

Природа влияния магнитных полей на температуру начала мартенситного превращения в сплавах железа

© В.М. Счастливец¹, Д.А. Мирзаев², Ю.В. Калетина¹, Е.А. Фокина¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 23 июня 2015 г.)

При анализе эффекта воздействия магнитного поля на мартенситные превращения, удовлетворительно описываемого формулой Кривоглаза–Садовского, в представляемой статье дополнительно учтены неравновесность мартенситного превращения, возможность адиабатических условий и магнитострикция парапроцесса в ферромагнитном аустените.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Структура“, № 01201463331) при частичной поддержке проекта № 15-17-2-24.

1. Введение

Магнитное поле является фактором внешнего воздействия, под влиянием которого поведение системы может существенно изменяться. Впервые действие сильного импульсного магнитного поля на мартенситное превращение в стали было экспериментально обнаружено в 1961 г. [1]. Было установлено, что импульсное магнитное поле при температуре жидкого азота в стали 50ХН23 вызывает интенсивное превращение аустенита в мартенсит. С этих опытов началось систематическое изучение влияния импульсного магнитного поля на мартенситное превращение в сталях и сплавах, наиболее полно результаты этих исследований представлены в [2].

В сталях и сплавах на основе железа магнитное поле инициирует мартенситные $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\varepsilon \rightarrow \alpha$ превращения, при которых происходит фазовый переход парамагнитного аустенита или ε -мартенсита в ферромагнитную α -фазу [2]. Основным результатом воздействия магнитного поля на мартенситное превращение (МП) является смещение температурного интервала превращения в сторону более высоких температур и увеличение степени превращения при заданной температуре. Вопрос о природе влияния сильных магнитных полей на активизацию мартенситного превращения был поставлен уже в самых первых работах, выполненных в этом направлении [1,3]. Первоначально наиболее вероятной причиной повышения температуры начала мартенситного превращения считали влияние магнитострикционных эффектов, приводящих к изменению объема образцов и появлению связанных с этим деформаций.

Однако теоретический анализ [4] показал, что для большинства сплавов железа величина смещения мартенситной точки определяется термодинамическим эффектом, обусловленным уменьшением свободной эне-

гии низкотемпературной α -фазы в магнитном поле. В случае, когда обе фазы аустенит и мартенсит ферромагнитны, то смещение мартенситной точки определяется разностью термодинамических эффектов, а по существу, разностью намагниченностей фаз. Под действием импульсного или постоянного магнитного поля, как правило, мартенситная точка M_s повышается, хотя принципиально возможен и противоположный результат. Согласно [4,2] величину смещения температуры фазового равновесия в магнитном поле ΔT можно отразить уравнением Кривоглаза–Садовского (1), которое согласуется с экспериментами

$$\Delta T = \Delta MHT_0/q, \text{ или } dT = T_0(M_1V_1 - M_2V_2)dH/q, \quad (1)$$

где ΔM — разность магнитных моментов M_1 - и M_2 -фаз, участвующих в превращении; V_1, V_2 — объемы первой и второй фаз; H — напряженность магнитного поля; T_0 — температура фазового равновесия; q — теплота превращения.

Позднее появились установки, позволяющие получать постоянные магнитные поля высокой напряженности. Это открыло перспективы для исследования превращений, развивающихся во времени, например изотермического мартенситного превращения [5,6]. Детальное исследование влияния постоянного магнитного поля на кинетику мартенситного превращения и особенности кристаллографической структуры изотермического мартенсита при температурах до 4 К проведено на сплаве H24Г4 [5].

Магнитное поле, влияя на прямое и обратное мартенситное превращение, открывает новые возможности для управления формой и размерами ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы [7]. Этим исследованиям [7–11] в настоящее время уделяется большое внимание, поскольку они могут иметь и прикладное значе-

ние для современной техники. Магнитным полем можно смещать температуры структурных фазовых переходов и влиять на морфологию мартенситной фазы [6]. Изменение в магнитном поле термодинамических условий равновесия аустенитной и мартенситной фаз, приводящее к образованию мартенсита при температурах значительно выше мартенситной точки, позволило получить различные структурные и морфологические формы мартенсита в одном и том же сплаве без изменения химического состава [6]. Уникальность воздействия магнитного поля заключается в том, что только с использованием этого метода оказалось возможным рассмотреть целый ряд вопросов, которые явились новой ступенью в развитии наших представлений о природе мартенситных и других фазовых превращений, происходящих при термической обработке сталей.

Однако важно иметь в виду следующее.

Во-первых, мартенситное превращение является неравновесным фазовым переходом, характеризующимся для каждого сплава значительным гистерезисом между температурами бездиффузионного равновесия фаз T_0 и M_s , а также между T_0 и температурой обратного мартенситного превращения A_s , так что его описание в рамках равновесной термодинамики содержит определенную погрешность.

Во-вторых, зарождение и рост кристаллов мартенсита, в атермических сплавах, происходят столь быстро, что условия его образования близки скорее к адиабатическим, нежели к изотермическим, которые были приняты при выводе уравнения Кривоглаза–Садовского [2].

В-третьих, в физике рассматривают два вида взаимодействий в ферромагнетиках: магнитное диполь-дипольное и электрическое обменное. Каждое из них порождает магнитострикции разного типа. Магнитострикция первого типа обусловлена смещением границ и вращением векторов намагниченности доменов, если направление поля не совпадает с осью легкого намагничивания кристалла. С магнитострикцией такого вида столкнулись исследователи на первом этапе изучения действия поля на МП. К этому времени было хорошо известно, что деформация аустенита, осуществляемая как растяжением, так и сжатием, мгновенно активизирует мартенситное превращение. В работе [12] было установлено, что магнитострикционный эффект не может хорошо объяснить влияние магнитного поля на мартенситные превращения. Магнитострикция парапроцесса обусловлена изменением спонтанной намагниченности в полях выше технического намагничивания, где происходит только рост абсолютной величины намагниченности. В кубических кристаллах магнитострикция парапроцесса изотропна, т.е. проявляется в изменении объема тела. Для большинства ферромагнетиков при комнатных температурах она мала. Однако в некоторых инварных сплавах, в том числе Fe-Ni, магнитострикция парапроцесса велика [13], и ее вклад необходимо учитывать в термодинамической теории влияния магнитного поля на мартенситное превращение.

