах, когда термодиффузия (рисунок 15) отсутствует.

3.2 Структурно-фазовые превращения в сплавах Fe - 4,10 и 7,25 ат. % Mn, подвергнутых интенсивной пластической деформации, при ионном облучении

Для анализа структурно-фазовых перестроек в сплавах Fe - 4,10 и 7,25 ат.% Mn, инициируемых ионным облучением, в качестве основного метода исследования нами был использован эффект Мёссбауэра.

Для концентраций $c < 10-15$ ат. % второго компонента мессбауэровские спектры ферромагнитных сплавов на основе железа являются в достаточно хорошем приближении² суперпозицией нескольких зеемановских секстетов линий (рисунок 18), площади под которыми пропорциональны вероятностям $P(l)$ наличия в первой координационной сфере атома ^{57}Fe $l = 0, 1, 2, \dots$ атомов второго компонента ($S_0 \sim W(0), S_1 \sim W(1), S_2 \sim W(2) \dots$), в данном случае атомов Mn. Как показано в [54], при содержании марганца 7–8 ат. % модель учета влияния атомов только первой координационной сферы оправдана, поскольку влияние второй координационной сферы на порядок величины слабее первого и приводит только к уширению и дополнительному смещению спектральных линий.

При наличии в сплаве ближнего атомного порядка (ближнего упорядочения или расслоения) записанные вероятности определяются не только средней концентрацией марганца, но и степенью ближнего порядка α (а именно, $W(l) \equiv W(l, \alpha)$) и описываются биномиальным распределением [44, 54]

$$W(l, \alpha) = C_{z_1}^{l_1} [c(1 - \alpha)]^{l_1} [1 - c(1 - \alpha)]^{z_1 - l_1}, \#(5)$$

где $c = 0,0725$ – концентрация марганца в сплаве, α – параметр ближнего порядка Каули-Уоррена ($\alpha_1 = -\varepsilon_{ab}(\rho_1)/(c \cdot (1-c))$), где $\varepsilon_{ab}(\rho_1)$ – параметр парной корреляции для ближайших атомов Fe и Mn). Как отмечалось в [55] $c^* = c \cdot (1 - \alpha)$ есть эффективная концентрация второго компонента в сплаве. В сплавах, склонных к выделению второй фазы, значение параметра α принимает максимальное значение к моменту ее выделения. Тогда $c_1 = c_{\min}^* \cdot (1 - \alpha_{\max})$ и c_2 концентрации второго компонента в образующейся фазе.

² Учитываюшем в явном виде влияние на параметры спектров только ближайших соседей атомов ^{57}Fe (из 1-й координационной сферы). Влияние более удаленных координационных сфер косвенно учитывается за счет некоторого уширения и дополнительного смещения линий спектра [44].

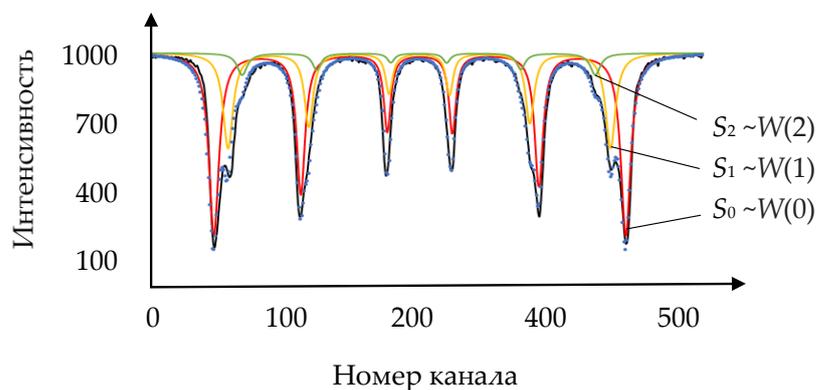


Рисунок 18 – Пример разложения мессбауэровского спектра сплава Fe - 6,29 ат. % Mn в однофазном состоянии на составляющие секстеты [44]

Аппроксимация однофазных мессбауэровских спектров (100% α -фазы) осуществлялась с использованием физической модели [44, 54] в рамках которой интенсивности всех секстетов линий $W(l_1, \alpha_1)$ определяются лишь одним параметром α_1 :

$$I(\nu_j) = I(\infty) \left\{ 1 - \sum_{i=1}^6 \sum_{l_1=0}^{z_1} a_i \times \frac{W(l_1, \alpha_1)}{1 + 4/\Gamma_i^2 [\nu_j - \delta_0 - l_1 \Delta\delta_1 - A_i(H_0 - l_1 \Delta H_1)]^2} \right\}, \#(6)$$

где i – номер пика ($i = 1-6$); Γ_i – ширина пиков зеемановских секстетов линий, α_i – интенсивности пиков (считалось, что $\Gamma_i = \Gamma_{7-i}$ и $\alpha_i = \alpha_{7-i}$); δ_0 – изомерный сдвиг для атомов железа, в первой координационной сфере, которых нет атомов марганца; $\Delta\delta_1$ – вклад в изомерный сдвиг от ближайшего к ядру (атому) ^{57}Fe атома марганца; H_0 – эффективное магнитное поле на ядрах атомов Fe, не имеющих атомов марганца в качестве ближайших соседей, ΔH_1 – вклад в эффективное магнитное поле на ядре атома Fe от атома Mn первой координационной сферы; A_i – вектор задающий расположение линий: $-1.2 \rightarrow -3/2$, $-1.2 \rightarrow -1/2$, $-1.2 \rightarrow +1/2$, $+1.2 \rightarrow -1/2$, $+1.2 \rightarrow +1/2$, $+1.2 \rightarrow +3/2$ (он определяется соотношением моментов основного μ_g и возбужденного μ_e состояний ядра ^{57}Fe); $z_1 = 8$ – координационное число первой координационной сферы в ОЦК решетке. При обработке спектра двухфазного ($\alpha + \gamma$) сплава к соотношению (4) добавляется синглет γ -фазы.

