

РОЛЬ АЗОТА В ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ

К.Г. БИННАТОВ, И.И. АЛИ-ЗАДЕ, А.О. МЕХРАБОВ, А.М. КУЛИБЕКОВ, В.О. ОРУДЖЕВ

*Азербайджанский Инженерно-Строительный Университет,*

*Баку, 370073, ул. А. Султановой 5.*

Рассмотрено влияние атомов азота в фазовых превращениях в  $\gamma$ -сплавах железо-марганца (Fe-40;50 ат.% Mn). Фазовый состав изучен при помощи мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что после азотирования в сплавах происходит  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\gamma \rightarrow \delta$  превращения.

Сплавы системы железо-марганец являются основой конструкционных материалов. В этих сплавах в зависимости от состава возможно протекание мартенситного превращения различного типа. Имеющиеся литературные данные показывают, что фазовые превращения в железо-марганцевых сплавах сложны и в ряде случаев не выяснены [1]. Известно, что примеси внедрения могут оказывать решающее влияние на протекание мартенситных превращений [2,3].

Для изучения роли атомов внедрения (азота) в фазовых превращениях в сплавах железо-марганец нами исследованы сплавы (составом 40 и 50 ат.% Mn) до и после азотирования. Азотирование проводили в специально сконструированной установке при температуре 650°C в среде аммиака. Время азотирования составляло 30 минут. При этом содержание азота в  $\gamma$ -сплавах Fe-Mn достигало 3-3,2 ат.%. Образцы после закалки и термохимической обработки подвергались рентгенофазовому анализу. В азотированном образце базисные рефлексы сохраняются, однако заметно смещаются в сторону меньших углов брегговского отражения. Смещение базисных рефлексов решетки является следствием расширения решетки при растворении атомов азота. Сравнение базисных рефлексов в чистых и азотированных сплавах показало, что азотирование приводит к уширению дифракционных линий, что связано скорее всего с возникновением деформаций и микронапряжений в структуре. Рентгенофазовый анализ не обнаружил образования нитридных фаз.

Для изучения влияния атомов азота на структуру железо-марганцевых сплавов использован метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР). ЯГР спектроскопия является весьма чувствительным методом для изучения ближайшего окружения резонансных ядер в твердых растворах железа. Легирующие элементы и примеси заметно влияют на величину эффективного магнитного поля  $H_{eff}$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  [4]. Спектры поглощения изученных сплавов до азотирования при комнатной температуре представляют собой нерасщепленные зосмановские секстеты. ЯГР спектры закаленного и азотированного сплава Fe -40 ат.% Mn представлены на рис. 1.

Получение интересующей нас информации о характере распределения атомов из подобных спектров весьма затруднено из-за слабого расщепления. Для этого целесообразно воспользоваться методом, в основе которого лежит определение функции плотности распределения интересующих нас параметров сверхтонкой структуры. Для магнитоупорядоченных фаз таким параметром может быть величина эффективного магнитного поля  $H_{eff}$  [4].

Считая распределение эффективных магнитных полей  $H_{eff}$  на ядрах атомов квазинепрерывным, их можно охарактеризовать некоторой функцией вероятности  $P(H)$ . Мессбауэровский спектр представляет при этом линейную суперпозицию непрерывно распределенных подспектров, различающихся значением  $H_{eff}$ . Предполагалось, что линии секстета имеют лоренцевскую форму шириной 0,29 мм/с и отношение интенсивностей 3:2:1:1:2:3, изомерные сдвиги одинаковы, а квадрупольное расщепление отсутствует.

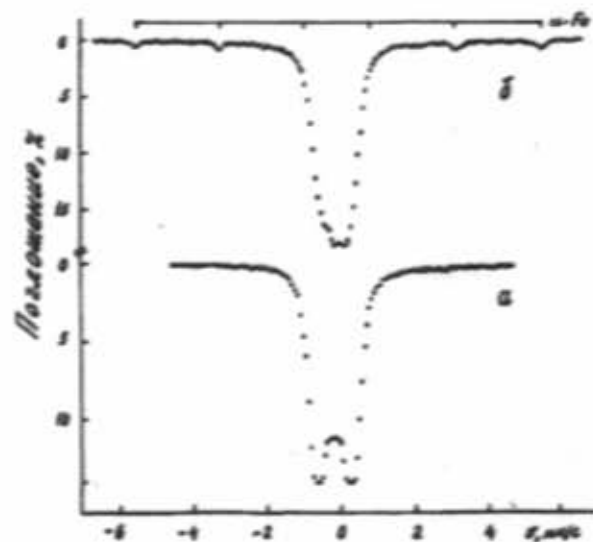


Рис. 1. ЯГР (ядерный гамма резонанс) спектры закаленных (а) и азотированных (б) сплавов Fe - 40 ат.% Mn

Как видно из рис.1 ЯГР спектры Fe-40 ат.% Mn до и после азотирования в гамма-резонансных спектрах появляются линии, относящиеся к  $\alpha$ -Fe с эффективным магнитным полем из ядра атома  $^{57}\text{Fe} \sim 330$  кЭ. Образование  $\alpha$ -фазы после азотирования наблюдается и в сплаве Fe-50 ат.% Mn. Следует отметить, что отжиг образцов при 700°C в среде аргона и в высоком вакууме продолжительностью 30 мин. не приводит к изменению формы мессбауэровских спектров. Этот факт свидетельствует о том, что в  $\gamma$ -сплавах Fe-Mn в результате влияния атомов азота происходит  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение.

