

лучение окрашенных кристаллов неорганических веществ представляется нам весьма перспективным направлением.

References

1. *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The spectroscopic features of rodamin no substituted in monocrystals K_2SO_4 // The Materials of 5-th scientific Kazakhstan conference on physics of the solid body. (28–30 October, 1999) / KSU. — Karaganda, 1999. — P. 43–45.
2. *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The luminescence of monocrystals K_2SO_4 activated by rodamin no substituted // The Modern achievements physicists and fundamental physical formation: Materials of international science konf. // Vestnik of Al-Farabi KNU. Physical series. — Almaty, 1999. — № 6. — P. 44–45.
3. *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch.* About mechanism of the entering of rodamin dye staffs in crystal K_2SO_4 . The modern achievements physicists and fundamental physical formation. 2-nd Intern. science conf. (3–5 October, 2001): Report theses. — Almaty, 2001. — P. 48.
4. *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Eroshin D.V.* The spectroscopic features of crystals K_2SO_4 (β), activated by organic dye staff // Intern. conf. on luminescence, devoted to 110-years since birthday of the academician S.I.Vavilov. (17–19 October, 2001): Report theses. — M., 2001. — P. 247.
5. *Murashova Z.F.* About mechanism of the entering of the organic molecules of the rodamin row in monocrystals K_2SO_4 // Radiation physics: Reports of intern. science conf. (20–27 July, 2003), devoted to the memory of A.A.Alybakov, Corresponding Member of NAS KR. — Bishkek-Karakol: «ILIM» Publishers, 2003. — P. 47–48.
6. *Terenin A.N.* Photochemistry of dye staffs. — M.: Publishing house of SA USSR, 1947. — 546 p.
7. *Meyster T.G.* The Electronic spectrums of polyatomics molecules. — L.: LSU, 1969. — 384 p.

УДК.531.38

Увеличение объема при динамическом нагружении закаленных образцов сплава 110Г13Л

Volume increase of tempered samples of 110Г13Л alloy at dynamical loading

Рахимова У.А.

*Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск
(E-mail: u.rahimova@gmail.com)*

Мақала болат үлгілері динамикалық жүктелген кезде көлемі ұлғаятындығы байқалған. 110Г13Л маркалы болаттың шыныққан аустениттік үлгілерінің дәнекаралық шекараларының құрылымы зерттелген. Механикалық соғудың әсерінен массивті реакциялар болды. Сондай-ақ Fe–Mn жүйесінің қабықша үлгілерінде де механикалық-химиялық реакциялар жүруі мүмкін. Реакция өнімдері деформация мартенситі болады. Сонымен қатар квазикристалдық фазалар да болуы ықтимал. Аустениттің тор параметрлерін 3,62 Å-ге дейін арттыру және деформация мартенситінің тор параметрлерін сәйкесінше кеміту эффектілері соғу жүктемесі процесі кезінде квазикристалдық кластерлердің пайда болу болжамын растайды.

Work is devoted to the structure research of grain boundaries of a steel 110Г13Л. In the given steel the volume increase is revealed at dynamic loading the samples tempered on an austenite. Under the influence of mechanical blow in massive samples of system Fe–Mn can occur mechanochemical reactions. The same reactions also occur in film samples. Martensite deformations can be reaction products as well as quasicrystal phases. Effects of increase of an austenite lattice parameter to 3,62 Å and abnormal reduction of a lattice parameter martensite deformations confirm a hypothesis about origin quasicrystal clusters in the process of shock loading.

Сталь Гадфильда (110Г13Л) широко известна как самоупрочняющийся материал при ударном нагружении. Физико-химическая природа такого самоупрочнения до сих пор не раскрыта. Исследовали образцы стали 110Г13Л, полученные методом электродуговой плавки и подвергнутые отжигу при температуре 800–850 °С, перед закалкой на аустенит от 1150 °С. Состав сплава $Fe_{86}Mn_{12,8}C_{1,1}$ кон-

тролировался методами спектрального, рентгеноспектрального флуоресцентного и химического анализов. Твердость по Бринеллю составляла более 4000 ед. после динамического нагружения (детали, из которых вырезаны образцы, работали в камнедробилке). Исследование структуры поверхности образца проводилось методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рисунке 1 показаны микрофотографии поверхности стали до и после ударного нагружения.