Мессбауэровский спектр и восстановленные по нему плотности распределения эффективных магнитных полей $P(H)$ для сплава Fe – 4,10 ат. % Mn, подвергнутого закалке в двух последовательных операциях: 1 – СД и 2 - ионное облучение, показаны на рисунке 19 а. Этот спектр и функции $P(H)$ полностью идентичны таковым для исходного закаленного состояния (расчетное значение параметра α в пределах погрешности равно нулю). Расчетные функции $P(H)$ (рисунок 19 а) представляют интерес только для

наблюдения за их эволюцией с увеличением содержания марганца в сплаве. Полученный результат свидетельствует об отсутствии каких-либо явных изменений фазового состава и формировании композиционного ближнего атомного порядка в этом сплаве.

Результаты анализа экспериментальных кривых резонансного поглощения для всех обсуждаемых ниже видов обработки исследованных сплавов Fe–Mn, выполненных с использованием описанной процедуры, приведены в таблице 5.

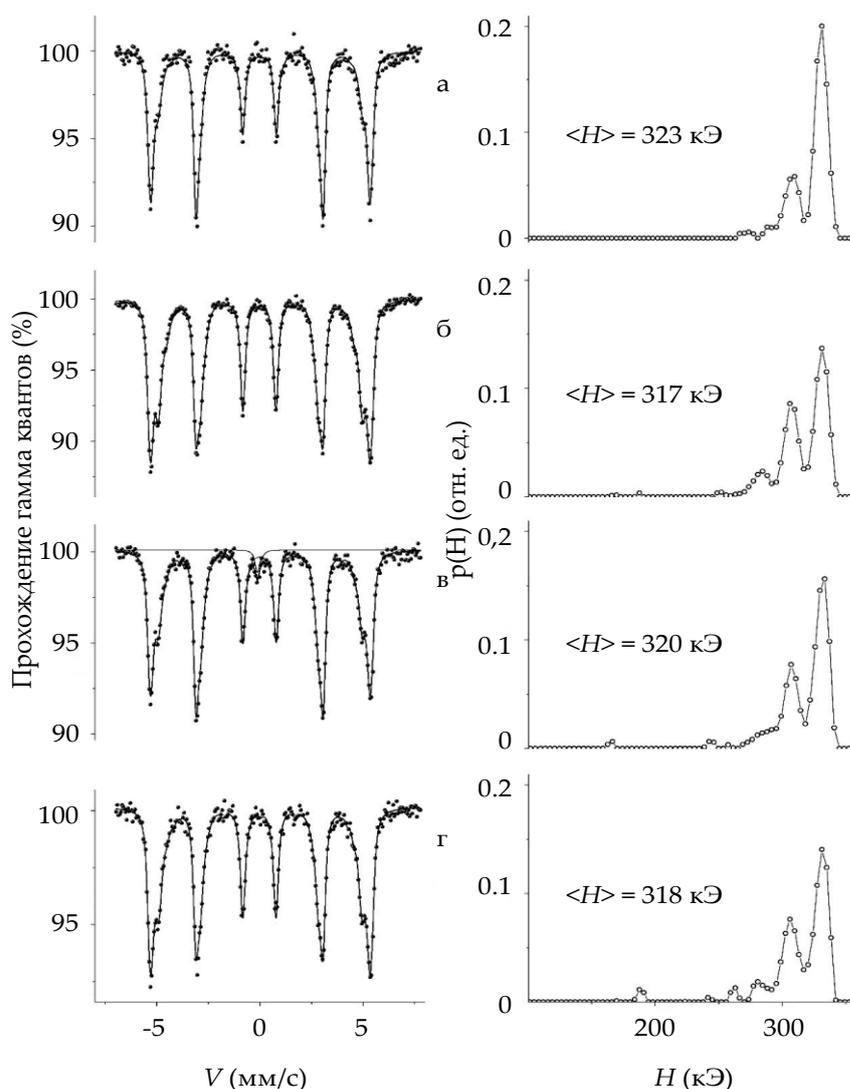


Рисунок 19 – Мессбауэровские спектры сплавов Fe – 4,10 и 7,25 ат.% Mn и расчетные распределения эффективных магнитных полей $P(H)$ в α -фазе: (а) Fe – 4,10 ат.% Mn (закалка + СД + облучение) ; (б, в, г) Fe – 7,25 ат.% Mn: (б) закалка + облучение, (в) закалка + СД + облучение (секстет – обедненная α -фаза, синглет γ -фаза), (г) – закалка +

СД

На рисунке 19 б показан мессбауэровский спектр, полученный для образца Fe – 7,25 ат. % Mn, облученного ионами Ag^+ в исходном (закаленном) состоянии в том же режиме, что и Fe – 4,10 ат.% Mn. Форма спектра, представленного на этом рисунке, идентична спектру закаленного образца. Это означает, что кратковременное облучение (~ 3 с) закаленного Fe – 7,25 ат.% Mn при нагреве пучком не выше 280 °С не вызывает внутрифазных процессов перераспределения атомов в нем, а также выделение новых фаз, аналогично сплаву Fe – 4,10 ат.% Mn.

Таблица 5 – Результаты анализа мессбауэровских спектров сплава Fe – 7,25 ат.% Mn после различных видов обработки

Обработка	$W(0)$	$W(1)$	$W(2)$	$S_{\alpha} \sim n_{Fe}^1$	$S_{\alpha} \sim n_{Fe}^2$	c^* (c_1)	c_2	α_1 (α_{1max})	$\langle H \rangle$
Закалка	0,555	0,339	0,091	1,00	0,00	0,0711	—	0,02	317
Закалка + облучение	0,558	0,338	0,089	1,00	0,00	0,0703	—	0,03	317
Закалка + СД + облучение	0,624	0,303	0,064	0,969	0,031	(0,0573)	38.4	(0,21)*	320
Закалка + СД	0,562	0,336	0,088	1,00	0,00	0,0696	—	0,04	318

* В момент, предшествующий формированию гамма-фазы.

