

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ  
ім. Г.В. Курдюмова

На правах рукопису

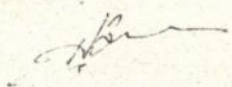
УДК 669.112:669.15: 539.2:539.172.2

**НАДУТОВ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ**

**° МІЖАТОМНА ВЗАЄМОДІЯ ТА РОЗПОДІЛ АТОМІВ  
ПРОНИКНЕННЯ У ЗАЛІЗО-АЗОТИСТИХ ТА ЗАЛІЗО-  
ВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВАХ**

Спеціальність 01.04.13 - фізика металів

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора фізико-математичних наук



КИЇВ - 1996

Дисертація є рукописом.  
Роботу виконано в Інституті металофізики НАН України  
ім. Г.В.Курдюмова  
Офіційні опоненти;

Член-кор. НАН України,  
професор ФІРСТОВ С.О.  
(ІПМ НАН України, м. Київ)

доктор фізико-математичних  
наук, професор КОЗЛОВ Е.В..  
(ТДАВ академія, м. Томськ)

доктор технічних наук,  
професор ЛОБОДЮК В.А.  
(ІМФ НАН України, м. Київ)

Київський національний  
держуніверситет ім. Т.Шевченка

Провідна організація:

Автореферат разіслано "6" лютого 1997 г.

Захист відбудеться "19" березня 1997 г. в 14<sup>00</sup>  
на засіданні Спеціалізованої Ради Д.01.75.01 при Інституті  
металофізики НАН України ім. Г.В.Курдюмова за адресою:  
252680, Київ-142, пр. Вернадського, 36

Відгуки на автореферат у двох екземплярах, які завірено  
печаткою установи, просимо надсилати за адресою:

252680, Київ-142, пр. Вернадського, 36  
Інститут металофізики НАН України ім. Г.В.Курдюмова  
Вченому секретареві Спецради Д 01.75.01  
д.ф.-м.н. Піщаку В.К.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту  
металофізики НАН України ім. Г.В.Курдюмова

Вчений секретар  
Спеціалізованої Ради  
доктор фіз.-мат. наук

*В.М.М.*

Піщак В.К.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На протязі багатьох років сплави на основі заліза та вуглецеві сталі використовували як основний конструкційний матеріал. Однак, у ряді випадків їх властивості не задовольняли необхідним вимогам конструкторів. Потреба у нових матеріалах виявила у світовій практиці зацікавленість до сталей, які містять азот, як корисний легуючий елемент. Незважаючи на те, що окремі випадки використання сталей з азотом були відомі раніше, широкий інтерес до їх досліджень та практичного освоєння з'явився в останні десятиліття, свідченням чого є проведення чотирьох Міжнародних конференцій у Лілі, Аахені, Києві, Кіото і двох Всесоюзних у Києві, з програм яких витікає, що Україна займає ведучі позиції з ряду питань цієї проблеми.

Властивості розроблених до цього часу азотистих сталей у порівнянні з вуглецевими відповідного класу вже вивчено. У дослідженнях впливу легуючих елементів на границю плинності  $\gamma$ -заліза Ф.Б.Пікерінгом було встановлено, що максимальне твердорозчинне зміцнення досягається за рахунок елементів, серед яких азот є рекордсменом. М.О.Шпайделем показано, що особливістю зміцнення аустеніту азотом, на відміну від зміцнення за рахунок вуглецю, є те, що зріст границі плинності не супроводжується зниженням в'язкості руйнування, що є унікальною властивістю серед подібних конструкційних матеріалів. Азот, на відміну від вуглецю, підвищує термічну стабільність легованого аустеніту і зсуває температурно-часову діаграму сенсibiлізації праворуч по шкалі часу. Тому, легування азотом підвищує міцність аустенітних сталей без погіршення їх корозійних властивостей.

Незважаючи на те, що вуглець та азот сусіди у періодичній системі елементів їх вплив на фізичні властивості твердих розчинів не тільки різний, але й у ряді випадків протилежний. Наприклад:

1. Вплив азоту та вуглецю на енергію дефектів пакування в аустеніті в області малих концентрацій протилежне: вуглець збільшує її, а азот зменшує. Це означає, що атоми азоту та вуглецю по-різному розподілені у твердому розчині і між дефектами кристалічної будови або вони по-різному впливають на перерозподіл електронів поблизу рівня Фермі.

2. Концентраційна залежність параметра кристалічної ґратки бінарних ПЦК та ОЦТ сплавів Fe-N та Fe-C лінійна і відхилення від

ІНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

правила Вегарда не спостерігається. Однак, нахил цієї залежності для азотистого аустеніту більше у порівнянні з вуглецевим, хоч радіус іонів азоту менший ( $0.71\text{\AA}$ ), ніж вуглецю ( $0.77\text{\AA}$ ). В той же час нахил кривих залежності параметрів  $a$  і  $c$  ґратки азотистого мартенситу корелює з розмірами іонів.

Причина різних фізичних властивостей Fe-C і Fe-N твердих розчинів у приведених прикладах, так, як і у багатьох інших випадках, на наш погляд пов'язана з низкою невирішених питань:

- по-перше, через недостатньо чіткі уявлення про різницю їх електронної структури та залежність її від легування;
- по-друге, через наявність суперечних даних з міжатомної взаємодії;
- по-третє, через неясні уявлення про розподіл атомів проникнення не тільки у легованих, але й у бінарних сплавах Fe-N та Fe-C.

Крім того, у зв'язку з вищезазначеними причинами на початок проведення цих досліджень не було пояснено, наприклад, такі явища:

- з даних електропереносу в аустеніті іони C заряджені позитивно  $+0.5 + 17$ , а заряд іонів N негативний  $-8.3 + 14.1$ , в той же час, результати аналізу ізомерного зсуву свідчать про те, що ці елементи повинні бути донорами електронів;
- з аналізу концентраційної залежності термодинамічної активності вуглецю та азоту у  $\gamma$ -Fe у рамках різних моделей витікає, що енергія зв'язку між найближчими атомами N менша, ніж між атомами C. В той же час, згідно з іншими даними, слід чекати протилежного співвідношення між цими величинами;
- у дослідженнях термодинамічної активності C і N в легованому аустеніті зроблено висновки про те, що атоми заміщення різного сорту не впливають на розподіл елементів проникнення у твердому розчині, хоч такий їх вплив слід очікувати, оскільки відомо, наприклад, що Mn і Cr є карбідоутворюючими елементами, а Ni - графітоутворюючим;
- перерозподіл атомів азоту й вуглецю у мартенситі при його відпуску вище кімнатної температури різний і супроводжується кластеризацією вуглецю і упорядкуванням азоту. Однак, даних з розподілу цих елементів у ОЦТ твердому розчині при низьких температурах не достатньо для проведення порівняльного аналізу;
- вплив розподілу атомів азоту на тетрагональність свіжеутвореного мартенситу не вивчено, хоч виходячи з існуючих даних немає підстав вважати, що вона буде відрізнятися від співвідношення  $c/a$  для вуглецевого мартенситу.

Таким чином, причина різного впливу азоту і вуглецю на фізичні властивості твердих розчинів заліза не зовсім очевидна і проведення нових досліджень у даному напрямку на атомному рівні є важливим і актуальним.

**Мета та задачі досліджень.** Основною метою цієї роботи було встановлення нових закономірностей у твердих розчинах вуглецю та азоту у чистому та легованому залізі, які пов'язані з електронною структурою, надтонкою та міжатомною взаємодією, розподілом атомів і проведення порівняльного аналізу двох систем Fe-N (FeMeN) та Fe-C (FeMeC).

Для досягнення поставленої мети вирішували такі основні задачі:

1. Вивчити різницю електронної будови у Fe-N та Fe-C твердих розчинах з ГЦК ґраткою і вплив елементів заміщення Mn, Cr, Ni на параметри електричної монопольної і квадрупольної надтонкої взаємодій в аустеніті;

2. Провести оцінку і аналіз енергій C-C і N-N взаємодії в аустеніті та мартенситі і впливу атомів проникнення на взаємодію метал-метал;

3. Вивчити розподіл атомів N і C в аустеніті та мартенситі і встановити його залежність від міжатомної взаємодії, типа елементів заміщення і термічної обробки;

4. Провести дослідження впливу низькотемпературного старіння високоазотистого та високовуглецевого мартенситу на його тетрагональність;

5. Вивчити вплив холодної пластичної деформації і послідуючого відпалювання багатозонних сплавів заліза на стан карбиду та нітридів заліза.

**Наукова новизна.** В дисертаційній роботі вперше проведено детальний порівняльний аналіз характеристик електронної структури, міжатомної взаємодії і розподілу атомів у твердих розчинах двох систем Fe-N та Fe-C.

У дослідженнях параметрів надтонкої взаємодії і проведених розрахунках електронної структури встановлено закономірності просторового і енергетичного розподілу електронного заряду у  $\gamma$ -Fe, яке містить вуглець або азот, які дали змогу обґрунтувати інтерпретацію відмінностей надтонкої структури ЯГР спектрів Fe-C та Fe-N аустеніту.

Вперше знайдено, що в азотистому аустеніті елементи заміщення Mn і Cr слабкіше, ніж атоми N, спотворюють просторовий розподіл електронного заряду і на відміну від атомів N збільшують *s*-електронну зарядову густину на ядрах найближчих сусідніх атомів Fe. Виявлено, що атоми заміщення Mn та Ni в азотистому і вуглецевому аустеніті впливають на зміну величини *s*-електронної щільності на ядрах сусідніх атомів Fe у різних напрямках. Знайдено, що атоми C та N викликають створення неоднорідної магнітної структури в аустеніті, легваному нікелем.

Проведено оцінку різними методами величин енергій взаємодії між атомами C-C і N-N у ГЦК та ОЦК залізі з урахуванням декількох координаційних сфер та вперше показано, що в аустеніті та мартенситі відштовхування між найближчими атомами N-N сильніше, ніж між атомами C-C. В аустеніті між величинами енергій C-C та N-N взаємодії у другій координаційній сфері спостерігається зворотнє співвідношення.

В дослідженнях методами ядерного гама-резонансу, нейтронної спектроскопії і електронної теплоємності аустенітних сплавів встановлено, що атоми C локально підсилюють взаємодію Fe-Fe у потрійних сплавах і не послаблюють взаємодію метал-метал, як і атоми N, в висколегваному аустеніті.

В дослідженнях розподілу атомів проникнення в ГЦК та ОЦК твердих розчинах заліза показано, що пари атомів N-N у найближчих сусідніх міжвузловинах в аустеніті, а також у свіжеутвореному мартенситі при гелієвій температурі та після старіння, не створюються на відміну від пар атомів C-C. Вперше дано фізичне обґрунтування цієї відмінності, яке ґрунтується на результатах досліджень міжатомної взаємодії. Встановлено, що елементи заміщення через відмінність у взаємодії з атомом проникнення у порівнянні з Fe змінюють характер розподілу атомів N або C в легваному аустеніті FeMnN, FeMnCrN, FeMnC, FeNiC у порівнянні з бінарними сплавами Fe-C та Fe-N, зберігаючи його більш однорідним для атомів N порівняно з атомами C не тільки після гомогенізації, але й після високотемпературного старіння.

В Мессбауєрівських дослідженнях вперше знайдено стабілізацію залишкового аустеніту сплавів FeNiC та FeMnC в результаті подавлення ізотермічного мартенситного перетворення після їх охолодження до температури рідкого гелію, що дало змогу без зміни фазового складу вивчати процеси низькотемпературного старіння в мартенситі. Вперше в

сплавах Fe-N та FeNiC після  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення зафіксовано магнітний перехід в аустенітній фазі в області низьких температур.

В дослідженнях мартенситного перетворення вперше експериментально встановлено аномально високу тетрагональність свіжеутвореного високоазотистого мартенситу при гелієвій температурі та дано інтерпретацію двухстадійної її зміни при нагріванні до кімнатної температури. Знайдено високу тетрагональність мартенситу бінарного сплаву заміщення Fe33.5Ni при гелієвій температурі.

Вперше досліджено та зроблено аналіз надтонкої структури ЯГР спектрів K-карбіда  $(\text{Fe,Al})_4\text{C}_x$  та металооксида  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{2.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{8+y}$  і знайдено її залежність від складу.

В Мессбауерівських та рентгенівських дослідженнях вперше експериментально встановлено факт часткового розчину  $\epsilon$ - та  $\gamma'$ -нітридів заліза при холодній пластичній деформації багатофазних феритних та аустенітних азотистих сплавів та їх відновлення при наступному нагріванні та дана йому фізична інтерпретація. Дослідження екстрагованого порошку вуглецевого мартенситу, карбіду та нітридів заліза, а також азотистих та вуглецевих сплавів після холодної пластичної деформації, яка включає гідроекструзію останніх, дало можливість визначити вплив мікротріщин на перерозподіл атомів проникнення та деформаційну стабільність фаз.

В Мессбауерівських дослідженнях порошку заліза після механічного легування виявлено створення твердого розчину азоту та вуглецю в ОЦТ Fe та вперше встановлено характер розподілу атомів проникнення.

**Практичне значення.** Розроблена методика досліджень розподілу атомів азоту та вуглецю в бінарному та легуваному аустеніті, в яку входять розрахунки енергетичних параметрів та вимірювання ядерного гамма-резонансу, може бути використана для вирішення подібних задач в інших системах.

Основні результати роботи можуть бути також використані, як фізичні основи для створення нових конструкційних матеріалів на основі сплавів заліза з атомами проникнення та для удосконалення технологій їх термічної та механічної обробки.

На результатах цих досліджень базуються такі розробки: аустенітна некорозійна сталь для виготовлення високоміцних немагнітних корозійностійких канатів, які експлуатуються в морській

воді [49]; спосіб підвищення пластичності холоднотягнутого дроту з аустенітних сталей [50]; економізованій інварний сплав на основі системи FeNiC підвищеної міцності для криогенних температур [51]; спосіб термообробки інварного FeNiC сплаву, перевага якого полягає у можливості регулювати коефіцієнт термічного розширення інвара, не міняючи його склад [52].

#### **Положення, що винесено на захист:**

1. В аустеніті атоми азоту змінюють просторовий розподіл електронного заряду слабкіше та в більшій мірі зменшують s-електронну зарядову густину на ядрах найближчих атомів заліза у порівнянні з атомами вуглецю. Елементи заміщення Mn, Cr, Ni принципово не змінюють цю відмінність у порівнянні з бінарними твердими розчинами.

2. Розподіл атомів азоту в аустеніті є упорядкованим у порівнянні з субмікронеодорідним розподілом атомів вуглецю, що обумовлено різною міжатомною взаємодією атом проникнення-атом проникнення. Елементи заміщення за рахунок різниці у взаємодії атом металу-атом проникнення змінюють розподіл атомів азоту, зберігаючи його більш рівномірним у порівнянні з розподілом атомів вуглецю.

3. Свіжеутворений високоазотистий мартенсит, на відміну від високовуглецевого, має при гелієвих температурах аномально високу тетрагональність, яку викликає пружними напруженнями на міжфазній межі мартенсит-упорядкований аустеніт. Зміна тетрагональності при низькотемпературному старінні має дві стадії, обумовлені процесами зняття пружних напружень та перерозподілом атомів проникнення.

4. Холодна пластична деформація азотистих багатофазних сплавів призводить до часткового розчину  $\gamma'$  та є нітридів заліза, який не залежить від типу кристалічної ґратки матриці і обумовлений індукованим деформацією перерозподілом атомів азоту поблизу межі поділу двох фаз.

**Особистий внесок автора.** В дисертаційній роботі представлено результати досліджень, які виконано безпосередньо автором та під його керівництвом, а також в кооперації з колегами у рамках сумісних проєктів. На різних етапах виконання роботи постановка завдань, формулювання цілей, отримання, обробка та аналіз результатів досліджень проводилися автором. Представлений матеріал не містить ідей та розробок колег, у співавторстві з якими написано наукові праці.

- Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались на 32 наукових конференціях та нарадах:
- Міжнародних конференціях "Мартенситні перетворення": ICOMAT 77 (м.Київ, Україна, 1977 р.), ICOMAT 89 (м.Сідней, Австралія, 1989 р.), ICOMAT 92 (м.Монтерей, США, 1992 р.);
  - Уральських школах металознавців-термістів: V (Свердловськ, 1977 р.), VIII (Свердловськ, 1983 р.), IX (Свердловськ, 1985 р.);
  - Всесоюзних нарадах "Взаємодія між дислокаціями та атомами домішок та властивості сплавів": IV (м. Тула, 1982 р.), VI (м.Тула, 1985 р.);
  - Всесоюзному семінарі "Легування та властивості сплавів" (м. Київ, 1980);
  - III Всесоюзному семінарі "Водень в металах" (м.Донецьк, 1982 р.);
  - VII Всесоюзній нараді "Упорядкування атомів та його вплив на властивості сплавів" (м. Свердловськ, 1983 р.);
  - VIII Міжнародній конференції із застосування ефекту Мессбауера ICAME'83 (м. Алма-Ата, 1983 р.);
  - Всесоюзному семінарі "Нове в дослідженнях фазових та структурних перетворень в сталях" (м. Москва, 1985);
  - Всесоюзних нарадах з ядерно-спектроскопічних досліджень надтонких взаємодій: I СТВ'85 (м. Москва, 1985 р.), II СТВ'87 (м.Москва,1987р.);
  - Всесоюзній НТ конференції "Стан та перспективи розвитку виробництва та застосування сталей з надрівноважним вмістом азоту" (м. Москва, 1986 р.);
  - XV Бакуріанській школі з радіаційної фізики металів та сплавів (с.Бакуріані, 1988 р.);
  - VIII міжгалузевій нараді з фізики радіаційних пошкоджень (м.Харків, 1988 р.);
  - V Національній конференції молодих вчених з азотистих сталей (м. Варна, Болгарія, 1988 р.);
  - Національній конференції з міжнародною участю "Високоазотисті сталі" ВАС'89 (м.Варна, Болгарія, 1989 р.);
  - Всесоюзній конференції з застосування Мессбауерівської спектроскопії в металознавстві (Іжевськ, 1989 р.);
  - Міжнародних конференціях "Високоазотисті сталі" II HNS'90 (м. Аахен, Німеччина, 1990 р.), III HNS'93 (Київ, Україна, 1993 р.);
  - Всесоюзній конференції "Високоазотисті сталі" I (м. Київ, Україна, 1990 р.), II (Київ, Україна, 1992 р.);

- Міжнародному семінарі "Високоазотисті сталі" HNS 91 (м. Хельсінкі, Фінляндія, 1991 р.);
- IV Міжнародній нараді з термообробки (м. Карл-Маркс Штадт, НДР, 1991 р.);
- Всесоюзній конференції з мартенситних перетворень у твердому тілі, МАРТЕНСИТ 91, (с. Косів, Україна, 1991 р.);
- III Європейській конференції з порошкові дифракції EPDIC 3 (м. Відень, Австрія, 1993 р.);
- XV Міжнародній конференції з криогенної техніки ICES 15 (м. Генуя, Італія, 1994 р.);
- VI Європейській конференції з магнітних матеріалів та їх застосуванню ЕММА 95 (м. Відень, Австрія, 1995 р.);
- Національній конференції "Азотисті сталі" SWA'96 (с. Глівіце-Вісла, Польща, 1996 р.).

