

PACS numbers: 64.70.kd, 75.30.Kz, 75.50.Ee, 75.60.Ej, 75.80.+q, 81.30.Hd, 81.30.Kf

Інварні аномалії і мартенситне перетворення у сталях і стопах на основі Fe–Ni у сильному магнетному полі та без нього

I. V. Золотаревський

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

Проаналізовано вплив сильних імпульсних магнетних полів на мартенситне перетворення у сталях і стопах на залізонікелевій основі, яке характеризується «інварними аномаліями» певних фізичних властивостей. Показано, що аномально велике зміщення мартенситної точки деяких сталей і стопів у сильних імпульсних магнетних полях за низьких температур обумовлене появою магнетного фазового переходу першого роду. Цей перехід викликаний перебудовою неколінеарної магнетної структури γ -фази у колінеарну зі зміною координаційного числа у разі досягнення критичної міжатомної відстані в результаті зміни об'єму, що супроводжує парапроцес. Перетворення аустеніту в мартенсит по типу магнетного фазового переходу першого роду можливе і без магнетного поля, якщо критична міжатомна відстань досягається у мартенситній точці за рахунок спонтанної магнетострикції. Це можливо у випадку високого вмісту основного компонента — заліза та оптимального співвідношення конкуруювальних атомів Феруму і Нікелю, наявності «каталізатора» (Cr, Mn), присутності елементів, що збільшують міжатомну відстань (C, N). Припускається, що магнето-фазовий перехід зі зміною об'єму виникає в області магнето-концентраційних неоднорідностей з підвищеним вмістом атомів Феруму, які можуть бути парамагнетними, антиферомагнетними або знаходитись у стані спінового скла. Зародження мартенситу у разі звичайного фазового переходу по атермічній кінетиці у сталях і стопах бли-

Corresponding author: Ivan Volodymyrovych Zolotarevsky
E-mail: zolotarevsky.i@gmail.com

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovskiy Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: I. V. Zolotarevsky, Invar Anomalies and Martensitic Transformation in Steels and Fe–Ni-Based Alloys in Strong Magnetic Field and without It, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 2: 159–174 (2022) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.44.02.0159](https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0159)

зких складів, очевидно, базується на таких самих неоднорідностях, як і у разі магнетного переходу першого роду. Неоднорідності, що мають у своєму складі більшу кількість атомів Феруму, ніж середня по стопу, самі по собі мають відповідну рушійну силу, прагнучи зробити перехід ГЦК- в ОЦК- або в ОЦТ-структури.

Ключові слова: спонтанна та вимушена магнетострикції, магнетний фазовий перехід першого роду, $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, магнетні неоднорідності, центри нової фази.

The influence of strong pulsed magnetic fields on the martensitic transformation in steels and alloys, which are based on iron-nickel compositions with ‘invar anomalies’ of certain physical properties is analyzed. As shown, the anomalously large displacement of the martensitic point of some steels and alloys in strong pulsed magnetic fields at low temperatures is caused by magnetic first-order phase transition. This transition is caused by the rearrangement of the nonlinear magnetic structure of the γ -phase into a collinear one with a change in the coordination number when critical interatomic distance is reached as a result of the volume change that accompanies the paraprocess. Transformation of austenite to martensite by the type of magnetic first-order phase transition is also possible without a magnetic field if the critical interatomic distance is reached at the martensitic point due to spontaneous magnetostriction. This is possible when content of the main component—iron is high and the ratio of competing atoms of iron and nickel is optimal, as well as ‘catalyst’ (Cr, Mn) and elements that increase the interatomic distance (C, N) are present. It is assumed that the magnetic phase transition with a volume change occurs in the regions of magnetic-concentration inhomogeneities with a high content of iron atoms, which can be paramagnetic, antiferromagnetic or in the state of spin glass. The nucleation of martensite in case of the usual phase transition by athermic kinetics in steels and alloys of similar compositions, obviously, is based on the same inhomogeneities as in the magnetic first-order transition. Inhomogeneities that contain more Fe atoms than the average of the alloy, in themselves have a corresponding driving force, seeking to transit of f.c.c. in b.c.c. or b.c.t. structures.

Key words: spontaneous and forced magnetostriction, magnetic first-order phase transition, $\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation, magnetic inhomogeneities, centres of the new phase.

(Отримано 12 березня 2021 р.; остаточн. варіант — 27 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Вплив сильних магнетних полів на мартенситне перетворення (МП) у сталях і стопах заліза виявлено близько 60 років тому [1]. За цей період виконано велику кількість експериментальних досліджень, узагальнених в оглядах [2–4]. Запропоновано теоретичне обґрунтування спостережуваним ефектам зміщення мартенситної точки у

магнетному полі на основі рівняння Клапейрона–Клаузіуса [5, 6]. Заразом, до цього часу на деякі питання немає відповіді. Зокрема, чому у деяких сталях і стопах заліза за низьких температур (нижчих 100 К) ефективність магнетного поля значно більша, ніж за достатньо високих (250–400 К)?

У роботах [7, 8] припускається, що в інварних стопах Fe–Ni і наближених до них складів, у сильному імпульсному магнетному полі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення можливе за типом магнетного фазового переходу першого роду. Подібне явище спостерігається в ряді матеріалів, коли перехід другого роду «антиферомагнетизм \leftrightarrow феромагнетизм» у разі накладання всебічного тиску стає фазовим переходом першого роду [9–11]. Існують магнетні фазові переходи, зі сплеском ентропії, у разі накладання всебічного «від’ємного тиску». Реальний від’ємний тиск (всебічне розширення ґратниці) може бути реалізовано у сильному магнетному полі [11, 12]. Цей випадок можна застосовувати до інварних стопів Fe–Ni з аномально великою спонтанною магнетострикцією $\Delta V_\gamma/V_\gamma \approx (0,5-1,5) \cdot 10^{-2}$ [13] та великою вимушеною магнетострикцією, що сягає в полях 28–36 МА/м (350–450 кЕ) величини $\Delta V_\gamma/V_\gamma \approx (0,5-0,7) \cdot 10^{-2}$.