В работе [44] было обнаружено образование аустенита, обогащенного до 17,1 ат. % Mn, в холоднодеформированном сплаве близкого состава (Fe – 6,29 ат. % Mn) при его кратковременном облучении ионов Ag^+ в течение 4 с и нагреве до 299 °С (без выдержки при этой температуре). Одной из причин отсутствия аналогичного эффекта в закаленном образце, по-видимому, является различие в исходном состоянии рассматриваемых объектов воздействия. Холоднодеформированное состояние является, скорее всего, более неравновесным в сравнении с закаленным. Кроме того, в данном случае образец был нагрет пучком до более низкой температуры (280 °С).

Важная роль исходного состояния материала подтверждается тем фактом, что мессбауэровский спектр образца того же сплава Fe – 7,25 ат.% Mn, подвергнутого после закалки двум последовательным операциям: 1) СД и 2) облучению Ag^+ ионами в том же режиме, демонстрируют заметные изменения (рисунок 19 в). В центре спектра появляется синглет (аналог [44]), площадь которого составляет 3,1% от всей площади спектра.

Изомерный сдвиг синглета относительно спектра чистого железа составляет примерно – 0,8 мм/с. Появление одиночной линии с измеренным значением сдвига указывает на образование небольшого количества γ -фазы (аустенита) в сплаве.

Видно, что образование аустенита сопровождается изменением интенсивности (площадей) пиков $P(H)$ (рисунок 19 в). Аналогичный результат получается расчетом на основе отношения (2) интегральных интенсивностей (площадей) $S_0 \sim W(0)$, $S_1 \sim W(1)$, $S_2 \sim W(2)$,... субспектров ферромагнитной фазы, соответствующих наличию $l_1 = 0, 1, 2$ и т. д. атомов Mn в ближайшем окружении атомов железа. Их изменение (таблица 5) указывает на то, что концентрация атомов марганца в твердом растворе уменьшается, а это, в свою очередь, означает, что концентрация марганца в образовавшемся аустените намного выше среднего.

В соотношении (6) используется аддитивная связь $H(l_1) = H_0 + \Delta H_1$ для напряженности поля в ядре атомов Fe, в ближайшем окружении которых находится l_1 примесных атомов. Эта зависимость характерна для богатых железом (< 8–10 ат. %) Однофазных сплавов с примесями замещения. При необходимости также может быть рассмотрена роль второй и последующих сфер координации. Аддитивное влияние примесей позволяет получить линейную зависимость $\langle H \rangle$ от параметра ближнего порядка [4, 43]. С учетом данных [43, 45] эту зависимость для сплавов Fe – Mn можно записать в простейшем виде: $\langle H \rangle = H_{Fe}(1 + 0,1c) \cdot (1 - c(1 - \alpha_1) \cdot 0,64)$. Значения $\langle H \rangle$, полученные по этой формуле при $H_{Fe} = 330$ кЭ, удовлетворительно согласуются с данными, полученными на основе аппроксимации спектров. Последние показаны в таблице 5 и на рисунке 19.

В [45] с учетом перехода от однородной модели ближнего порядка к гетерогенной двухфазной модели получено соотношение для концентраций марганца c_1 и c_2 в α - и γ -фазах: $n_{Fe}^1 = \frac{(c_2 - c)(1 - c_1)}{(c_2 - c_1)(1 - c)}$, можно рассчитать концентрацию марганца в аустените

$$c_2 = \frac{n_{Fe}^1 c_1 (1 - c) - c(1 - c_1)}{n_{Fe}^1 (1 - c) - (1 - c_1)}, \#(7)$$

здесь n_{Fe}^1 и $n_{Fe}^2 = 1 - n_{Fe}^1$ доли атомов Fe в α - и γ -фазах (пропорциональные площади субспектров этих фаз, рисунок 15 з). Для анализируемого сплава Fe - 7,25 ат.% Mn $c = 0,0725$ и, согласно таблице 5: $n_{Fe}^1 = 0,031$ ($n_{Fe}^2 = 1 - n_{Fe}^1 = 0,969$), $c_1 \equiv c^* = c(1 - \alpha_{1max}) = 0,0573$. Учитывая эти данные и используя соотношение (6), получаем: $c_2 = 0,384$ (38,4 ат.% Mn).

Этот результат хорошо согласуется с экстраполяцией в низкотемпературную область линии предельной растворимости γ -фазы на равновесной фазовой диаграмме [50],

построенной для температур выше 400 °С. Это свидетельствует о полноценном «мгновенном» радиационном отжиге сплава Fe – 7,25 ат. % Mn, подвергнутого ионной бомбардировке в сильно неравновесном состоянии (после кручения под высоким давлением).

Обратите внимание, что сдвиг под давлением без последующего облучения (рисунок 19 г) не вызывает $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в сплаве Fe – 7,25 ат. % Mn.

Многочисленные факты быстрого радиационного отжига различных сплавов ионными пучками, в том числе с выделением и растворением фаз при низких температурах, приведены в обзорах [5, 11, 56]. Например, факт нанокристаллизации аморфной ленты из сплава $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ толщиной 25 мкм был обнаружен в результате 2-секундного облучения непрерывным пучком ионов аргона при температуре 380 °С. значительно ниже температуры промышленного отжига (570 °С, 1 ч) и порога рекристаллизации (500 °С).

Не только термически активированная, но и радиационно-усиленная диффузия не может объяснить процессы мгновенного образования при ионном облучении фаз существенно измененного состава при аномально низких температурах.