В настоящей статье проведено теоретическое обсуждение этих вопросов и показано, к каким изменениям в уравнении Кривоглаза–Садовского они приводят.

2. Термодинамика магнитных явлений и мартенситных превращений

Для описания таких процессов в термодинамике используют метод потенциалов. Если в экспериментах изменяют температуру (T), давление (p) и напряженность (H) магнитного поля, то в качестве потенциала используют термодинамический потенциал, или свободную энергию Гиббса (G) [13]

$$G = U - TS + pV - HM, \quad (2)$$

где M — магнитный момент, S — энтропия образца с объемом V . Магнитный момент единицы объема ферромагнетика определяют как намагниченность — I , тогда $M = VI$, а если расчет ведется на грамм-моль, то в качестве V используют молярный объем V_m . Дифференциал этой функции

$$dG = -SdT + Vdp - MdH. \quad (3)$$

Так как потенциал является функцией состояния, то его дифференциал является полным и, следовательно, зная G , можно определить неизвестные характеристики системы

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}; \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T}. \quad (3a)$$

Мартенситные переходы представляют особый тип фазовых превращений, в ходе которых огромные коллективы атомов синхронно перемещаются (обычно путем сдвига) на расстояния, не превышающие межатомные, из позиций одной кристаллической решетки в позиции другой, возникающей решетки. В силу этого МП является принципиально бездиффузионным независимо от того, происходит ли оно в сплаве или чистом металле. Поскольку МП обычно растягивается на область температур, то в условиях медленного охлаждения диффузия атомов сплавов может вмешаться в механизм превращения, изменяя тип превращения от мартенситного к бейнитному. Для наблюдения истинно мартенситного перехода приходится или увеличивать скорость охлаждения или подбирать сплавы так, чтобы превращение начиналось при температурах, когда диффузия атомов практически подавлена. Инициировать МП можно путем изменения различных внешних параметров состояния системы: температуры, давления, механических напряжений, напряженности магнитных или электрических полей и др. В сплавах или чистых металлах две различные фазы одинакового состава находятся в равновесии, если их термодинамические потенциалы равны. Чаще всего мартенситные превращения изучают при изменении температуры. Тогда для каждого сплава

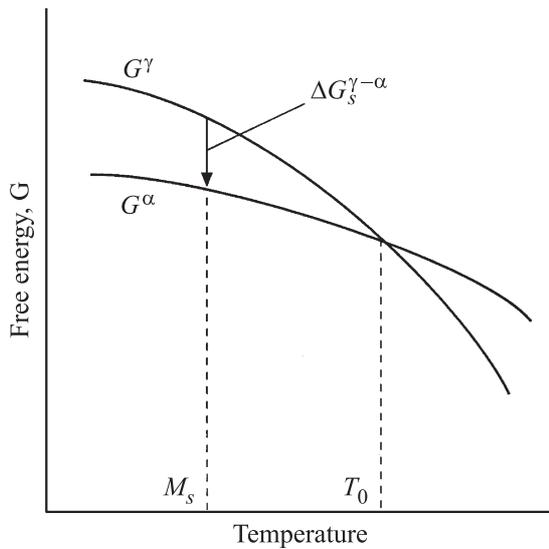


Рис. 1. Схема термодинамического определения температур T_0 и M_s .

данного состава вводят температуру T_0 , при которой свободные энергии исходной и мартенситной фаз равны, т.е. кривые свободной энергии этих фаз пересекаются, как это показано на рис. 1 для α - и γ -фаз сплава железа. Ниже температуры T_0 свободная энергия γ -фазы оказывается более высокой, чем у α -фазы, поэтому γ -фаза становится неустойчивой и должна превратиться в α -фазу. Но появление первых кристаллов новой фазы начинается при более низкой, чем T_0 температуре M_s (мартенситной точке), при которой изменение свободной энергии $G^\gamma - G^\alpha$ достигнет некоторой критической величины $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$, называемой движущей силой, или термодинамическим стимулом превращения

$$G^\gamma - G^\alpha|_{T=M_s} = \Delta G_s^{\gamma-\alpha}. \quad (4)$$

Для мартенситных превращений в сплавах железа оценки $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$ были сделаны уже относительно давно. Как известно [14] стали, т.е. сплавы Fe-C, представляют первую систему, в которой было открыто МП превращение. Термодинамическое исследование, проведенное в [15], дало неожиданный результат: величина $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$ оказалась не зависящей от содержания углерода и равной $1200 \text{ J/g} \cdot \text{mol}$. В то время данные о МП в чистом железе отсутствовали. Более того, его приводили в качестве примера металлов, в которых развивается нормальное, т.е. неупорядоченное превращение, и возникают округлые зерна α -фазы, окаймленные большеугловыми границами. Однако последующие эксперименты по сверхбыстрому охлаждению γ -железа [16] показали, что нормальное превращение подавляется при скоростях порядка $40 \cdot 10^3 \text{ K/s}$, и тогда, начиная с 540°C , в железе проходит мартенситное превращение. Для этой температуры $G^\gamma - G^\alpha = 1230 \text{ J/mol}$; следовательно, термодинамический стимул для начала образования мартенсита в железе действительно такой же, как и у сталей.

Причины существования столь значительного стимула, проявляющегося в гистерезисе между T_0 и M_s , в общем понятны. Образование пластины мартенсита сопровождается появлением полей упругих напряжений, поверхностей раздела и многочисленных дефектов (дислокаций, вакансий, микродвойников, дефектов упаковки). Их образование требует затрат энергии, что и отражается в термодинамическом балансе через $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$.

