

УДК 539.2

СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗО–МАРГАНЕЦ–УГЛЕРОД С АНОМАЛЬНЫМ ОБЪЕМОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

© 2008 г. Л. И. Квеглис¹, Ф. М. Носков¹, В. В. Казанцева¹, Р. Б. Абылкалькова², У. А. Рахимова², В. А. Мусихин³, Н. Л. Зайцев⁴, Т. А. Меньшикова⁴

E-mail: kveglis@iph.krasn.ru

Исследованы структуры межграницных межзеренных прослоек стали 110Г13Л, в которой обнаружено увеличение объема кристаллической решетки и появление намагниченности при динамическом нагружении закаленных на аустенит образцов.

Сталь Гадфильда (110Г13Л) широко известна как материал, самоупрочняющийся при ударном нагружении. Физико-химическая природа такого самоупрочнения до сих пор не раскрыта. Цель работы – выяснение причин появления намагниченности межзеренной прослойки в аустенитной стали 110Г13Л ($\text{Fe}_{86}\text{Mn}_{12,8}\text{C}_{1,2}$), в которой обнаружено аномальное увеличение объема.

Исследовали образцы стали 110Г13Л, полученные методом электродуговой плавки и подвергнутые следующей термообработке: перед закалкой на аустенит от 1150°C образцы подвергали отжигу при температуре 800–850°C. Состав сплава $\text{Fe}_{86}\text{Mn}_{12,8}\text{C}_{1,2}$ контролировали методами спектрального, рентгеноспектрального флуоресцентного и химического анализов. Твердость по Бринеллю после динамического нагружения (образцы работали в камнедробилке), составила более 4000 ед. Исследование структуры поверхности образца проводили методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 показаны микрофотографии поверхности стали до и после ударного нагружения.

В аустенитных зернах видны следы пластической деформации. Компьютерный анализ размера зерна показывает, что средний балл зерна равен 4. Область с дефектной структурой прилегает к краю образца и занимает около 1/3 его площади. Исследование микротвердости по методу Виккерса показало, что микротвердость межзеренной границы 4830 мПа, а микротвердость основного зерна аустенита 3460 мПа. После ударного нагружения образцы изменяли свое магнитное состояние. Участки, на которых непосредственно производили удар, становились намагниченными. Мар-

тенист деформации был обнаружен в стали Гадфильда и описан в [1, 2].

С целью выяснения особенностей намагничивающихся и ненамагничивающихся участков проведены исследования химического состава методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Различия в химическом составе не обнаружены. Структура исследована с помощью рентгеноструктурного анализа. Расшифровки рентгенограмм проведены с помощью стандартных международных таблиц JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Card № 01-1252. Кроме рефлексов мартенситной фазы с ОЦК-решеткой обнаружены дополнительные рефлексы. На границах аустенитных зерен выявляются включения фазы, имеющей тетраэдрически плотноупакованную структуру Франка–Каспера $FK12 + FK14$ [3].

Рентгеноструктурный анализ показал, что в некоторых участках образца интенсивность рефлексов (331) и (222) значительно выше интенсивности рефлекса от плоскостей типа (111). Такую картину можно понять, если сопоставить полученный дифракционный спектр, показанный на рис. 2а с картинами структур Франка–Каспера [3]. На рис. 2б показана картина дифракции рентгеновских лучей для структуры MgCu_2 , относящаяся к структурам Франка–Каспера. Видно, что рефлексы 311 и 222 имеют большую интенсивность по сравнению с рефлексами (111) и (220) (Powder Diffraction File (JCPDS – International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA), Inorganic, card 01-1226).

Обнаружена корреляция в изменении структуры и магнитных свойств исследуемых образцов. Образцы были подвергнуты динамическому нагружению 3000 кг на установке испытания твердости по Бринеллю.

После деформации в некоторых участках образца появляется ферромагнитная фаза. Локальную коэрцитивную силу измеряли методом Керра. В крутильном магнитометре измеряли величину крутящего момента для фольг, вырезанных искро-

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск.

² Восточно-казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск.

³ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

⁴ Сибирский физико-технический институт, Томск.

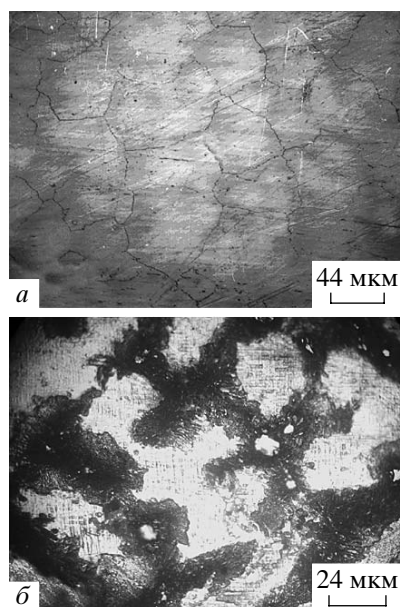


Рис. 1. Оптические микрофотографии поверхности шлифа образца стали 110Г13Л: а – до динамического нагружения; б – после динамического нагружения.