В работах [5, 11, 56-58] показано, что термо- и радиационно-стимулированная диффузия при низких температурах может быть заменена «радиационным встряхиванием» облучаемого материала. Речь идет о радиационном сотрясении при каскадообразующих видах облучения мощными упругими и/или ударными уединенными волнами, излучаемыми быстро расширяющимися наноразмерными ($r \sim 5$ нм) областями плотных каскадов смещений атомов, нагретых квазиadiaбатически (в пределах примерно 10-12 нм). с) до 3000-6000 К и выше (температуры измерены в результате анализа спектрального состава теплового свечения мишеней [11, 53]). В метастабильных средах посткаскадные волны, переходя в режим непрерывного распространения, теоретически могут инициировать структурно-фазовые преобразования на своем фронте на неограниченной глубине [11, 57].

Для объяснения различного воздействия ионного облучения на сплав Fe – 7,25 ат. % Mn после различных предварительных обработок воспользуемся результатами работ [11, 57], в которых представлена феноменологическая теория образования незатухающих посткаскадных мощных импульсов. упругие и/или ударные волны в метастабильных средах при корпускулярном облучении.

Согласно выводам этой теории, посткаскадная уединенная волна может инициировать переход среды из метастабильного состояния 1 в стабильное состояние 2 (рисунок 20), если ее энергия ϵ_0 равна или превышает значение энергетического барьера

($\varepsilon_0 \geq \Delta f$), разделяющие эти два состояния. В этом случае среда выделяет энергию $\Delta F = -\Delta F = F_2 - F_1$ (на один атом среды). Было показано [11, 57], что важным параметром является величина $\varepsilon^* = v\Delta F / (2\delta kG)$. Здесь v - скорость волны, $\delta(c - 1)$ - коэффициент поглощения волны средой ($\beta = \delta / v$ (м^{-1}) - коэффициент затухания), k - коэффициент формы волны (значение порядка единицы для гауссова профиля), G - ширина волнового фронта на полувысоте. Скорость v ударной волны, в отличие от упругой, немного превышает скорость звука в среде. В зависимости от соотношения энергий ε_0 , Δf и ε^* перестройка, инициированная посткаскадной волной, может привести к следующим случаям: 1) $\varepsilon_0 < \Delta f$ - переход из метастабильного состояния 1 в стабильное состояние 2 или приближение к стабильное состояние не наступает, но имеет место обычное затухание волны (рисунок 20 а); 2) $\varepsilon_0 \geq \Delta f$ и $\varepsilon^* \geq \Delta f$ - незатухающий режим распространения волны (рисунок 20 б), который инициирует самораспространяющееся фазовое (или внутрифазное) преобразование на ее фронте, на неограниченной глубине x (или ρ для сферической волны); 3) $\varepsilon_0 \geq \Delta f$, $\varepsilon^* < \Delta f$ - волна инициирует трансформацию среды на ограниченной глубине x_0 (или ρ_0), затухая по амплитуде до значения Δf ; после этого происходит обычное затухание этой волны при отсутствии трансформации.

Интенсивные внешние воздействия, предшествующие облучению, могут изменять параметры Δf и ΔF (определяющие степень метастабильности и устойчивость среды к внешним воздействиям), рисунок 20 а, б. Сказанное может относиться как к среде в целом, так и к ее микрообъемам. Это означает, что изменение амплитуды посткаскадной волны и эффективность воздействия зависят от предыдущих типов обработки.

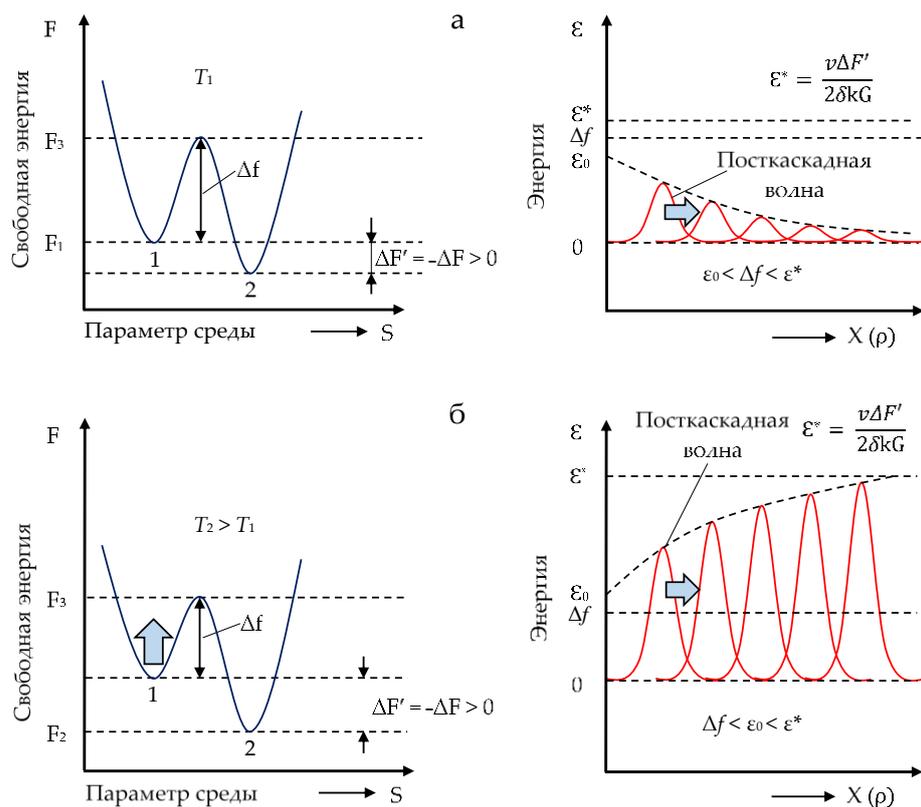


Рисунок 20 – Распространение посткаскадной волны в метастабильной среде: $\epsilon_0 < \Delta f < \epsilon^*$ (а) и при $\Delta f \leq \epsilon_0 < \epsilon^*$ (б)

Таким образом, результаты экспериментов (таблица 5), связанных с облучением пучками ионов и с данными [44], можно объяснить в рамках предположения о решающей роли посткаскадных волн с учетом особенностей состояния Fe – 7,25 ат. % Mn после различных предварительных обработок: 1) закалки, 2) холодная деформация [44], 3) закалки + СД, по-разному влияющих на параметры ϵ_0 , Δf и ϵ^* .