Зміна об’єму $\Delta V_\gamma/V_\gamma$ сама собою впливає на зсув мартенситної точки у сильному магнетному полі [6]. Однак магнетний фазовий перехід першого роду передбачає перерозподіл обмінної взаємодії електронів в одній з фаз за деякої критичної міжатомної відстані в ній, і її перехід в іншу фазу зі зміною ґратниці та об’єму [9, 10].

Нижче наведено відомості, що підтверджують цю точку зору. Частково цей матеріал обговорювали раніше у роботах [14, 15].

2. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Мартенситне перетворення у стопах Fe–Ni, легованих Хромом і Карбоном

На рисунку 1, а, взятому з оглядової роботи [4], показано залежності величини напруженості критичного магнетного поля H_k , в якому з’являються перші порції мартенситу, від температури T , вище мартенситної точки M_s , у хромонікелевих сталях, що містять приблизно порівну хрому (2%) і нікелю (22% мас.). Ці залежності за різного вмісту вуглецю у магнетних полях нижче 10 МА/м дуже різноманітні. У сталі з низьким вмістом вуглецю (0,24%, крива 3) мартенситна точка у разі охолодження M_s випереджає мартенситну точку M'_s , одержану шляхом екстраполяції залежності $H_k(T)$ з області сильних магнетних полів на вісь температур (до $H_k = 0$). За більш високого вмісту вуглецю (0,36%, графік 2) M_s у разі охолодження без поля і його екстраполяційне значення збігаються. За ще більш

високого вмісту вуглецю (0,67%, крива 1) мартенситна точка у разі охолодження до гелієвих температур відсутня взагалі, а залежність $H_k(T)$ має V-подібний вигляд з екстремумом за температури, що відповідає екстраполяції $H_k(T)$ з області максимально сильних полів.

На рисунку 1, б зображено залежність критичного магнетного поля від температури у стопі Fe-21Ni-4Mn [16]. Тут також, як і у хромонікелевих сталях (див. рис. 1, а, крива 3), мартенситна точка у разі охолодження без магнетного поля випереджає її екстраполяційне значення. Відмінність мартенситних точок $M_s = 248$ і $M'_s = 209$ К у стопах Fe-Ni-Mn легко пояснити співіснуванням двох принципово різних кінетик мартенситного перетворення: атермічної й ізотермічної [17]. В імпульсному магнетному полі, незважаючи на велике значення його напруженості, за період часу $(20-200) \cdot 10^{-6}$ с ізотермічне перетворення не може реалізуватись навіть за умови значного випередження атермічного перетворення у разі повільного охолодження.

Зовсім інше спостерігається у хромонікелевих сталях, що містять невелику кількість вуглецю (див. рис. 1, а, крива 3). У разі охолодження в точці M_s перетворення з самого початку відбувається по атермічній кінетиці. Тривала витримка за температури вище M_s не призводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу [4, 18]. Про це свідчить і структурний фактор. Структури мартенситу, одержані у разі охолодження і в імпульсному магнетному полі практично однакові [4, 18].

На рисунку 2 показано залежність H_k від зміщення мартенситної

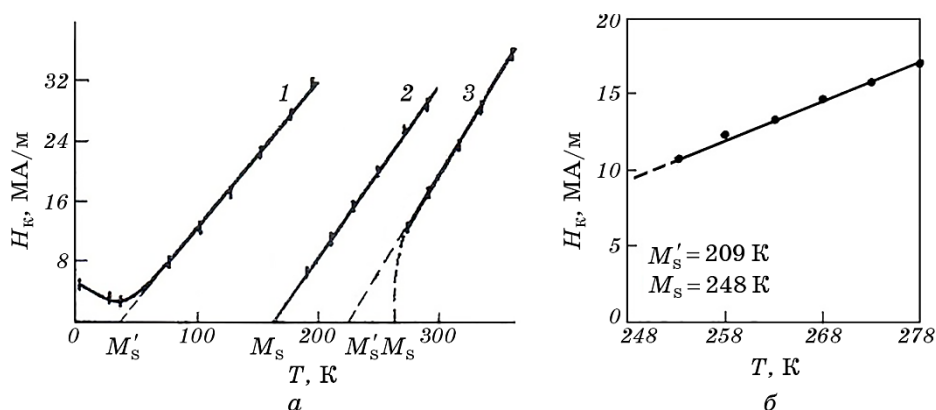


Рис. 1. Залежність напруження критичного магнетного поля H_k від температури T у хромонікелевих сталях (а) [4] і у стопі Fe-21Ni-4Mn (б) [16]: 1 — 67X2H22; 2 — 36X2H22; 3 — 24X2H22.

Fig. 1. The dependence of the critical magnetic field strength of H_k on the temperature T in chromium-nickel steels (a) [4] and Fe-21Ni-4Mn alloy (б) [16]: 1—67X2H22; 2—36X2H22; 3—24X2H22.

точки в магнетному полі $\Delta T = T - M_s$ у стопах Fe–Ni (рис. 2, а) і нікелевих сталях (рис. 2, б) [19, 20]. Добре видно, що функціональна залежність $H_k(\Delta T)$ у всіх безуглецевих стопах Fe–Ni і більшості сталей лежить на двох прямих, що перетинаються. Цей випадок функціональної залежності (ломана крива) очевидно відповідає і деяким хромонікелевим сталям (див. рис. 1, а, крива 3). З іншого боку, залежність $H_k(\Delta T)$ у нікелевої сталі Fe–26,0Ni–0,4C прямолінійна у всьому діапазоні зміщень мартенситної точки (рис. 2, б) як і у хромонікелевої сталі 36X2H22 (див. рис. 1, графік 2). Варто наголосити, що всі стопи і сталі, графіки яких представлено на рис. 2, за відсутності магнетних полів мають яскраво виражену атермічну кінетику МП.

У роботі [15] злам графіків залежностей $H_k(\Delta T)$ пояснено зміною механізму фазового переходу з чисто структурного на магнетний перехід першого роду.