**Публікації:** По темі дисертації опубліковано більш ніж 70 робіт у вітчизняних та зарубіжних журналах та збірниках, основний її зміст відображено у 53 роботах, з них 5 винаходів, список яких додається в кінці автореферату.

**Структура та об'єм роботи:** Дисертаційна робота містить результати досліджень автора, які виконано за період з 1974-го по 1996-й рік у відповідності з планами науково-дослідницьких робіт інституту, конкурсних проектів ДКНТ України і колишнього СРСР та конкурсних міжнародних проектів. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків та списку цитованої літератури. Об'єм роботи складає 375 сторінок, у тому числі 116 малюнків та 35 таблиць. Бібліографічний список складає 335 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі досліджень, наукову новизну та практичну цінність, положення, що винесено на захист.

**Перший розділ** присвячено матеріалам та методам досліджень. Об'єктами досліджень були взяті спеціально приготовлені сплави на основі заліза з ГЦК та ОЦК структурою, які містять азот, вуглець та елементи заміщення такі, як нікель, марганець, хром. Для вирішення конкретних завдань з розподілу атомів у твердому розчині та фазових

перетворень було досліджено складнолеговані азотисті та вуглецеві аустенітні, перлітні сталі, нітриди та карбіди заліза (табл. 1).

Таблиця 1 Сплави (ваг. %), які досліджувались

N	C
Fe2.39N ( $M_s=120K$ )	Fe0.7C
Fe2.75N	Fe1.1C
Fe3.97N	Fe1.76C ( $M_s=250K$ )
Fe30Ni0.21N	Fe18Ni0.7C
Fe30Ni10MnN	Fe20Ni0.7
Fe10.8Mn1.27N	Fe18Ni1.2C ( $M_s=103K$ )
Fe10.6Mn2Cr1.44N	Fe25Ni0.49C
Fe16Ni10Mn18Cr(0-0.5N)	Fe25Ni0.7C ( $M_s=140K$ )
Fe10Ni16Mn20Cr(0-0.77N)	Fe28Ni0.2C ( $M_s=208K$ )
Fe6Ni24Mn19Cr0.24N	Fe30Ni0.37C ( $M_s=160K$ )
Fe6Ni10Mn22Cr0.48N	Fe6Ni0.8C
Fe30Ni	Fe2Mn0.8C
Fe33.5Ni	Fe1.7Mn1.67C
Fe <sub>4</sub> N	Fe2.2Mn1.66C
Fe <sub>2+x</sub> N	Fe3Mn1.6C ( $M_s=118K$ )
$\alpha$ -Fe фольги, порошок	Fe6Mn1.0C
	Fe21Ni3Mn21Cr(0-0.57C)
	Fe14Ni9Mn17Cr(0-0.75C)
	Fe2Ni9Mn17Cr0.37C)
	(FeAl) <sub>4</sub> C <sub>x</sub>

Сплави було отримано аргоно-дуговою плавкою на стандартному обладнанні Інституту металофізики НАН України. Азотисті сталі було виплавлено методом пдзмо-дугового перепау в атмосфері газоподібного азоту на Іжевському металургійному комбінаті. Для отримання твердих розчинів азоту та вуглецю в залізі використовували спеціальне виготовлене обладнання, яке дає можливість проводити високотемпературне газове насичення тонких фольг заліза та сплавів заміщення в суміші газів аміак-водень або метан-водень з наступним різким охолодженням. Газове азотування пластин сплавів заміщення в середовищі аміака під високим тиском проводили на обладнанні ЦНДІ ЧЕРМЕТ (Москва).

Вибір методів дослідження було обумовлено вимогами до вирішення поставлених завдань. Основними методами були: ядерна гамма-резонансна спектроскопія та рентгеноструктурний аналіз. Мессбауерівське дослідження було проведено на стандартному обладнанні NP-255 виробництва інституту KFKI (Венгрія), апаратурі фірми "AFORA" (Фінляндія) та спектрометрі виробництва фірми

МОСТЕХ (Росія). Вимірювання проводились головним чином в геометрії пропускання, окремі з них - у режимі розсіяння  $\gamma$ -випромінювання. Чутливість спектрометрів по швидкості складало 0.01-0.005 мм/с для діапазону 2-10 мм/с. Джерелом гама випромінювання використовували стандартний радіоактивний ізотоп  $Co^{57}$  в матриці Сг. Реєстрування гама-випромінювання здійснювалось пропорційним або резонансним детекторами, а також скінтіляційними лічильниками. В залежності від задачі, яка вирішувалась, вимірювання проводились на зразках різної товщини (для виключення ефекту насичення) та при різних температурах в діапазоні 5-400 К з використанням гелієвого та азотного криостатів промислового та особистого виготовлення, а також вакуумної високотемпературної камери. Стабільність підтримання температури складала 0.1-0.5 $^{\circ}$ .

Рентгенівські вимірювання проводились на стандартному обладнанні ДРОН-2, ДРОН-3 з використанням  $FeK_{\alpha 1}$  випромінювання, а також на дифрактометрі виробництва фірми "SIMENS", який обладнано 120 $^{\circ}$  позиційно-чутливим детектором типу INEL CPS120 та  $Co$ -джерелом монохроматизованого ( $K_{\alpha 1}$ ) випромінювання (Хельсінський університет). Вимірювання проводили при температурах 9-320 К в гелієвому криостаті фірми "OXFORD". Система температурного контролю дозволяла проводити вимірювання дифракції, як в процесі охолодження, так і при підтримці необхідної температури з точністю  $\pm 0.2^{\circ}$ . Для дослідження структури мартенситу використовували спеціальний пристрій, який давав можливість деформувати зразок безпосередньо у криостаті в процесі вимірювання.

Для структурних досліджень мартенситу та аустеніту використовувався також нейтронографічний метод. Вимірювання було проведено на час-прольотному дифрактометрі "Міні-Сфінкс" фінської розробки (реактор ВВРМ 16 МВ в Санкт-Петербурзькому ІЯФ). Міжплосинні відстані визначали з точністю  $(0,2-0,4)10^{-4}$  нм. Дифрактометр було обладнано криостатом із вставкою, яка давала можливість охолоджувати зразок повільно та швидко до температур 77 або 4.2 К, а також проводити нагрів у температурному інтервалі 77 - 393 К. Нейтронографічні вимірювання проводились також на реакторі ВВР-Ц Обнінської філії ФХІ ім. Л.А.Карпова, а спектри непружного розсіяння нейтронів було отримано на час-прольотному спектрометрі ДИН-2ПИ, встановленому на реакторі ИБР-2 (м. Дубна). Вимірювання проводились при кімнатній температурі в діапазоні кутів розсіяння 71-134 $^{\circ}$ . Початкова енергія нейтронів складала 10 меВ.

Вимірювання електроопору та магнітної сприйнятливості проводили одночасно в діапазоні температур 20-330 К в гелієвому або азотному газопроточних криостатах в процесі охолодження або

нагрівання з точністю вимірювання температури 0.1<sup>o</sup>. Додатково використовували методи внутрішнього тертя, оптичної мікроскопії, електрон-позитронної анігіляції, рентгеноспектрального аналізу, волюмометрії, дилатометрії, низькотемпературної електронної теплоємності, електронної мікроскопії, магнітометрії.

Обробка експериментальних даних та різні види обчислювань, такі як комп'ютерне моделювання було виконано на ЕОМ БЕСМ-6, ЕС-1050, РС386SX/33, РС486/DX з використанням стандартних програм та програмних продуктів, створених співавторами робіт, а також самостійно. Мессбауерівські спектри описували суперпозицією елементарних ліній лоренцівської або псевдогаусової форми з використанням методу найменших квадратів. Числове моделювання розподілу атомів проникнення та міжатомної взаємодії проводили методом Монте Карло з використанням стандартного алгоритму.

У другому розділі викладено результати досліджень електронної структури ГЦК сплавів на основі Fe-N та Fe-C.

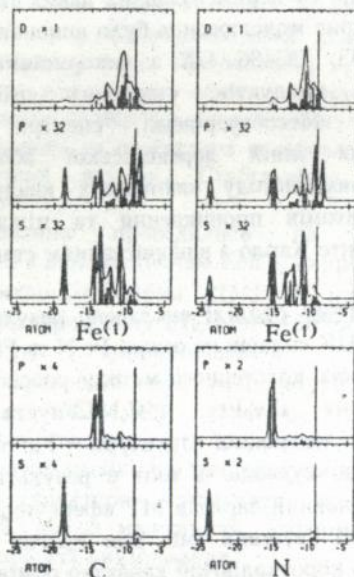
У рамках кластерного методу розсіяних хвиль (розглядався ГЦК кластер типу  $i\text{Fe}_6\text{Fe}_8$ ,  $i=\text{C,N}$ , □-пуста міжвузловина) проведено розрахунки електронної структури  $\gamma\text{-Fe}$ , яке містить азот або вуглець. Показано, що вуглець та азот в результаті  $p\text{-}d$ -гібридизації (мал. 1), збільшують повний заряд в МТ сфері перших найближчих атомів  $\text{Fe}^{(1)}$  (табл. 2) без суттєвих змін для других сусідів. Дані, що отримано, свідчать про короткодіючий характер обмінної взаємодії та спростовують висновки робіт з досліджень електропереносу про негативний заряд іонів азоту в аустеніті. Крім того, встановлено, що атоми С дають більший внесок, ніж атоми N, у зростанні повного заряду на атомах  $\text{Fe}^{(1)}$  за рахунок більшого збільшення  $d$ -електронного заряду, що означає більшу локалізацію електронів  $i$ , отже, підсилювання ковалентної складової зв'язку на відміну від сусідства з атомом N, при якому більш вагомим є металевий внесок у міжатомну взаємодію.

Вимірювання низькотемпературної електронної теплоємності складнолегованого аустеніту показали, що вуглець, на відміну від азоту, зменшує щільність станів на рівні Фермі, що підтверджує висновок про збільшення вуглецем ковалентної складової зв'язку в  $\gamma\text{-Fe}$ .

На основі експериментальних даних Мессбауерівських вимірювань та проведених розрахунків показано, що атоми N та С знижують зарядову густину  $s$ -електронів  $\Psi_i^2(0)$  ( $i=\text{N,C}$ ) на ядрах найближчих сусідніх атомів заліза  $\text{Fe}^{(1)}$ . Величина  $\Psi_i^2(0)$  зменшується за рахунок

усіх коровських рівнів та найбільш помітно за рахунок 3s-станів. 4s-валентні електрони дають внесок у різницю  $\Delta\Psi_i^2(0)=\Psi_i^2(0)-\Psi_{\square}^2(0)$  різного знаку:  $>0$  для С та  $<0$  для N, що в підсумку визначає виконання нерівності  $\Delta\Psi_i^2(0)^N < \Delta\Psi_i^2(0)^C$  (табл. 2).

Мал. 1 Зміна локальної парціальної густини валентних електронів у МТ сфері атомів Fe(1) через атоми С або N в  $\gamma$ -Fe.



Виходячи з визначення ізомерного зсуву  $\delta_i - \Psi_i^2(0)$ , обчислили величину різниці  $\Delta\delta = a_0 \Delta\Psi_i^2(0)$ , де  $a_0$ -калібровочна константа. Результати обчислювань добре узгоджуються з експериментальними даними  $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_0$  (табл. 2) відносно різниці між ізомерними зсувами дублету 1 ( $\delta_1$ ) та синглету 0 ( $\delta_0$ ) в ЯГР спектрах Fe-N та Fe-C аустеніту (мал. 2).

Оцінку залежності ізомерного зсуву від валентної електронної конфігурації проводили згідно з формулою  $\Delta\delta = C(\Delta Q_s - R\Delta Q_d)$ , використовуючи знайдену в експерименті величину  $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_0$  та отриману у розрахунках різницю між локальними парціальними зарядами  $\Delta Q_j$  ( $j=s, d$ ) в МТ сфері атомів Fe(1) в кластері з пустою міжвузловиною та кластері з атомами С або N (табл. 2). Отримане значення коефіцієнту  $R=0.133$ , який характеризує внесок d-електронів в ізомерний зсув, суттєво менше, ніж для вільних атомів ( $0.5 \pm 1.0$ ) та ніж для s-електронного внеску ( $C=1.5$ ). Отриманий результат погоджується з

існуючим утвердженням про те, що у твердому тілі ефект поляризації, який викликано *d*-електронним екрануванням, набагато слабкіший.

Таблиця 2

Обчисл. $i\text{Fe}_6\text{Fe}_8$	Заряд	Повний <i>s</i> <i>d</i>	$\text{Fe}_C^{(1)}$	$\text{Fe}_N^{(1)}$	$\text{Fe}_O^{(1)}$	
			7.389	7.466	7.001	0.372
$i=C,N$	$\Delta\Psi_i^2(0)$	<i>s</i>	6.838	6.790	6.466	
		1 <i>s</i> , 2 <i>s</i>	<0	<0		
		3 <i>s</i>	-0.364	-0.347		
		Вал.	+0.236	-0.166		
		Повн.	-0.245	-0.630		
			0.049	0.126		
Експер. FeC	$\Delta\delta = \delta_1 - \delta_0$		0.053	-		
FeN			-	0.080		
FeMnC			0.049	-	>0	>0
FeNiC			0.040	-	>0	>0
FeMnN			-	0.092	<0	<0
FeMnCrN			-	0.088	<0	<0
FeNiN			-	-	<0	-
					$\Delta\delta_0$	$\Delta\delta_1$

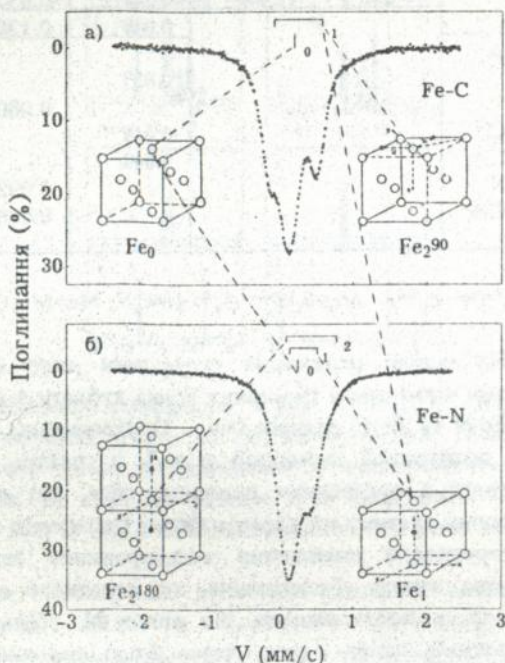
$$\Delta\delta_0 = \delta_0^{\text{FeMei}} - \delta_0^{\text{Fei}}; \quad \Delta\delta_1 = \delta_1^{\text{FeMei}} - \delta_1^{\text{Fei}} \quad (i=C,N; \text{Me}=\text{Mn},\text{Cr},\text{Ni}).$$

На основі отриманих результатів дано фізичне обґрунтування відносної відмінності ізомерних зсувів дублету 1 в резонансних спектрах ПЦК Fe-N та Fe-C сплавів (мал. 2). Пояснення полягає у наступному: більш позитивний ізомерний зсув  $\delta_1$  в спектрі азотистого аустеніту у порівнянні з вуглецевим викликано тим, що атоми N зменшують *s*-електронну густину на ядрах найближчих атомів заліза  $\text{Fe}^{(1)}$  за рахунок безпосереднього зменшення *s*-електронного заряду та за рахунок зростання заряду *d*-електронів, які додатково екранують *s*-електрони; атоми C, в протилежність від атомів N, збільшують парціальний *s*-електронний заряд, однак, через більш сильний зріст *d*-електронного заряду в результаті більш ефективної *p-d*-гибридизації і, отже, екранування, в підсумку зменшують повну *s*-електронну густину в "нулі", але в меншій мірі, ніж атоми N (табл. 2).

Аналіз параметрів надтонкої взаємодії (НТВ) спектрів легованих ПЦК сплавів (мал. 3), показав, що атоми N та C так, як і в бінарних твердих розчинах, зменшують *s*-електронну густину на ядрах атомів

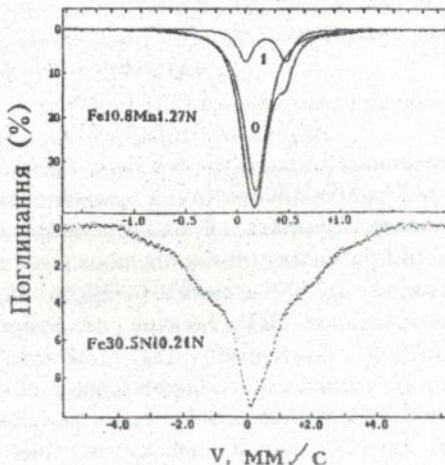
Fe(1) ( $\Delta\delta > 0$ ), зберігаючи більш сильний вплив азоту у порівнянні з вуглецем. Елементи заміщення Mn, Cr та Ni, на відміну від атомів проникнення, слабкіше змінюють  $s$ -електронну густину, збільшуючи її в азотистому аустеніті ( $\Delta\delta_0 < 0$ ,  $\Delta\delta_1 < 0$ ), і, тим самим, послаблюючи вплив азоту, та зменшуючи у вуглецевому аустеніті ( $\Delta\delta_0 > 0$ ,  $\Delta\delta_1 > 0$ , табл. 2 і 3). Протилежний вплив легуючих елементів на електричну монопольну взаємодію в азотистому та вуглецевому аустеніті пояснюється різним початковим парціальним розподілом електронного заряду у нелегованих твердих розчинах та різною величиною електронегативності елементів C (2.6), N (3) та Fe (1.8), Mn (1.6), Cr (1.7), Ni (1.9).