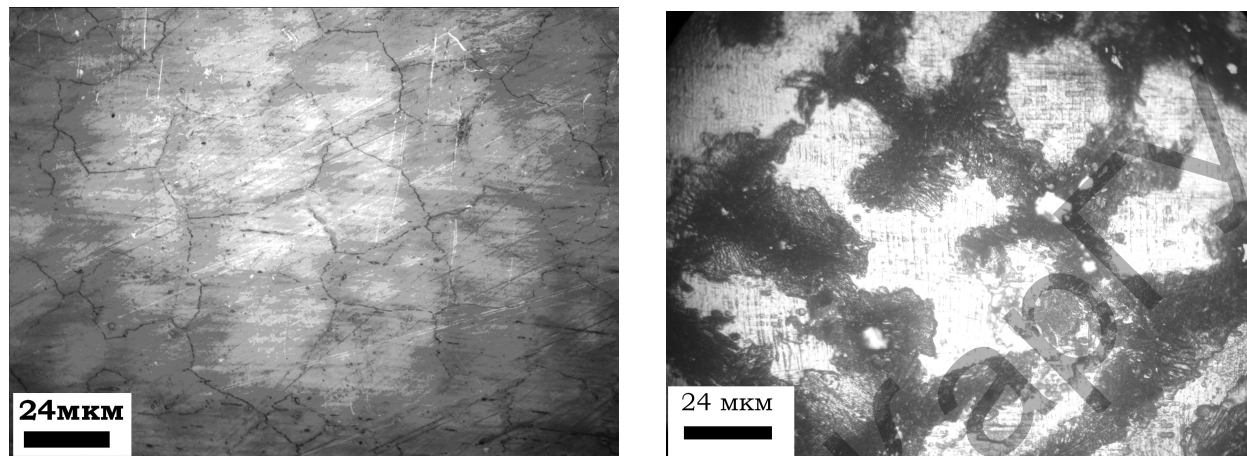


Рис. 1. Оптические микрофотографии поверхности шлифа образца стали 110Г13Л: слева — до, справа — после динамического нагружения

В аустенитных зернах видны следы пластической деформации. Явных дефектов структуры не выявлено. Компьютерный анализ размера зерна показывает, что средний балл зерна равен 4. Средний размер зерна составил 98 мкм. Область с дефектной структурой прилегает к краю образца и занимает около 1/3 его площади. По мере приближения от краев дефектной области в направлении края образца толщина межзеренной фазы увеличивается и в дальнейшем в межзеренном пространстве начинают наблюдаться поры размером до 50–100 мкм. Наблюдение дефектной межзеренной границы показывает наличие не только структуры Франка-Каспера, но и включений мартенситной и карбидной фаз.

Исследование микротвердости по методу Виккерса показало, что микротвердость межзеренной границы равна 4830 мПа, а микротвердость основного зерна аустенита равна 3460 мПа. После ударного нагружения образцы изменяли свое магнитное состояние. Участки, на которых непосредственно производился удар, становились намагниченными.

На рисунках 2 и 3 приведены картины рентгеновской дифракции с намагниченного и ненамагниченного участков поверхности деформированного образца стали 110Г13Л. Следует отметить значительное увеличение параметра решетки аустенита до 3,62 Å и аномальное уменьшение параметра решетки мартенсита деформации.

Мартенсит деформации был обнаружен в стали Гадфильда и описан в [1–2]. Автор [2] обращает внимание на тот факт, что мартенсит деформации, получаемый при динамическом нагружении, может составлять не более 1,5–2 % от объема образца. С целью выяснения особенностей намагничивающихся и ненамагничивающихся участков были проведены исследования химического состава методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Особенности структуры выявляли методом дифракции рентгеновских лучей. Различия в химическом составе не обнаружено. На деформированном участке, кроме рефлексов ОЦК-фазы, обнаружены дополнительные рефлексы (пик на угле 36 градусов на рис. 3). Расшифровки данных рентгенограмм с помощью стандартных международных таблиц JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card #01–1252 приведены в нижней части рисунков 2 и 3.

На границах аустенитных зерен выявляются включения фазы, имеющей тетраэдрически плотноупакованную структуру Франка-Каспера FK12+FK14 (рис. 4).

Высокая степень неравновесности в процессе получения нанокристаллических материалов обуславливает формирование атомной структуры, зачастую не характерной как для равновесного массивного, так и для известных метастабильных состояний данного вещества.