Ізотропне магнетострикційне збільшення об'єму в сильному магнетному полі, очевидно, призводить до досягнення критичної міжатомної відстані d_k , за якої неколінеарна магнетна структура певної частини ГЦК-фази пов'язана з антиферромагнетною взаємодією найближчих атомів Феруму, втрачає стабільність, переходячи в колінеарну структуру, з одночасним збільшенням питомого об'єму і перетворенням у α -фазу (ОЦК — у безуглецевих стопах; ОЦТ — у

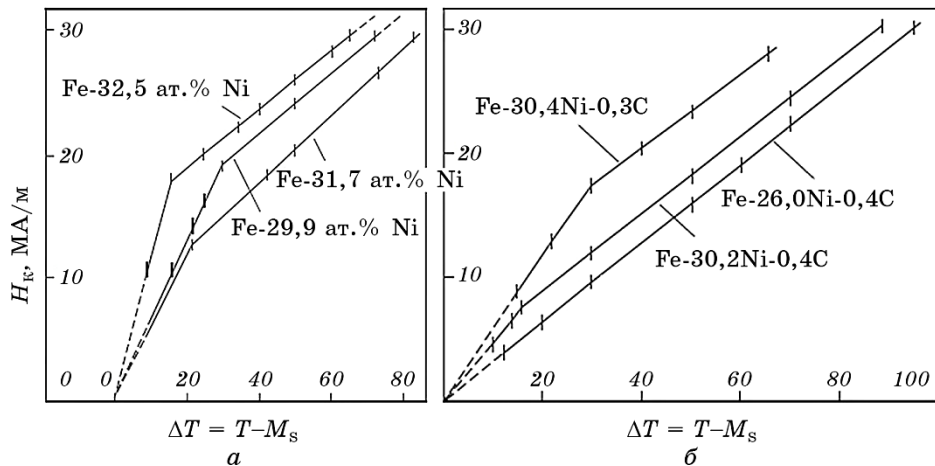


Рис. 2. Залежність напруженості критичного магнетного поля H_k від зміщення мартенситної точки в магнетному полі $\Delta T = T - M_s$ в інварних стопах Fe–Ni (а) [19] і нікелевих сталях (б) [20].

Fig. 2. The dependence of the critical magnetic field strength H_k on the martensitic point displacement in the magnetic field $\Delta T = T - M_s$ in Fe–Ni invar alloys (а) [19] and nickel steels (б) [20].

сталях). Такі ділянки надалі здатні зростати спонтанно, якщо їхні розміри досягли або перевищують розміри критичного зародку мартенситу.

2.2. Вплив вмісту Феруму у стопах і температурних умов на зсув мартенситної точки у сильному імпульсному магнетному полі

Впливу імпульсного магнетного поля на мартенситне перетворення у сталях і стопах заліза присвячено велику кількість робіт. Є значний експериментальний матеріал, який може бути статистично оброблений. На рисунку 3 показано розподіл величини зміщень мартенситної точки в магнетному полі напруженістю 28 МА/м (350 кЕ) залежно від вмісту заліза у зразках і температури початку перетворення в нульовому магнетному полі [14]. Одержані розподіли вимагають деякого уточнення через можливі відмінності в ефективності магнетного поля за порівняно малих і великих напруженостей. Загалом, однак, вони свідчать, що існує два різних механізми впливу сильного імпульсного магнетного поля на перехід $\gamma \leftrightarrow \alpha$ в залізних стопах, один з яких відповідає рівнянню Клапейрона–Клаузіуса

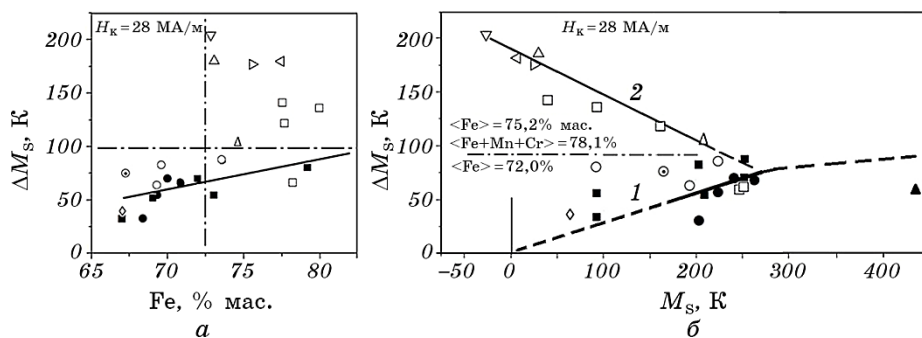


Рис. 3. Залежність зміщення мартенситних точок ΔM_s в магнетному полі напруженістю 28 МА/м (350 кЕ) у сталях і стопах заліза від вмісту атомів Fe в них (а) і температури початку мартенситного перетворення M_s у нульовому магнетному полі (б) за результатами робіт [2–4, 16, 18, 20–25]: 1 — експериментальні значення і теоретична крива, що відповідає узагальненим рівнянням Клапейрона–Клаузіуса [5, 6]; 2 — експериментальні значення, які не відповідають рівнянню Клапейрона–Клаузіуса.

Fig. 3. The dependence of the martensitic point displacement ΔM_s in a magnetic field of 28 MA/m (350 kOe) in steels and iron alloys on the content of Fe atoms in them (a) and the temperature of the martensitic transformation beginning M_s in zero magnetic field (b) according to the results [2–4, 16, 18, 20–25]: 1—experimental values and theoretical curve corresponding to the generalized Clapeyron–Clausius equation [5, 6]; 2—experimental values that do not correspond to the Clapeyron–Clausius equation.

(рис. 3, б, функціональна залежність 1), а інший суперечить йому (функціональна залежність 2). Це протиріччя особливо сильне за низьких температур. Зі зростанням температури воно поступово зменшується до температури 250–270 К, коли обидві залежності $\Delta M_s(M_s)$ об'єднуються в одну загальну залежність.

Примітно, що сталі і стопи з аномально великим зміщенням мартенситної точки у магнетному полі містять досить велику кількість основного компоненту. З рисунку 3, а видно, що вони містять принаймні 72,5% мас. заліза. Вони також містять добавки хрому (2%) або марганцю (3–4%), які разом із залізом у ГЦК-структурі можуть взаємодіяти антиферомагнетно. Загальна кількість антиферомагнетних елементів у цих стопах перевищує три чверті. Тобто майже кожен атом Феруму в першій координаційній сфері має 9 атомів Fe і 3 Ni. Або 8 атомів Fe + 1 атом Cr або Mn і 3 атоми Ni. За такої концентрації атомів Феруму в системі Fe–Ni різко падає не тільки магнетний момент неоднорідності, але і магнетний момент багатьох атомів Ферму. Це пов'язано із загальним для перехідних елементів «ефектом локального середовища» [26], за якого «центральный атом втрачає свій магнетний момент, якщо в його найближчій координаційній сфері є критична кількість атомів цього виду».