Мал. 2 ЯГР спектри Fe-C (а) та Fe-N (б) аустеніту.



Встановлено різну міру зменшення ізомерних зсувів компонент 0 та 1 ЯГР спектру азотистого аустеніту за рахунок Mn та Cr, тобто  $\Delta\delta_0 > \Delta\delta_1$ , що обумовлено протилежним впливом на величину  $\Psi_i^{2(0)}$  атомів N та атомів заміщення, сусідніх до атомів Fe(1), та кореляцією у розподілі атомів Mn, Cr та N у твердому розчині.

Мал. 3 ЯГР спектри сплавів Fe10.8Mn1.27N та Fe30.5Ni0.21N.  $T_m=293K$



Таблиця 3. Параметри ЯГР спектрів легованого аустеніту,  $T_m=300 K$

Сплав, ваг. %	$\gamma_0$	$\gamma_1$		$\gamma_2$		$\Delta\delta$	$\Delta\delta_0$	$\Delta\delta_1$
	$\delta_0$	$\delta_1$	$\Delta E_{Q1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q2}$			
			мм/с					
Fe1.76C	0.143	-0.090	0.655	-	-	0.053		
Fe20.0Ni-3.7C	0.128	-0.085	0.684	-	-	0.043	0.015	0.007
Fe25.0Ni2.3C	0.123	-0.083	0.680	-	-	0.040	0.020	0.005
Fe1.7Mn7.5C	0.140	-0.091	0.657	-	-	0.049	0.003	-0.001
Fe10.0Mn0.66C*	0.054	0.003	0.65	-	-	0.054	0.089	0.093 <sup>2</sup>
Fe10.0Mn3.5Cr0.63C*	0.062	-0.001	0.65	-	-	0.062	0.081	0.089 <sup>2</sup>
Fe2.75N	0.085	-0.009	0.383	0.108	0.659	0.080		
Fe2.05N	0.098	-0.017	0.386	0.120	0.658	0.080		
Fe10.8Mn1.27N	0.161	-0.064	0.391	-	-	0.092	-0.076	-0.055
Fe10.6Mn2Cr1.44N	0.157	-0.069	0.402	-	-	0.088	-0.072	-0.060
	$\gamma_0$	$\gamma_0'$		$\gamma_1$				
	$\delta_0$	$\delta_0'$	$\Delta E_{Q0}$	$\delta_1$	$\Delta E_{Q1}$			
			мм/с					
Fe11Mn20Cr17Ni0.46C	-0.172	-0.171	0.240	-0.124	0.520	0.048	-0.029	0.034
Fe10Mn18Cr16Ni0.5N	-0.167	-0.167	0.210	-0.129	0.399	0.038	-0.082	0.120

Джерело  $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$  ізомерні зсуви  $\delta_i$ ; вказано відносно  $\alpha\text{-Fe}$   
 $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_0$ ;  $\Delta\delta_0 = \delta_0' - \delta_0$ ;  $\Delta\delta_1 = \delta_1' - \delta_1$ ;  $\delta_1' = \delta_1 - \delta_0'$ ;  $\delta_1 = \delta_1' - \delta_0'$  ( $i = \text{C, N}$ ;  $\text{Me} = \text{Mn, Cr, Ni}$ )

\* [Литвинов В.С., Попцов М.Е., Чумакова Л.Д. ФММ, 1984, 58, 5, 1037]

Вивчено вплив атомів С, N та елементів заміщення Mn, Cr на характеристики електричної квадрупольної взаємодії в  $\gamma\text{-Fe}$ . Виходячи з визначення величини квадрупольного розщеплення ядерних рівнів  $\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q (1 + \eta/3)^{1/2}$  ( $\eta$  - параметр асиметрії, Q - квадрупольний момент ядра Fe,  $e q$  - ГЕП) в рамках моделі точкових зарядів було

знайдено залежність величин ГЕП та  $\Delta E_Q$  від найближчого іонного оточення атома  $Fe^{(1)}$  (граткового внеску  $eq^o_{\text{грат}}$ ):

$$\Delta E_Q = ABZ^{(i)} \Sigma(3z_j^2 - r_j^2) / r_j^5$$

для аксиально симетричного ГЕП ( $\eta=0$ ) та

$$\Delta E_Q = ABZ^{(i)} \Sigma(3z_j^2 - r_j^2) / r_j^5 (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

для асиметричного кристалічного поля ( $\eta \neq 0$ ), де  $A, B$  - константи,  $Z^{(i)}$  та  $z_j, r_j$  -- заряд та координати атомів проникнення.









Проведено розрахунки відносної зміни величини ГЕП в залежності від геометрії розподілу атомів проникнення і показано, що величина  $\Delta E_Q$  для дипольних та  $90^\circ$ - атомних конфігурацій, однакова і, що відповідні лінії резонансного ЯГР спектру не будуть відрізнятися в спектрі парамагнітного аустеніту. Для  $180^\circ$ -конфігурацій величина  $\Delta E_Q$  подвоюється у порівнянні з двома попередніми. Параметр асиметрії для дипольних,  $90^\circ$ - та  $180^\circ$ -конфігурацій дорівнює нулю та має відмінність від нуля ( $\eta = \pm 1$ ) лише у випадку оточення атома  $Fe$  трьома атомами проникнення, для якого величина  $\Delta E_Q$  відрізняється за модулем в  $\sqrt{3}$  разів. Розглянуто інші менш імовірні атомні конфігурації (табл. 4).

Встановлені закономірності підтверджено експериментально у Мессбауерівських дослідженнях  $K$ -карбіду  $(Fe, Al)_4C_x$  та  $\gamma'$ -нітриду  $Fe_4N$ , структура яких містить дипольні та  $180^\circ$ -конфігурації, та металоксиду  $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_{2.94}Fe_{0.06}O_{8+y}$ , в якому шляхом зміни складу можна було міняти найближче оточення атомів  $Fe^{(1)}$  від гантельної конфігурації до пірамідальної.

На основі отриманих формул для  $\Delta E_Q$  проведено оцінку величини квадруольного розщеплення резонансних ліній в залежності від повного електронного заряду в МТ сфері атомів  $C$  та  $N$  і геометрії відносного їх розподілу в  $\gamma$ - $Fe$ . Знайдено нерівність  $\Delta E_{Q1}^C > \Delta E_{Q1}^N$ , що узгоджується з відмінністю між цими величинами, яка спостерігається в експерименті  $\Delta E_{Q1}^C = 0.655$  мм/с та  $\Delta E_{Q1}^N = 0.384$  мм/с (табл. 3). Крім того, на основі побудованих контурних карт електронної густини в  $\gamma$ - $Fe$ , яке містить вуглець та азот, встановлено, що розподіл ізоенергетичних кривих більш рівномірне у  $Fe-N$  твердому розчині у порівнянні з  $Fe-C$ . Цей результат підтверджує висновок про те, що атоми  $N$  слабкіше, ніж атоми  $C$ , створюють просторовий розподіл електронного заряду в  $\gamma$ - $Fe$  і, таким чином, створюють меншу величину ГЕП поблизу атомів  $Fe^{(1)}$ , що й виявляється в відмінності величин  $\Delta E_{Q1}^C$  та  $\Delta E_{Q1}^N$  (мал. 2). Результати розрахунків також дають пояснення відносної різниці між квадруольним розщепленням  $\Delta E_{Q1}^N$  та  $\Delta E_{Q2}^N$  дублетів 1 та 2 в ЯГР

спектрі Fe-N аустеніту (мал. 2). Нерівність  $\Delta E_{Q1}^N < \Delta E_{Q2}^N$ , яка спостерігається (табл. 4), пов'язана з різним розподілом атомів N в дипольних, 90°- та 180°-конфігураціях.

Таблиця 4

Тип атому Fe	Атомна конфігур.	$\Delta E_{Q1}$ мм/с	$ \Delta E_{Q1}(K_i)/\Delta E_{Q2}(K1) $ $i=2,3,4,5,6$
Fe <sub>1</sub>		$\frac{2\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	1.0
Fe <sub>2</sub>		$-\frac{2\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	-1.0
Fe <sub>2</sub>		$\frac{4\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	2.0
Fe <sub>3</sub>		$\frac{2\sqrt{3}\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=\pm 1$ )	1.7
Fe <sub>3</sub>		0 ( $\eta=0$ )	0
Fe <sub>4</sub>		$-\frac{4\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	-2.0
Fe <sub>4</sub>		$\frac{2\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	1.0
Fe <sub>5</sub>		$-\frac{2\Delta BZ^{(j)}}{r^3}$ ( $\eta=0$ )	-1.0

В Мессбаурівських дослідженнях легованого аустеніту знайдено, що атоми Mn, Cr, Ni слабкіше, ніж атоми проникнення, спотворюють просторовий розподіл заряду в найближчому оточенні атомів Fe<sup>(1)</sup> в  $\gamma$ -Fe, оскільки  $\Delta E_Q^{Me} = 0.210-240$  мм/с менше величин  $\Delta E_Q^N$  та  $\Delta E_Q^C$ , які

теж змінюються слабо. Відносна відмінність між ними в спектрах азотистого та вуглецевого аустеніту зберігається (табл. 4).

Встановлено, що легування Fe-N та Fe-C аустеніту нікелем (30%) викликає магнітне упорядкування (мал. 3), яке виявляється в розширенні резонансних ліній або в появі чіткої магнітної надтонкої структури (НТС) в залежності від концентрації Ni та ступеня атомного порядку. Неоднорідна магнітна НТВ обумовлена неоднорідним розподілом атомів Ni та атомів проникнення у твердому розчині і різним знаком другого моменту обмінного інтегралу:  $J^{(2)}_{\text{Fe-Fe}} < 0$ ,  $J^{(2)}_{\text{Fe-Ni}} > 0$ ,  $J^{(2)}_{\text{Ni-Ni}} > 0$ . Принципову відмінність магнітної НТС двох систем FeNiC та FeNiN знайти не вдається через складності отримання азотистого сплаву близького за складом до вуглецевого.

Таким чином, на основі результатів досліджень методом ЯГР електричної монопольної, електричної квадрупольної та магнітної дипольної взаємодій та проведених розрахунків знайдено принципову відмінність між електронною будовою бінарних Fe-N та Fe-C, а також легуваних Mn, Cr, Ni ПЦК сплавів. Дано фізичне обґрунтування вибраної моделі опису спектрів ЯГР азотистого та вуглецевого аустеніту, а також НТС спектрів складнолегованого аустеніту FeMnCrNiC та FeMnCrNiN.

У третьому розділі представлено результати досліджень міжатомної взаємодії в ПЦК сплавах заліза на основі систем Fe-N та Fe-C.

Розглянуто питання про взаємодію метал-метал в ПЦК твердих розчинах заліза. Для оцінки впливу атомів проникнення на металевий зв'язок в FeNiC та FeMnC аустеніті було проведено температурні Мессбауєрівські вимірювання. За міру міжатомного зв'язку використовували характеристичну температуру Дебая  $\theta_D$ , яка безпосередньо пов'язана з імовірністю безфононного поглинання  $\gamma$ -квантів  $f_j'$  через інтегральну інтенсивність  $S_j(T/\theta_D)$  та ізомерний зсув (температурну його частину)  $\delta_j T(T/\theta_D)$   $j$ -ї компоненти ЯГР спектру. Для того, щоб виключити можливий перерозподіл атомів при зміні температури, зйомки ЯГР спектрів проводили нижче кімнатної температури до температури  $M_s$   $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення. Також врахували температурну залежність ізомерного зсуву  $\delta_i$ , обумовлену зміною зарядової густини електронів на ядрі за рахунок об'ємного ефекту.

Знайдено величини  $f_1'$  та  $f_0'$  та характеристичні температури  $\theta_D^1$  та  $\theta_D^0$  для локальних оточень  $\text{Fe}_1$  та  $\text{Fe}_0$ . Співвідношення між ними

( $f_1' > f_0'$ ,  $\theta_D^1 > \theta_D^0$ , табл. 5) свідчать про те, що в аустеніті, легованому Ni та Mn, в конфігураціях, які містять атоми C, взаємодія Fe-Fe підсилюється. Заміна Ni на Mn не привела до зміни співвідношення між імовірностями  $f_0'$  та  $f_1'$  та температурами  $\theta_D^0$  та  $\theta_D^1$  і означає, що вплив вуглецю на взаємодію Fe-Fe принципово не залежить від типу вибраних елементів заміщення. Питання про вплив атомів N на взаємодію Fe-Fe залишається відкритим, хоч згідно з даними вимірювань інших авторів його вплив протилежний вуглецю (табл. 5).

Таблиця 5.

Сплав, ваг. %	Me-тол	Fe <sub>0</sub>		Fe <sub>1</sub>	
		$\theta_D$ , К	$f$	$\theta_D$ , К	$f$
Fe20.0Ni0.8C	S(T)	415±50	0.79±0.04	515±50	0.85±0.04
Fe25.3Ni0.49C	S(T)	450±20	0.82±0.01	545±20	0.87±0.01
	$\delta$ (T)	400±30	0.78±0.02	450±40	0.83±0.03
Fe30.0Ni <sup>1</sup>	S(T)	447±40	0.70±0.04		
$\alpha$ -Fe		467			
Fe2.21Mn1.66C	S(T)	440±35	0.815±0.015	550±30	0.878±0.015
Fe13.2Mn1.2C <sup>2</sup>	S(T)	320±50	-	460±60	-
Fe30.0Ni N <sup>3</sup>	S(T)	400±50	0.77±0.06	300±50	0.63±0.08
$\gamma$ -Fe <sub>1</sub> N <sup>4</sup>	$\delta$ (T)	350		150(300)	

<sup>1</sup> Л.А.Алексеев та ін. ДАН СРСР, 1974, 217, 66; <sup>2</sup> -В.С.Литвинов та ін. ФММ, 1977, 43, вип. 2, 352; <sup>3</sup> - J.Foct et al., Hyperfine Interactions, 1989, 45, 359; <sup>4</sup> - J.Foct et al., C.R.Acad.Sc.Paris, t.304, Serie II, 20, 1987

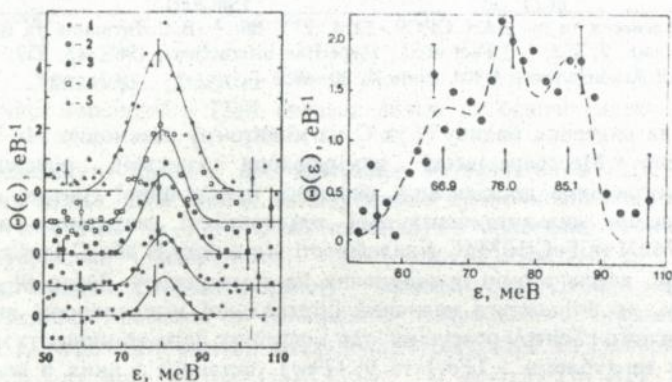
Для вивчення впливу N та C на міжатомну взаємодію Me-Me було проведено Мессбауерівські вимірювання спектрів розсіяння та нейтронографічне дослідження динаміки кристалічної ґратки, а також вимірювання низькотемпературної теплоємності легового аустеніту FeCrNiMnN та FeCrNiMnC в залежності від вмісту N або C (табл. 1).

Про вплив атомів проникнення на температуру Дебая  $\theta_D^i$  судили по тому, як змінюється величина інтегральної інтенсивності як усього резонансного спектру розсіяння, так і окремих його компонент: монолінії 0 (Fe<sub>0</sub>) та дублетів 1 (Fe<sub>1</sub>) та 0' (Fe<sub>0</sub>'), останній з яких з величиною квадрупольного розщеплення 210-240 мМ/с (табл. 3) відноситься до атомів Fe, які є сусідами атомів заміщення різного сорту.

Знайдено, що ізомерний зсув синглету  $\delta_0$  в межах похибки його визначення не залежить від концентрації азоту та вуглецю в аустеніті, а ізомерний зсув  $\delta_0'$  дублету 0' зростає. Однак, концентраційна залежність інтегральної інтенсивності під кожною компонентою та усим спектром у цілому не змінюється. Це означає, що імовірність резонансного розсіяння  $\gamma$ -квантів  $f_i'$  та характеристичні температури  $\theta_D^i$ , які відносяться як до окремих атомних конфігурацій, так і до усього

кристалу у цілому, не змінюються. Результат не залежить від типу атома проникнення. Зростання ізомерного зсуву дублету  $\delta_0'$  обумовлено не температурним вискоком, а зміною s-електронної густини на ядрах атомів Fe за рахунок збільшення концентрації N та C.

Отримані фонові спектри сталей FeCrNiMnN та FeCrNiMnC методом розсіяння теплових нейтронів складаються з низькочастотної акустичної гілки ( $<40$  меВ), яка пов'язана з коливаннями металевих атомів, та високочастотної оптичної гілки поблизу енергій 76-80 меВ, яку обумовлено коливаннями атомів проникнення N або C (мал. 4). Параметри акустичної частини спектру (середній квадрат енергії коливань металевих атомів  $\langle \epsilon^2 \rangle$ , гранична енергія коливань  $\epsilon_m$ , положення низькочастотного максимуму поперечних  $\epsilon_t$  та поздовжніх  $\epsilon_l$  коливань атомів матриці), які пропорційні  $\theta_D$ , не залежать від концентрації N та C в аустеніті (табл. 6). Це означає, що пом'якшення спектру коливань атомів матриці не відбувається і температура Дебая  $\theta_D$  не змінюється, що узгоджується з результатами Мессебауєрівських вимірювань. Незмінність величини  $\langle \epsilon^2 \rangle$  та  $\epsilon_m$  із зростанням концентрації азоту та вуглецю в аустеніті, означає постійність, пов'язаних з ними лінійно, пружних констант  $C_{11}$  та  $C_{44}$ .