Следует отметить более конкретную модель китайского металловеда Т. Hsu [17]. Он считает, что термодинамический стимул и предел текучести $\sigma_{0.2}$ аустенита при M_s связаны между собой простым линейным уравнением

$$\Delta G_s^{\gamma-\alpha} = 0.28\sigma_{0.2}V_m + 900 \text{ J/mol}, \quad (5)$$

где $\sigma_{0.2}$ выражено в МПа, а V_m — молярный объем аустенита ($7.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$). Величина 900 J/mol состоит из следующих слагаемых: 400 J/mol — энергия деформации от дислокации в мартенсите, 400 J/mol — энергия двойниковых границ в мартенсите, 70 J/mol — энергия дилатации и 30 J/mol — энергия поверхности пластин мартенсита. Температурная зависимость предела текучести γ -фазы сплавов Fe-C определена в (5) выражением

$$\sigma_{0.2} = (290 + 2800x_c - 0.2M_s) \text{ МПа}. \quad (6)$$

Следовательно, термодинамический стимул имеет температурную и концентрационную зависимость

$$\Delta G_s^{\gamma-\alpha} = 1509 + 5880x_c - 0.42M_s \text{ J/mol}, \quad (7)$$

для чистого железа $M_s = 813 \text{ K}$, тогда $\Delta G_s^{\gamma-\alpha} = 1168 \text{ J/mol}$, что близко к данным [15,16].

3. Влияние магнитного поля на мартенситную точку

3.1. Изотермическое приближение. Будем считать, что ответственной стадией образования кристалла мартенсита является зарождение. Температуры зародыша α -фазы и материнской γ -фазы близки, что оправдывает использование условия изотермичности. При данной напряженности магнитного поля H температура бездиффузионного равновесия фаз рассматриваемого сплава равна T_0 . Для этой температуры

$$G^\gamma(T_0) - M^\gamma H = G^\alpha(T_0) - M^\alpha H. \quad (8)$$

Увеличим напряженность магнитного поля на dH , тогда равновесие фаз установится при температуре $T_0 + dT_0$. Основываясь на выражении (3), рассчитаем дифференциалы функций, стоящих с двух сторон равенства (8), и приравняем их

$$-S^\gamma dT_0 - M^\gamma dH = -S^\alpha dT_0 - M^\alpha dH.$$

При этом были опущены слагаемые типа pdV , так как давление считается малым. Далее разделим переменные

$$(S^\gamma - S^\alpha)dT_0 = (M^\alpha - M^\gamma)dH \quad (9)$$

и проинтегрируем это уравнение в конечных пределах изменения переменных $0 \div \delta T_0$ и $0 \div H$, считая, что в области парапроцесса магнитный момент линейно зависит [18] от напряженности магнитного поля

$$M = M_0 + \chi HV,$$

где $M_0 = I_s V$ — магнитный момент ферромагнетика в отсутствии парапроцесса, а

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial I}{\partial H}$$

представляет собой магнитную восприимчивость (парапроцесса) в сильных магнитных полях. Имеем

$$\delta T_0 = \frac{(M_0^\alpha - M_0^\gamma) + \frac{1}{2}(\chi^\alpha - \chi^\gamma)HV}{S^\gamma - S^\alpha} H, \quad (10)$$

причем $S^\gamma - S^\alpha$ есть средняя по интервалу δT_0 разность энтропий двух фаз, которая выражается через тепловой эффект превращения q : $S^\gamma - S^\alpha = q/T_0$.

Пренебрегая пока слагаемым, квадратичным по полю, окончательно запишем

$$\delta T_0 = \frac{M_0^\alpha - M_0^\gamma}{q} T_0 H = \frac{(I_s^\alpha - I_s^\gamma)}{q} V T_0 H. \quad (11)$$

Это и есть известное уравнение Кривоглаза–Садовского [4,2] для T_0 , которое обычно используют, полагая $\delta T_0 \approx \delta M_s$. Его не сложно преобразовать к реальной температуре мартенситного превращения M_s . Эта температура при данном значении напряженности H определена условием

$$G^\gamma - G^\alpha - (M^\gamma - M^\alpha)H = \Delta G_s^{\gamma-\alpha}/M_s. \quad (12)$$

Используем такой же подход, как и для T_0 : увеличим напряженность поля на dH , что вызовет смещение M_s на dM_s и изменение $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$. Найдем дифференциалы функций, расположенных с двух сторон равенства (12), и приравняем их

$$-(S^\gamma - S^\alpha)dM_s - (M^\gamma - M^\alpha)dH = \frac{d\Delta G_s^{\gamma-\alpha}}{dM_s} dM_s. \quad (13)$$

Последующие расчеты аналогичны приведенным выше. Необходимо только учесть, что $q - \Delta G_s^{\gamma-\alpha} = M_s(S^\gamma - S^\alpha)$, как это следует из выражения (4). В итоге получим

$$\delta M_s = \frac{M^\alpha - M^\gamma + \frac{1}{2}(\chi^\alpha - \chi^\gamma)VH}{q - \Delta G_s^{\gamma-\alpha} + L} M_s H, \quad (14)$$

где $L = M_s \frac{\partial \Delta G_s^{\gamma-\alpha}}{\partial M_s}$. Слагаемое L в знаменателе (14) существенно в том случае, когда повышение температуры заметно изменяет термодинамический стимул превращения. Отметим, что для величин, зависящих от температуры: $M^\gamma - M^\alpha$, q , χ^γ следует использовать их среднее значение для интервала температур $M_s \div (M_s + \delta M_s)$.