Добре відомо, що інварні стопи Fe–Ni на відміну від чистих металів (Fe, Ni) мають аномалії багатьох фізичних властивостей. Їхня γ -фаза нижче точки Кюрі має великі спонтанну і вимушену магнетострикції, сильну залежність результуючого обмінного інтеграла від міжатомної відстані в області складів, що межують з мартенситним ГЦК \leftrightarrow ОЦК-перетворенням, сильний зсув температури Кюрі у разі зміни тиску, значне стиснення. Тобто, вони володіють повним набором властивостей, характерних для магнетних фазових переходів першого роду [9, 10].

Таким чином, розщеплення залежностей $\Delta M_s(M_s)$ у сильному імпульсному магнетному полі на дві ділянки у разі зниження температури мартенситного перетворення (див. рис. 3, б) обумовлено існуванням двох механізмів переходу: типового структурного фазового переходу і магнетного фазового переходу першого роду. Водночас, як видно з рис. 3, однією з причин зміни механізму перетворення може бути збільшення кількості атомів Феруму і поява деякої додаткової кількості атомів Хрому або Марганцю. Останні, як видається, є каталізатором ефективності впливу магнетного поля на реакцію ГЦК \rightarrow ОЦК-переходу, через ослаблення «ефекту локального середовища» (зменшення кількості атомів того ж виду (Fe) за рахунок їх заміни антиферомагнетними атомами Mn і Cr). А сам перехід можна умовно віднести до таких переходів, як «антиферомагнетизм \rightarrow феромагнетизм», або, точніше, перехід «неколінеарної магнетної структури в колінеарну, феромагнетну структуру».

Повертаючись до зламу графіка залежностей напруженості кри-

тичного магнетного поля від величини зміщення мартенситної точки (див. рис. 2). З урахуванням вищесказаного можна стверджувати, що точка поділу двох функціональних залежностей дійсно є межею поділу двох механізмів перетворення у сильному магнетному полі. Спочатку магнетне поле діє на зміщення мартенситної точки згідно узагальненим рівнянням Клапейрона–Клаузіуса (рис. 4, *a*, відрізок прямої 1). Однак, за рахунок магнетострикційного збільшення об'єму γ -фази за деякої напруженості магнетного поля $H_k = H_b$, що відповідає температурі зміщення мартенситної точки $\Delta T = T_b - M_s$, досягається критична міжатомна відстань d_k . Судячи з усього, співіснуюча слабка антиферромагнетна взаємодія у стопах Fe–Ni повністю втрачає стабільність і в ГЦК-ґратниці залишається тільки ферромагнетний стан, мінімальна енергія якого відповідає колінеарній магнетній структурі на міжатомній відстані $d > d_k$. До цього ж обмінна взаємодія електронів в ГЦК-ґратниці очевидно спонтанно здійснює перехід в ОЦК-структуру, забезпечуючи встановлення колінеарного стану магнетних моментів атомів і зменшуючи кількість найближчих сусідів у координаційній сфері з 12 до 8. Таке уявлення відповідає відомій моделі Зінера для перехідних елементів групи заліза, а також моделі Кондорського і Сєдова для стопів Fe–Ni інварного складу [26, 27].

Отже, зміна температури зміщення M_s вище T_b на ΔT_1 відбудеться вже у разі збільшення напруженості магнетного поля на величину $\Delta H_{k2} < \Delta H_{k1}$, необхідну для початку перетворення у разі звичайного структурно-фазового переходу (див. рис. 4, *a*, прямі 1 і 2). Подальше збільшення $\Delta T = T - M_s$ призведе до зміни напруженості критичного магнетного поля відповідно лінійній залежності 2.

Те саме може бути пояснено відомою кривою Бете–Слетера. На рис. 4, *б* зображено схематичну залежність обмінного інтеграла від відношення міжатомної відстані до діаметра незаповненої $3d$ -підоболонки для перехідних металів і стопів. Інварні стопи Fe–Ni розташовані на крутій ділянці цієї залежності. У магнетному відношенні вони дуже неоднорідні. Неоднорідності стопів Fe–Ni з числом атомів Феруму вище середнього рівня за температур, нижче точки Кюри, можуть бути антиферромагнетними, парамагнетними або знаходитись у стані спінового скла. У двох останніх випадках вони повинні бути дуже сприйнятливі до сильного магнетного поля, зокрема, через найбільшу різницю намагнетченостей цих ділянок в α - і γ -станах (фазах) [5]. У сильному магнетному полі магнетні моменти атомів цих ділянок зазнають значної орієнтувальної дії. В рамках стрикційних змін міжатомної відстані від d_1 до d_k (див. рис. 4, *б*) можливий нормальний структурно-фазовий перехід. У більших магнетних полях збільшується його орієнтаційний вплив на магнетні моменти атомів, а об'єм ГЦК-фази наближається до об'єму ОЦК α -фази. За критичної міжатомної відстані в окремих ділянках намаг-

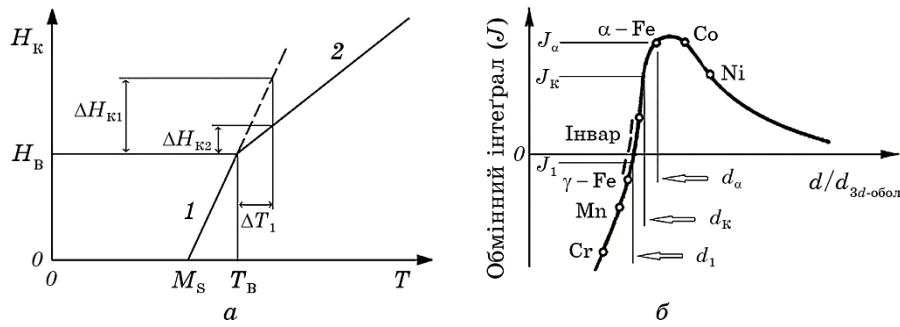


Рис. 4. Схематичне пояснення залежності напруженості критичного магнетного поля H_k від величини зміщення мартенситної точки $\Delta M_s = T - M_s$ в інварних стопах Fe–Ni: *a* — трансформація типового структурного фазового переходу (1) у магнето-фазовий перехід першого роду (2) у точці з координатами H_B, T_B [15]; *б* — якісний вигляд кривої Бете–Слетера; J — енергія обмінної взаємодії пари найближчих атомів; $d/d_{3d\text{-обол}}$ — відношення діаметра атома до діаметра незаповненої підоболонки перехідних металів і стопів; d_1 — міжатомна відстань неоднорідностей стопів Fe–Ni з числом атомів Феруму вище середнього; d_k — критична міжатомна відстань, за якої зникає антиферромагнетна складова у γ -фазі з одночасним $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходом; d_α — міжатомна відстань у кінцевій ОЦК-фазі.