Мал. 4. Фонові спектри аустеніту: Fe18Cr10Mn16NiN (1-0.13%N; 2-0.17%N; 3-0.3%N; 4-0.34%N; 5-0.5%N) та Fe21Cr3Mn21NiC (0.57%С)

Вимірювання фонові складові низкотемпературної теплоємності  $C_p = C_{el} + C_{ph} = \gamma T + \beta T^3$  азотистого (Fe20Cr10Ni16MnN) та вуглецевого (Fe17Cr14Ni9MnC) аустеніту в діапазоні температур (3-30 К) показали, що коефіцієнт  $\beta = 12\pi^4 k_B^3 N / 5(\theta_D)^3$  і, відповідно, температура Дебая ( $\theta_D^N = 340$  К,  $\theta_D^C = 355$  К) змінюються лише в межах похибки

експерименту  $\pm 4$  К. Дані підтверджують результати Мессбауерівських та нейтронграфічних вимірювань.

Результати аналізу параметрів Мессбауерівських, фононних спектрів та низькотемпературної теплоємності узгоджуються між собою та свідчать про те, що атоми N та C в вибраному діапазоні концентрацій не послаблюють взаємодію Me-Me в складнолегованому аустеніті, не зважаючи на зростання в ньому середньої міжатомної відстані  $a_r$ . Більш того, постійність величини локальної моди коливань атомів N із збільшенням його вмісту в аустеніті (табл. 6) свідчить про те, що взаємодія Me-N також не змінюється. Через складну структуру спектру коливань атомів C (мал. 5) аналогічний розгляд у вуглецевому аустеніті, що досліджувався, провести було важко.

Таблиця 6. Параметри фононних спектрів

Аустеніт	$X_{N,C}$ мас%	$\epsilon_t$ +0.2	$\epsilon_m$ +0.2	$\langle \epsilon^2 \rangle$ +15	$\epsilon_{N,C}$	$\Delta \epsilon_N$
	0.060	23.8	34.8	538	-	-
	0.135	23.8	34.8	536	80.5+1.3	7.4+1.6
Fe18Cr16Ni10Mn	0.170	23.8	34.8	538	79.7+0.9	8.0+1.3
N	0.300	23.8	34.8	537	80.1+0.9	11.2+1.0
	0.345	23.8	34.8	539	79.4+1.2	10.8+1.1
	0.500	23.8	34.8	538	78.7+0.9	13.9+1.3
	0.0			539		
Fe21Cr21Ni3Mn	0.57			542	64.1+1.5	
C					76.0+1.3	
					85.0+1.5	

Підсилення вуглецем взаємодії між атомами Fe-Fe у потрійних сплавах та незмінність її між атомами метал-метал в складнолегованому аустеніті пов'язано з впливом елементів заміщення. Так, на основі аналізу параметрів фононних спектрів азотистого аустеніту, встановлено, що взаємодія Me-Me та Me-N більш чутлива до заміни елементів заміщення. Наприклад, збільшення величини  $\langle \epsilon^2 \rangle$  від 521 меВ в аустеніті без Ni (Fe18Cr10MnN) до значення 537 меВ у разі легування 16%Ni, та зростання  $\epsilon_N$  від 77.3 до 79.4 меВ свідчать про підсилення нікелем взаємодії Me-Me та Me-N, відповідно. Навпаки, із збільшенням вмісту Cr на 5% металевий зв'язок в аустеніті помітно спадає (величина  $\langle \epsilon^2 \rangle$  зменшується від 523 в аустеніті Fe5Cr28Mn до 508 меВ у Fe10Cr28Mn). Роль Mn не ясна, хоч слід чекати його вплив аналогічним Cr.

На основі експериментальних даних з пружних характеристик кристалу оцінено енергію Fe-C та Fe-N взаємодії у бінарному вуглецевому та азотистому аустеніті:  $\phi_{Fe-N} \approx 0.25$  еВ та  $(\phi_{Fe-C} \approx 1.70$  еВ).

Проведено також кількісну оцінку енергій N-N та C-C взаємодії  $W^{ii}(r_n)$  ( $i=N,C$ ) в  $\gamma$ -Fe. У рамках моделі Татаренко-Цинмана розглянуто прямий хімічний  $\phi^{ii}(r_n)$  та непрямий деформаційний  $V^{ii}(r_n)$  внески.

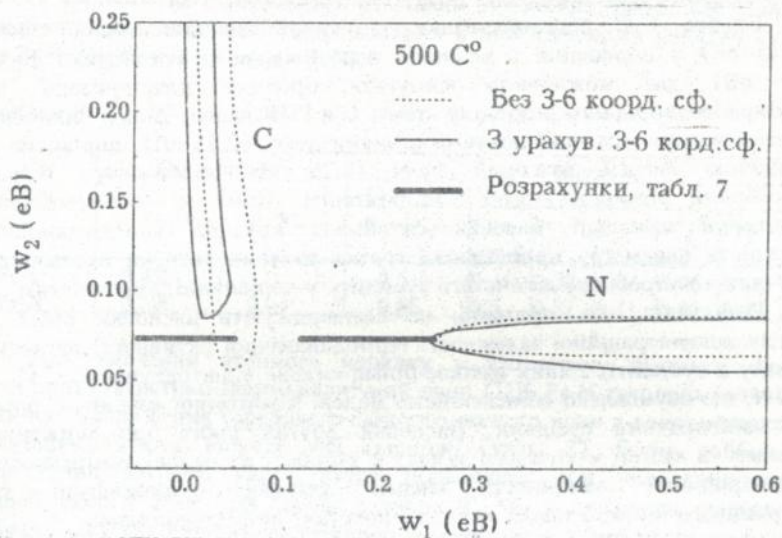
Енергії прямої хімічної взаємодії між атомами проникнення в ПЦК кристалі обчислювали на основі виразів для степеневого потенціалу Ленарда-Джонса  $\phi^{ii}(r_n) = \epsilon_{ii} [(d_{ii}/r)^{12} - (d_{ii}/r)^6]$  або для потенціалу типу  $\phi^{ii}(r_n) = B_{ii} \exp(C_{ii}/r) - (A_{ii}/r)^6$ , де  $\epsilon_{ii}$ ,  $d_{ii}$  та  $B_{ii}$ ,  $C_{ii}$ ,  $A_{ii}$  - параметри, які було взято з літератури. Енергії непрямой деформаційної взаємодії між атомами проникнення в твердому розчині, як взаємодії, зумовленої полями статичних спотворень кристалічної ґратки, розраховували в рамках теорії Хачатуряна-Бугаєва-Татаренка з використанням даних концентраційної залежності параметра  $a_\gamma$  (параметрів дилатації  $LN=0.202$ ,  $LC=0.196$ ), пружних констант  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ , частот поперечної та поздовжньої мод коливань атомів  $\omega_{TA}$  та  $\omega_{LA}$  кристалу  $\gamma$ -Fe та зворотного Фур'є перетворення. Обчислення величин  $\phi^{ii}(r_n)$  і  $V^{ii}(r_n)$  та енергії сумарної  $W^{ii}(r_n) = \phi^{ii}(r_n) + V^{ii}(r_n)$  взаємодії проведено для шести ( $n=1+6$ ) координаційних сфер на відстанях  $r_n/a_0$  (табл. 7).

Таблиця 7.

№ к.сф. n ( $r_n/a_0$ )	Розрахунки			Моделюв.	
	$V^{ii}(r_n)$ еВ	$\phi^{ii}(r_n)$ еВ	$W^{ii}(r_n)$ еВ	$W^{ii}(r_n)$ еВ	
Fe-N	I ( $1/\sqrt{2}$ )	-0.180	0.439	0.258	>0.25
	II (1)	0.073	-0.003	0.072	0.055+0.085
	III ( $\sqrt{6}/2$ )	-0.056	-0.002	-0.058	
	IV; V; VI	<0.03	<-0.001	<0.029	
Fe-C	I ( $1/\sqrt{2}$ )	-0.170	0.240	0.070	-0.015+0.045
	II (1)	0.069	-0.003	0.066	>0.080
	III ( $\sqrt{6}/2$ )	-0.053	-0.003	-0.056	
	IV; V; VI	<0.029	<-0.001	<0.028	

Встановлено, що величина  $W^{ii}(r_n)$  немонотонно залежить від номера координаційної сфери, що обумовлено квазіосцилюючим характером деформаційного внеску  $V^{ii}(r_n)$ . У першій та другій координаційних сферах повна N-N та C-C взаємодія в  $\gamma$ -Fe є відштовхуванням, яка сильніша між атомами N, ніж між атомами C (табл. 7). Співвідношення, що спостерігається між енергіями взаємодії N-N та C-C, корелює з результатами інших розрахунків ( $W_1^{NN} \approx 0.11$  еВ та  $W_1^{CC} \approx 0.06$  еВ), які виконано нами в роботах з досліджень розподілу атомів проникнення в ПЦК сплавах Fe-N, FeMnN, Fe-C, FeNiC, FeMnC.

Оцінку енергій взаємодії між атомами проникнення N-N та C-C для перших двох координаційних сфер в ГЦК сплавах Fe-N та Fe-C провели за допомогою моделювання методом Монте Карло на основі отриманих в Мессбауерівських вимірюваннях величин відносної кількості атомів Fe<sub>0</sub> (P<sub>0</sub>), а також в дипольних (P<sub>1</sub>); в 90°- (P<sub>2</sub><sup>90</sup>) та 180°- (P<sub>2</sub><sup>180</sup>) конфігураціях відповідно. Критерієм вибору значень енергій W<sub>1</sub> та W<sub>2</sub> була менша експериментальної похибки (±0.01) різниця між обчисленими та отриманими в експерименті значеннями P<sub>j</sub>. Особливістю цієї роботи по моделюванню у порівнянні з іншими є врахування деформаційного внеску в C-C та N-N взаємодію у 3+6 координаційних сферах (табл. 7).



Мал. 5. Допустимі значення енергій N-N та C-C взаємодії в першій (W<sub>1</sub>) та другій (W<sub>2</sub>) координаційних сферах в аустеніті

Було знайдено області можливих значень енергій N-N та C-C взаємодії в перших двох координаційних сферах W<sub>1</sub> та W<sub>2</sub>. Знайдено задовільне узгодження з результатами незалежних розрахунків, які представлено вище (табл. 7). Додатково встановлено, що взаємодія атомів N в першій координаційній сфері (W<sub>1</sub>) є тільки відштовхуванням, а атомів C может бути або відносно слабким відштовхуванням, або навіть притяганням. В той же час, атоми N або C у другій координаційній сфері відштовхують один одного (W<sub>2</sub>). Причому, N-N відштовхування у другій координаційній сфері помітно слабкіше, ніж в першій, а для атомів C

спостерігається зворотне співвідношення. Верхню межу значень енергії N-N взаємодії в першій координаційній сфері ( $W_1$ ) та енергії C-C взаємодії у другій ( $W_2$ ) не визначено через особливості вимірювань величин  $P_j$ , що обумовлено особливостями розподілу атомів N та C в аустеніті.

Результати аналізу розширення спектра коливань атомів проникнення (мал. 4) з зростанням їх вмісту в азотистому та вуглецевому аустеніті показали вдвічі більше значення величини  $\Delta\epsilon'_N \approx 11.1$  меВ при збільшенні концентрації азоту до 0.5% (табл. 6), в той час як величина  $\Delta\epsilon'_C \approx 2.2$  меВ. Нерівність  $\Delta\epsilon'_N > \Delta\epsilon'_C$  підтверджує встановлену на основі розрахунків та моделювання закономірність про більш сильну взаємодію N-N, ніж C-C.

Слабке C-C відштовхування у першій координаційній сфері (0.045 еВ) у порівнянні з великим значенням енергії взаємодії Fe-C (1.7 еВ) дає можливість зрозуміти причину кластеризації та субмікронеоднорідного розподілу атомів C в ПЦК залізі. Більш сильніше відштовхування між найближчими атомами азоту (0.25 еВ), порівняно з величиною енергії взаємодії Fe-N (0.29 еВ), забезпечує більш рівномірний розподіл атомів N в аустеніті. Цими ж особливостями міжатомної взаємодії пояснюється більш крутіша концентраційна залежність параметру кристалічної ґратки та температурна залежність величини електроопору азотистого аустеніту у порівнянні з вуглецевим.

Результати, що отримано, не підтверджують висновки робіт з аналізу концентраційної залежності термодинамічної активності вуглецю та азоту в аустеніті, з яких витікає більш сильне відштовхування C-C, а не N-N, що обумовлено обмеженістю моделі міжатомної взаємодії лише між найближчими сусідами. Висновки других робіт про зниження вуглецем та азотом металевого зв'язку в аустеніті на основі вимірювання концентраційної залежності енергії активації самодифузії та внутрішнього тертя, а також пружних констант не підтвердились.

**В четвертому розділі** представлено результати досліджень розподілу атомів азоту та вуглецю у бінарному та легованому аустеніті.

Для вирішення даної задачі для бінарних Fe-C та Fe-N сплавів (табл. 1) порівнювали частку атомів  $Fe_j$  ( $j=0,1,2$ ) в різних атомних конфігураціях  $P_0$ ,  $(P_1+P_2^{90})$ ,  $P_2^{180}$ , отриману з відносної площі  $S_n/\Sigma S_n$  компонент ЯГР спектру (мал. 2) та величину імовірності знайти атом проникнення у найближчому оточенні атомів Fe у рамках моделей репульсивного ( $Pp_j$ ), хаотичного ( $Px_j$ ) та упорядкованого розподілу (табл. 8).

Встановлено, що розподіл атомів C та N в аустеніті відрізняється від хаотичного ( $\Sigma P_{C(N)} < P_1+P_2^{90}$ ) та репульсивного ( $P_1+P_2^{90} < Pp$ ). У

вуглецевому аустеніті існують дипольні та 90°-конфігурації, але їх повна кількість не дорівнює їх кількості для хаотичного розподілу атомів ( $P_p - [P_1 + P_2^{90}] > P_{x_2^{90}}$ ). Принципова різниця між розподілом атомів N від розподілу атомів C полягає в тому, що атоми N створюють 180°-конфігурації, в той час як у вуглецевому аустеніті таке атомне оточення не виявлено (мал. 2). На відміну від атомів C атоми N не створюють пари N-N в найближчих сусідніх міжвузлівних. В азотистому аустеніті поряд з 180°- існують дипольні конфігурації, що властиво упорядкованим структурам типу  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  та  $\gamma\text{-Fe}_8\text{N}_2$  нестехіометричного складу. Про упорядкований розподіл атомів N свідчить також рівність  $P_1 + P_2^{90} + 2P_2^{180} = 6C_N$  ( $C_N$ -відносна концентрація азоту), яка означає, що в Fe-N аустеніті не створюються не тільки 90°-конфігурації, але й інші більш складні атомні кластери, оскільки в протилежному випадку сума  $P_1 + P_2^{90} + 2P_2^{180}$  була б менше  $6C_N$ .

Таблиця 8

Сплав	Експеримент		Модель					
	$P_1 + P_2^{90}$	$P_2^{180}$	Репульс.	Хаотич.				
			$P_p = 6C_i$	$\sum_{i=1-6} P_{x_i}$	$P_{x_1}$	$P_{x_2}$	$P_{x_2^{90}}$	$P_{x_2^{180}}$
Fe-C	0.425	-	0.5	0.41	0.32	0.07	0.06	0.01
Fe-N	0.590	0.04	0.66	0.5	0.37	0.11	0.09	0.02

Для вивчення атомного порядку в азотистому аустеніті було проведено статистико-термодинамічний опис ПЦК Fe-N твердого розчину у рамках наближення середнього самоузгодженого поля з використанням отриманих значень енергій N-N взаємодії (табл. 7). Вибір найбільш енергетично вигідної надструктури проводився при умові мінімуму вільної енергії  $F^{conf}$  для даних значень  $T$ ,  $C_N$  і параметра далекого порядку  $\eta_i(T, C_N)$  та вимоги стійкості до утворення антифазних доменів. Розрахунки проведено для високосиметричних точок  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $W$ ,  $K$  1-ї зони Бриллюена ПЦК ґратки. Встановлено, що в азотистому аустеніті при складі нижче стехіометрії  $1/4$  найбільш енергетично вигідним є атомний порядок типу  $\gamma\text{-Fe}_8\text{N}_2$ , як результат впливу деформаційного внеску в міжатомну N-N взаємодію. Про це свідчить також наявність сідлової точки  $X$  та глобального мінімуму в високосиметричній точці  $W$  на кривих залежності величини Фур'є-компоненти енергії сумарної N-N взаємодії. Надструктура  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  може бути енергетично вигідною лише при досягненні повної стехіометрії  $1/4$  (нітрид  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), коли деформаційна частина N-N взаємодії дорівнює нулю.

Для перевірки висновку про можливість існування атомного порядку типу  $\gamma''\text{-Fe}_8\text{N}_2$  проведено аналіз параметрів НТВ ЯГР спектру Fe-N аустеніту, знятого при гелієвій температурі, завдяки чому стало можливим виявлення, крім атомів Fe<sub>0</sub>, також атомів заліза в різній геометрії з атомами азоту та з орієнтацією найближчих Fe-N зв'язків вздовж виділеної кристалографічної осі (Fe<sub>1<sup>||</sup></sub>) та в перпендикулярній до неї площині (Fe<sub>1<sup>⊥</sup></sub>), відповідно. Для оцінки використали співвідношення  $n_{\text{Fe}_0} : n_{\text{Fe}_1^{\parallel}} : n_{\text{Fe}_1^{\perp}}$ . Знайдена пропорція 0.8:1:1 близька до співвідношення 0:2:2, яке відповідає надструктурі  $\gamma''\text{-Fe}_8\text{N}_2$  і трохи спотворена через відхилення від стехіометрії: число атомів Fe<sub>0</sub> зростає, а кількість атомів Fe<sub>1<sup>||</sup></sub> та Fe<sub>1<sup>⊥</sup></sub> зменшується при меншій концентрації N. Тому, можна вважати, що в Fe-N аустеніті за складом нижче 1/4 можливо існування атомного порядку типу  $\gamma''\text{-Fe}_8\text{N}_2$ .