Анализ спектра сплава, подвергнутого СД, но не подвергнутого последующему облучению, показывает, что при СД при 25 °С происходит лишь незначительное перераспределение атомов ($\alpha = 0,04$) в направлении разделения твердого раствора на зоны, обогащенные и обедненные марганцем. Это подтверждается отсутствием значительных изменений в расчетных функциях $P(H)$. Площадь пиков $P(H)$ пропорциональна вероятностям окружения ^{57}Fe различным числом ближайших атомов марганца (рисунок 18 в и г). Это согласуется с данными [59] о разрушении атомного порядка при СД в интервале температур $-196 \div 25$ °С и повышении степени упорядоченности при проведении СД при $T > 100$ °С.

Отметим, что рентгеноструктурный анализ в связи с указанными выше факторами, снижающими его чувствительность для исследуемого типа систем, не выявил наличия каких-либо новых фаз в сплавах как с Fe – 4,10, так и с 7,25 ат.% Mn после всех типов воздействия. Результаты обработки дифрактограмм указывают только на наличие текстурных изменений после применения СД, а также на увеличение областей когерентного рассеяния (т.е. размера кристаллитов) и уменьшение параметра кристаллической решетки α - фазы в результате действия ионов Ag^+ , что согласуется с данными [44]. Отсутствие рефлексов от частиц выделившейся γ -фазы для сплава Fe – 7,25 ат.% Mn, по-видимому, связано с их малым размером $\leq 10\div 15$ нм.

В [59] отмечается, что в процессе СД могут происходить два конкурирующих процесса: 1) движение дислокаций, разрушающее ближний порядок, и 2) образование и миграция неравновесных дефектов, приводящие к увеличению степени ближнего порядка. Относительный вклад второго процесса увеличивается с ростом температуры. Однако, согласно имеющимся данным [59, 60], СД, в отличие от радиационного сотрясения, не вызывает образования γ -фазы, которая теоретически (согласно равновесной фазовой диаграмме [50]) имеет минимальную свободную энергию.

Таким образом, как показали проведенные эксперименты, образование γ -фазы с очень высокой концентрацией Mn происходит только в условиях ионного облучения. Это происходит при чрезвычайно низкой температуре: $T \leq 280$ °С в метастабильном сплаве, предварительно подвергнутом СД и имеющем повышенную запасенную энергию в виде скоплений дислокаций и неравновесных точечных дефектов. Как уже отмечалось, полученное значение концентрации марганца в γ -фазе (38,4 ат. %) качественно согласуется с результатом экстраполяции в область низких температур линии предельной растворимости со стороны γ -фазы. [50].

Известно, что при указанной температуре термодиффузия примесей замещения в сплавах на основе железа практически отсутствует. Можно дать качественное обоснование, что причиной перераспределения атомов не может быть и радиационно-стимулированная диффузия. Действительно, глубина проникновения ионов аргона с энергией 15 кэВ в рассматриваемые сплавы не превышает двух десятков нанометров, что в тысячу раз меньше толщины (20 мкм) образцов, облученных всего за несколько секунд. Как было отмечено ранее (см. п. 3.1), согласно данным работы [51] характерная диффузионная длина вакансий в сплавах железа (без учета их рекомбинации и поглощения стоками) при 280 °С в течение 3 с составляет 0,73 мкм.

В работах [1-5, 7, 8, 10, 11, 39, 61] показано, что «радиационная тряска» посткаскадными волнами может приводить металлические сплавы в структурные

состояния, которые не достигаются в чисто термических процессах (в силу крайне низкой подвижности атомов при низких температурах).

ВЫВОДЫ

В настоящей работе установлено, что холоднодеформированный сплав Fe – 6,29 ат. % Mn в течение нескольких секунд может быть переведён в двухфазное ($\alpha + \gamma$) состояние в результате воздействия на него пучка ионов аргона ($E = 15$ кэВ) при $T \leq 299$ °C. В то же время этого не происходит при обычном нагреве сплава до 313 °C, в отсутствие облучения.

Работы, в которых в бинарных сплавах железа с содержанием < 7 ат. % марганца был бы обнаружен аустенит с повышенным содержанием марганца, свидетельствующим о наличии процесса массопереноса, автору неизвестны.

В случае исследования сплава Fe – 6,35 ат. % Mn, кратковременное облучение ускоренными ионами Ar^+ ($E = 15$ кэВ) также привело к формированию в нем двухфазного состояния с образованием обедненной марганцем α -фазы и γ -фазы, многократно обогащенной марганцем при аномально низких температурах для термически активируемых процессов.

Зарегистрированный процесс не может быть объяснен термической или радиационно-усиленной диффузией. При энергии ионов Ar^+ равной 15 кэВ глубина внедрения этих ионов в исследованный сплав и протяженность зоны образования радиационных дефектов не превышает 0,02-0,03 мкм. Диффузионная длина, в соответствии с данными [62], при выдержке вблизи 300 °C в течение нескольких секунд с учетом внутренних стоков, как для вакансий, так и для междоузельных атомов, в исследованном холоднодеформированном сплаве ничтожно мала. Это подтверждается экспериментальными данными [59, 63, 64]. Понятно также, что зарегистрированное превращение – это не результат бездиффузионного кооперативного превращения типа мартенситного.