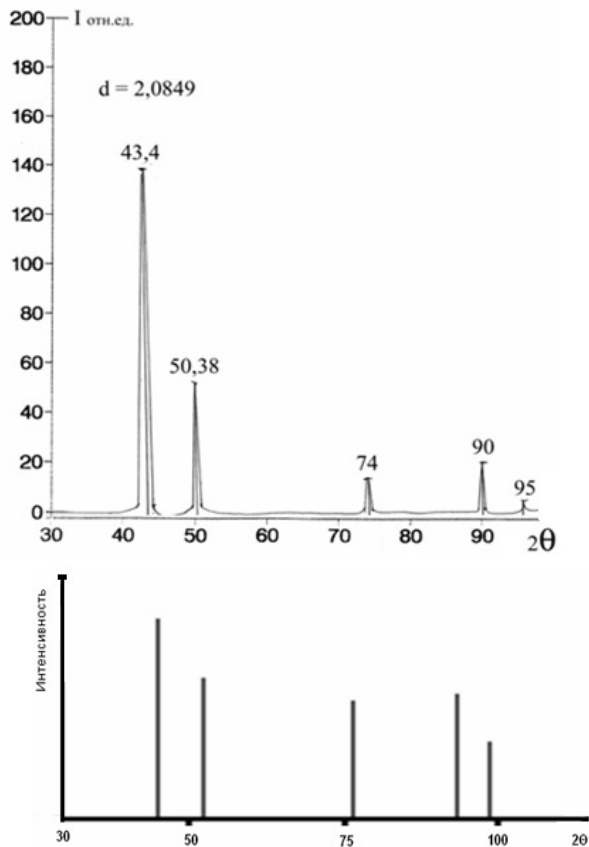


Рис. 2. Рентгенограмма, полученная с немагнитного участка поверхности деформированного образца стали 110Г13Л с зерна аустенита, соответствует структуре $Fm\bar{3}m$ (ГЦК) (вверху); $Fm\bar{3}m$, спектры ГЦК структуры (внизу)

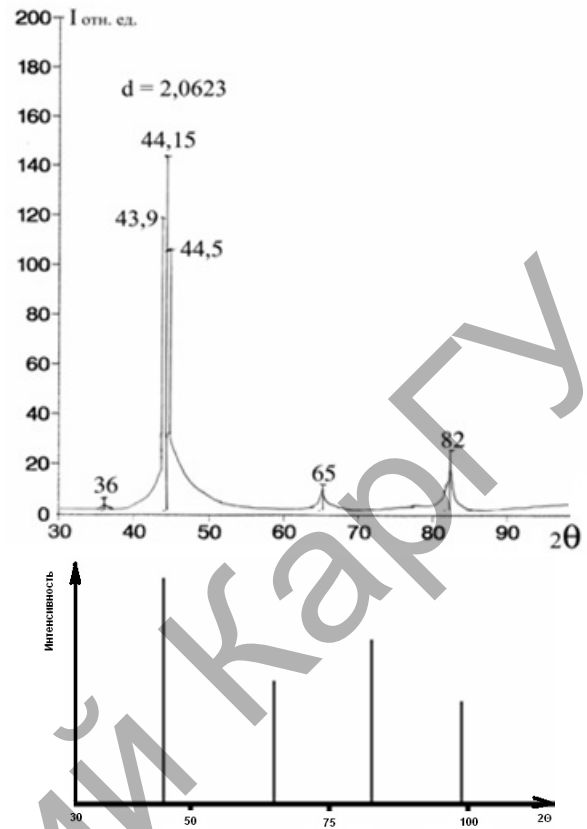


Рис. 3. Рентгенограмма, полученная с магнитного участка поверхности деформированного образца стали 110Г13Л от мартенсита деформации, соответствует структуре $Im\bar{3}m$ (ОЦК) (вверху); $Im\bar{3}m$, спектры ОЦК структуры (внизу)

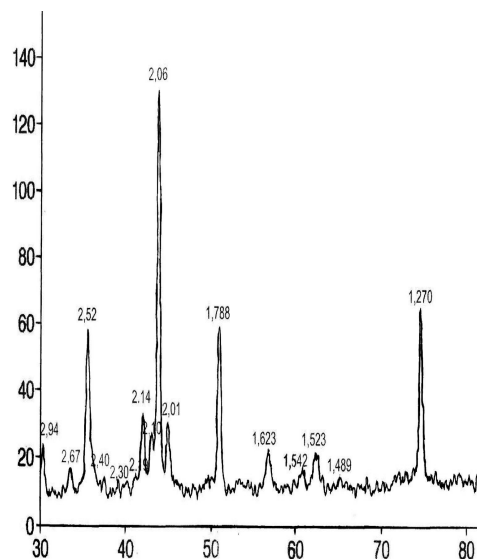
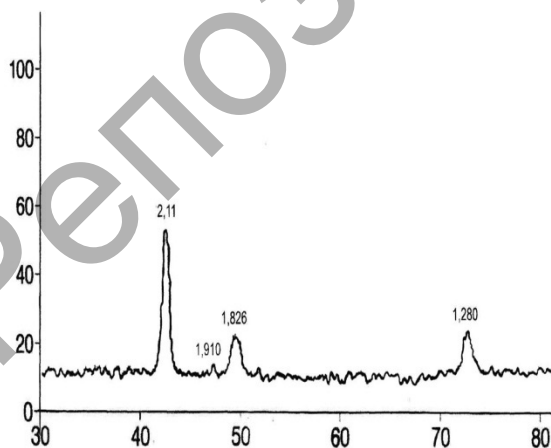


Рис. 4. Рентгенограммы стали 110Г13Л с величиной ударной вязкости 325 МПа·С: *a* — от большинства участков гладкой поверхности образца; *b* — от темных участков



Рис. 5. Отпечатки получены после динамического нагружения

Параллельно структурным изменениям менялись магнитные свойства. Образцы стали Гадфильда 110Г13Л имели состав $Fe_{86}Mn_{12,8}C_{1,2}$, были подвергнуты динамическому нагружению 3000 кг на установке испытания твердости по Бринеллю. Полученные отпечатки видны на рисунке 5. После деформации в некоторых участках образца появляется ферромагнитная фаза. Локальную коэрцитивную силу измеряли методом Керра. На рисунках 6, 7 приведены результаты измерений. В крутильном магнитометре измеряли величину крутящего момента для фольг, вырезанных искровым методом из образцов стали Гадфильда.