Фізичною причиною різного характеру розподілу атомів N та C в аустеніті є різна міжатомна N-N, Fe-N та C-C, Fe-C взаємодія. Більш сильне відштовхування між атомами N порівняно з атомами C в першій координаційній сфері та слабкіше у другій (табл. 7), а також та порівнянне з енергією Fe-N взаємодії, забезпечує більш рівномірний просторовий розподіл атомів N у порівнянні з атомами C. Результати проведених експериментальних та теоретичних досліджень не підтверджують висновки інших робіт про упорядкований розподіл атомів C та хаотичний розподіл атомів N в аустеніті, що обумовлено помилковою інтерпретацією експериментальних даних та обмеженістю моделей, які використовувались.

В роботі розглянуто питання про вплив елементів заміщення на розподіл атомів C та N в аустеніті. Для цього розроблено методику досліджень, яка оснований, на відміну від інших робіт, на проведенні асимптотичного аналізу системи рівнянь термодинамічної рівноваги та розрахунків відносного числа зв'язків Fe-*i* ( $N_{\text{Fe-}i}/N$ ,  $i=C,N$ ) з урахуванням енергій взаємодії Me-*i* (Me=Fe, Mn, Ni), *i-i* та порівнянні з відносною часткою атомів Fe, які мають атоми проникнення в найближчому оточенні ( $N_{\text{Fe}i}/N$ ), яку знайдено з ЯГР спектрів з урахуванням ефекту насичення резонансних ліній.

Для обчислення величин  $N_{\text{Fe-}i}/N$ ,  $N_{i-i}/N$ ,  $N_{\text{Fe-Me}}/N$  розглянули кореляцію в заміщенні атомами вузлів та октаедричних міжвузловин в макроскопічно однорідній потрійній системі FeMe<sub>3</sub> з ГЦК ґраткою, яка характеризується імовірністю того, що найближчим сусідом атома сорту  $\alpha$  є атом сорту  $\beta$  ( $\alpha, \beta = \text{Fe, Me, i}$ ):  $P_{\alpha\beta} = N_{\alpha\beta} / N \Delta_{\alpha\beta} Z^{\alpha\beta} C_{\alpha}$  ( $N_{\alpha\beta}/N$  - відносна кількість пар сусідніх атомів  $\alpha\beta$ ;  $C_{\alpha} = N_{\alpha}/N$  - відносна концентрація атомів сорту  $\alpha$ ;  $Z^{\alpha\beta}$  - координаційне число;  $\Delta_{\alpha\beta} = 1 - \delta_{\alpha\beta}/2$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  - символ Кронекера). Мінімізуючи  $F^{\text{conf}}$  відносно варіацій  $P_{\alpha\beta}$  та

геометричних параметрів ГЦК кристалу FeMe, отримали систему трансцендентних рівнянь, яка визначає залежність величин  $P_{\alpha-\beta}$  та  $N_{\alpha-\beta}/N$  від  $T$ ,  $C_{\alpha}$  та характеристик міжатомної взаємодії  $w_{FeMe} = W^{FeFe} + W^{MeMe} - 2W^{FeMe}$ ,  $w_{i0} = W^{ii} + W^{00} - 2W^{i0}$ ,  $\omega_{FeMei} = W^{Mei} - W^{Fei} - W^{Me0} + W^{Fe0}$ , де  $W^{\alpha\beta} = W^{\alpha\beta}$  - енергії взаємодії атомів сорту  $\alpha$  та  $\beta$  на найближчих відстанях. У рамках такого розгляду отримали вирази  $N_{Fe-i}/N = 6C_{Fe}P_{Fe-i}$ ,  $N_{i-i}/N = 6C_iP_{i-i}$ ,  $N_{Fe-Me}/N = 12C_{Fe}P_{Fe-Me}$ .

Проведений асимптотичний аналіз системи рівнянь дав можливість прослідкувати у загальному вигляді за зміною в розподілі атомів в ГЦК потрійному твердому розчині. Розглянуто випадки, коли енергія  $\omega_{FeMei} > 0$  та  $\omega_{FeMei} < 0$ , що відповідає збільшенню (випадок FeNiC) та зменшенню (випадок FeMnC) елементом заміщення термодинамічної активності атома проникнення. Показано, що елементи заміщення у трьохкомпонентному сплаві суттєво змінюють характер розподілу атомів проникнення у порівнянні з бінарними Fe-N та Fe-C сплавами. Більш того, при відповідних концентраціях, температурах та енергіях міжатомної взаємодії атоми заміщення можуть змінити навіть знак атомного порядку.

Для вивчення сплавів FeNiC, FeMnC, FeMnN, FeMnCrN конкретного складу (табл. 1) на основі теорії розпаду ГЦК твердого розчину М.А.Кривоглаза-А.А.Смірнова та експериментальних даних з концентраційної залежності відповідних температур розпаду обчислено енергії  $\omega_{FeMei}$  (табл. 9). Знаки величин  $\omega_{FeNiC}$ ,  $\omega_{FeMnC}$ ,  $\omega_{FeMnN}$ ,  $\omega_{FeCrN}$  узгоджуються з даними про різний вплив Ni та Mn на термодинамічну активність вуглецю та азоту в аустеніті.

Таблиця 9

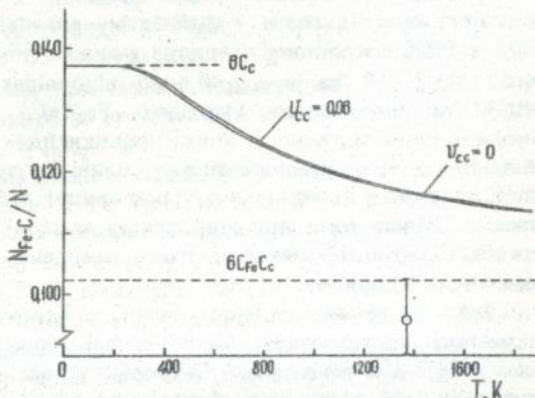
Сплав	$w_{FeMe}$ еВ	$\omega_{FeMei}$ еВ	$W_{ii}$ еВ	$N_{Fe-i}/N$	$N_{Fei}/N$
FeNiC	-0.02	0.07	0.06	0.116	0.098±0.006
FeMnC	-1.17	-0.28	0.061	0.451	0.451±0.008
FeMnN	-1.17	-0.09±-0.29	0.11	0.162	0.162±0.008
FeMnCrN	-1.17	-0.37	0.11	0.143	0.127±0.01

Встановлено, що сплав FeNiC знаходиться в нерозпавшомуся стані, оскільки вчислена температура розпаду  $T_p \approx 753$  К знаходиться нижче температури його гомогенізації 1373 К. Знайдене значення відносної кількості зв'язків  $N_{Fe-C}/N$  для температури 1373 К виявилось вище величини  $N_{FeC}/N$ , яке отримано в експерименті (мал. 6). Виконання умови  $N_{Fe-C}/N - N_{FeC}/N > 0$  означає, що в FeNiC аустеніті після нагрівання до 1373 К крім дипольних конфігурації існують атоми Fe в

90°-конфігураціях Fe<sub>2</sub><sup>90</sup>. Кількість атомів заліза  $N_{Fe_2^{90}}/N=N_{Fe-C}/N_{FeC}/N=0.019$ , яка не перевищує значення імовірності розміщення пари атомів C-C поблизу атомів Fe в моделі хаотичного розподілу атомів  $(N_{Fe_2^{90}}/N)^X = 0.005$ . Збільшення енергії C-C взаємодії від 0 еВ до 0.06 еВ принципово не змінює результат (мал. 6). Причиною більшої кількості 90°-конфігурацій в FeNiC, ніж у бінарному Fe-C сплаві, є сильне відштовхування атомів C атомами Ni у порівнянні з відштовхуванням атомами Fe, тобто  $\omega_{FeNiC} > 0$  (табл. 9).

Мал. 6. Температурна залежність відносної кількості зв'язків Fe-C;

○ - експериментальне значення відносної кількості атомів FeC в сплаві Fe<sub>25.3</sub>Ni<sub>0.49</sub>C (мас %)



Для сплаву FeMnC температура розпаду  $T_p \approx 1790$  К виявилась суттєво вищою температури нагрівання сплаву перед різким охолодженням до 1373 К. Тому, охолодження з високотемпературної області фіксує гетерогенний стан, який характеризується існуванням збагачених Mn та C кластерів  $(Fe_{c_{Fe}^{(1)}} Mn_{c_{Mn}^{(1)}}) C_{c_C^{(1)}}$  ( $C_{Fe}^{(2)} \approx 7.99 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{Mn}^{(2)} \approx 9.92 \cdot 10^{-1}$ ,  $C_C^{(2)} \approx 2.946 \cdot 10^{-1}$ ) та міжкластерних областей з відносними локальними концентраціями  $C_{Fe}^{(1)} \approx 9.999 \cdot 10^{-1}$ ,  $C_{Mn}^{(1)} \approx 8.9 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_C^{(1)} \approx 7.51 \cdot 10^{-2}$ . Виконання умови  $N^{(1)}_{Fe-C}/N^{(1)} - N^{(1)}_{FeC}/N^{(1)} \approx 0$  при температурі 1373 К означає відсутність в міжкластерних областях FeMnC аустеніту 90°-конфігурацій поблизу атомів Fe та інших атомних комплексів, крім одиноких атомів C, що принципово відрізняється від сплаву FeNiC. Величина імовірності  $P^{(1)}_{C-C} \approx 0.177$ , яку обчислено для  $T=1373$  К, більше, ніж значення  $P^{(1)}_{C-C^X} = C_C^{(1)} \approx 0.075$  для моделі хаотичного розподілу атомів, що дає змогу вважати існування пар атомів C-C в міжкластерній області поблизу атомів Mn, яка не фіксується Мессбауерівським методом. Причиною відсутності пар атомів C-C в найближчому оточенні атомів Fe є більш сильне відштовхування атомів C атомами Fe у порівнянні з атомами Mn  $\omega_{FeMnC} < 0$  (табл. 9). Спільним

для розглянутих ГЦК сплавів FeNiC та FeMnC є відсутність 180°-конфігурацій так, як і в бінарному сплаві Fe-C.

Додання Mn та Cr в азотистий аустеніт призводить до зникнення 180°-конфігурацій, що є слідством зміни НТС ЯГР спектрів FeMnN та FeMnCrN сплавів у порівнянні з бінарним Fe-N аустенітом (мал. 2 та 3). Більш того, виконання умови  $N_{Fe-N}/N-N_{FeN}/N \approx 0$  (табл. 9) означає, що в потрібному сплаві FeMnN 90°-конфігурації також не існують, як і у бінарному сплаві Fe-N, та розподіл атомів N характеризується існуванням лише дипольних конфігурацій. Дані, що отримано, свідчать про те, що розподіл атомів N в аустеніті, легованому Mn, характеризується більшою однорідністю, у порівнянні з мікронеоднорідним розподілом атомів C в сплаві FeMnC і причина такої відмінності пов'язана не тільки з більш сильним відштовхуванням N-N, ніж C-C ( $W_{NN} > W_{CC}$ , табл. 7), але й з відносно меншою різницею у взаємодії атомів N з атомами заміщення різного сорту, ніж атомів C (наприклад,  $\phi^{FeN} \approx 0.25$  eВ  $< \phi^{FeC} \approx 1.7$  eВ,  $\omega_{FeMnN} \leq \omega_{FeMnC}$ , табл. 9).

В дослідженнях розподілу атомів N у чотирьохкомпонентному сплаві FeMnCrN для розрахунків використали модель В.Н.Бугайова-Р.В.Чепульського, яка дала можливість врахувати кореляцію та міжатомну взаємодію на будь-якій міжатомній відстані. У цьому випадку імовірність  $P_{\alpha\beta}(\vec{R}-\vec{R}')$  знайти атом сорту  $\beta$  в положенні  $\vec{R}'$  при умові, що атом сорту  $\alpha$  з визначеністю займає позицію  $\vec{R}$ , пов'язана з бінарною кореляційною функцією, яка характеризує близький атомний порядок, співвідношенням  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\vec{R}-\vec{R}') = C_{\alpha}P_{\alpha\beta}(\vec{R}-\vec{R}') - C_{\alpha}C_{\beta}$ . В цій моделі обчислювали не тільки відносну кількість зв'язків  $N_{Fe-N}/N$ , але й частку атомів Fe, які мають атоми N в найближчому оточенні  $N_{FeN}^c/N$  - аналог величини  $N_{FeN}^e/N$ , яка визначається з Мессбауерівських вимірювань. Ця обставина дозволила додатково знайти енергії  $\omega_{FeMnN}$  та  $\omega_{FeCrN}$  для FeMnN та FeMnCrN сплавів (табл. 9). Нерівність  $\omega_{FeCrN} > \omega_{FeMnN}$  узгоджується з даними про те, що Cr є більш сильним нітридоутворюючим елементом, ніж Mn.

Встановлено, що різниця між величинами  $N_{Fe-N}^c/N - N_{FeN}^e/N > 0$  відмінна від нуля та свідчить про існування 90°-конфігурацій поблизу атомів Fe, оцінка величини  $N_{Fe2}^c/N_{Fe}$  складає -2%. Більш того,  $N_{Mn2}^c/N_{Mn}$  -19%,  $N_{Cr2}^c/N_{Cr}$  -24%, що перевищує величину  $N_{MnN}^c/N_{Mn}$  -13% для сплаву FeMnN. Дані розрахунків демонструють вплив атомів Cr, які викликають перерозподіл атомів N в найближчому оточенні атомів Fe та Mn у порівнянні з потрібним FeMnN сплавом. Це означає, що розподіл атомів N між елементами заміщення в чотирьохкомпонентному аустеніті більш неоднорідний у порівнянні з

потрійним сплавом і причиною цієї відмінності є різні величини енергій  $|\omega_{\text{FeCrMnN}}| > |\omega_{\text{FeMnN}}|$  (табл. 9).

Дослідження розподілу атомів проникнення в більш складному за складом аустеніті FeCrMnNiN та FeCrMnN:6C (табл. 1) виконано нейтронографічним методом. Несиметричний спектр коливань атомів С, який складається з трьох компонент у порівнянні з відносно вузькою та симетричною локальною модою коливань атомів N (мал. 4), а також нелінійний хід концентраційної залежності періоду кристалічної ґратки вуглецевого аустеніту, свідчать про те, що розподіл атомів С в сплаві, легованому Mn, Cr, Ni одночасно, суттєво мікронеоднорідний. Хоч розподіл атомів N відносно більш гомогенний в складнолегованому аустеніті, разом з тим, результати вимірювань малокутового розсіяння нейтронів показали, що із зростанням вмісту азоту інтенсивність розсіяння нейтронів зростає. Розміри мікровиділень становлять порядок  $R_q \sim 100-130 \text{ \AA}$  для концентрацій азоту 0.3-0.5%.

Мессбауерівські дослідження старіння (100-900°C) сплавів FeCrNiMn, FeCrNiMnN(C) показали, що в азотистому складнолегованому аустеніті FeCrNiMnN зменшення числа атомів Fe, які мають атоми N в найближчому оточенні, в результаті перерозподілу атомів проникнення між атомами металу різного сорту, протікає вище 650°C, в той час як у вуглецевому аустеніті FeCrNiMnC зміни спостерігаються при температурах на 200-250° нижче.

В Мессбауерівських, металографічних, вольомеретричних та рентгенівських дослідженнях старіння FeNi та FeNiC сплавів виявлено немонотонну зміну відносного числа зв'язків Fe-C внаслідок графітизації при 500-800°C. Присутність вуглецю у твердому розчині викликає його розпад на мікрообласті збагачені та збіднені атомами Ni, в яких переважають зв'язки Fe-Ni та Fe-Fe, відповідно. Збільшення числа зв'язків Fe-Ni у сплаві FeNiC за рахунок розчину графіту супроводжується феромагнітним упорядкуванням та не може бути досягнуто у бінарних FeNi сплавах навіть тривалим відпалом. Створення у температурному інтервалі 500-600°C атомного порядку типу Fe<sub>3</sub>NiC, який передбачався у інших роботах, не виявлено.

В роботі представлено результати досліджень впливу опромінення малими енергіями (1.5 кеВ, дози  $10^{17}$ ,  $10^{19}$  іон/см<sup>2</sup>) на перерозподіл атомів С в сплаві FeNiC та опромінення тяжкими іонами Cr<sup>3+</sup> (енергією 1-3 МеВ до доз 120 с.н.а) азотистих сталей FeCrMnNiN, які містять невелику кількість δ-фериту.

Таким чином, дослідженнями показано, що розподіл атомів N в аустеніті є упорядкованим у порівнянні з субмікронеоднорідним розподілом атомів С. На відміну від результатів інших робіт встановлено, що елементи заміщення Mn, Cr, Ni призводять до суттєвого

відхилення розподілу атомів С та N від хаотичного та від розподілу, існуючого у бінарних Fe-C та Fe-N сплавах, зберігаючи більш рівномірний розподіл атомів N у порівнянні з розподілом атомів С. Фізичною причиною різного впливу легуючих елементів на розподіл атомів N та С в аустеніті є не тільки різна N-N та C-C взаємодія, але й знак та величина різниці енергій взаємодії  $\omega_{\text{FeNiC}}$ ,  $\omega_{\text{FeMnC}}$ ,  $\omega_{\text{FeMnN}}$ ,  $\omega_{\text{FeCrN}}$ .