В силу сказанного для объяснения инициируемых облучением низкотемпературных атомных перестроек в данной работе используется модель распространения незатухающих посткаскадных волн теоретически на неограниченные расстояния [5, 11]. Проявление рассматриваемых эффектов определяется как характером и интенсивностью радиационного воздействия, так и откликом среды.

Показано, что влияние ускоренных ионов на богатые железом ферромагнитные сплавы системы железо-марганец: Fe с 4,10 и 7,25 ат. % Mn существенно зависит от их термодинамической стабильности, определяемой концентрацией марганца и структурным состоянием, сформированным в результате предшествующих обработок. Это влияет на

соотношение описанных параметров ε_0 , Δf и ε^* , которые определяют результат радиационно-динамического воздействия посткаскадных волн.

Действительно, сплав железа с 4,10 ат. % Mn, относящийся при низких температурах облучения (<300–500 °C) и при комнатной температуре к однофазной α -области, не претерпевает структурно-фазовых превращений под действием СД и пучками ускоренных ионов. То же относится и к отсутствию заметных признаков образования ближнего порядка (т.е. внутрифазных перестроек).

Сплав с 7,25 ат. % Mn в закаленном состоянии, представляющий собой пересыщенный твердый раствор марганца в железе, подвержен крайне незначительной степени ближней стратификации ($\alpha = 0,04$) и не претерпевает фазовый $\alpha \rightarrow \gamma$ переход при кратковременном воздействии (около 3 с) непрерывным пучком ионов Ag^+ ($E = 15$ кэВ, $j = 200$ мкА/см², $F = 3,75 \cdot 10^{15}$ см⁻²) при нагревании ионным пучком до 280 °C .

Этот же сплав в сильно неравновесном метастабильном состоянии после СД претерпевает $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение при аномально низких температурах ($T \leq 280$ °C) с образованием в объеме образца 3,1% высокомарганцевого (38,4 ат. % Mn) аустенита на глубине 20 мкм при кратковременном облучении. Действительно, зона проникновения ионов составляет всего около 0,1% от объема облучаемой фольги, что во много раз меньше общего объема в 3,1% образующихся частиц аустенита.

Высокая скорость превращения в течение нескольких секунд воздействия указывает на инициирование гигантской низкотемпературной подвижности атомов. Можно сделать вывод, что механизм каскадной радиационной тряски, упоминающийся ранее в работах [5, 11, 47, 48, 65], может быть использован для получения термически недостижимых состояний облучаемых сред.

Список литературных источников

1. Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V. Structural Transformations and Long-Range Effects in Alloys Caused by Gas Ion Bombardment // *Vacuum*. 1991. V. 42. № 1/2. P. 81-83.
2. Ovchinnikov V.V., Chernoborodov V.I., Ignatenko Yu.G. Change of electrical properties of alloys and excitation of low-temperature atom mobility by ion bombardment // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*. 1995. V. 103. P. 313-317.
3. Goloborodsky B.Yu., Ovchinnikov V.V., Semekin V.A. Long range effects in FePd₂Au Alloy under Ion Bombardment // *Fusion Technology*. 2001. V. 39. № 5. P. 1217-1228.
4. Ovchinnikov V.V., Goloborodsky B.Yu., Gushchina N.V. et al. Enhanced Atomic Short-Range Ordering of Alloy Fe-15 at. % Cr Caused by Ion Irradiation at Elevated Temperature and Thermal Effects Only // *Appl. Phys. A*. 2006. V. 83. P. 83-88.
5. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // *Успехи физических наук*. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.
6. Овчинников В.В., Гаврилов Н.В., Гущина Н.В. и др. Радиационный отжиг полос алюминиевых сплавов АМг6, 1441 и ВД1 с использованием ленточного источника ускоренных ионов // *Металлы*. 2010. № 2. С. 62-69.
7. Овчинников В.В., Гущина Н.В., Овчинников С.В. Мессбауэровское и резистометрическое исследование индуцированного ионной бомбардировкой α (ОЦК) \rightarrow γ (ГЦК) фазового превращения и внутрифазовых процессов в сплаве Fe + 8,25 ат. % Mn // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 12. С. 1294-1303.
8. Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V. Mücklich A. Acceleration of volume decomposition of supersaturated Al + 4 wt. % Cu solid solution under irradiation with Ar⁺ ions // *Phys. Status Solidi B*. 2016. V. 253. № 4. P. 770-777.
9. Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Mozharovsky S.M., Kaigorodova L.I. Low-temperature volume radiation annealing of cold-worked bands of Al-Li-Cu-Mg alloy by 20-40 keV Ar⁺ ion // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 168. P. 12-67.
10. Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Гущина Н.В. и др. Воздействие ионного облучения на процесс нанокристаллизации и магнитные свойства магнитомягкого сплава Fe_{72,5}Cu₁Nb₂Mo_{1,5}Si₁₄B₉ // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 2. С. 158-166.
11. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation // *Surface and Coating Technology*. 2018. V. 355. P. 65-83.