До этого момента мы считали, что воздействие магнитного поля на термодинамический потенциал ферромагнетика отражает единственное слагаемое $(-MH)$, представляющее энергию магнитного поля в ферромагнетике. Такая концепция верна в том случае, если напряженность внутреннего молекулярного поля Вейсса, пропорциональная обменному интегралу, много больше напряженности внешнего магнитного поля. Это условие выполняется для ферромагнитных ОЦК-сплавов, у которых точка Кюри расположена много выше M_s , а потому влияние магнитного поля на намагниченность сплава пренебрежимо мало. Сплавы на основе ГЦК-железа обычно являются парамагнетиками, поэтому для них учитывать эффекты магнетизма не нужно. Однако особый подход требуется по отношению к железоникелевым сплавам. Аустенит этих сплавов ферромагнитен „со стороны“ никеля. При добавлении к никелю железа точка Кюри ГЦК-сплавов сначала повышается, достигает максимума, а затем начинает резко снижаться и опускается до нуля Кельвина при 76% Fe [19]. В этом крутом снижении точка Кюри пересекает линию мартенситных точек железоникелевого аустенита в районе 29–30 wt.% Ni. Следовательно, у сплавов, содержащих более 30% Ni, точка Кюри расположена над M_s , т.е. мартенситное превращение происходит в ферромагнитном аустените. При более низкой концентрации никеля оно реализуется в парамагнитной γ -фазе.

Действие поля на магнитное состояние ферромагнетика, находящегося вблизи точки Кюри, сводится [18,20] к двум важным эффектам:

- 1) увеличению намагниченности насыщения γ -фазы благодаря усилению межатомного обменного взаимодействия. Это явление парапроцесса должно приводить к возрастанию термодинамической устойчивости ГЦК-раствора;
- 2) появлению магнитострикции парапроцесса $\omega = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, которую следует рассматривать как расширение объема. Величина

$$p = B\omega, \quad (15)$$

где B — модуль всестороннего сжатия, определяет то гидростатическое давление, которое создается полем внутри намагниченного аустенита.

Появление гидростатического давления приводит к необходимости учитывать слагаемое pV в выражении (2) для термодинамического потенциала. В силу сопряжения кристалла мартенсита с окружающим аустенитом возникающее давление передается α -фазе. Поэтому при расчете разности свободных энергий фаз появляется дополнительное слагаемое $p(V^\gamma - V^\alpha) = p e_0 V$, где e_0 — относительное изменение объема при МП. Этим слагаемым мы ранее пренебрегали, считая, что внешнее давление, равное атмосферному, мало. Работа $p e_0 V$, совершаемая в ходе МП, отражает термодинамический эффект магнитострикции парапроцесса — ω .

Величина ω пропорциональна квадрату полной намагниченности [18], т. е.

$$\omega = \frac{\beta}{2} I_s^2, \quad (16)$$

но поскольку намагниченность складывается из самопроизвольной намагниченности I_s и истинной намагниченности I_t , то в эксперименте можно зафиксировать только часть величины ω , созданную полем

$$\omega_u = \frac{\beta}{2} (I_s + I_t)^2 - \frac{\beta}{2} I_s^2, \quad (17)$$

где β — коэффициент магнитострикции. Остальная часть ω проявляется в скрытой форме и входит в объемный коэффициент теплового расширения. Поскольку ниже точки Кюри $I_c \ll I_u$, то из соотношения (17) следует, что

$$\omega_u \approx \beta I_s I_t = \beta \chi I_s H, \quad (18)$$

т. е. магнитострикция парапроцесса в сильных полях пропорциональна напряженности магнитного поля. Для того чтобы не заниматься проблемой разделения ω на два слагаемых, предпочитают искомую часть определять как

$$\omega_u = \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_T H. \quad (19)$$

Следовательно, для учета влияния магнитострикции парапроцесса на мартенситную точку необходимо в числитель формулы (14) добавить слагаемое $\varepsilon_0 BV \frac{\partial \omega}{\partial H} H$

$$\delta M_s = \frac{(M^\alpha - M^\gamma) + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) BV - \frac{1}{2} \chi^\gamma V H}{q - \Delta G_s^{\gamma-\alpha} + L} M_s H. \quad (20)$$

Для инварных сплавов Fe-Ni гидростатическое давление, создаваемое магнитострикцией, оказывается положительным, т. е. растягивающим, а потому вызывает повышение мартенситной точки.

Авторы работ [21,22], в которых впервые был учтен эффект магнитострикции, представили окончательный результат в несколько ином виде

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma-\alpha}(M_s + \delta M_s) - \Delta G^{\gamma-\alpha}(M_s) \\ = -\Delta M H + \frac{1}{2} \chi H^2 - \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) V H, \end{aligned} \quad (21)$$

где $\Delta G^{\gamma-\alpha}$ — разность химических свободных энергий гамма и альфа-фаз сплава. Но поскольку

$$\Delta G^{\gamma-\alpha}(M_s + \delta M_s) = \Delta G^{\gamma-\alpha}(M_s) - \Delta G^{\gamma-\alpha} \delta M_s, \quad (22)$$

а $\Delta S_s^{\gamma-\alpha}$ определено выражением (4), то формула (21) перейдет в (20), которая представляет уравнение Криволаза-Садовского, дополненное учетом неравновесности перехода и магнитострикции парапроцесса.

Белов [18] на основании общих термодинамических принципов установил связь магнитострикции с другими характеристиками сплавов

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{T}{B \bar{A}} \frac{\partial \bar{A}}{\partial \omega} \frac{\partial I_s}{\partial T}. \quad (23)$$

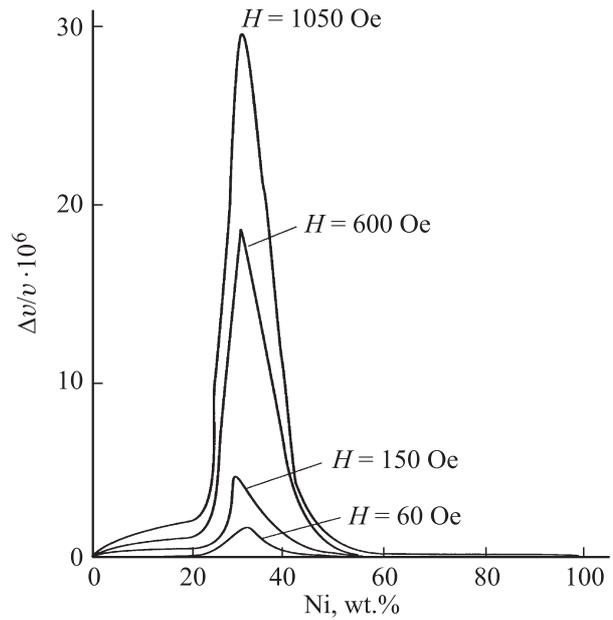


Рис. 2. Объемная магнитострикция за счет парапроцесса в сплавах железо-никель [18].