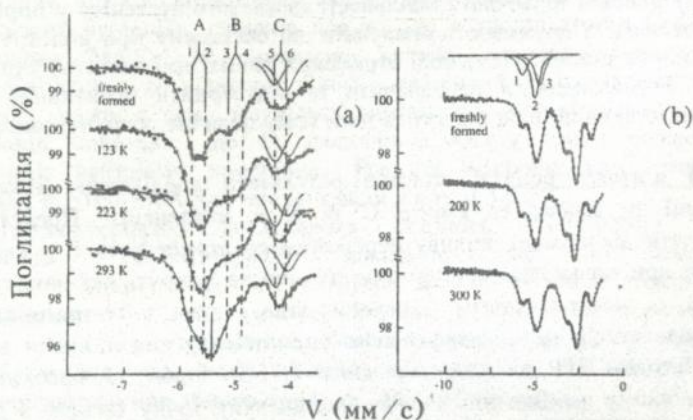
Результати цих досліджень дають можливість зрозуміти фізичну природу високої термічної стабільності азотистого аустеніту у порівнянні з вуглецевим та дозволяють врахувати цю обставину при конструюванні нових марок сталей. На основі отриманих даних про магнітну структуру сплаву FeNiC вдалося передбачити та підтвердити позитивний вплив вуглецю на інварні властивості та дати йому фізичне обґрунтування.

**В п'ятому розділі** описано результати досліджень міжатомної взаємодії та розподілу атомів С та N в мартенситі. Представлено результати досліджень впливу перерозподілу атомів N та С у твердому розчині при низькотемпературному старінні та напруг, які виникають у процесі мартенситного перетворення, на тетрагональність високоазотистого та високовуглецевого мартенситу.

Методом ЯГР досліджували сплав 2.75%N (табл. 1), високий вміст азоту в якому забезпечило низьку мартенситну точку (згідно з даними вимірювань електроопору та магнітної сприйнятливості  $M_s=120$  К) і запобігло самовідпуск мартенситу у процесі охолодження, що не враховувалось у багатьох інших роботах на цю тему. Аналіз параметрів Мессбауерівських спектрів свіжеутвореного Fe-N мартенситу показав, що їх надтонка структура представляє собою суперпозицію двох центральних ліній 0 та 1 ( $O\gamma$  та  $I\gamma$ ), які відносяться до залишкового парамагнітного аустеніту та секстетів 2,3,4,5,6 (мал. 7), пов'язаних з магнітноупорядкованою аустенітною (2 частково, 5,6) та мартенситною (2 частково, 3,4) фазами. Мартенситні компоненти спектру розділяються слабо та фактично представляють собою суперпозицію декількох субліній  $I''\alpha'+O\gamma'$ ,  $O\alpha'+O'\alpha'$ ,  $I\alpha'+I'\alpha'$  (табл. 10). Виявлений нами зворотній магнітний перехід в залишковому аустеніті при підвищенні температури зйомки від 5 К до 300 К дозволив виключити внесок 2-ї аустенітної компоненти в мартенситний спектр (розділ 2) та уточнити його інтерпретацію.

З усіх деталей опису ЯГР спектрів Fe-N мартенситу слід відзначити таку важливу обставину - відсутність у його НТС низькопольової кластерної компоненти ( $II\alpha'$ ), яка існує в спектрі свіжеутвореного

вуглецевого мартенситу ("С" на мал. 7) від атомів Fe з більш як одним атомом С в першій координаційній сфері (в тому числі 90°-конфігурації). Така закономірність означає, що розподіл атомів N в свіжеутвореному мартенситі принципово відрізняється від розподілу атомів С тим, що пари атомів N-N та більш складні комплекси не створюються, а існують самотні атоми N на різній відстані від атомів Fe, що властиво рівномірному їх розподілу.



Мал. 7. Лінії  $V_1$  ЯГР спектрів свіжеутвореного та зістареного мартенситу (% wag.): (a) Fe<sub>2.03</sub>C ( $T_m=63$  K) та (b) Fe<sub>2.75</sub>N. ( $T_m=5$  K)

Старіння Fe-C мартенситу при низьких температурах супроводжується зростанням кількості атомів Fe у вуглецевих кластерах ( $II\alpha'$ ) та зменшенням частки атомів Fe з одним атомом С найближчому оточенні ( $I\alpha'$  та  $I\alpha$ ). На відміну від сплаву Fe-C нагрів Fe-N мартенситу при температурах 5-300 K не викликав помітної зміни у НТС ЯГР спектрів (мал. 7), тобто не призвів до зміни кількості найближчих зв'язків Fe-N та до появи одноіменних зв'язків N-N на найближчій відстані. Разом з тим, старіння Fe-N мартенситу викликало зменшення величини його електроопору та магнітної сприйнятливості, яке обумовлено перерозподілом атомів N по міжвузловинам в далеких координаційних сферах або згідно з проведеними розрахунками (в моделі В.А.Татаренка-К.Л.Цинмана) між міжвузловинами та вакантними вузлами, що не фіксується методом ЯГР.

Таблиця 10. Параметри ЯГР спектрів Fe<sub>2.75</sub>N мартенситу

Т вимірювання, К	№ позначення ком.	Н	ε мм/с	δ** мм/с	
Свіжеутворений мартенсит	0	Oγ	-	-	0.247
	1	Iγ	-	0.381	0.327
	2	I''α'+Oγ'	37.1	-0.009	0.381
	3	Oα'+O'α'	33.6	0.008	0.479
	4	Iα'+I'α'	31.5	0.000	0.422
	5	II <sub>II</sub> 'γ'	23.7	-0.175	0.467
300 Зістарений мартенсит	0	Oγ	-	-	0.169
	1	Iγ	-	0.409	0.275
	2	I''α'	36.0	0.018	0.288
	3	Oα'+O'α'	32.4	0.000	0.337
	4	I'α'+I'α'	29.5	-0.011	0.282

\*\* - відносно нітроприсуди натрію

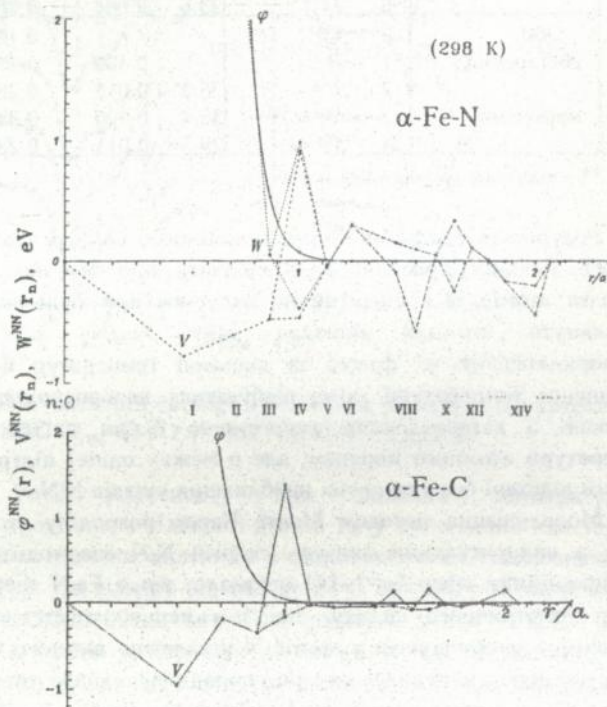
Результати статистико-термодинамічного аналізу фазової рівноваги в ОЦТ твердому розчині Fe-N свідчать про те, що упорядкований розподіл атомів N є енергетично вигідним при будь-якій температурі (розглянуто атомний порядок типу Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> у порівнянні з розупорядкованою α' фазою та діапазон температур 0÷300 К). При підвищенні температури може відбуватися перерозподіл атомів N, що пов'язано з встановленням енергетично більш вигідного для даної температури атомного порядку, але в межах однієї підґратки, тобто на далекій відстані без утворення найближчих сусідів N-N.

Модельовання методом Монте Карло розподілу атомів N в ОЦТ залізі з використанням значень енергій N-N взаємодії  $W_n^{NN}$  для 14 координаційних сфер ( $n=1÷14$ ) показало, що в Fe-N твердому розчині, як стехіометричного складу, так і з неповною стехіометрією, буде відбуватися упорядкування атомів N незалежно від того, чи є вихідний його стан перед моделюванням розупорядкованим або упорядкованим по якому-небудь розглянутому типу (α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Fe<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Fe<sub>16</sub>N<sub>4</sub>). Знайдено, що розподіл Фурье-максимумів та їх інтенсивностей відповідає надструктурі типу Fe<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, тобто розподілу атомів у мартенситі, який встановлюється після γ→α перетворення з упорядкованого γ''-Fe<sub>8</sub>N<sub>2</sub> аустеніту.

Фізичною причиною упорядкованого розподілу атомів N в мартенситі у порівнянні з субмікроеднорідним розподілом атомів C є

різна міжатомна взаємодія. Проведено розрахунки енергій N-N та C-C взаємодії в ОЦТ твердих розчинах Fe-N та Fe-C з урахуванням прямого хімічного та непрямого деформаційного внесків. Виявлено немонотону залежність величин  $W_n^{NN}$  та  $W_n^{CC}$  від міжатомної відстані та від напрямку  $a, b, c$  на відстанях IV, VII, VIII, X, XIV координаційних сфер, обумовлену деформаційною частиною  $V_{ii}^{\#}$  (мал. 8). Встановлено, що N-N взаємодія характеризується сильним відштовхуванням не тільки для першої координаційної сфери, як і C-C взаємодія, але й для другої. В той же час, взаємодія між другими найближчими сусідами C-C по порядку величини порівнянна з другими більш далекими сусідами.

Мал. 8  
Залежність енергії деформаційної (крива V), хімічної (крива  $\phi$ ) та повної (крива W) взаємодії між атомами N-N та C-C в ОЦТ твердому розчині Fe на відстанях I-XIV координаційних сфер



Блокування атомами N міжвузловин в перших двох координаційних сферах визначає перерозподіл атомів N лише у межах однієї з трьох підґраток, а характер далекодіючих внесків визначає тип атомного порядку, що було підтверджено результатами статистико-термодинамічного аналізу та моделюванням. Інший характер міжатомної

взаємодії в ОЦТ твердому розчині Fe-C, згідно з передбаченнями статистико-термодинамічного аналізу, обумовлює розпад твердого розчину.

Для визначення впливу елементів заміщення на процеси низькотемпературного старіння було проведено дослідження різними фізичними методами свіжеутвореного та зістареного (5-300 К) вуглецевого мартенситу, легованого Ni та Mn. Мессбауерівські дослідження, а також вимірювання електроопору та магнітої сприйнятливості сплавів Fe<sub>25.3</sub>Ni<sub>0.65</sub>C, Fe<sub>20.0</sub>Ni<sub>1.2</sub>C Fe<sub>6</sub>Mn<sub>1.0</sub>C (табл. 1) при низьких температурах виявили два ефекти:

- подавлення ізотермічного мартенситного перетворення після охолодження сплавів FeNiC та FeMnC до температури рідкого гелію у порівнянні з охолодженням у рідкий азот, яке виявляється в постійності інтегральної інтенсивності аустенітної компоненти в ЯГР спектрі та у відсутності характерних для фазового структурного переходу змін на кривій залежності електроопору та магнітої сприйнятливості від температури нагрівання. Механізм низькотемпературної стабілізації залишкового аустеніту не описується у рамках існуючих моделей, пов'язаних з процесами старіння в аустеніті та мартенситі. Висловлюється припущення про вплив морфології мартенситу, яка формується при гелієвих температурах;

- магнітне перетворення у залишковому аустеніті FeNiC сплавів при низьких температурах, яке спостерігається по зворотній зміні ширини та інтенсивності монології в ЯГР спектрі при зміні температури зйомки та наявності характерного піку на температурній кривій магнітої сприйнятливості поблизу точки Кюрі ( $T_c=160$  К в Fe<sub>25.3</sub>Ni<sub>0.65</sub>C та  $T_c=10-30$  К в Fe<sub>20</sub>Ni<sub>1.2</sub>C). Як завжди магнітний перехід спостерігається при кімнатній температурі у бінарних FeNi сплавах з більш високим вмістом нікелю (>30%) або з дещо зниженою його концентрацією при додатковому легуванні вуглецем FeNiC, а також після радіаційного опромінювання (розділ 3). В залишковому аустеніті сплава FeMnC та бінарного Fe-C сплава феромагнітний перехід не спостерігався не при яких температурах, що обумовлено іншим характером розподілу атомів в твердому розчині.

Стабілізація фазового складу та магнітне упорядкування в залишковому аустеніті дозволили коректно вивчити низькотемпературне старіння легованого мартенситу. Мессбауерівські вимірювання показали, що НТС ЯГР спектрів свіжеутвореного Fe<sub>25.3</sub>Ni<sub>0.49</sub>C та Fe<sub>6</sub>Mn<sub>1</sub>C

мартенситу відрізняється від спектру бінарного сплава Fe-C меншою інтенсивністю сателітних ліній та їх розширенням за рахунок елементів заміщення. Однак, принципова відмінність НТС спектрів бінарного та потрійних сплавів полягає у відсутності кластерної компоненти, що є наслідком впливу легуючих елементів на розподіл атомів проникнення у твердому розчині. Секстет з величиною надтонкого поля 28.6 Т, який пов'язано з атомами Fe у вуглецевих кластерах ( $II\alpha'$ ), зафіксовано тільки в ЯГР спектрі FeNiC мартенситу після старіння при 175 К, інтенсивність якого зростає при підвищенні температури. Установлена температура початку перерозподілу та кластеризації атомів C в FeNiC сплаві нижче, ніж у бінарному Fe-C (220 К), що пов'язано з підвищенням Ni термодинамічної активності вуглецю у твердому розчині Fe. Поблизу 200 К виявлено різке підвищення величини електроопору та магнітної сприйнятливості FeNiC сплавів, початок якого переміщується в бік низьких температур при підвищенні концентрації Ni, що узгоджується з Мессбауерівськими даними.

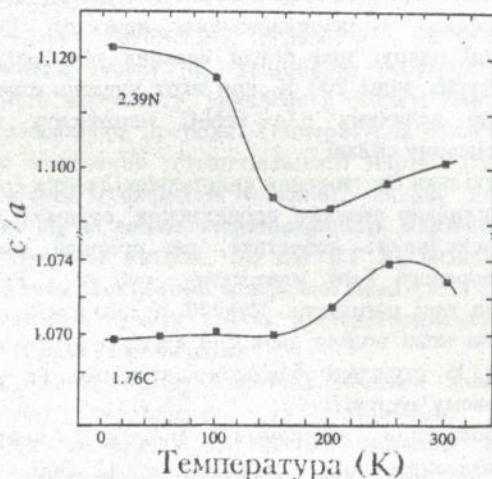
В роботі проведено дослідження тетрагональності свіжеутвореного Fe-C та Fe-N мартенситу (Fe-2.39N, Fe-1.76C, табл. 1) та її зміни в залежності від низькотемпературного старіння та від інших факторів. Результати аналізу рентгенівських дифракційних ліній показали, що свіжеутворений високовуглецевий мартенсит при 9 К має аномально низьку тетрагональність ( $c/a=1.07$ ) та, тим самим, підтвердили дані, які отримано Л.І.Лисаком та Я.М.Вовком для азотної температури. До 200 К тетрагональність Fe-C мартенситу не змінюється, а при нагріванні вище 200 К величина  $c/a$  зростає в результаті кластеризації атомів C і наближається до значення, яке відповідає формулі  $c/a=1+kp_N$  (мал. 9).

В той же час, не збулися передбачення відносно схожій поведінки величини  $c/a$  у високоазотистому мартенситі. Розщеплення дифракційних ліній  $(200)_\alpha$  та  $(211)_\alpha$  для свіжеутвореного мартенситу Fe-N виявлено суттєво більшим, ніж для Fe-C. Розрахунки показали, що свіжеутворений Fe-N мартенсит при гелієвих температурах має аномально високе значення  $c/a=1.122\pm 0.004$ , що перевищує значення, очікуване з концентраційної залежності  $c/a=1.089$ . У процесі старіння Fe-N мартенситу спостерігається немонотонна зміна величини тетрагональності: зменшення її на 3% при нагріванні в діапазоні 100-200 К, в якому спостерігається магнітний перехід в упорядкованих кластерах залишкового аустеніту, та слабке зростання при подальшому нагріванні до 300 К (мал. 9). Величина тетрагональності в мінімумі досягає

нормального значення. При цьому параметр ґратки аустеніту  $a_\gamma$  не змінюється.

Підвищення тетрагональності Fe-N мартенситу вище 200 К, так як і в Fe-C мартенситі, пов'язано з перерозподілом атомів проникнення, однак на відміну від кластеризації атомів С у сплаві Fe-N має місце упорядкування атомів N в межах однієї субґратки. Крім того, в одному та другому сплаві може накладатись відмічений вище процес перерозподілу атомів проникнення по міжвузловинам та вакантним вузлам. Різке зменшення  $c/a$  при нагріванні в діапазоні 100-200 К обумовлено іншим механізмом, для аналізу якого потрібно було провести додаткові дослідження на інших сплавах.

Мал. 9  
Залежність тетрагональності Fe-N і Fe-C мартенситу від температури старіння.  $T_m=9$  К



Вивчалась система вуглецевих сплавів FeNiC (Fe-33.5Ni, Fe-30Ni-0.37C, Fe-25Ni-0.7C, Fe-20Ni-0.7C, табл. 1), в яких процеси перерозподілу атомів проникнення підсилені за рахунок легування нікелем та які схильні до близького атомного упорядкування в підсистемі заміщення. Відносна простота приготування цих сплавів розширила число методів дослідження: нейтронографію, внутрішнє тертя, селекtron-позитронну анігіляцію.

Рентгенівським та нейтронографічним методами встановлено спільну закономірність: у сплавах Fe30Ni0.37C, Fe25Ni0.7C, Fe20Ni1.2C, які мають низьку  $M_s$ , а також пластинчасту морфологію та двійникову субструктуру мартенситу величина його тетрагональності аномально

висока. Більш того, значення  $c/a$  відмінне від одиниці навіть в сплаві заміщення  $Fe_{33.5}Ni$  ( $c/a=1.018$ ), яка раніше спостерігалась В.Ю.Данільченком у сплаві  $Fe_{31}Ni$  та пояснювалась існуванням когерентного зв'язку на межі поділу фаз мартенсит-залишковий аустеніт. Важливо зазначити, що сплав  $Fe_{33.5}Ni$  має не тільки більш низьку  $M_s$ , ніж  $Fe_{31}Ni$ , але й більш високу ступінь близького атомного та магнітного порядку, що виявилось у більшій величині  $c/a$ .