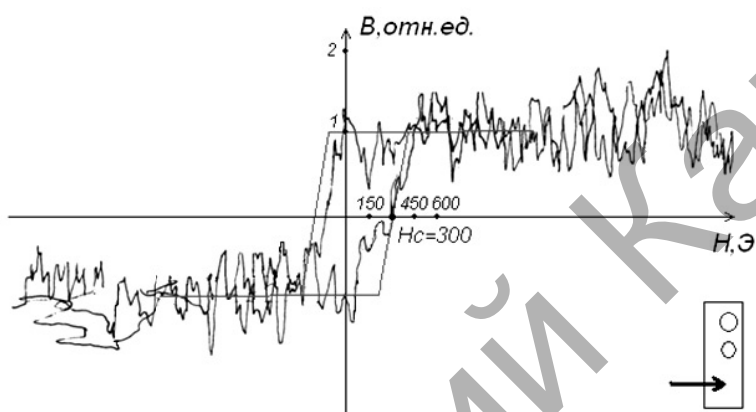


Рис. 6. Измерение коэрцитивной силы вдали от отпечатков

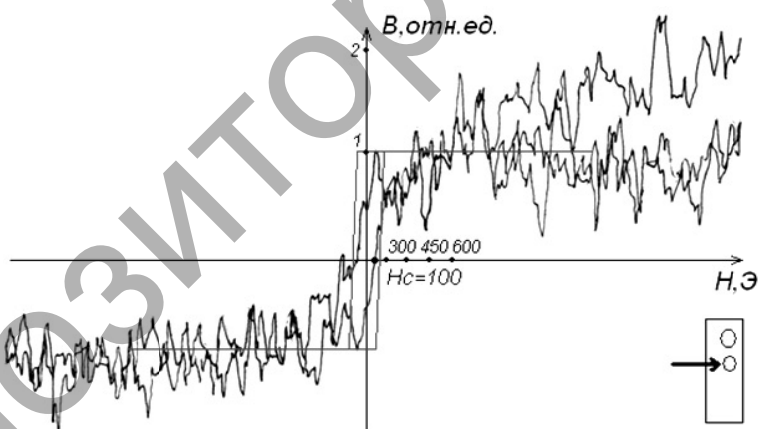


Рис. 7. Измерение коэрцитивной силы в области отпечатков

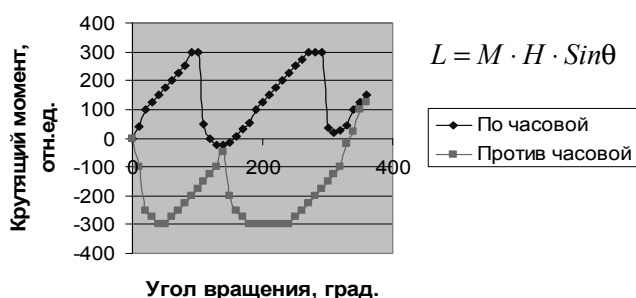


Рис. 8. Угловая зависимость крутящего момента от угла вращения фольги стали 110Г13Л в исходном состоянии

Обнаружено, что после ударного нагружения величина крутящего момента L увеличилась вдвое при тех же значениях угла вращения. В фольгах и пленках сплава Fe–Mn–C впервые обнаружена однонаправленная (обменная) анизотропия методом крутящих моментов в крутильном магнитометре. Крутящий момент вычислялся по формуле, указанной на рисунке 8, где поле измерений: $H = 6$ кЭ; θ — угол вращения; L — крутящий момент, отмеченный на оси ординат; M — намагниченность образца. На рисунке 8 показана кривая крутящих моментов сплава Fe₈₇Mn₁₃C в поле $H = 6$ кЭ.

Сталь 110Г13Л известна как антиферромагнитный инвар [3]. Поскольку инвар характеризуется низкотемпературной неустойчивостью параметров «намагниченность–объем», то антиинвар [4] определяют как высокотемпературную неустойчивость «намагниченность–объем». Локализация деформации в контакте удара инициирует фазовый переход, аналогичный температурному переходу, и соответствует механохимическому процессу [5], проходящему с образованием из исходной аустенитной фазы следующих фаз: мартенситной, карбидной, квазикристаллической. Последняя является результатом двойникования кластеров Франка–Каспера FK12+FK14.