Fig. 4. Schematic explanation of the dependence of the critical magnetic field strength H_k on the magnitude of the martensitic point displacement $\Delta M_s = T - M_s$ in the Fe–Ni invar alloys: *a*—the transformation of a typical structural phase transition (1) into a magnetic first kind phase transition (2) at point with the coordinates H_B, T_B [15]; *б*—a qualitative view of the Bethe–Slater curve; J —the energy of the exchange interaction of the pair of nearest atoms; $d/d_{3d\text{-shell}}$ —the ratio of the atom diameter to the diameter of the unfilled subshell of transition metals and alloys; d_1 —interatomic distance of inhomogeneities of Fe–Ni alloys, with the number of iron atoms above average; d_k —the critical interatomic distance at which the antiferromagnetic component in the γ -phase disappears with a simultaneous $\gamma \rightarrow \alpha$ -transition; d_α —the interatomic distance in the final b.c.c. phase.

неченість досягає максимально можливої величини і в них виникає колінеарний феромагнетизм, що веде до незворотного процесу зміни ґратниці.

2.3. Магнетний фазовий перехід першого роду у стопах на основі Fe–Ni у відсутності магнетних полів

Як зазначалося вище, вуглець має значний вплив на характер МП в магнетному полі. Всі стопи Fe–Ni без вуглецю (див. рис. 2, *a*) показують злам графіка. Додавання вуглецю зменшує температурну область типового фазового переходу і збільшує область магнетного

переходу (див. рис. 2, б). Це пов'язано з тим, що вуглець збільшує міжатомну відстань. Додавання 0,1% С мас. змінює параметр ГЦК-ґратниці на $\sim 0,32 \cdot 10^{-3}$ нм [28], а відносний об'єм $\Delta V/V$ на $0,27 \cdot 10^{-2}$. Тоді додавання 0,3–0,4% С призводить до збільшення об'єму на $(0,81-1,08) \cdot 10^{-2}$, що перевищує $\Delta V/V$ аустеніту стопу Fe–30%Ni у магнетному полі напруженістю 28 МА/м ($\sim 0,7 \cdot 10^{-2}$) і його спонтанну магнетострикцію в області мартенситної точки ($\sim 0,5 \cdot 10^{-2}$). Отже, за відповідного складу заліза і вуглецю у сталях типу Fe–Ni–C може виникнути мартенситний ГЦК \rightarrow ОЦТ-перехід по типу магнетного фазового переходу першого роду без магнетного поля. У цьому випадку мартенситні точки M_S і M_S' збігаються, а залежності $H_K(T)$ будуть лінійними, що можна спостерігати, зокрема, в окремих сталях на рис. 1, а і 2, б.

Таблиця 1 надає більше інформації про ці та деякі інші сталі. Добре видно, що в нікелевих сталях (1–3) заміна частини нікелю на вуглець і залізо призводить до значень $H_K = H_B = 0$. Водночас ефективність зміщення мартенситної точки на одиницю напруженості магнетного поля у досить сильних магнетних полях у всіх сталях залишається практично незмінною — $\sim 3,2$ К/(МА/м), значно перевищуючи теоретичні оцінки величини $\Delta M_S/\Delta H$ згідно узагальнених рівнянь Клапейрона–Клаузіуса [5, 6], які більше корелюють зі сталями в області звичайного переходу.

У наведеній нижче групі хромонікелевих сталей (№ 4–8) дві сталі (№ 6 і 7) також перетворюються по типу магнетно-фазового перехо-

ТАБЛИЦЯ 1. Нікелеві і хромонікелеві сталі, МП в яких відбувається по типу магнетного фазового переходу першого роду у магнетному полі або, навіть, без нього.

TABLE 1. Nickel and chromium-nickel steels, in which MT occurs by the type of magnetic first kind phase transition in a magnetic field or even without it.

№ п/п	Сталь, (% мас.)	M_S , К	M_S' , К	H_B , МА/м	$\Delta M_S/\Delta H$, К/(МА/м) (0–5 МА/м)	$\Delta M_S/\Delta H$, К/(МА/м) (19–28 МА/м)	$\Delta M_S/\Delta H$, К/(МА/м) (теор.)
1	Fe–30,4Ni–0,3C [20]	193	163	19	1,6	3,3	2,3
2	Fe–30,2Ni–0,4C [20]	93	85	7	2,2	3,2	1,1
3	Fe–26Ni–0,4C [20]	223	0	0		3,2	2,6
4	24X2H22 [4]	263	225	13	1,2	3,7	2,9
5	52X2H15 [4]	265	217	11	0,7	3,6	2,9
6	36X2H22 [4]	172	0	0		4,3	1,8
7	52X2H20 [4]	90	0	0		4,9	1,0
8	67X2H22[4, 29]	–	37	–	–	5,0	0,36

ду, починаючи з мартенситної точки у разі охолодження без поля. Про це свідчить не тільки лінійна температурно-польова залежність $H_k(T)$, а і досить велике значення в них $\Delta M_s/\Delta H$, порівняно з теоретичним розрахунком (більше у 2,5–5 разів).