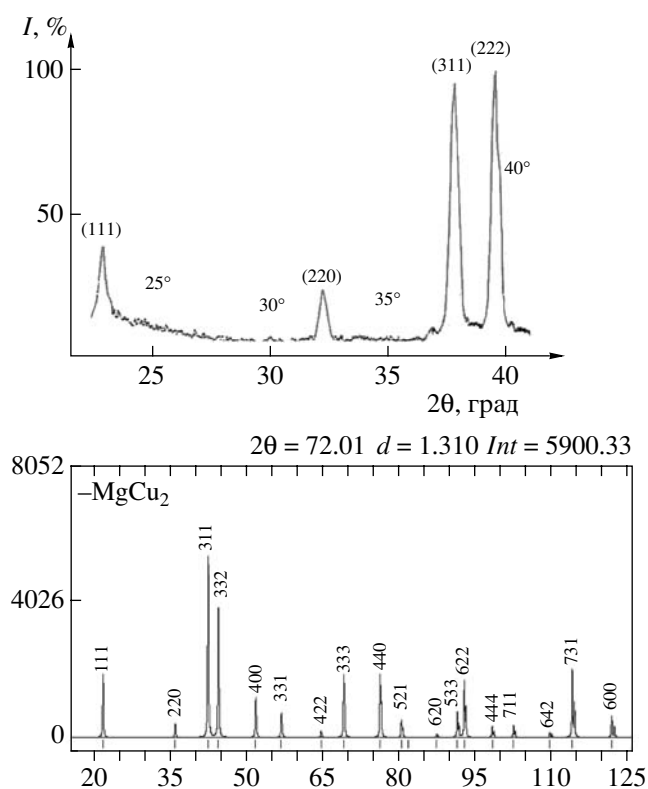


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции: а – для некоторых участков деформированной ударом стали 110Г13Л; б – для структуры $MgCu_2$.

вым методом из образцов стали. Обнаружено, что после ударного нагружения величина крутящего момента увеличивалась вдвое при тех же значениях угла вращения. В фольгах и пленках сплава Fe–

Mn–C впервые обнаружена однонаправленная магнитная анизотропия методом крутящих моментов в крутильном магнитометре.

Сталь 110Г13Л известна как антиферромагнитный инвар [4]. Поскольку инвар характеризуется низкотемпературной неустойчивостью параметров “намагниченность–объем”, то антиинвар [5] определяют как высокотемпературную неустойчивость намагниченность–объем. Локализация деформации в контакте удара инициирует фазовый переход, аналогичный температурному переходу, и может инициировать механохимические процессы [6], проходящие с образованием из исходной аустенитной фазы следующих фаз: мартенситной, карбидной, а также структур Франка–Каспера, для которых увеличение объема – характерная особенность. Такие структуры могут получаться в результате объединения кластеров Франка, Каспера $FK12 + FK14$, формирующихся из структурно неустойчивых состояний. В [7] на основании экспериментальных исследований обнаружено увеличение объема образцов сплавов, закаленных от температур упорядочения икосаэдрической фазы Fe–Cu–Al. Кластеры икосаэдрических фаз были обнаружены нами в пленочных образцах $Fe_{86}Mn_{13}C$ [1].

Для сравнения результатов наших экспериментов по дифракции рентгеновских лучей с результатами работы [5], где обсуждают увеличение объема при фазовых превращениях в сплавах системы Fe–Mn, построена табл. 1. Из сравнения данных таблицы следует, что объем элементарной ячейки в наших образцах аномально увеличен. Мы считаем, что при ударном нагружении возможно прохождение механохимических реакций с образованием структур Франка–Каспера $FK12 + FK14$. Механохимическая реакция – это образование новой фазы или химического соединения под действием механического удара. Оно возникает, благодаря одновременному переключению химических связей и межатомным сдвигам. Результат – понижение свободной энергии системы, состоящей из особых групп атомов. Такая модель для системы возбужденных атомов была предложена в [8]. Мартенситный переход можно рассматривать как разновидность супераррениусовой релаксации или механохимической реакции [6]. Согласно [2], мартенсит деформации, получаемый при динамическом нагружении, может составлять не более 1.5–2% от объема образца. Из наших экспериментов по измерению амплитуды и характера крутящих моментов образцов, помещенных в магнитное поле, следует, что этот объем значительно больше.