На рисунке 9 приведены зависимость параметра решетки от содержания железа в сплавах с ГЦК решеткой, а также температурная зависимость атомного объема для чистого железа. Сопоставление этих результатов с данными рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2–4) свидетельствует о наличии аномального поведения параметра решетки в стали Гадфильда при ударном нагружении. В последние три десятилетия на основании экспериментальных исследований обнаружено увеличение объема образцов закаленных сплавов при температурах упорядочения икосаэдрической фазы. Стабильные квазикристаллические фазы систем Al–Cu–Fe, Al–Pd–Re и Al–Pd–Mn обнаруживают наличие признаков металлического и диэлектрического поведения одновременно [7]. Кластеры икосаэдрических фаз были обнаружены в пленочных образцах Fe–Mn–C [1].

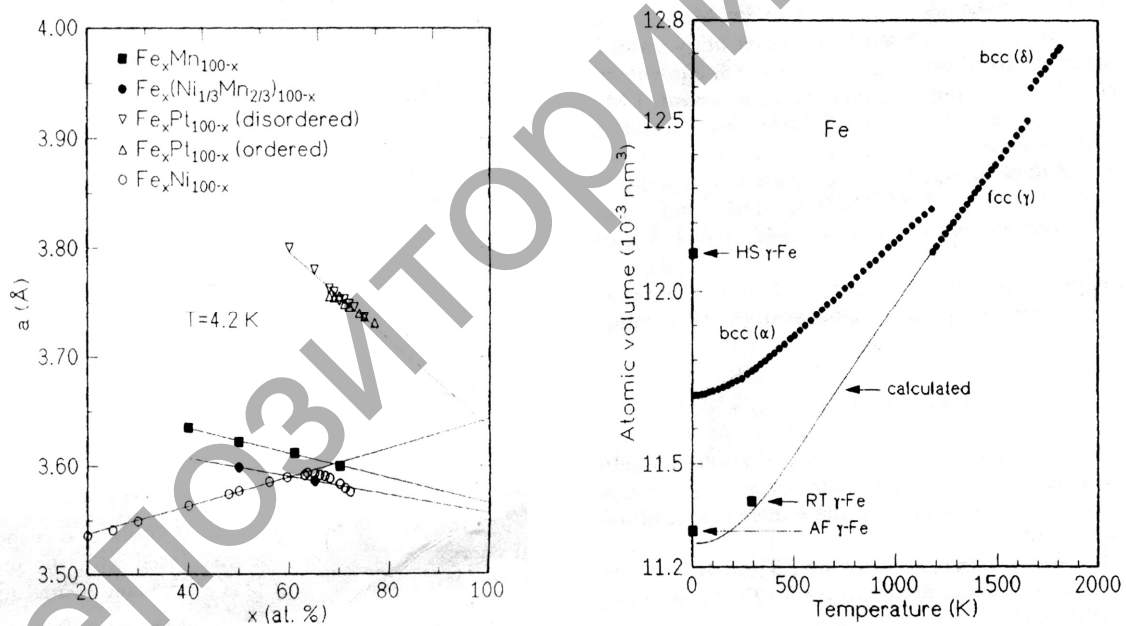


Рис. 9. Зависимость параметра решетки от содержания железа в сплавах с ГЦК решеткой — слева; температурная зависимость атомного объема для чистого железа — справа [4]

Для сравнения результатов наших экспериментов по дифракции с результатами работы [4] приведены таблицы (1, 2).

Т а б л и ц а 1

Значения атомного объема для ОЦК и ГЦК железа

	Результаты работы [4], Å^3	Наш эксперимент, Å^3
ГЦК	11,36	11,77
ОЦК	11,77	12,40

Параметр решетки ГЦК

Параметр решетки ГЦК	Результаты работы [4], Å	Наш эксперимент, Å
	3,58	3,61

Механохимическая реакция — это явление образования новой фазы или химического соединения под действием механического удара. Оно возникает благодаря одновременному переключению химических связей и межатомным сдвигам. Результатом является понижение свободной энергии системы, состоящей из групп атомов. Такая модель для системы возбужденных атомов была предложена в работе [8]. Мартенситный переход можно рассматривать как разновидность супер-Аррениусовской релаксации или механохимической реакции. В нашем эксперименте после механического удара был обнаружен мартенсит деформации. Согласно [2] мартенсит деформации, получаемый при динамическом нагружении, может составлять не более 1,5–2 % от объема образца. Из нашего эксперимента следует, что этот объем значительно больше.

С целью выяснения структурных особенностей намагничивающихся и ненамагничивающихся участков были проведены исследования химического состава методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Анализ структуры проводили методом дифракции рентгеновских лучей. Различия в химическом составе не обнаружено. Кроме рефлексов ОЦК-фазы, обнаружены дополнительные рефлексы (пик на угле 36 градусов на рис. 3). Расшифровки данных рентгенограмм проведены с помощью стандартных международных таблиц JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card #01-1252 приведены в нижней части рисунков 2 и 3.