На рис.2 приведена плотность распределения эффективного магнитного поля на ядрах атомов железа до и по-

сле азотирования. Функция  $P(H)$  после закалки, как и следовало, имеет один максимум при значении эффективного магнитного поля  $\sim 37$  кЭ. Такое значение  $H_{\text{эфф}}$  свидетельствует об антиферромагнитном состоянии сплава. Кроме того элементарные составляющие спектра имеют отрицательные изомерные сдвиги относительно  $\alpha$ -Fe  $-0,07$  мм/с в связи с уменьшением плотности  $d$ -электронов в ядре  $^{57}\text{Fe}$  в сплаве.

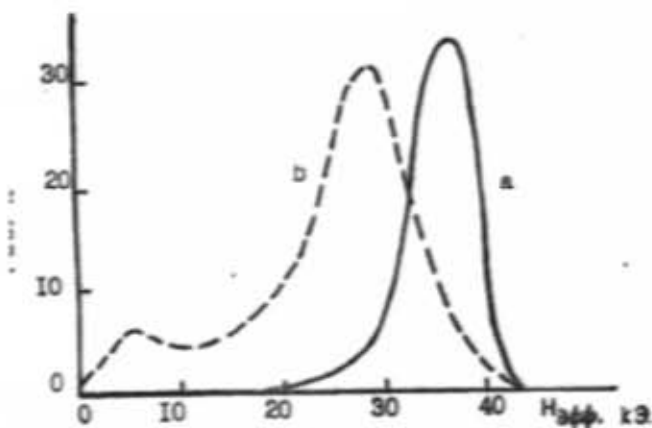


Рис. 2. Плотность распределения эффективного магнитного поля на ядрах атомов Fe в сплаве Fe-40 ат.% Mn после закалки (а) и азотирования в течение 30 мин. (б).

Функция распределения  $P(H)$  (рис. 2, б) после азотирования имеет два максимума при значениях эффективного магнитного поля  $\sim 6$  и  $27$  кЭ. Известно, что сплавы систем Fe-Mn метастабильны и склонны к распаду с образованием атомного ближнего порядка [1, 5]. Появление двух максимумов функции  $P(H)$  связано с образованием концентрационных неоднородностей. По-видимому, пик при  $P(H)$  со значением  $\sim 6$  кЭ связан с образованием парамагнитной  $\epsilon$ -фазы, а эффективное магнитное поле на ядре атомов железа со значением  $\sim 27$  кЭ относится к атому железа, находящемуся в антиферромагнитном состоянии, т.е.  $\gamma$ -фазе.

$\epsilon$ -фаза, являющаяся метастабильной, существует в концентрационном интервале 10-30 ат.% Mn [1]. При большом содержании марганца  $\epsilon$ -фаза исчезает, а сплав состоит из одной  $\gamma$ -фазы. Образование  $\epsilon$ -фазы с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структурой авторы [6] связывают с концентрационными неоднородностями. Они предполагали, что  $\epsilon$ -фаза возникает под влиянием сжимающих напряжений в микроучастках железа, где вследствие химической неоднородности мало или практически нет атомов марганца. Возникновение локальных областей, богатых марганцем, приводит к увеличению параметра решетки  $\gamma$ -фазы и появлению растягивающего напряжения. Напротив, в областях с обедненным содержанием марганца, возникают сжимающие напряжения, обуславливающие возникновение  $\epsilon$ -фазы. Если принять такую гипотезу, то становится понятным образование

$\epsilon$ -фазы в концентрационном интервале 10-30 ат.% Mn. При малом количестве атомов марганца области, богатые марганцем, находятся на значительном расстоянии друг от друга, и тем самым не создаются условия для возникновения востороннего сжатия в промежуточных слоях. Когда же каждый второй или третий атом является атомом марганца (свыше 30 ат.% Mn), то практически все атомы железа вовлечены в непосредственное взаимодействие Fe-Mn, вследствие чего не образуются растянутые и сжатые микрообласти, и сплав состоит из одной  $\gamma$ -фазы.