При старінні сплавів  $FeNi$  та  $FeNiC$  з двійниковою субструктурою мартенситу величина  $c/a$  так, як і в  $Fe-N$  мартенсті, різко зменшується в інтервалі температур 100-200 К. Крім того, показано, що зникнення тетрагональності безвуглецевого  $FeNi$  мартенситу відбувається не тільки за рахунок нагрівання, але й за рахунок низькотемпературної деформації безпосередньо у рентгенівському криостаті (110 К), яка сприяє релаксації напруг при більш низьких температурах. Нагрівання при температурах вище 200 К, при яких вуглець стає рухливим, додатково зменшило величину  $c/a$   $FeNiC$  мартенситу та не змінило її в безвуглецевому сплаві.

Оскільки спотворення кристалічної ґратки сплаву  $Fe_{33.5}Ni$  не може бути викликано атомами проникнення, отримані експериментальні дані дають можливість допустити, що природа високого значення  $c/a$  свіжеутвореного  $FeNi$  мартенситу, так як і  $FeNiC$  та  $Fe-N$ , і його зниження при нагріванні 100-200 К, пов'язано з існуванням пружних напруг на межі поділу двох фаз аустеніт-мартенсит, ефективність яких корелює із ступенем близького атомного та магнітного порядку в залишковому аустеніті.

Проведення вимірювань дифракції нейтронів (4.2-300 К), електрон-позитронної анігіляції (25-300 К), а також низькотемпературного (ВТ) внутрішнього тертя (77-300 К) підтвердили уявлення про існування пружних напруг після  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, зняття яких корелює із зміною тетрагональності мартенситу. Наприклад, на нейтронограмах мартенситу  $Fe_{20}Ni_{1.2}C$ , який відрізняється переважно двійниковою субструктурою та аномально високим значенням  $c/a=1.1$ , спостерігалось розширення дифракційної лінії  $(311)_\gamma$  при гелієвій температурі після  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, значна частина якого при нагріванні знімалась при одночасному зниженні відношення  $c/a$  в результаті зникнення джерела пружних напруг. В той же час, у сплаві  $Fe_{18}Ni_{0.7}C$ , в якому мартенсит дислокаційний та має нормальну

величину  $c/a$ , розширення дифракційних ліній було більшим та незворотнім при нагріванні.

Встановлено чітку різницю часу життя позитронів на дефектах кристалу мартенситу  $\tau_2$  та температурного інтервалу його зміни в залежності від складу. Більше значення  $\tau_2$  в мартенситі Fe<sub>20</sub>Ni<sub>1.2</sub>C, ніж в сплаві Fe<sub>20</sub>Ni<sub>0.7</sub>C, свідчить про ефективну анігіляцію позитронів при низьких температурах на дефектах, якими можуть бути когерентно пов'язані та спотворені межі поділу фаз мартенсит-аустенит. При старінні сплава Fe<sub>20</sub>Ni<sub>1.2</sub>C, на відміну від Fe<sub>20</sub>Ni<sub>0.7</sub>C, час життя  $\tau_2$  зменшується при температурах 100 K та свідчить про різке зниження внеску цих дефектів в анігіляцію позитронів, що співпадає з інтервалом зміни тетрагональності мартенситу.

На кривій ВТ вуглецевих Fe<sub>20</sub>Ni<sub>1.2</sub>C, Fe<sub>30</sub>Ni<sub>0.37</sub>C та бінарного Fe<sub>33.5</sub>Ni сплавів, які мають низьку  $M_s$ , двійникову субструктуру та аномальну тетрагональність мартенситу, виявлено в області температур 100-200 K пік  $A_2$  нерекласаційної природи. Температурна область піка  $A_2$  співпадає з областю зменшення тетрагональності мартенситу (100-200 K). Низькотемпературна деформація бінарного сплаву Fe<sub>33.5</sub>Ni викликає зникнення піку  $A_2$  та знімає тетрагональність мартенситу. З аналізу відмічених особливостей витікає, що пік ВТ  $A_2$  визначається двома процесами: коливанням когерентної міжфазної межі (ліва сторона піка) та зривом когерентного зв'язку ґраток аустеніт-мартенсит при підвищенні температури (права сторона піка).

Таким чином, на основі аналізу існуючих моделей аномально високої тетрагональності мартенситу та отриманих нами експериментальних даних вважаємо, що високе значення  $c/a$  в свіжеутвореному Fe-N, FeNi та FeNiC мартенситі викликано пружними напруженнями, які існують на межі поділу фаз мартенсит-залишковий аустеніт. Однією з можливих причин їх існування може бути незрелаксований при гелієвих температурах когерентний зв'язок ґраток вихідної фази та тієї, що виникла, і, як наслідок, незавершеність деформації Бейна. Особливість нашого розуміння цього внеску полягає в існуванні в залишковому аустеніті упорядкованих мікрообластей (аналогічно існуванню неперетворених упорядкованих частинок ГЦК фаз в сплавах FeNiTi або FeAlC): в сплаві Fe-N упорядкованих кластерів атомів Fe та N та в FeNi та FeNiC близького порядку атомів Fe та Ni, які зазнають в тому та другому випадку магнітний перехід в інтервалі 10-200 K та утворюють додаткові напруги при низьких температурах, та,

можливо, перешкоджають релаксації когерентного зв'язку ґраток. При підвищенні температури в діапазоні 100-200 К, в якому атоми N та С нерухомі, проходить зменшення значення  $c/a$  в результаті релаксації напруг.

**В шостому розділі** представлено результати Мессбауерівських та рентгенівських досліджень стану  $\gamma'$ - та  $\epsilon$ - нітридів заліза та цементиту та розподілу атомів проникнення при холодній пластичній деформації та слідуочому нагріванні залізо-азотистих та залізо-вуглецевих багатофазних сплавів.

Досліджували сплави Fe3.97N (ОЦК), Fe30Ni10Mn4.7N та Fe-25Ni10Mn5.9N (ГЦК) та перлітні сталі 1.1С, Fe6Ni0.7С, Fe2Mn0.7С (табл. 1). В феритному сплаві Fe3.97N після газового азотування рентгенівські та Мессбауерівські вимірювання зафіксували нітриди заліза  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N та  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N, а в аустенітних сплавах ті ж фази, але із спотвореними параметрами НТС за рахунок елементів заміщення. Крім того, через різний склад  $\epsilon$ -нітриду за азотом він був зафіксований у ЯГР спектрах в парамагнітному та ферромагнітному стані.

Після холодної пластичної деформації прокаткою сплава Fe3.97N виявлено розширення дифракційних та Мессбауерівських ліній та зниження інтегральної інтенсивності нітридних компонент (табл. 11).

Таблиця 11. Параметри ЯГР спектрів сплаву Fe3.97%N

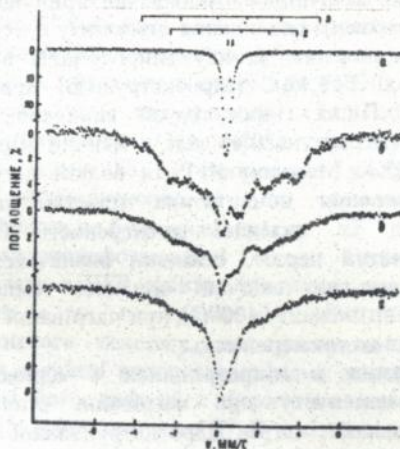
Комп. № фаза	$\delta$ мм/с	$\Delta E_Q$ мм/с	Н Гл	$\Gamma_{1,6}$ до/після деф.	Кільк. %
1	0.215	0	33.9	0.406/0.476	
2 $\gamma'$	0.311	0.165	22.1	0.423/0.513	40/35
3	0.303	-0.095	21.9	-	
4 $\epsilon$	0.347	0	24.4	0.423/0.513	9/6

При деформації феритного сплаву на 57% зменшення відносної площі під нітридними компонентами ЯГР спектрів (без врахування різниці фактору Дебая-Валлера для  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  фаз та фериту) склало 33% для  $\epsilon$ -нітриду та 17% для  $\gamma'$  фази, відповідно. Збільшення ступеня деформації в інтервалі до 82% не призвело до додаткових змін в ЯГР спектрі. Нагрів деформованих зразків до температури 450, 540°C супроводжувався відновленням інтенсивності нітридних компонент та зменшенням їх ширини. Ті ж ефекти спостерігаються при деформації прокаткою на 45-65% аустенітних сплавів Fe30Ni10Mn4.7N, Fe25Ni10Mn5.9N (мал. 10), останній з яких з меншою місткістю Ni було використано для виключення магнітного упорядкування в аустеніті.

Проведено аналіз різних причин зміни НТС спектрів, які могли бути пов'язані з можливим виникненням магнітної текстури, механічного дроблення нітридних частинок або часткове їх рзчинення. В результаті було встановлено, що зміни в ЯГР спектрах пов'язані з частковим розчиненням  $\epsilon$  та  $\gamma'$  нітридів у процесі холодної пластичної деформації сплавів. Аналогічний ефект для цементиту при деформації перлітної сталі було виявлено раніше в Мессбауерівських роботах В.Г.Гаврилюка.

Мал. 10.

ЯГР спектри сплаву Fe30Ni10Mn4.7N до (а) і після газового азотування 45 % (в), 65% (з), послідууючий відпал при 540°C 30 хв (д).



Ефект часткового розчинення нітридів обумовлено відносно високою пластичністю феритної або аустенітної матриці, оскільки при деформації виділених з матриці порошоків  $\gamma'$  та  $\epsilon$  нітридів заліза, а також порошку цементиту, їх розпад не було помічено за допомогою методу ЯГР. Тому, часткове розчинення нітридів заліза, полягає в індукованій деформацією перерозподілом атомів проникнення між включеними в пластичну матрицю частками другої фази та дислокаціями поблизу міжфазної межі в фериті або аустеніті.

Термодинамічне обґрунтування механізму розпаду ґрунтується на ідеї Котрелла, який використав порівняння енергії зв'язку атомів проникнення з дислокаціями в фериті та теплоти розчинення карбиду для пояснення явищ при низькотемпературному відпуску деформованого мартенситу. Згідно з даними ВТ енергія взаємодії атомів азоту з дислокаціями в фериті дорівнює 0.6-0.8 еВ, а в аустеніті - 0.54-1.25 еВ, яка перевищує значення теплоти розчинення  $\gamma'$  нітриду 0.26-0.35 еВ (теплота розчинення цементиту дорівнює -0.4 еВ). Оскільки при підвищенні температури у сплаві Fe-N відбувається  $\epsilon \rightarrow \gamma'$  перетворення, слід передбачати, що теплота розчинення  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$  фази нижче у

порівнянні з  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N та по цій причині при однаковій деформації ступінь розчинення  $\epsilon$  фази вища, ніж  $\gamma$  нітриду.

Виходячи з величини розпаду  $\gamma$ '- та  $\epsilon$ -нітридів, та з урахуванням їх складу оцінили концентрацію азоту на дефектах 0.5 ваг.%, яка виявилась на порядок вищою, ніж концентрація насичення домішковими атомами окремих дислокацій  $C_D=0.02$  ваг. %, що отримано із співвідношення  $C_D = \rho a^2$  для  $\rho = 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Ця обставина дає підставу передбачати, що частина атомів N переходить в мікротріщини, які утворюються при деформації прокаткою або волочінням. Аналогічне припущення висловлюється при поясненні часткового розчинення цементиту в перлітній сталі.

Для виключення впливу мікротріщин використали деформацію перлітної сталі Fe1.1%C гідроекструзією, при якій такі дефекти не утворюються. Після гідроекструзії виявлено методом ЯГР часткове розчинення цементиту (20%), але в меншій мірі, ніж при прокатці або волочінні (30%). Методом ЯГР та волюмометрії показано також, що ступінь розчинення цементитних пластин після гідроекструзії не залежить від їх вихідної дисперсності (грубопластинчатий або тонкопластинчатий перліт, оскільки визначається однаковою щільністю дислокацій, про що свідчать однакові температури рекристалізації (500°C) та полігонізації (400°C) при нагріванні деформованого перліту з різною вихідною дисперсністю.

Графітизація в мікротріщинах є одною з причин неповного відновлення цементиту при нагріванні сталі після прокатки або волочіння. Навпаки, нагрів гідроекструдованої сталі привів до повного відновлення частково розчинившогося карбиду. В азотистих сплавах через відсутність процесу графітизації повне відновлення  $\gamma$ '- та  $\epsilon$ -нітридів заліза спостерігається навіть після прокатки.

Відмічені вище результати та дані додаткових Мессбауерівських досліджень вуглецевої сталі (Fe1.1%C) після холодної пластичної деформації та послідуного нагріву дали можливість зрозуміти природу деформаційного старіння перлітних сталей. Показано, що у температурному інтервалі деформаційного старіння (200-400°C) не відбувається додаткового розчинення цементиту, а також виділення нових карбідних частинок. Зміцнення, яке спостерігається при деформаційному старінні, обумовлено не дорозчиненням цементиту при нагріванні і не блокуванням дислокацій карбідними виділеннями в середині феритних зерен, як передбачається в ряді робіт, а перерозподілом атомів С між насиченими дислокаційними атмосферами біля міжфазної межі, які виникають в результаті часткового розчинення цементиту при попередній пластичній деформації та рухомими дислокаціями в феритному зерні.

Дослідження методом ЯГР та термомагнітного аналізу легованих перлітних сталей (табл. 1) після холодної пластичної деформації підтвердили висновки про те, що Mn (2%) підсилює, а Ni (6%) послаблює часткове розчинення цементиту, що узгоджується з даними про вплив цих елементів на енергію зв'язку вуглецю з дислокаціями. Нагрів холоднодеформованої легованої сталі викликає не дорозчинення цементиту, а його відновлення та приводить до перерозподілу елементів заміщення між цементитом та феритною матрицею та в самій матриці. Наприклад, оскільки в FeNiC твердому розчині принципово неможливо існування парамагнітних карбідів при кімнатній температурі, появлення монолінії в ЯГР спектрі після тривалого відпалу при 600°C, свідчить про виникнення нижче інтервалу  $\alpha \rightarrow \gamma$  перетворення (700-740°C згідно з даними дилатометричних вимірювань) дисперсної аустенітної фази в результаті перерозподілу атомів Ni із створенням збагачених ними мікрообластей. Електронномікроскопічним та рентгенографічним методами дисперсні  $\gamma$  виділення не було виявлено.

Нагрів 600°C холоднодеформованої сталі, легованої Mn, призводить до появи дублету в ЯГР спектрі (величина квадрупольного розщеплення  $\varepsilon=0.224$  мм/с та ізомерний зсув  $\delta=0.179$  мм/с) і малоінтенсивного цементитного секстету, які фіксують відновлення цементиту, частина вузлів в ґратці якого неоднорідно заміщені атомами Mn (10-20%) в результаті його дифузії з феритного зерна в карбід. Знімання ЯГР спектру відпаленої сталі при 77 K призвело до зникнення центральної компоненти, що свідчить про феромагнітне перетворення в легованому Mn карбіді.

Таким чином, показано, що часткове розчинення частинок другої фази при холодній пластичній деформації багатофазних сплавів та відновлення при послідовному їх нагріванні відноситься не тільки до цементиту, але й до нітридів заліза та має спільну природу.

В роботі представлено результати Мессбауерівських досліджень впливу пластичної деформації порошку заліза (швидкісного розмолування в газовій атмосфері азоту N або Ar з додатком порошку графіта) на зміну локального оточення атомів Fe атомами N та C. Показано, що НТС ЯГР спектрів залежить від тривалості механічного впливу (0, 16, 50, 100 ч). Спектри порошку заліза Fe[N]<sub>100</sub> та Fe2C[Ar]<sub>100</sub> після 100 годинної обробки представляють собою суперпозицію декількох секстетів з сильно розширеними лініями, які відносяться до атомів Fe у різному оточенні атомами N або C. Результати аналізу параметрів НТВ та розширення резонансних ліній підтвердили дані рентгенівських вимірювань про виникнення твердого розчину азоту або вуглецю в залізі в результаті високошвидкісної механічної обробки. Показано, що розподіл атомів N в частинках порошку заліза

нерівномірний та характеризується існуванням окремих атомів проникнення та їх кластерів з високою локальною концентрацією.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. В даній роботі показано, що атоми проникнення N та C викликають найбільш сильне спотворення електронної підсистеми у порівнянні з атомами заміщення. Знайдено принципову відмінність між основними характеристиками електронної будови ГЦК Fe-N та Fe-C сплавів, та легованих Mn, Cr, Ni, яку не можна спрощувати до відмінності у кількості валентних електронів у вільних атомів N та C. Результати розрахунків електронної структури та проведені експериментальні дослідження показали, що парціальний перерозподіл електронного заряду по орбіталям найближчого атому Fe складніше, ніж уявлення, які базуються на даних з електропереносу, та суттєво залежить від типу атома проникнення C або N. Дані, що отримано, дали змогу обґрунтувати інтерпретацію відмінності надтонкої структури ЯГР спектрів Fe-C та Fe-N аустеніту.

2. В роботі показано, що у твердих розчинах C та N в ОЦТ та ГЦК залізі взаємодія між атомами проникнення має далекодіючий характер і невірно його обмежувати лише першою координаційною сферою, як це проводилось раніше в інших роботах. В ОЦТ твердому розчині N-N відштовхування в першій та у другій координаційних сферах більш сильне, у порівнянні з C-C взаємодією. В ГЦК твердому розчині в першій координаційній сфері між атомами N-N існує відштовхування сильніше, ніж між атомами C-C, а у другій координаційній сфері спостерігається зворотнє співвідношення. Тому, висновки інших робіт з аналізу концентраційної залежності термодинамічної активності атомів проникнення в аустеніті про більш сильне C-C відштовхування, ніж N-N, не вірні, що обумовлено обмеженістю моделей. З отриманих даних також витікає, що у складних ГЦК твердих розчинах з елементів заміщення взаємодія метал-метал за рахунок вуглецю та азоту не послаблюється, а взаємодія Fe-Fe в потрібних сплавах вуглецем навіть збільшується. Тому, висновки інших робіт про зниження вуглецем та азотом металічного зв'язку в аустеніті не обґрунтовано.