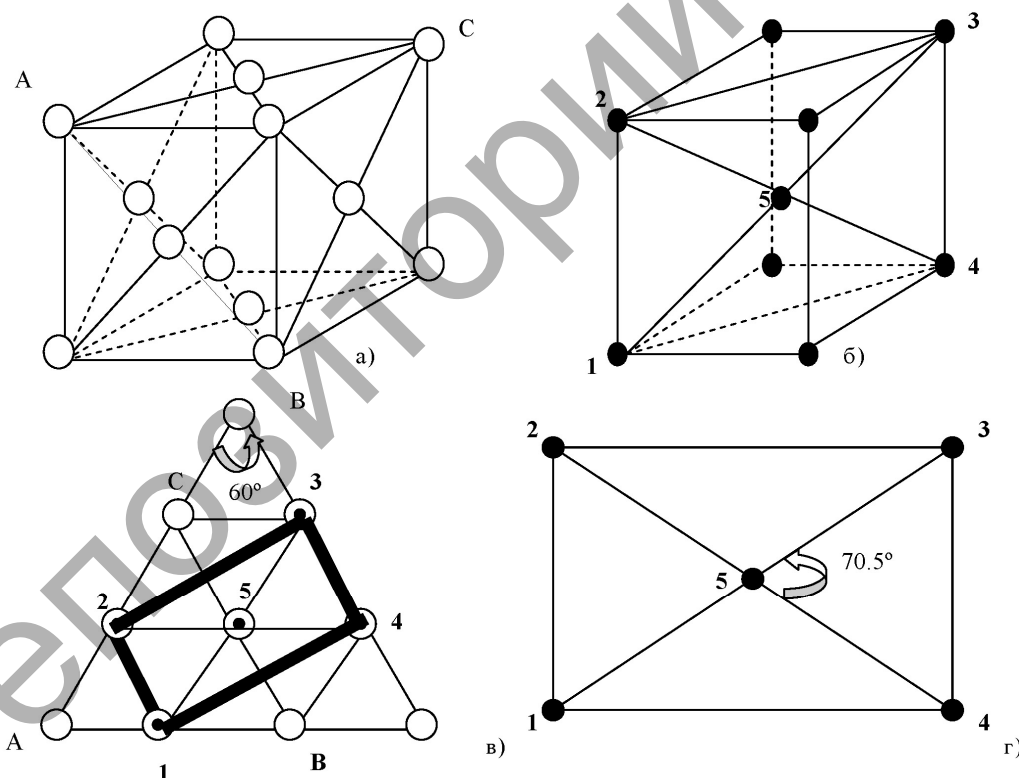


Схема. Мартенситный переход в стали: *a* — структура ГЦК решетки аустенита; *б* — структура ОЦТ решетки мартенсита; *в* — плоскость (111) ГЦК решетки, совмещенная с плоскостью чертежа; *г* — плоскость (110) ОЦК решетки, совмещенная с плоскостью чертежа

Схема мартенситного перехода иллюстрирует механизм увеличения атомного объема при переходе из ГЦК решетки в ОЦК решетку. Таким образом, увеличение объема ОЦК решетки можно объяснить с помощью мартенситного перехода. Для того чтобы объяснить увеличение ГЦК решетки, мы использовали модель, предложенную в работах [9, 10].

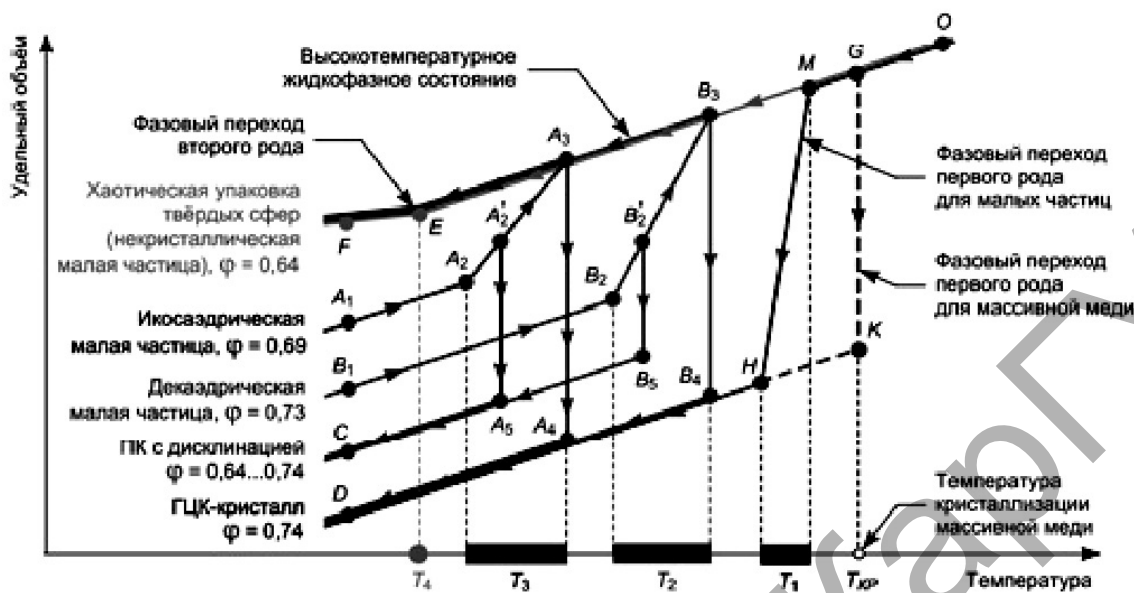


Рис. 10. Диаграмма фазовых переходов в массивном образце и в малых частицах [9]