12. Богачев, И.Н. Структура и свойства железомангнитных сплавов: учебник / И. Н. Богачев, В. Ф. Егорова. –М.: «Металлургия», 1973.– 295 с.
13. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем: учебник Т. 2. / А. Е. Вол.–М.:Физматгиз, 1962.– 982 с.
14. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах: учебник / А.Н. Диденко [и др.]– Томск: НТЛ, 2004. – 328 с.
15. Григорьев, А. Г. Сплавы с железом, хромом и марганцем: учебник / А. Г. Григорьев.– М.: Изд-во АН СССР, 1952.–159 с.
16. Хансен, М. Структура двойных сплавов. Т. 2.: монография / М. Хансен, К. Андерко.–М.:Металлургиздат, 1962.–1488 с.
17. Гудремон, Э. Специальные стали. Т. 1.: учебник / Э. Гудремон.– М.: Металлургиздат. 1959.– 952 с.
18. Гольдштейн, Я. Е. Хладноломкость марганцевой стали в связи с условиями ее дополнительного легирования: учебник / Я. Е. Гольдштейн, Г. А. Чарушникова.– Изв.– АН СССР. Металлы, 1966.– №5.–С. 75-82.
19. Овчинников, В.В. Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов: монография / В. В. Овчинников.–М.:Физматлит., 2002.–256 с.
20. Овчинников, В. В. Имплантация ускоренных ионов в вещество: Методические указания для самостоятельной работы студентов. Екатеринбург : ГОУ УГТУ-УПИ, 2002.
21. Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация. Москва : Наука, 1983.
22. В.А., Степанов. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах. Журнал технической физики. 1988 г., Т. 68, 8.
23. Н.П. Апарина, М.И. Гусева, Б.Н. Колбасов, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, Ю.В. Мартыненко, И.В. Боровицкая, Л.И. Иванов. Некоторые аспекты эффекта дальнего действия. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2007 г., 3.
24. D.A., Thompson. Radiation Effects Defects Solids. 1981 г., Т. 56.
25. Жуков В.П., Болдин А.А. Атомная энергия. 1987 г., Т. 63.
26. Псахье С.Г. и др., О возможности формирования солитонобразных импульсов при ионной имплантации . Письма в ЖТФ. 1999 г., Т. 25.
27. В.В., Овчинников. Мессбауэровская спектроскопия ионнолегированных металлов и сплавов. Изв.АН.Сер.Металлы. 1996 г., стр. 104-129.

28. Л.С. Данелян, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова и др. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Ar^+ , C^+ , T^+ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ V—Ga. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 28 май 2009 г., стр. с. 10—15.
29. I. V. Borovitskaya, S. N. Korshunov, A. N. Mansurova, A. B. Mikhailova, and V. V. Paramonova. On the Long-Range Effect in Argon-Implanted Vanadium and Its Alloy V—4.51Ga—5.66Cr. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019 г., Т. 13, 1, стр. 158-162.
30. Влияние облучения ионами Ar^+ средних энергий на структуру и свойства холоднодеформированного сплава системы Al-Cu-Mg-Mn. Клепикова А.А., Гущина Н.В., Овчинников В.В., и др. Минск, Беларусь : б.н., 2011. Материалы 9-ой Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом».
31. Исследование процессов формирования наноразмерных интерметаллидных фаз в сплаве 1441 системы Al-Li-Cu-Mg-Mn в ходе облучения пучками ускоренных ионов. Овчинников В.В., Гущина Н.В., Можаровский С.М., Кайгородова Л.И. 2013 г., Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 56, стр. 163-166.
32. Исследование возможности радиационного отжига сплава 1424 (Al-Li-Mg-Zn-Mn) пучками ускоренных ионов аргогона. Овчинников В.В., Можаровский С.М., Гущина Н.В., Махинько Ф.Ф., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. 2014 г., Известия высших учебных заведений. Физика, стр. 222-225.
33. В.В. Губернаторов, Т.С. Сычева, Л.Р. Владимиров, В.М. Гундырев, В.А. Ивченко, В.В. Овчинников . Влияние ионного облучения и магнитного поля на первичную рекристаллизацию металлов. ФММ. 2009 г., стр. 73-77.
34. Long-range effect of ion implantation of Raex and Hardox. P Budzyński, M Kamiński, A Drożdziel, M Wiertel. 2016. Scientific Conference on Automotive Vehicles and Combustion Engines (KONMOT 2016).
35. В.К. Васильев, А.Ю. Азов, В.Я. Баянкин, Ф.З. Гильмутдинов, А.В. Никитин. Изменение элементного состава необлученных сторон фольг пермаллоя-79 как проявление малодозного эффекта дальнего действия. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: физика твердого тела. 2003 г., 1.
36. В.С. Хмелевская, И.А. Антошина, М.Н. Кордо. “Эффект дальнего действия” в материалах различной природы. ФММ. 2017 г., Т. 103, 6.
37. В.В. Овчинников, Н.В. Гущина, Ф.Ф. Махинько, Л.С. Чемеринская, А.Р. Школьников, С.М. Можаровский, А.В. Филиппов, Л.И. Кайгородова. Структурные особенности алюминиевого сплава 1441, подвергнутого облучению ионами Ar. Известия высших учебных заведений. Физика . 2007 г., 2.