Одна из них отражает температурную зависимость намагниченности насыщения, а вторая $\frac{1}{\bar{A}} \frac{\partial \bar{A}}{\partial \omega}$ — темп изменения обменного взаимодействия при увеличении объема. Опыты по измерению магнитострикции парапроцесса в сплавах, имеющих различные точки Кюри, позволили установить, что большие значения $\frac{\partial \omega}{\partial H}$ связаны не столько с величиной $\frac{\partial I_s}{\partial T}$, сколько с $\frac{1}{\bar{A}} \frac{\partial \bar{A}}{\partial \omega}$. Иными словами высокая магнитострикция парапроцесса должна проявляться у тех ферромагнетиков, которые имеют резкую зависимость обменного интеграла от объема, что характерно для инварных сплавов в системах Fe-Ni, Fe-Pt, Fe-Ni-Co и других. Эти сплавы имеют ГЦК решетку и расположены на диаграммах фазового равновесия вблизи границ $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -равновесия.

В качестве примера на рис. 2 приведены данные для магнитострикции в области парапроцесса в сплавах Fe-Ni. Сплавы, содержащие 27–40 wt.% Ni, имеют заметную магнитострикцию, но максимальна она у сплава, в котором концентрация никеля составляет порядка 30 wt.%.

Следует все же отметить, что зависимость намагниченности от температуры вблизи точки Кюри можно описать [20] выражением

$$I_s \sim I_s(0) \sqrt{\theta - T}, \quad (24)$$

где θ — точка Кюри.

Производная $\frac{\partial I_s}{\partial T} = \frac{1}{2} I_s(0) (\theta - T)^{-\frac{1}{2}}$ при $T \rightarrow \theta$ достигает максимума (но не бесконечности из-за существования „хвостов“ намагниченности). Поэтому максимум магнитострикции у сплава Fe-30% Ni отчасти обусловлен тем обстоятельством, что точка Кюри сплава расположена вблизи комнатной температуры.

Вычисленные и измеренные числовые значения смещения температуры M_s под влиянием магнитного поля напряженностью 30 МА/м трех инварных сплавов Fe-Ni, инварного сплава Fe-Ni-C и упорядоченного сплава Fe-Pt [22]

Состав сплава	Fe-29.9 at.% Ni	Fe-31.7 at.% Ni	Fe-32.5 at.% Ni	Fe-24 at.% Pt	Fe-26.0 Ni-0.4 C (wt.%)
H , МА/м	30.16	30.95	30.95	30.16	30.16
$\Delta T_1 = \Delta M_T H - \frac{1}{2} \chi_{it} H^2 \Delta T_1$, К	43	41	30	31	83
$\Delta T_2 = e_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) H B \Delta T_2$, К	28	31	28	-25	9
$\Delta T_1 + \Delta T_2$, К	71	72	58	6	92
$\Delta T_{\text{measures}}$, К	72	80	65	9	94

Обсудим вкратце поведение восприимчивости парапроцесса, величина которой также оказывает некоторое влияние на мартенситную точку сплавов в поле. На рис. 3 показана зависимость χ от напряженности поля и величины отклонения температуры от точки Кюри. Максимум восприимчивости на температурной кривой расположен вблизи точки Кюри, а с увеличением напряженности поля величина χ уменьшается.

Т. Kakeshita и К. Shimizu [22] разделили эффект повышения мартенситной точки магнитным полем напряженностью 30 МА/м для нескольких сплавов на слагаемые, обусловленные разными факторами: $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2$, где ΔT_1 связано со слагаемыми $(M^\alpha - M^\gamma)H - \frac{1}{2} \chi H^2$, а ΔT_2 — со слагаемым $e_0 B \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) H$. В таблице рассчитанные результаты сопоставлены с экспериментальными.

Согласие расчетов и эксперимента весьма хорошее. Особенно следует отметить результаты для сплавов Fe-24 at.% Pt, у которого магнитострикция парапроцесса создает объемное сжатие, а потому вызывает снижение мартенситной точки на 25 градусов. Разность намагниченностей α - и γ -фаз обуславливает, как обычно, повышение M_s (на 31 градус). В итоге суммарное повышение мартенситной точки оказывается равным 6, а экспериментальный эффект +9 градусов.

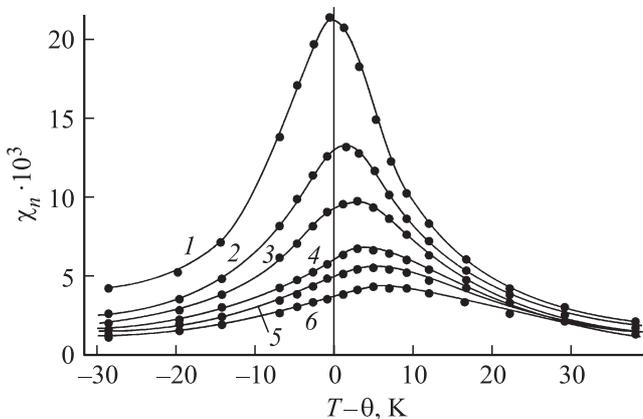


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса для сплава 36 wt.% Ni, 64 wt.% Fe [20]. H , Oe: 1 — 206, 2 — 413, 3 — 619, 4 — 1032, 5 — 1290, 6 — 1755.