3. В роботі показано, що розподіл атомів N в аустеніті та мартенситі є упорядкованим у порівнянні з субмікронеоднорідним розподілом атомів C, що обумовлено більш сильним сумарним відштовхуванням між атомами N-N, у порівнянні з C-C. На відміну від результатів інших робіт встановлено, що елементи заміщення Mn, Cr, Ni призводять до суттєвого відхилення розподілу атомів C та N в аустеніті

від хаотичного та від розподілу, який існує у бінарних Fe-C та Fe-N сплавах, зберігаючи більш гомогенний розподіл атомів N у порівнянні з атомами C. Дано фізичне обґрунтування різного впливу легуючих елементів на розподіл атомів N та C в аустеніті, який полягає не тільки в різній N-N та C-C взаємодії, але й у різниці енергій взаємодії атомів азоту та вуглецю з атомами заміщення різного сорту. Отримані дані дають можливість сформулювати основні принципи, які пояснюють більш високу термічну стабільність азотистих аустенітних сталей у порівнянні з вуглецевими та можуть бути використаними при конструюванні нового складу аустенітних сталей та способів їх обробки. З цих досліджень також витікає, що при вивченні багатокомпонентних сплавів у рамках розглянутих статистико-термодинамічних моделей існує необхідність отримання коректних даних з енергій взаємодії атомів металу з металевими атомами різного сорту, що, однак, у наш час є складним методичним завданням.

4. Дослідження мартенситного перетворення показали, що при аналізі структури свіжеутвореного мартенситу слід приймати до уваги виявлене зворотнє магнітне упорядкування в залишковому аустеніті та зворотню зміну пружних напруг в аустенітній та мартенситній фазах, які обумовлюють аномалії властивостей мартенситу при низьких температурах. Наприклад, виявлена аномально висока тетрагональність свіжеутвореного Fe-N мартенситу та висока тетрагональність мартенситу бінарного FeNi сплаву свідчать про те, що спотворення кристалічної ґратки фаз проходить не тільки за рахунок розчину атомів проникнення та їх розподілу у твердому розчині, але й за рахунок напруг, які існують при гелієвих температурах на міжфазній межі, мартенсит-залишковий аустеніт. Важливим для вивчення мартенситних перетворень є також виявлений ефект стабілізації залишкового аустеніту після охолодження сплавів до температури рідкого гелію, дослідження якого потребує подальшого розвитку.

5. Показано, що розподіл атомів проникнення в значній мірі може мінятися, коли їх взаємодія з дефектами кристалічної будови стає порівняною або більшою, ніж міжатомний зв'язок в кристалі. Показовим в цьому плані можуть бути результати досліджень холоднODEформованого вуглецевого мартенситу або багатофазних азотистих сплавів. Зокрема, виявлений ефект часткового розчинення нітридів заліза та відомі дані з розпаду цементиту свідчать про спільність явища, що спостерігається: часткове розчинення одної з фаз при холодній пластичній деформації любих двофазних чи багатофазних сплавів, в яких одна з них більш пластична, у порівнянні з іншими.

Основний зміст дисертації опубліковано у роботах:

1. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Разумов О.Н. Мессбауэровское исследование мартенситного превращения в сплавах Fe-Ni-C и Fe-Mn-C. УФЖ, 1977, 22, №10, с.1728-1730.
2. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Разумов О.Н. Мессбауэровские исследования сплавов Fe-Ni-C и Fe-Mn-C. Сб. Мартенситные превращения, Киев, Наукова Думка, 1978, с.21-24.
3. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Перераспределение легирующих элементов при нагреве холоднодеформированной перлитной стали. ДАН СССР, 1980, №4, с.855-859.
4. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Полушкин Ю.Н. Перераспределение углерода и легирующих элементов при пластической деформации и последующем нагреве стали. ФММ, 1980, 50, 3, с.582-587.
5. Бугаев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Татаренко В.А. Исследование распределения углерода в Fe-Ni-C аустените методом ЯГР. ДАН ССР, 1982, 266, №1, с. 97-100.
6. Надутов В.М. Влияние текстуры и толщины поглотителя на ЯГР спектры  $\alpha$ - железа. Металлофизика, 1982, 4, №6, с.114.
7. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Влияние углерода на межатомную связь в Fe-Ni-C аустените. ФММ, 1982, 54, 5, с.960-965.
8. Bugaev V.N., Gavriljuk V.G., Nadutov V.M., Tatarenko V.A. Mossbauer study of carbon distribution in Fe-Ni-C austenite. Acta Metallurgica, 1983, 31, №3, p.407-418.
9. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Влияние распределения углерода на квадрупольное взаимодействие в аустените. ФММ, 1983, 55, 3, с.520-527.
10. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Влияние углерода на магнитное и атомное упорядочение в Fe-Ni-C аустените. ФММ, 1983, 56, 3, с.555-563.
11. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Влияние углерода на инварный эффект в железо-никелевых сплавах. ФММ, 1984, 57, №1, с.199-202.
12. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Старение Fe-Ni-C аустенита. ДАН СССР, 1984, 277, №2, с.360-362.
13. Андриющенко В.А., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Атомное и магнитное упорядочение в К-фазе сплавов Fe-Al-C. ФММ, 1985, 60, №5, с. 683-688.
14. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Перераспределение легирующих элементов при отпуске мартенсита. ФММ, 1985, 60, №4, с.590-598.
15. Бугаев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Татаренко В.А. Взаимодействие и распределение атомов в сплаве Fe-Mn-C. ДАН СССР, 1986, 288, №2, с.362-366.

16. Гаврилюк В.Г., Ефименко С.П., Надутов В.М., Белоус М.В., Кононенко В.А. Состояние нитридов железа в холоднодеформированном сплаве Fe-N, ФММ, 1987, 64, №4, с. 767-774.

17. Гріднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Ефименко С.П., Надутов В.М., Ошкадьоров С.П. Фізичні основи легування аустенітних сталей азотом. Вісник АН УРСР, 1988, №4, с. 38-43.

18. Бахарев О.В., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Ошкадеров С.П. Тонкая структура деформированного экстрагированного цементита. Металлофизика, 1988, 10, №6, с.90-91.

19. Бугаев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Татаренко В.А. Распределение углерода в сплавах Fe-Ni-C и Fe-Mn-C с ПЦК решеткой. ФММ, 1989, 68, №5, с.931-940.

20. Бахарев О.В., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Ошкадеров С.П., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Структурные изменения при нагреве холоднодеформированной углеродистой стали с перлитной структурой. ФММ, 1989, 67, №2, с.341-346.

21. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Efimenko S.P., Nadutov V.M. Carbon and nitrogen in steels: a comparative analysis of structure of solid solution and precipitating. Proc. of 6th Int. Meeting on the Heat Treatment IMHT 91. Karl-Marx Stadt, DDR, 1991, p.v14-1 - v14-7.

22. Бахарев О.В., Надутов В.М., Свечников В.Л. Структурные и фазовые изменения при нагреве холоднодеформированной перлитной стали с зернистым цементитом. Металлофизика, 1989, т.11, №4, с. 88-89

23. Бахарев О.В., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Перераспределение атомов при деформации и последующем нагреве железоуглеродистого мартенсита. ФММ, 1990, №11, с.196-198.

24. Nadutov V.M. Hyperfine Interactions in Austenitic Nitrogen Steels. Proc. of 3rd Int. Conf. on High Nitrogen Steels, HNS 93, Kiev, Ukraine, 1993, p. 78-82

25. Бахарев О.В., Гаврилюк В.Г., Дегтярев М.В., Левит В.И., Надутов В.М., Чашчукина Т.И. Влияние гидроэкструзии на структуру и фазовый состав перлитной стали. ФММ, 1990, 70, №6, с.83-87.

26. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Гладун О.В. Распределение азота в аустените Fe-N. ФММ, 1990, 9, №3, с.128-134.

27. Gavriljuk V.G., Nadutov V.M., Belous M.V., Kononenko V.A. State of Iron Nitrides in Cold-Worked Alloys. Proc. of 2nd Int. Conf. on High Nitrogen Steels HNS 90, Aachen, Germany, 1990, p.91-94.

28. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Ошкадеров С.П., Пиетикайнен Ю., Уллакко К. Фазовые и магнитные превращения в сплаве Fe-Ni-C при низких температурах. ФММ, 1990, №7, с.128-133.

29. Антсон О., Гаврилюк В.Г., Кудряшов В.А., Надутов В.М., и др. Изучение мартенситного превращения в Fe-Ni-C сплавах методом дифракции нейтронов. ФММ, 1990, №10, с.114-121.

30. Bugaev V.N., Gavrilyuk V.G., Gladun O.V., Efimenko S.P., Nadutov V.M., Tatarenko V.A. Nitrogen Atoms Distribution in austenite. Proc. of 2nd Int. Conf. HNS 90, Aachen, Germany, 1990, p. 95-99.

31. Gavrilyuk V.G., Nadutov V.M., Ullakko K. Low temperature ageing of Fe-N martensite. Script Met., 1991, 25, p.905-910.

32. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Ценкер Р., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я. Фазовые изменения в нитроцементированном слое стали 50ХВ4 после скоростного нагрева. ФиХОМ, 1992, №5, с.124-130.

33. Надутов В.М., Татаренко В.А., Цинман К.Л. Статистико термодинамический анализ структурных фазовых превращений беспорядок-порядок в сплавах ГЦК Fe-N. Металлофизика, 1992, 14, №11, с.42-61.

34. Nadutov V.M., Tatarenko V.A., Tsynman C.L. Interatomic Interaction and Structure of phases in f.c.c. Fe-N and Fe-C alloys. Proc. of 3rd Int. Conf. HNS 93, Kiev, Ukraine, 1993, p. 106-133.

35. Bugaev V.N., Chepul'sky R.V., Gavrilyuk V.G., Nadutov V.M. et al., Distribution of Nitrogen Atoms in alloyed Austenite. Proc. of 3rd Int. Conf. on High Nitrogen Steels HNS 93, Kiev, Ukraine, 1993, p.121-126.

36. Nadutov V.M., Gavrilyuk V.G., Andrushchenko V.A. Magnetic and Atomic Ordering in K-Phase Powder. Mat. Sci. Forum., Pt 2, 1994, Vol. 166-169, pp.591-596.

37. Gavrilyuk Valentin and Nadutov Vladimir Hyperfine Structure and Properties of New Invar Alloy Fe-Ni-C at Low Temperatures. Cryogenics, 1994, v.34, pp.485-488.

38. Ullakko K., Gavrilyuk V.G., Nadutov V.M. Ageing of freshly formed iron-based martensite at low temperatures. Met. Trans.(A), 1994, v.25A, pp. 889-909.

39. Nadutov V.M., Tatarenko V.A., Tsynman C.L. Ullakko K. Interatomic Interaction and Atomic Ordering in Fe-N Martensite. Journal of Metal Physics and Advanced Technologies, 1994, 16, №8, pp. 34-40.

40. Gavrilyuk V.G., Kucherenko Yu.N., Moravetsky V.I., Nadutov V.M., Sheludchenko L.M. The Electronic structure of f.c.c. Fe containing N and C impurities. J. of Phys. and Chem. of Solids, 1994, vol. 55, No11, pp.1181-1187

41. Гаврилюк В.Г., Данилкин С.А., Надутов В.М. и др. Изучение влияния азота, углерода и металлических компонентов на межатомное взаимодействие в сталях методом неупругого рассеяния нейтронов. Металлы, 1995, №5, с. 51-54

42. Надутов В.М. Мессбауэровская спектроскопия. Энциклопедический словарь "Физика твердого тела", Киев, Наук. Думка, т. I, 1996, с. 556-558

43. Надутов В.М. Медь. Энциклопедический словарь "Физика твердого тела", Киев, Наук. Думка, т. I, 1996, с. 540

44. Надутов В.М., Данько, Н.В., Попов и др. ЯГР спектроскопия и магнитная восприимчивость  $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_{2.94}Fe_{0.06}O_{8+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1.9$ ) Металлофизика и новейшие технологии. 1996, т. 18, №6, с. 19-31

45. Надутов В.М. Железо. Энциклопедический словарь "Физика твердого тела", Киев, Наук. Думка, т. I, 1996, с. 295-296

46. V.G.Gavriljuk, V.M.Nadutov, S.A. Danilkin et al., Study of the Nitrogen or Carbon and Metal-Component Influence on Interatomic Interactions in Austenitic Steels by Inelastic Neutron Scattering. Mater. Science and Engineering, 1995, A203, p. 300-304

47. Vladimir M. Nadutov and James C. Rawers Mossbauer Study of Mechanical Alloyed Iron-Carbon-Nitrogen Powder Compositions. Proc. of Conf. Nitrogen Steels, Gliwice-Wisla, Poland, 24-26 April, 1996, pp. 29-43

48. Надутов В.М. Никель. Энциклопедический словарь "Физика твердого тела", гл. редактор В.Г.Барьяхтар, Киев, Наук. Думка, т. I, 1996, с. 393.

49. Афанасьев Н.Д., Гаврилюк В.Г., Дузь В.А., Надутов В.М. Коррозионно стойкая аустенитная сталь. Авторское свидетельство №1507854, 1989 г.

50. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Кримчанский К.И., Надутов В.М. и др. Способ изготовления изделий. Авт. св. №1025744, 1982 г.

51. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Инварный сплав. Авт. св. №1082856, 1983 г.

52. Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Способ термообработки инвара. Авт. св. №1217921, 1983 г.

53. Афанасьев Н.Д., Бакуменко С.П., Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Кримчанский К.И., Надутов В.М. и др. Коррозионностойкая мартенситностареющая сталь. Авт. св. №1187480, 1985г.

Надутов В.М. Межатомное взаимодействие и распределение атомов внедрения в железо-азотистых и железо-углеродистых сплавах.

Диссертация в форме рукописи на получение ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов. Киев, Институт металлофизики НАН Украины, 1996 г

Защищаются результаты научных исследований электронного строения, сверхтонких и межатомных взаимодействий, распределения атомов в твердых растворах азота и углерода в железе и его сплавах с ГЦК и ОЦТ решеткой. Основными физическими методами были Мессбауэровская спектроскопия, рентгеновский структурный анализ, нейтронография. Диапазон температур измерений - 5-300 К. Проводились расчеты зарядовой электронной плотности и энергий межатомного взаимодействия, а также компьютерное моделирование распределения атомов и математическая обработка экспериментальных результатов. В работе найдено принципиальное различие между влиянием N и C на энергетическое и пространственное распределение электронного заряда в ГЦК Fe-N и Fe-C сплавах. Изучено влияние атомов замещения Mn, Cr, Ni на изменение s-электронной плотности на ядрах атомов Fe в азотистом и углеродистом аустените и на основе полученных данных было дано физическое обоснование разного изомерного сдвига в Мессбауэровских спектрах. Изучено N-N и C-C взаимодействие с учетом дальнедействующего вклада и изучено влияние атомов внедрения на взаимодействие между атомами металла. Установлено соотношение между энергиями N-N и C-C взаимодействий в ГЦК и ОЦТ твердых растворах. Исследовано распределение атомов N и C в бинарных азотистом и углеродистом аустените и мартенсите, а также на основании оценок энергий межатомного взаимодействия была дана интерпретация разного атомного порядка. Изучено мартенситное превращение в бинарных Fe-N и Fe-C, а также в FeNi, FeNiC сплавах. Впервые найдено аномально высокую тетрагональность высокоазотистого мартенсита при гелиевой температуре и ее немономонное изменение в процессе старения. Проведен анализ возможного механизма. Изучено влияние холодной пластической деформации многофазных азотистых сплавов на стабильность нитридов железа и установлено их частичное растворение.

Ключевые слова: электронная плотность, энергия межатомного взаимодействия, сверхтонкие взаимодействия, распределение атомов, аустенит, тетрагональность мартенсита, мартенситные превращения, нитрид железа, Мессбауэровская спектроскопия, нейтронография, фононный спектр, моделирование.

**Nadutov V.M. Interatomic interaction and distribution of interstitial atoms in iron-nitrogen and iron-carbon alloys.**

The physics and mathematics doctor high degree thesis. The speciality 01.04.13 - physics of metals. Kiev, Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine, 1996.

The study results of the electronic structure, hyperfine and interatomic interactions, distribution of atoms in the solid solutions of carbon and nitrogen in iron and its alloys with the fcc and bcc crystal lattice are defended. The main physical techniques of the study were Mossbauer spectroscopy, X-ray analysis, neutron diffraction and inelastic neutron scattering. The temperature range of measurements was 5-300 K. The calculations of the electronic charge density and interatomic interaction energies as well as computer simulation of the atomic distribution and approximation of the experimental results were carried out. The principle difference between the N and C effect on the energetical and spatial distribution of electronic charge in fcc Fe-N and Fe-C alloys was found out in the work. The effect of substitution elements Mn, Cr, Ni on the s-electron density at the iron nuclei in nitrogen and carbon austenite was examined and on the basis of the data obtained the difference between the isomeric shifts in Mossbauer spectra was physically argued. The N-N and C-C interaction including the long-range contribution and the influence of the interstitial atoms on the interaction between the metal atoms were studied. The ratio between the N-N and C-C interaction energies in fcc and bcc solid solutions was established. The distribution of N and C atoms in nitrogen and carbon austenite and martensite as well as in the high alloys with Mn, Cr, Ni was investigated and the different atomic order was interpreted on the basis of the data obtained on the interatomic interaction energies. The martensitic transformation in binary Fe-N and Fe-C alloys, as well as in FeNi, FeNiC ones was studied and the abnormally high tetragonality of the high nitrogen martensite at helium temperature and its non monotonous change during ageing were found out at the first time. The possible mechanism was analyzed. The effect of the cold work on the stability of iron nitrides of multicomponent nitrogen alloys was studied and the partial dissolution of nitrides was established.

**Key words:** electron density, interatomic interaction energy, hyperfine interactions, atomic distribution, austenite, tetragonality of martensite, martensitic transformation, iron nitrides, Mossbauer spectroscopy, neutron diffraction, phonon spectrum, modeling.



642884

Ав 36.988

Підп. до друку 28.01.1997р. Формат 60x84 1/16. Об'єм 2.2 друк арк. Тираж 140 е

Надруковано в ІМФ НАН України ім. Г.В.Курдімова, 252680, Київ-142,  
бульв. ак. Вернадського 36