На рисунке 10 приведена диаграмма фазовых переходов в массивных образцах и в малых частицах с пентагональной симметрией. Видно, что равновесному состоянию фазы с ГЦК решеткой соответствует меньший объем, чем неравновесному состоянию с икосаэдрической структурой. В [9, 10] предложена схема формирования зародышей икосаэдрической фазы при образовании дисклиний в ГЦК кристалле. На рисунке 11 проиллюстрирована эта схема.

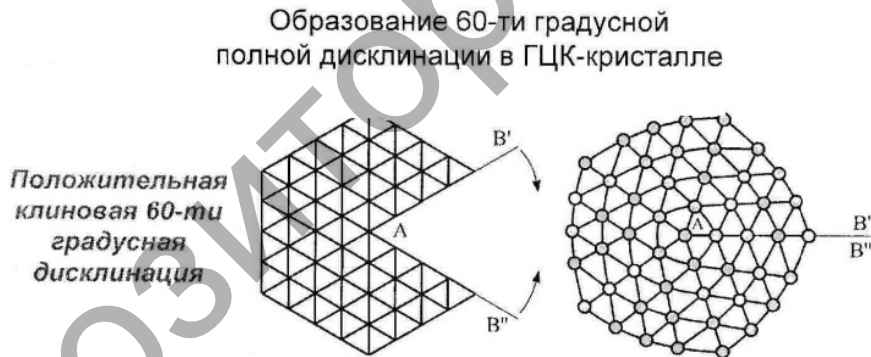


Рис. 11. Схема формирования центров икосаэдрической фазы [9, 10]

Сопоставляя данные, полученные с помощью рентгеновской и электронной дифракций, можно заключить, что в пленках $Fe_{65}Ni_{35}C$ вырастают «монокристаллиты» со структурой, в которых отсутствует дальний порядок с точки зрения структурной кристаллографии. Нанокристаллиты с осью зоны типа (110) ориентированы относительно друг друга как блоки мозаики и создают имитацию монокристалла. Исследование атомной структуры неравновесных фаз, возникающих после взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках $CoPd$, Fe_2Tb , $Fe-C$, $Co-C$, показало, что структура пленок перечисленных составов идентифицирована как Франк-Касперовская тетраэдрически плотно упакованная (кубическая фаза Лавеса). Важной особенностью такой структуры является возможность сжатия-растяжения ее элементарного объема до 30 %.

Подтверждением правильности выбранной модели может служить следующий эксперимент. Образцы фольги стали 110Г13Л подвергались лазерному облучению. Рентгеноструктурный анализ показал, что интенсивность рефлексов (311) и (222) значительно выше интенсивности рефлекса от плоскостей типа (111). Такую картину можно понять, если сопоставить полученный дифракционный спектр, показанный на рисунке 12, с картинами структур Франка-Каспера Пирсон. На рисунке 13 по-

казана картина дифракции рентгеновских лучей для структуры Fe₂Tb, относящаяся к структурам Франка–Каспера. Видно, что рефлексы (311) и (222) имеют значительно большую интенсивность, чем рефлексы (111) и (220).

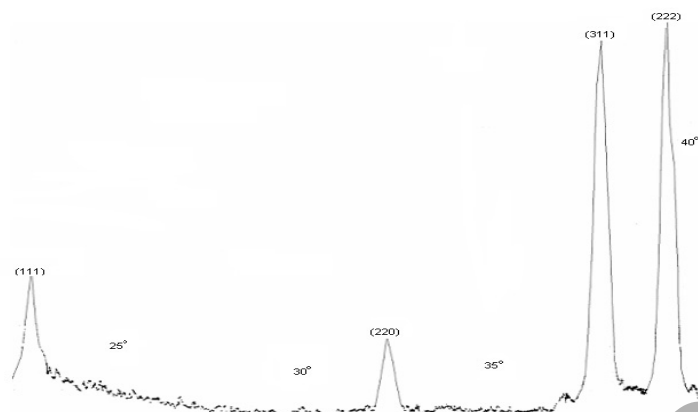


Рис. 12. Картина дифракции рентгеновских лучей стали 110Г13Л после обработки лазерным излучением. Снята на дифрактометре ДРОН-3, Со-излучение. Наличие высокой температуры в зоне действия лазерного луча привело к структурным и фазовым превращениям