В работе [23] приводятся соображения о необходимости учитывать неоднородность магнитной структуры аустенитной фазы, особенно сильно выраженной в железоникелевых сплавах при изменении содержания никеля от 25 до 35 wt.%. Эта неоднородность магнитного состояния приводит к появлению дополнительных слагаемых в формуле Кривоглаза–Садовского. В уже использованных обозначениях формула усложняется до следующего вида:

$$\Delta T = \frac{T_0}{q} \left\{ (M_2 - M_1)H - \chi H^2 - \chi H_{\text{mol}} H + pV_1 \left(\frac{\delta \omega}{\delta H} \right) H \right\}, \quad (25)$$

где H_{mol} — молекулярное поле ферромагнитного аустенита.

Следует отметить, что эта формула отличается от (20), (21) видом выражения, отражающего магнитострикционный эффект: в него вместо модуля всестороннего сжатия входит внешнее давление p , а изменение объема при мартенситном превращении заменено на V_1 — исходный объем образца. Более того, поскольку внешнее давление p имеет характер сжатия, то магнитострикционное слагаемое имеет иной знак, чем в (21). Мы можем только осторожно предположить, что автор [23] не учел, что при образовании кристалла мартенсита дополнительно возникает упругая энергия, зависящая от компонент тензора деформации при превращении. Интересующая нас энергия дилатации, как показано в [24], не зависит от формы кристалла и определяется в основном относительным изменением объема E_0 . Если матрица жесткая, то

$$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} B e_0^2 V. \quad (26)$$

Эта энергия существует как в случае превращения в поле, так и без поля. Но в первом случае истинная дилатация будет равна $(e_0 - \omega)$, так как γ -фаза испытывает магнитострикционное расширение. Следовательно, под влиянием магнитного поля упругая энергия α -кристалла будет уменьшена на величину $\frac{1}{2} B V ((e_0 - \omega)^2 - e_0^2) \approx -B V e_0 \omega$. С учетом (18), (19) возникает слагаемое $-B V e_0 \frac{\partial \omega}{\partial H} H$, которое следует добавить к выражению (25), и тогда последнее в основном

совпадет с формулой (21). Но условие жесткой матрицы вряд ли применимо к аустениту, окружающему кристалл мартенсита. Их модули упругости довольно близки. В этом случае приходится считаться с аккомодацией объемного изменения в матрице. В случае близости модулей двух фаз величина упругой энергии, сосредоточенная в зародыше [24], составляет $\frac{1-2\nu}{3(1-\nu)} B e_0^2$, где ν — коэффициент Пуассона, т.е. $\frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \approx \frac{1}{3}$ от указанной величины. Соответственно и магнитоэстрикционное слагаемое

$$\Delta E_{str} = -\frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} B V e_0 \frac{\partial \omega}{\partial H} H \quad (27)$$

окажется примерно в 3 раза меньше, чем в теории Т. Kakeshita и К. Shimizu. В то же время наличие в аустените растягивающих напряжений должно вызвать увеличение объемного расширения γ -фазы. В какой мере магнитоэстрикционный эффект скомпенсирует аккомодацию объема — этот вопрос, да и в целом проблема магнитоэстрикционного вклада в уравнение Кривоглаза–Садовского еще нуждается в подробном теоретическом анализе. Отметим, что в сплавах Fe-Ni с содержанием 25–40 wt.% никеля коэффициент линейного расширения катастрофически сильно уменьшается с увеличением концентрации никеля, что естественно должно влиять на измеряемые величины.

3.2. Адиабатическое приближение. При выводе формулы (11) предполагалось, что хотя рост кристаллов атермического мартенсита происходит с огромной скоростью, но формирование критического зародыша реализуется при неизменной температуре. Однако механизм зарождения мартенсита до сего времени неизвестен. Существует мнение [25,1], что возможность образования атермического мартенсита ограничена адиабатическими условиями роста его кристаллов. Целесообразно поэтому получить выражение, аналогичное (11), для подобных условий образования мартенсита.

Освобождающаяся при фазовом переходе в магнитном поле энергия частично запасается в α -фазе в форме энергии искажений E_0 (в объеме и на поверхности раздела фаз), а частично расходуется на нагрев α -фазы, который наблюдается экспериментально.

Пусть T — исходная температура γ -фазы, а T_1 — температура α -фазы, возникшей по адиабатическому механизму, т.е. без теплообмена с окружающей γ -фазой. Запишем условие баланса энергии

$$E^\gamma - E_1^\alpha + (M_1^\alpha - M^\gamma)H = E_0, \quad (28)$$

в котором величины, имеющие подстрочный индекс 1, относятся к температуре T_1 . Считая, что в уравнении (28)

$$E_1^\alpha = E^\alpha + \bar{c}_\alpha \Delta T, \quad (29a)$$

$$M_1^\alpha = M^\alpha + \frac{\partial \bar{M}_\alpha}{\partial T} \Delta T \quad (29b)$$

(чертой отмечены величины, усредненные в интервале $\Delta T = T_1 - T$), найдем изменение температуры α -фазы

$$\Delta T = \frac{W + (M^\alpha - M^\gamma)H}{\bar{c}_\alpha - \frac{\partial \bar{M}_\alpha}{\partial T} H}. \quad (30)$$

Здесь все величины относятся к температуре T , $\frac{\partial \bar{M}_\alpha}{\partial T} < 0$, $W = E^\gamma - E^\alpha - E_0$ — реальный тепловой эффект превращения ($W = q - E_0$).