Але не завжди підвищення вмісту заліза і вуглецю призводить до зниження H_k і підвищення ефективності величини $\Delta M_s/\Delta H$. Це можна побачити, порівнявши дві хромонікелеві сталі № 4 і 5. Згідно з даними, наведеними в табл. 1, їхні мартенситні точки, критичні магнетні поля $H_k = H_b$ і характерні значення $\Delta M_s/\Delta H$ близькі або однакові, а проте у сталі № 5 вуглецю вдвічі більше, а заліза також більше майже на 7%. Таке протиріччя можна пояснити недостатньою кількістю другого важливого компонента залізонікелевої основи сталі — нікелю. У сталі № 5 його менше на 7,3% порівняно зі сталлю № 4. Значний дефіцит нікелю знижує його дезорієнтувальну функцію. На кривій Бете–Слетера (див. рис. 4, б) нікель розташований праворуч від максимуму і є конкурентом γ -заліза у разі встановлення магнетного порядку. Такий магнетний стан атомних магнетних моментів не є енергетично вигідним, але він вимушений. І саме ця умова очевидно є причиною існування стопів з аномально великою спонтанною магнетострикцією й іншими інварними аномаліями.

У хромонікелевій сталі № 8 з великим вмістом вуглецю (0,67%) без магнетного поля до гелієвих температур перетворення аустеніту в мартенсит не спостерігається взагалі, але в сильних магнетних полях відбувається інтенсивне перетворення. Автори роботи [29] пояснили це явище виникненням оригінального магнетного стану аустеніту за низьких температур, що містить феромагнетні й антиферомагнетні ділянки ближнього порядку та зону оточувальних дезорієнтованих спінів. На нашу думку, у цій сталі у магнетному полі спостерігається перехід по типу магнетного фазового переходу першого роду, про що свідчить велика різниця у величині $\Delta M_s/\Delta H$ між експериментальним і теоретичним значеннями відповідно 5 і $\sim 0,36$ K/(MA/m) — у 14 разів.

2.4. Магнетний фазовий перехід першого роду у стопах Fe–Ni–Mn

Стопи Fe–Ni–Mn на відміну від нікелевих і хромонікелевих сталей мають не тільки атермічну, але й ізотермічну кінетику перетворення ГЦК \rightarrow ОЦК. Ізотермічне МП також мають залізонікелеві стопи за концентрації нікелю менше 29,5% мас. (70,5% Fe). Але стопи з марганцем мають дві різні кінетики перетворення навіть в одному складі [30, 31]. Це видно, зокрема, на рис. 5, а. У стопі Fe–26,4Ni–1,6Mn (крива 4) у разі охолодження зі швидкістю 5 K/хв на дилатограмі чітко розрізняють два ГЦК \rightarrow ОЦК-перетворення. Перше здатне розвиватися в ізотермічних умовах, а за більш низьких темпе-

ратур загасає. Потім починається наступне перетворення, але воно протікає по атермічній кінетиці.

У стопі іншого складу Fe–23,9Ni–3,5Mn (рис. 5, а, крива 5) у разі охолодження з тією ж швидкістю відбувається тільки ізотермічне перетворення. У разі швидкого охолодження в рідкому азоті ізотермічне перетворення не встигає виникнути. Однак, у сильному імпульсному магнетному полі за 77 К спостерігається активне МП зі структурою атермічного мартенситу.

У [7] показано, що атермічне МП у стопах системи $\text{Fe}_{70+x}\text{Ni}_{30-2x}\text{Mn}_x$ у разі охолодження починається нижче точки Кюрі аустеніту, коли спонтанна магнетострикція $\Delta V/V$ сягає величини близько $\sim 0,5 \cdot 10^{-2}$. Вимушена магнетострикція поблизу точки Кюрі аномально велика і в усіх стопах одного порядку (рис. 5, б, в).

Таблиця 2 дає уявлення про ефективність дії сильного магнетного поля щодо зміщення мартенситної точки у деяких стопах Fe–Ni–Mn. Оскільки початкова частина залежності $H_K(T)$ у всіх стопах, наведених в таблиці, невідома (з різних причин), не можна стверджувати, що атермічне перетворення в них у разі охолодження без магнетного поля в мартенситній точці є магнетним. Але видима частина цієї залежності свідчить про магнетну природу перетворення в магнетному полі. Особливо це проявляється у стопах № 2 і 3, де експериментальне значення $\Delta M_S/\Delta H$ перевищує теоретичне біль-

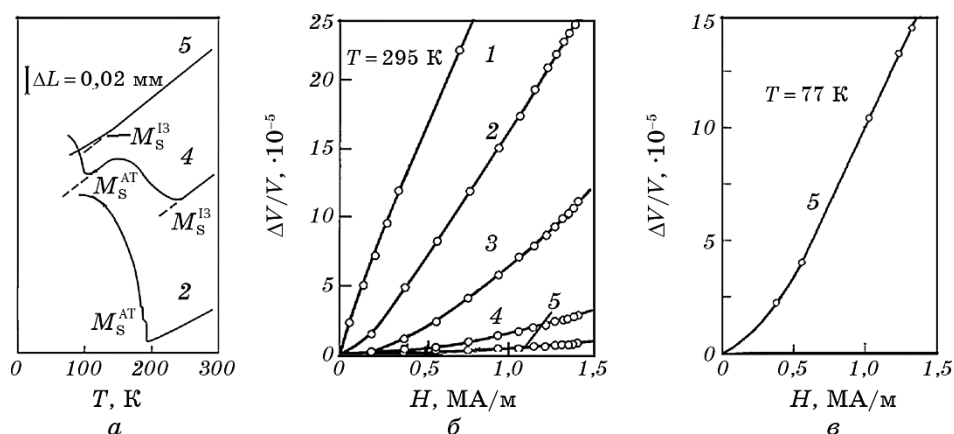


Рис. 5. Кінетичні особливості МП у стопах системи $\text{Fe}_{70+x}\text{Ni}_{30-2x}\text{Mn}_x$ і магнетопружні властивості ГЦК-фази: а — дилатометричні дослідження (вимірювання І. Я. Георгієвої і Л. А. Матюшенко); б, в — вимушена магнетострикція за температур 295 і 77 К [30, 31]. 1 — $x \approx 0$; 2 — 0,6; 3 — 0,9; 4 — 1,6; 5 — 3,5.

Fig. 5. Kinetic features of MT in the alloys of $\text{Fe}_{70+x}\text{Ni}_{30-2x}\text{Mn}_x$ system and magnetoelastic properties of the f.c.c. phase: а — dilatometric testing (measurements by I. Ya. Georgieva and L. A. Matyushenko); б, в — forced magnetostriction at temperatures of 295 and 77 K [30, 31]. 1 — $x \approx 0$; 2 — 0.6; 3 — 0.9; 4 — 1.6; 5 — 3.5.