38. В.В. Овчинников, Н.В. Гущина, С.М. Можаровский, А.В. Филиппов, В.В. Сагарадзе, Н.В. Вильданова. Изменение механических свойств и структуры алюминиевого сплава АМг6 (Al-Mg) после облучения ионами Ar⁺ и термического отжига. Известия высших учебных заведений. Физика. 2008 г., 11/2.
39. В.В. Овчинников, Н.В. Гущина, Ф.Ф. Махинько, Л.С. Чемеринская, А.Р. Школьников, С.М. Можаровский, А.В. Филиппов, Л.И. Кайгородова. Анализ изменений структурного состояния сплава ВД1 (Al-Cu-Mg-Mn) под воздействием ионного облучения (Ar⁺, E = 40 кэВ) методом просвечивающей электронной микроскопии. Физика металлов и металловедение . 2008 г., Т. 105, 4.
40. Ovchinnikov, V. V. Combined ion (Ar⁺, 20 keV) and light irradiation of the quenched Fe-8.25 at % Mn alloy. Separation between thermal and radiation induced long-range effects / V. V. Ovchinnikov, N. V. Gushchina, S. A. Bedin // Materials Science and Engineering: IOP Conference Series.– 2016.– Vol. 110. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012027.
41. Gavrilov, N.V.; Mesyats, G.A.; Nikulin, S.P.; Radkovskii, G.V.; Elkind, A.; Perry, A.J.; Treglio, J.R. New broad beam gas ion source for industrial application. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 1996, 14.
42. Овчинников В.В., Звигинцев Н.В., Литвинов В.С., Осминкин В.А. Исследование старения Fe-Co-Cr сплавов методами калориметрии и ядерного гамма-резонанса // ФММ. 1976. Т. 42. №. 2. С. 310-313.
43. Ovchinnikov V.V. Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys. – Cambridge International Science Publishing. Cambridge. UK, 2006. 248 p.
44. Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В. Образование аустенита в альфа-сплаве Fe-6,29 % Mn после холодной пластической деформации в условиях быстрого нагрева пучком ионов Ar⁺ до 299 С // ФММ. 2019. Т 120. № 12. С. 1307-1313.
45. S.P. Dovgopol, V.S. Litvinov, S.D. Karakishev, V.V. Ovchinnikov, Redistribution of electrons and stability of the bcc structure in Fe-Mn alloys, Fiz. Met. Metalloved. 47 (1979) 96–101.
46. V.V. Ovchinnikov, N.V. Zvigintsev, V.S. Litvinov, V.A. Osminkin, Study of Fe-Cr-Co alloys aging by calorimetry and nuclear gamma-resonance methods, Fiz. Met. Metalloved. 42 (1976) 310–317.
47. V.V. Ovchinnikov, Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 1 – General questions and theory, in: J. Phys. Conf. Ser., 2018.

48. V.V. Ovchinnikov, Temperature decrease and multiple acceleration of structural and phase transformations in metastable metals and alloys under cascade-forming irradiation. Part 2 – Experimental Results and Discussion, in: J. Phys. Conf. Ser., 2018.
49. A.R. Troiano, F.T. McGuire, A Study of the iron-rich iron-manganese alloys, Trans. ASM. 31 (1943).
50. O.A. Bannykh, P.B. Budberg, S.P. Alisova, Phase diagrams of the state of binary and multicomponent systems based on iron, Metallurgy, Moscow, 1986.
51. L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L.M. Stals, P. Moser, Positron annihilation on pure and carbon-doped-iron in thermal equilibrium, Phys. Rev. B. 27 (1983).
52. V.V. Ovchinnikov, F.F. Makhin'ko, V.I. Solomonov, N.V. Gushchina, O.A. Kaigorodova, Optical emission from metal targets bombarded by 5-20 keV argon ions, Tech. Phys. Lett. 38 (2012).
53. V.V. Ovchinnikov, F.F. Makhin'ko, V.I. Solomonov, Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation ($E = 5-15$ keV), in: J. Phys. Conf. Ser., 2015.
54. Bogachov, I.N.; Charushnikova, G.A.; Ovchinnikov, V.V.; Litvinov, V.S. Investigation of segregation in the irreversible temper embitterment range of the steel FeMn₈. *Phys. Met. Metall.* **1975**, 39, 129–134.
55. Pogrebnjak, A.D.; Ligachev, A.E.; Nesmelov, A.V.; Nesterenko, V.P.; Puchkareva, L.N.; Pirogov, V.N.; Remnev, G.E.; Isakov, I.F.; Ruzimov, S.M. Structure modifications and mechanical properties of alloys exposed to pulsed ion beams. *Radiat. Eff.* **1987**, 102, 103–115.
56. Khmelevskaya, V.S.; Malynkin, V.G.; Kanunnikov, M.Y. The long-range effect in irradiated metallic systems with the coherent behavior. *Poverkhnost Rentgen. Sink. i Nejtr. Issled.* **2003**, 35, 66–70.
57. Perry, A.J.; Geist, D.E. On the residual stress profile developed in titanium nitride by ion implantation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1997**, 127–128, 967–971.
58. Kozyr', I.G.; Tsyganov, I.A.; Sharshakov, I.M. On the problem of long-range effect upon ion implantation. *Metalloved. i Termicheskaya Obrab. Met.* **1996**, 27, 5–8.
59. Shabashov, V.A.; Kozlov, K.A.; Sagaradze, V.V.; Nikolaev, A.L.; Lyashkov, K.A.; Semyonkin, V.A.; Voronin, V.I. Short-range order clustering in BCC Fe–Mn alloys induced by severe plastic deformation. *Phys. Met. Metallogr.* **2018**, 120, 560–576.

60. Kozlov, K.A.; Shabashov, V.A.; Sagaradze, V.V.; Pilyugin, V.P.; Lyashkov, K.A.; Zamatovsky, A.E. Deformation-induced atomic redistribution in bcc Fe–Mn alloy. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **2017**, *81*, 840–844.
61. Бородин С.Н., Крейнделъ Ю.Е., Месяц Г.А., Овчинников В.В. Эффект доупорядочения при бомбардировке ускоренными ионами // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 13. С. 87-90.
62. Сивак А.Б., Романов В.А., Чернов В.М. Диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ОЦК-железе // Перспективные материалы. 2009. № 6. С. 5-11.
63. Пустов Л.Ю., Эстрин Э.И., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Шелехов Е.В., Томилин И.А. Особенности фазовых превращений в богатых железом Fe-Mn сплавах, полученных методом механосплавления // ФММ. 2015. Т. 95. № 6. С. 71-79.
64. Shabashov V.A., Sagaradze V.V., Kozlov K.A., Ustyugov Yu.N. Atomic Order and Submicrostructure in Iron Alloys at Megaplastic Deformation // *Metals*. 2018. V. 8. P. 995.
65. Gushchina, N.V.; Ovchinnikov, V.V.; Mozharovsky, S.M.; Kaigorodova, L.I. Restoration of plasticity of cold-deformed aluminum alloy by short-term irradiation with accelerated Ar⁺ ions. *Surf. Coatings Technol.* **2020**, 389.