Самопроизвольное протекание адиабатического процесса возможно только в том случае, если оно сопровождается увеличением энтропии системы [26], а не уменьшением свободной энергии, как в случае изотермического процесса, то есть мартенситное превращение станет возможным, если

$$S_1^\alpha \geq S^\gamma, \quad (31)$$

причем знак равенства соответствует температуре начала реакции. В этом неравенстве энтропия

$$S_1^\alpha = S^\alpha + \int_T^{T+\Delta T} \frac{\bar{c}_\alpha}{T} dT. \quad (32)$$

Полученную после интегрирования в (32) логарифмическую функцию можно разложить в ряд по малому параметру по $\Delta T/T$. Ограничившись двумя членами ряда, найдем

$$S_1^\alpha \approx S^\alpha + \frac{\bar{c}_\alpha}{T} \Delta T - \frac{1}{2} \frac{\bar{c}_\alpha}{T^2} (\Delta T)^2. \quad (33)$$

Подставив выражение (30) в (33) и сохранив только линейное по полю слагаемое, запишем условие начала превращения (31) в форме

$$G^\gamma - G^\alpha = E_0 - \frac{W^2}{2\bar{c}_\alpha T} + H(M_1^\alpha - M^\gamma) \left(1 - \frac{W}{\bar{c}_\alpha T}\right) = 0, \quad (34)$$

где $G = E - TS$ — свободная энергия фазы. Если $H = 0$, то получающееся из (34) условие

$$G_1^\gamma - G^\alpha = E_0 + \frac{1}{2} \frac{W^2}{\bar{c}_\alpha T} = \Delta G_s^{\gamma-\alpha} \quad (35)$$

выполняется для температуры M_s начала атермического взрывного превращения вне магнитного поля. Величина $\Delta G_s^{\gamma-\alpha}$ имеет смысл термодинамического стимула мартенситного превращения, который выражается в виде суммы двух слагаемых: E_0 и $\frac{1}{2} \frac{W^2}{\bar{c}_\alpha T}$, причем второе резко уменьшается при возрастании концентрации никеля [19]. Используя тот же метод, что и при выводе формулы (13), найдем смещение температуры начала мартенситного превращения в поле

$$\delta M_s = \frac{(M_1^\alpha - M^\gamma)}{\frac{c^\gamma}{\bar{c}_\alpha} (q - E_0 + L)} M_s H. \quad (36)$$

Здесь

$$L = M_s \left[\frac{dE_0}{dM_s} - \frac{\partial(M_1^\alpha - M^\gamma)}{\partial T} H \right]. \quad (37)$$

Различие в результатах расчета по формулам (14) и (36) увеличивается с понижением температуры. Оно обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, E_0 в (36) есть только одна составляющая величины стимула, входящего в выражение (14). Во-вторых, M_1^α относится к температуре, на 100–200° выше, чем мартенситная точка и, наконец, в выражении (36) имеется множитель, величина которого зависит от отношения теплоемкостей γ - и α -фаз.

Авторы [21,22] использовали для теоретических оценок δM_s данные Кауфмана–Коэна [27] о теплоте превращения q . Оставляя в стороне вопрос о точности этих данных, проведем на их основе сопоставление результатов расчета по формулам (11), (14) и (36). Так как во всех случаях сдвиг мартенситной точки пропорционален $(M^\alpha - M^\gamma)H$, то достаточно сравнить коэффициенты пропорциональности в уравнениях (11), (14) и (36)

$$k_1 = \frac{T_0}{q}, \quad k_2 = \frac{M_s}{\bar{q} - \Delta G_s^{\gamma-\alpha}}, \quad k_3 = \frac{M_s}{c_\gamma / \bar{c}_\alpha \cdot (\bar{q} - E_0)}.$$

В соответствии с оценкой [19] энергию E_0 , запасенную в двойникованном мартенсите, примем равной 200 J/mol. Данные о теплоемкости c_γ имеются в [28,29]. Разность теплоемкостей $c_\gamma - c_\alpha$ можно рассчитать, продифференцировав выражение для q по температуре.

Расчеты для сплавов, содержащих 30–33 at.% Ni, дали следующие результаты: $k_1 = 0.17-0.19$, $k_2 = 0.24-0.32$, $k_3 = 0.1-0.14$. Следовательно, уточненная формула (14) изотермического приближения дает максимальные значения δM_s . Наименьшие значения соответствуют адиабатическому приближению. Далее было проведено сравнение данных [20] с экспериментальными значениями q [28,30]. Величины q , найденные Кауфманом и Коэном, оказались завышены. И это неудивительно, поскольку их исследование опиралось на измерения мартенситных точек, а не тепловых эффектов. Использование этих данных привело к заниженным оценкам δM_s в работах [21,22].

Новые расчеты δM_s были проведены на основе уточненных данных для сплавов Fe-Ni. Значения M_s и T_0 заимствованы из [20]. Для значений реального теплового эффекта мартенситного превращения использованы дополняющие друг друга данные работ [19,28,31]. Разности энтальпий γ - и α -фаз (q) и стимулы превращения $\Delta F_s^{\gamma-\alpha}$ заимствованы из [19,31,32]. Данные о намагниченности альфа- и гамма-фаз взяты из работ [33,34]. Рассчитанные по выражениям (11), (14) и (36) смещения мартенситных точек в магнитном поле напряженностью 26.3 MA/m для серии железоникелевых сплавов приведены на рис. 4, где они сравниваются с экспериментальными результатами [2,22,35]. В области

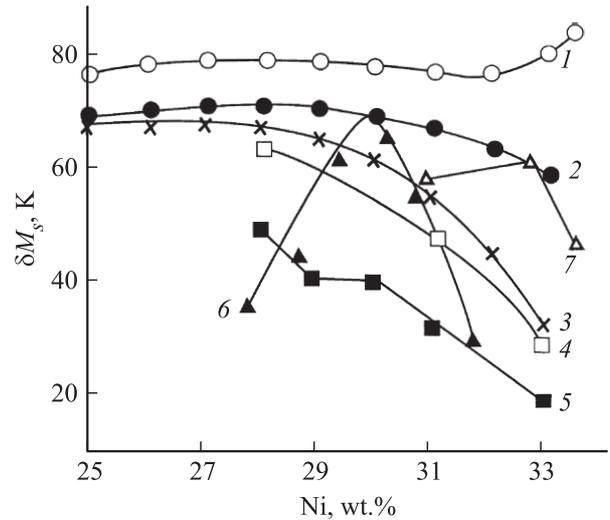


Рис. 4. Влияние концентрации никеля на смещение температуры начала мартенситного превращения δM_s в магнитном поле напряженностью $H = 26.3$ MA/m [36]: расчет по уравнениям (14) — 1, (11) — 2, (36) — 3; экспериментальные данные работ: [2], $H = 26.3$ MA/m — 4; [2], $H = 23.8$ MA/m — 5; [35] — 6 и [21,22] — 7.