ТАБЛИЦЯ 2. Стопи Fe–Ni–Mn, в яких МП відбувається по типу магнетного фазового переходу першого роду.**TABLE 2.** Fe–Ni–Mn alloys, in which MT occurs by the type of magnetic first kind phase transition.

№ п/п	Сторп, (% мас.)	M_s , К	M_s' , К	$\Delta M_s/\Delta H$, К/(МА/м) (експеримент)	$\Delta M_s/\Delta H$, К/(МА/м) (теор.)
1	Fe–21,15Ni–4,07Mn–0,05C [16]	248	209	3,8	2,9
2	Fe–23,6Ni–3,3Mn [2, 23]	233	30	6,5	0,36
3	Fe–23,6Ni–3,6Mn [22]	200	–28	7,2	Прямує до 0

ше, ніж у 18 разів.

Щодо ізотермічного МП, то нижче точки Кюрі воно не виникає у зв'язку зі зростанням міцності вихідної фази. Зміцнення ГЦК-фази сторпів заміщення у разі переходу у феромагнетний стан характерно для сторпів з інварними аномаліями [32–34]. Зміна опорудислокаційному руху в аустеніті і мартенсіті також спостерігається у разі додавання у сторпи атомів вуглецю. Водночас структура ізотермічного мартенситу змінюється на структуру мартенситу атермічного типу [33].

3. ВИСНОВКИ

1. Аномально велике зміщення мартенситної точки у сталях і стопах на основі Fe–Ni у сильних імпульсних магнетних полях за низьких температур можна пояснити досягненням критичної міжатоминої відстані, за якої в ГЦК-фазі повністю зникає короткодійна негативна обмінна взаємодія електронів і виникає колінеарний феромагнетизм з необоротною перебудовою кристалічної ґратниці зі зменшенням координаційного числа (магнетний фазовий перехід першого роду: «неколінеарний і неоднорідний магнетизм → колінеарний феромагнетизм»).

2. Магнетний фазовий перехід першого роду в деяких системах на основі Fe–Ni з аномально великою спонтанною магнетострикцією можливий і у відсутності магнетного поля, якщо у їхньому складі є елементи, які суттєво збільшують міжатомну відстань, не впливаючи на магнетний стан (С, N).

3. Зародження мартенситних кристалів у сильному магнетному полі відбувається на неоднорідностях малих розмірів з числом атомів Феруму вище середнього по стопу за оптимального співвідношення конкуруювальних атомів Феруму і Нікелю та інших елементів (Cr, Mn), що протидіють встановленню міцного антиферомагнетного зв'язку атомів Fe в неоднорідностях за рахунок виникнення «ефек-

ту локального середовища».

4. Зародження мартенситних кристалів у відсутності магнетних полів у разі звичайного атермічного фазового перетворення в цих системах також можливе на цих же неоднорідностях, тому що вони мають більшу хемічну рухому силу і завищену енергію через дезорієнтацію взаємодійних спінів. Перебудова вихідної фази може бути реалізована на визначеній кількості таких неоднорідностей шляхом кооперативних, періодичних, зфазованих коливань атомів в них у відповідних напрямках, що ведуть до деформації кристалічної ґратниці по типу «деформації Бейна».

5. Ізотермічне мартенситне перетворення відносно незалежне і можливе в області не дуже низьких температур за умови порівняно низького опору руху дислокацій в аустеніті та мартенситі. В обговорюваних системах це область парамагнетного аустеніту. Границя розділу нової і старої фаз (феромагнетної і парамагнетної) напівкогерентна, що дозволяє атомам старої фази порівняно легко заповнювати вакантні місця на поверхні нової фази до критичної величини («центра» нової фази). Цей процес термічно активований і можливий в ізотермічних умовах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Д. Садовский, Н. М. Родигин, Л. В. Смирнов, Г. М. Филончик, И. Г. Факидов, *ФММ*, **12**, № 2: 302 (1961).
2. М. А. Кривоглаз, В. Д. Садовский, Л. В. Смирнов, Е. А. Фокина, *Закалка стали в магнитном поле* (Москва: Наука: 1977).
3. В. Д. Садовский, Л. В. Смирнов, Е. А. Фокина, П. А. Малинен, И. П. Сорокин, *ФММ*, **24**: 918 (1967).
4. В. М. Счастливец, Л. Н. Ромашев, В. Д. Садовский, *ФММ*, **67**, № 4: 629 (1989).
5. М. А. Кривоглаз, В. Д. Садовский, *ФММ*, **18**, № 4: 502 (1964).
6. И. В. Золотаревский, Н. С. Косенко, М. А. Кривоглаз, *Металлофизика*, **1**, № 2: 17 (1979).
7. И. В. Золотаревский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 5: 625 (2015).
8. И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, М. О. Щетинина, *ФММ*, **119**, № 8: 794 (2018).
9. Н. П. Гражданкина, *УФН*, **96**, № 2: 291 (1968).
10. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
11. Э. А. Завадский, В. И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы* (Киев: Наукова думка: 1980).
12. Е. В. Кузьмин, Г. А. Петраковский, Э. А. Завадский, *Физика магнитоупорядоченных веществ* (Новосибирск: Наука: 1976).
13. G. Oomi and N. Mōri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, No. 9: 2924 (1981).
14. И. В. Золотаревский, *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*, № 2: 22 (2020).
15. И. В. Золотаревский, М. О. Щетинина, А. И. Золотаревский, *ФММ*, **122**, № 2: 138 (2021).