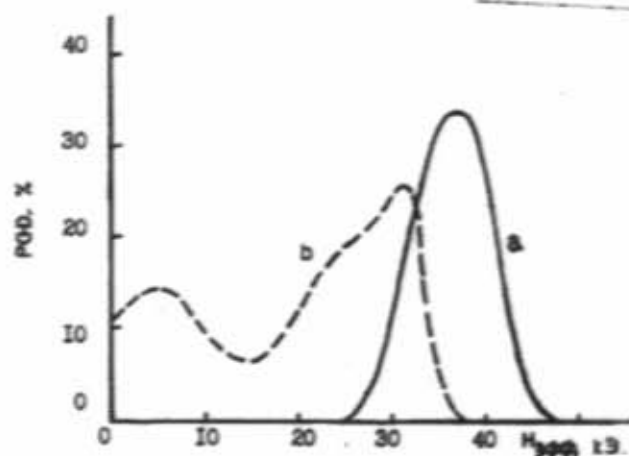


Рис. 3. Плотность распределения эффективного магнитного поля на ядрах атомов Fe в сплаве Fe-50 ат.% Mn после закалки (а) и азотирования (б)

Если принять эту гипотезу за основу, то можно объяснить образование  $\epsilon$ -фазы в  $\gamma$ -сплавах Fe-Mn после азотирования. По-видимому, атомы азота, внедрясь в сплав, входят в химическую связь с атомами марганца, и полностью разрывают химические связи атомов железа с марганцем. В результате, в этих областях происходит  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения. Возникновение микронапряжений после азотирования приводит к появлению сжимающих напряжений, вследствие чего образуется  $\epsilon$ -фаза.

Аналогичный результат получен для сплава Fe-50 ат.% Mn после азотирования. На рис. 3 изображена функция распределения эффективного магнитного поля на ядре атомов железа для закаленного (а) и азотированного сплава (б). Кривая  $P(H)$  после термохимической обработки имеет максимумы при значениях  $H_{\text{эфф}} = 5$ ; 23 и 31 кЭ. Эти пики связаны с атомами железа, находящимися в областях с ГПУ структурой ( $\epsilon$ -фаза,  $H_{\text{эфф}} = 5$  кЭ) и ГЦК структурой ( $\gamma$ -фаза,  $H_{\text{эфф}} = 23$  и 31 кЭ). Следует отметить, что мессбауэровские данные для указанных фаз соответствует литературным данным для железо-марганцевых сплавов [4].

Таким образом, можно сделать вывод, что при азотировании железо-марганцевых  $\gamma$ -сплавов атомы азота, внедрясь в решетку, прерывают связь между атомами железа и марганца и обуславливают  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\gamma \rightarrow \epsilon$  превращения в этих сплавах.

- [1] О.Д. Кубашевски. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М. Металлургия, 1985. с.184.
- [2] К.Г. Биннатов, П.Л. Грузин, О.Ю. Рафиев, Ю.Л. Родионов. *Металлофизика*, 1985, т.7, №2, с.60-65.
- [3] K.G. Binnatov, A.O. Mekhrabov, Yu.L. Rodionov and I.I. Ali-Zade. *Effekts of Radiation on Materials*. 14-th International Symposium, part 1, ASTM STP 1046, edited by N.H. Pechan, Philadelphia, USA, 1989, p.667-672.
- [4] В.С. Литвинов, С.Д. Карасишев, В.В. Овчинников. Ядерная гамма резонансная спектроскопия сплавов, М., Металлургия, 1988, с.144.
- [5] A.O. Mekhrabov, K.G. Binnatov, Abdulla O. Mekhrabov and T.A. Shukurov. *Radiation induced changes in microstructural* 13-th International Symposium, part 1, ASTM STP 955, edited by F.A. Garner, Philadelphia, USA, 1987, p.743-747.
- [6] О.Г. Соколов, А.В. Кацов, Г.Б. Карпенко. Сверхпластичность и коррозионная прочность двухфазных железо-марганцевых сплавов. *Наукова Думка*, Киев, 1977, с.73-79.

Q.H. Binnatov, I.I. Əlizadə, A.O. Mehrabov, A.M. Qulubəyov, V.O. Orucov

DƏMİR-MANÇAN ƏRİNTİLƏRİNDƏ FAZA ÇEVİRİLMƏLƏRİNƏ AZOTUN TƏSİRİ

Dəmir- (40 və 50 at.% Mn) tərkibli  $\gamma$ -ərintilərdə baş verən faza çevrilmələrinə azot atomlarının təsirinə baxılmışdır. Faza tərkibi Messbauer spektroskopiyası vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, azotlaşdırmadan sonra ərintilərdə  $\gamma \rightarrow \alpha$  və  $\gamma \rightarrow \epsilon$  çevrilmələri baş verir.

K.G. Binnatov, I.I. Alizade, A.O. Mehrabov, A.M. Kalibekov, V.O. Orudzev

THE INFLUENCE OF NITROGEN ATOMS IN THE PHASE TRANSFORMATIONS IN THE ALLOYS OF IRON-MANGANESE

The influence of nitrogen atoms in the phase transformations in the  $\gamma$ -alloys of iron-manganese (Fe-40;50 at.% Mn) are considered. The phase composition is investigated by Mössbauer spectroscopy method. It is established that the transformations  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\gamma \rightarrow \epsilon$  begin after including nitrogen atoms in alloys.

Дата поступления: 09.01.97

Редактор: Р.Б. Шафизаде