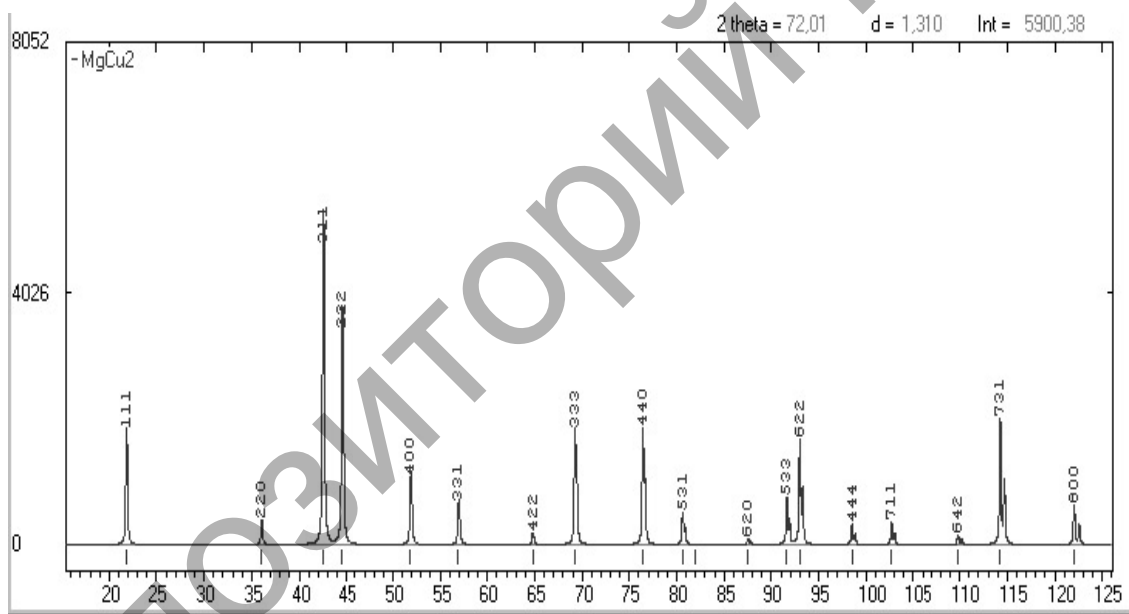


Рис. 13. Спектры рентгеновской дифракции для структуры Fe₂Tb

Заключение

Для того чтобы понять механизм структурообразования в межзеренной прослойке, мы сопоставили структуру межзеренной границы со структурой тонкой пленки, полученной осаждением сплава на различные подложки в вакуумной камере. Такое сопоставление можно делать благодаря тому, что и пленка, и межзеренная прослойка являются двумерными структурами, подвергнутыми напряжениям, достигающим 10 ГПа.

Таким образом, можно предположить, что аустенитная сталь Гадфильда с увеличенным параметром решетки аустенита модифицирована икосаэдрической фазой. Икосаэдрическая фаза является структурой Франка–Каспера. Она инициирует формирование структуры β-Mn в сплаве Fe–Mn–C (сталь Гадфильда).

Выводы

1. Под действием механического удара, как в массивных, так и в пленочных образцах системы Fe–Mn, могут происходить механохимические реакции.
2. Продуктами реакции могут быть как мартенсит деформации, так и квазикристаллические фазы.
3. Эффекты увеличения параметра решетки аустенита до 3,62 Å и аномального уменьшения параметра решетки мартенсита деформации подтверждают гипотезу о зарождении квазикристаллических кластеров в процессе ударной нагрузки.

References

1. *Kveglis L.L., Abylkalykova R.B. et al.* Peculiar properties of the structure of interstellar granites into alloys of an invar composition based on Fe–Mn and Fe–Ni // *Nanotechnology*. — 2007. — № 10.
2. *Kryanin I.R.* Improving the quality of steel castings G13L // *State Science-technical publication of machine creating literature*. — M., 1963. — P. 157.
3. *Sedov V.L., Tsigelnik O.A.* Magnetic moments of iron atoms in Invar Fe–Ni alloys // *JMMM*. — 1998. — № 183. — P. 117–126.
4. *Acet M., Zahres H., Wassermann E.F.* High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of γ -Fe // *Phys. Rev.* — 1994. — Vol. 49. — № 9.
5. *Gilman J.J.* Mechanochemistry // *Science*. — 1996. — Vol. 274. — P. 65.
6. *Sedov V.L.* Antiferromagnetism of gamma-iron. Invar problem. — M.: Science, 1987. — P. 127.
7. *Prekul A.L., Kazantseva V.A. et al.* // *Letters to ZhETF*. — 1998. — 67th vol. — 3rd publication. — P. 190–195.
8. *Langer J.S., Lemaitre A.* Dynamic Model of Super-Arrhenius Relaxation in Glassy Materials // 2004, arXiv: cond-mat / 0411038v1.
9. *Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Volenko A.P.* Thermodynamical aspects of the disclination structure evolution at electric precipitation of FCC-metals // *Materialovedenie*. — 2003 — № 1 (70). — P. 10–15.
10. *Vikarchuk A.A., Volenko A.P. et al.* Disclination model of formation of crystals with pentamorous symmetry during electric precipitation of FCC-metals // *Mashinostroitel*. — 2003. — № 7. — P. 30–34.