16. E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ International*, **29**, No. 2: 154 (1989).
17. Л. Д. Ворончихин, И. Я. Георгиева, *ФММ*, **44**: 207 (1977).
18. Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. М. Счастливцев, В. Д. Садовский, *ФММ*, **57**, № 4: 768 (1984).
19. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Acta Metal.*, **33**, No. 8: 1381 (1985).
20. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26**: 630 (1985).
21. И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, В. К. Манько, С. В. Сейдаметов, *ФММ*, **108**, № 2: 147 (2009).
22. В. М. Счастливцев, Ю. В. Калетина, Е. А. Фокина, А. В. Королев, В. В. Марченков, *ФММ*, **91**: 165 (2001).
23. В. Д. Садовский, П. А. Малинен, Л. А. Мельников, *МиТОМ*, № 9: 30 (1972).
24. И. Г. Факидов, Л. Д. Ворончихин, Э. А. Завадский, А. М. Бурханов, *ФММ*, **19**: 852 (1965).
25. В. Д. Поволоцкий, Л. Г. Журавлев, М. М. Штейнберг, *ФММ*, **35**, № 3: 567 (1973).
26. В. Л. Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара* (Москва: Наука: 1987).
27. C. Zener, *Trans. AIME*, **203**: 619 (1955).
28. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургия: 1962).
29. Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. Д. Садовский, *ФММ*, **66**, № 5: 935 (1988).
30. И. В. Золотаревский, В. Л. Снежной, И. Я. Георгиева, Л. А. Матюшенко, *ФММ*, **51**, № 3: 669 (1981).
31. И. В. Золотаревский, В. Л. Снежной, Л. М. Шейко, *ФММ*, **55**, № 3: 548 (1983).
32. В. А. Доценко, И. А. Белоус, *Вестник Владивостокского государственного университета экономики и сервиса*, **11**, № 3: 153 (2019).
33. R. G. Davis and C. L. Magee, *Met. Trans.*, **2**: 1939 (1971).
34. G. F. Bolling and R. H. Richman, *Philos. Mag.*, **19**: 247 (1969).

REFERENCES

1. V. D. Sadovskij, N. M. Rodigin, L. V. Smirnov, G. M. Filonchik, and I. G. Fakidov, *FMM*, **12**, No. 2: 302 (1961) (in Russian).
2. М. А. Krivoglaz, V. D. Sadovskij, L. V. Smirnov, and E. A. Fokina, *Zakalka Stali v Magnitnom Pole* [Tempering Steel in a Magnetic Field] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
3. V. D. Sadovskij, L. V. Smirnov, E. A. Fokina, P. A. Malinen, and I. P. Sorokin, *FMM*, **24**: 918 (1967) (in Russian).
4. V. M. Schastlivcev, L. N. Romashev, and V. D. Sadovskij, *FMM*, **67**, No. 4: 629 (1989) (in Russian).
5. М. А. Krivoglaz and V. D. Sadovskij, *FMM*, **18**, No. 4: 502 (1964) (in Russian).
6. I. V. Zolotarevskij, N. S. Kosenko, and M. A. Krivoglaz, *Metallofizika*, **1**, No. 2: 17 (1979) (in Russian).
7. I. V. Zolotarevskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**: 625 (2015) (in Russian).
8. I. V. Zolotarevsky, S. V. Loskutov, and M. O. Schetinina, *FMM*, **119**: 747 (2018).

9. N. P. Grazhdankina, *UFN*, **96**, No. 2: 291 (1968) (in Russian).
10. S. V. Vonsovskij, *Magnetizm* [Magnetizm] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
11. Je. A. Zavadskij and V. I. Val'kov, *Magnitnye Fazovye Perekhody* [Magnetic Phase Transitions] (Kiev: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).
12. E. V. Kuzmin, G. A. Petrakovskij, and Je. A. Zavadskij, *Fizika Magni-touporjadochennykh Veshchestv* [Physics of Magnetoordered Substances] (Novosibirsk: Nauka: 1976) (in Russian).
13. G. Oomi and N. Mōri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, No. 9: 2924 (1981) (in Russian).
14. I. V. Zolotarevskii, *New Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Engineering*, No. 2: 22 (2020) (in Russian).
15. I. V. Zolotarevsky, M. O. Schetinina, and O. I. Zolotarevsky, *FMM*, **122**: 127 (2021).
16. E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ International*, **29**, Iss. 2: 154 (1989).
17. L. D. Voronchihin and I. Ja. Georgieva, *FMM*, **44**: 207 (1977) (in Russian).
18. L. N. Romashev, A. A. Leontev, V. M. Schastlivcev, and V. D. Sadovskij, *FMM*, **57**, No. 4: 768 (1984) (in Russian).
19. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Acta Metal.*, **33**, No. 8: 1381 (1985).
20. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26**: 630 (1985).
21. I. V. Zolotarevskii, S. V. Loskutov, V. K. Man'ko, and S. V. Seidametov, *FMM*, **108**: 139 (2009).
22. V. M. Schastlivcev, Ju. V. Kaletina, E. A. Fokina, A. V. Korolev, and V. V. Marchenkov, *FMM*, **91**: 165 (2001) (in Russian).
23. V. D. Sadovskij, P. A. Malinen, and L. A. Mel'nikov, *MiTOM*, No. 9: 30 (1972) (in Russian).
24. I. G. Fakidov, L. D. Voronchihin, Je. A. Zavadskij, and A. M. Burhanov, *FMM*, **19**: 852 (1965) (in Russian).
25. V. D. Povolockij, L. G. Zhuravlev, and M. M. Shtejnberg, *FMM*, **35**, No. 3: 567 (1973) (in Russian).
26. V. L. Sedov, *Antiferromagnetizm Gamma-Zheleza. Problema Invara* [Antiferromagnetism of Gamma Iron. Invar's Problem] (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
27. C. Zener, *JOM*, **7**: 619 (1955).
28. M. Hansen and K. Anderko, *Struktury Dvojnykh Splavov* [Constitution of Binary Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1962) (in Russian).
29. L. N. Romashev, A. A. Leont'ev, and V. D. Sadovskij, *FMM*, **66**, No. 5: 935 (1988) (in Russian).
30. I. V. Zolotarevskiy, V. L. Snezhnoj, I. Ja. Georgieva, and L. A. Matjushenko, *FMM*, **51**, No. 3: 669 (1981) (in Russian).
31. I. V. Zolotarevskiy, V. L. Snezhnoj, and L. M. Shejko, *FMM*, **55**, No. 3: 548 (1983) (in Russian).
32. V. A. Docenko and I. A. Belous, *Vestnik Vladivostokskogo Gosudarstvennogo Universiteta Ekonomiki i Servisa*, **11**, No. 3: 153 (2019) (in Russian).
33. R. G. Davis and C. L. Magee, *Met. Trans.*, **2**: 1939 (1971).
34. G. F. Bolling and R. H. Richman, *Philos. Mag.*, **19**: 247 (1969).