Для выяснения природы магнетизма в сплаве $Fe_{87}Mn_{13}$, имеющем структуру Франка–Каспера $FK12 + FK14(\beta-Fe_{87}Mn_{13})$, использовали метод рассеянных волн (РВ) [9]. Метод позволяет построить локальную электронную структуру сплава с учетом спиновой поляризации.

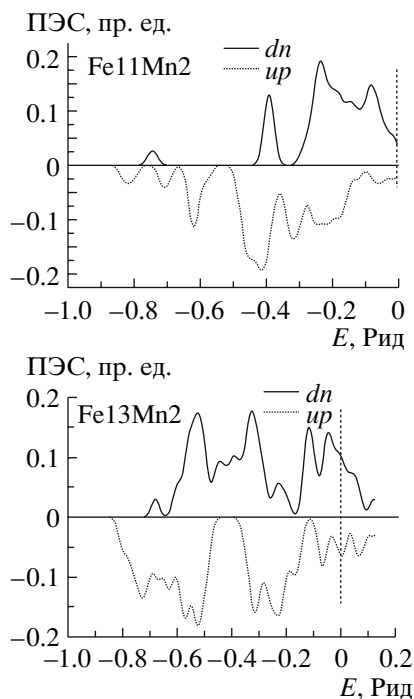


Рис. 3. Плотности спин-поляризованных электронных состояний (ПЭС) выбранных нанокластеров, полученные по методу теории (РВ); в верхней полуплоскости расположены ПЭС со спином вниз, а в нижней – со спином вверх.

Значения атомного объема для ОЦК- и ГЦК-железа и параметр решетки ГЦК

Значения атомного объема		
	по данным работы [4], Å ³	наш эксперимент, Å ³
ГЦК	11.36	11.77
ОЦК	11.77	12.40
Параметр решетки		
ГЦК	3.58	3.61

На рис. 3 представлены спектры плотности электронных состояний, рассчитанные методом рассеянных волн для сплава β -Fe₈₇Mn₁₃, содержащего два типа кластеров: Fe₁₁Mn₂ – состоящего из 11 атомов Fe и двух атомов Mn (FK12 – двенадцативершинник) и кластера Fe₁₃Mn₂ – состоящего из 13 атомов Fe и двух атомов Mn (FK14 – четырнадцативершинник).

Различие в структуре кластеров и, как следствие, в потенциалах их атомов и волновых функций приводит к разному магнитному моменту в локальных областях β -фазы. Так, спин-поляризованный расчет дает для Fe₁₁Mn₂ $\langle \mu \rangle = 1.4 \mu_B/\text{ат}$, а для Fe₁₃Mn₂ $\langle \mu \rangle = 0.5 \mu_B/\text{ат}$. Резкое уменьшение момента у структуры Fe₁₃Mn₂ обязано возникновению антиферромагнитного выстраивания части атомов в ней [10].

ВЫВОДЫ

1. Под действием механического удара, как в массивных, так и в пленочных образцах системы Fe–Mn могут происходить механохимические реакции. Продуктами реакции могут быть как мартенсит деформации, так и фазы, имеющие структуры Франка–Каспера.
2. Эффекты увеличения параметра решетки аустенита до 3.62 Å и аномального уменьшения параметра решетки мартенсита деформации подтверждают гипотезу о зарождении кластеров Франка–Каспера в процессе ударной нагрузки.
3. Построенная методом рассеянных волн локальная электронная структура качественно объясняет поведение магнитных свойств при механическом нагружении (обменная анизотропия, изменение намагниченности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квеглис Л.И., Абылкалькова Р.Б., Носохова Ш.Б. и др. // Нанотехника. 2007. № 10.
2. Крянгин И.Р. Повышение качества отливок из стали Г13Л. М.: Гос. научн.-техн. изд-во машиностроит. лит. 1963. С. 157.
3. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов (Пер. с англ). М.: Мир, 1977. Т. 1–2. С. 418.
4. Sedov V.L., Tsigelnik O.A. J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 183. P. 117.
5. Acet M., Zahres H., Wassermann E.F. // Phys. Rev. 1994. V. 49. № 9. P. 57.
6. Gilman J.J. // Science. 1996. V. 274. P. 65.
7. Прекул А.Ф., Казанцева В.А., Шалаева Е.В., Шеголихина Н.И. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 67. Вып. 3. С. 190.
8. Langer J.S., Lemaitre A. 2004. arXiv:cond-mat/0411038v1.
9. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. С. 428.
10. Демиденко В.С., Зайцев Н.Л., Нечаев И.А. и др. // ФММ. 2006. Т. 101. № 3. С. 1.