концентраций 30–33 wt.% Ni величина δM_s по данным [2,35] уменьшается при увеличении концентрации никеля. Именно такой ход δM_s следует из расчетов в адиабатическом приближении (кривая 3). Однако в работе [21] для сплава Fe-33 wt.% Ni в поле аналогичной напряженности отмечено повышение M_s на 61°. Этот результат почти совпадает с рассчитанным по формуле Кривоглаза–Садовского (11) (см. кривую 2). Однако две другие точки для сплавов с меньшей и большей концентрацией никеля этой работы [21] отклоняются от расчетной кривой 2 на рис. 4.

Резюмируем изложенное: величины смещения температуры начала мартенситного превращения сплавов в магнитном поле, рассчитанные в изотермическом и адиабатическом приближениях, имеют в интервале содержания никеля 30–33% различные концентрационные зависимости. В принципе справедливость того или другого приближения можно определить сопоставлением с экспериментальными результатами. Однако разброс опытных данных еще настолько значителен, что отдать предпочтение какому-либо приближению пока нельзя. Следует отметить, что результаты расчетов приведены на рис. 4 без учета магнитоэстрикционной добавки.

4. Заключение

Все рассмотренные формулы в первом приближении правильно описывают ситуацию. Чтобы уточнить, какое из сделанных приближений окажется предпочтительным, необходимо существенно повысить точность измерений температуры начала мартенситного превращения M_s . Но следует иметь в виду, что некоторые

входящие в формулы величины могут зависеть от температуры и напряженности магнитного поля. Положение мартенситной точки зависит также и от величины зерна аустенита, которая никак не учитывается в этих формулах. Для большинства сплавов с неферромагнитным аустенитом самая простая формула Кривоглаза–Садовского (1) достаточно хорошо описывает ситуацию. Введение в эту формулу дополнительных слагаемых носит характер уточнения.

Список литературы

- [1] В.Д. Садовский, Н.М. Родигин, Л.В. Смирнов, Г.М. Филончик, И.Г. Факидов. ФММ **12**, 302 (1961).
- [2] М.А. Кривоглаз, В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Е.А. Фокина. Закалка стали в магнитном поле. Наука, М. (1977). 118 с.
- [3] Е.А. Фокина, Э.А. Завадский. ФММ **16**, 311 (1963).
- [4] М.А. Кривоглаз, В.Д. Садовский. ФММ **18**, 502 (1964).
- [5] В.М. Счастливцев, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина, А.В. Королев, В.В. Марченков. ФММ **91**, 61 (2001).
- [6] Ю.В. Калетина. Металловедение и терм. обраб. металлов **9**, 10 (2008).
- [7] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [8] Ю.В. Калетина, В.М. Счастливцев, А.В. Королев. Е.А. Фокина. ФММ **113**, 1086 (2012).
- [9] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливцев, Е.А. Фокина, П.Б. Терентьев. ФММ **114**, 911 (2013).
- [10] Ю.В. Калетина, В.М. Счастливцев, Е.А. Фокина. ПЖТФ **39**, 11, 71 (2013).
- [11] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов. ФТТ **56**, 1583 (2014).
- [12] П.А. Малинен, В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Е.А. Фокина. ФММ **23**, 535 (1967).
- [13] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1997). 1032 с.
- [14] Е. Тыркель История развития диаграммы железо–углерод. Машиностроение, М. (1968). 280 с.
- [15] M. Cohen, E.S. Machlin, V.G. Paranjpe. Thermodynamics in Physical Metallurgy. Машиностроение, М. (1968). P. 242.
- [16] Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев, С.Е. Карзунов. ФММ **63**, 764 (1987).
- [17] T.Y. Hsu (XU ZUYAO). J. Mater. Sci. **20**, 23 (1985).
- [18] К.П. Белов. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. Гос. изд-во техн.-теорет. литературы, М. (1957). 279 с.
- [19] Д.А. Мирзаев. ФММ **55**, 774 (1983).
- [20] К.П. Белов. Магнитные превращения. Физматгиз, М. (1959). 259 с.
- [21] T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, M. Date. Acta Metall. **33**, 1381 (1985).
- [22] T. Kakeshita, K. Shimizu. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations. The Japan Institute of Metals, Japan (1986). P. 230.
- [23] А.З. Меньшиков. ФММ **76**, 56 (1993).
- [24] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Мир, М. (1978). С. 641.
- [25] Л. Кризмент, Э. Гудремон, В. Вефер. Фазовые превращения в стали. Металлургиздат, М. (1961). С. 72.
- [26] Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. Металлургия, М. (1972). С. 259.
- [27] Л. Кауфман, М. Коэн. Успехи физики металлов. IV. Металлургиздат, М. (1961). С. 192.
- [28] В.Г. Серебряков. Упругие и тепловые свойства сплавов железа, претерпевающих мартенситное превращение. Автореф. канд. дис. МИСиС, М. (1984). 22 с.
- [29] Y. Tanji, H. Asano, H. Moriya. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A **24**, 205 (1973).
- [30] Л.Я. Винников, И.Я. Георгиева, Л.Г. Майстренко, Б.М. Могутнов, В.М. Половов. Металлофизика **55**, 24 (1974).
- [31] E. Scheil, E. Saftig. Arch. Eisenhüttenw **31**, 623 (1960).
- [32] L. Kaufman, H. Nesor. Zs. Metallkunde **64**, 249 (1973).
- [33] S. Kachi. Phys. Appl. Invar. Al, Tokyo (1978). P. 395.
- [34] G. Bordin, G.C. Cecchi. Nuovo Cimento B **61**, 338 (1981).
- [35] В.Д. Поволоцкий, Л.Г. Журавлев, М.М. Штейнберг. ФММ **3**, 568 (1973).
- [36] Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев. ФММ **63**, 1105 (1987).