Metallophysics and Advanced Technologies Memaлoфis. новітні технол. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2023, vol. 45, No. 5, pp. 699–715 https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0699 Reprints available directly from the publisher

PACS numbers: 61.72.Lk, 64.70.kd, 75.30.Kz, 75.50.Bb, 75.60.Ej, 81.30.Kf, 82.60.Nh

Мартенситне перетворення в крицях і стопах на основі Fe–Niінварів

I. В. Золотаревський, В. Ю. Ольшанецький, М. О. Щетініна

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

Бінарні залізоніклеві стопи є зручною модельною системою, на якій упродовж значного періоду досліджується мартенситне $\gamma \leftrightarrow \alpha$ перетворення в стопах заліза. Разом з тим, ці стопи є класичними інварами та широко досліджуються в зв'язку з «інварною проблемою». До недавнього часу «особливості мартенситного перетворення в стопах заліза» й «інварна проблема» розглядалися окремо. Врахування впливу магнетного стану аустеніту на мартенситне перетворення привело до відкриття іншого механізму — «магнетного $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу». Метою роботи є пошук центрів мартенситного перетворення в даних матеріялах. Передбачається, що в крицях і стопах заліза є три види мартенситних точок, кожна з яких має свій характерний фізичний зміст і приводить до одного з наступних переходів: «ізотермічного», «звичайного атермічного» та «магнетного атермічного». Перші два $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -переходи реалізуються на дислокаційних зародках, які формуються на основі наявних в аустеніті дефектів кристалічної структури. Магнетний перехід виникає на магнетних концентраційних неоднорідностях з дезорієнтованою магнетною структурою, що утворюється в результаті конкуренції взаємодій атомів Феруму (антиферомагнетизм) і Ніклю (феромагнетизм). Вимушена магнетострикція у парапроцесі та спонтанна магнетострикція нижче точки Кюрі приводять до збільшення міжатомової віддалі та виникнення колінеарного феромагнетизму в цих неоднорідностях зі зміною координаційного числа від 12 до 8. Сильний всебіч-

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

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

Citation: I. V. Zolotarevsky, V. Ju. Ol'shanetskii, and M. O. Schetinina, Martensitic Transformation in Steels and Alloys Based on Fe–Ni Invars, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 699–715 (2023) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.45.05.0699

699

ний тиск зменшує міжатомову віддаль і веде до утворення колінеарного антиферомагнетизму та стабілізації γ -фази. Сучасні уявлення про критичні розміри дислокаційних зародків, вище яких спостерігається лавиноподібний ріст їх, і розміри магнетних неоднорідностей (по об'єму) в системі Fe–Ni свідчать про величини одного порядку. Експериментальним критерієм магнетного $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу в крицях і стопах на основі Fe–Ni-інварів є аномально велика величина зміщення мартенситної точки в сильному магнетному полі: $\Delta M_S / \Delta H \geq 3$ К/(MA/м).

Ключові слова: інварні властивості аустеніту, магнетний мартенситний перехід, дислокаційні та магнетні зародки мартенситу, вимушена та спонтанна магнетострикції, центри нової фази.

Binary iron-nickel alloys are a convenient model system, on which the martensitic $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transformation in iron alloys is studied for a considerable period of time. At the same time, these alloys are classical invars and are widely studied in connection with the 'invar problem'. Until recently, the 'features of the martensitic transformation in iron alloys' and the 'invar problem' are considered separately. Taking into account the influence of the austenite magnetic state on the martensitic transformation leads to the discovery of another mechanism—'magnetic $\gamma \rightarrow \alpha$ transition'. The aim of this work is to find the centres of martensitic transformation in these materials. As assumed, there are three types of martensitic points for steels and iron alloys, each of which has its own characteristic physical content and leads to one of the following transitions: 'isothermal', 'ordinary athermal' and 'magnetic athermal'. The first two $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transitions are realized at dislocation embryos, which are formed of crystalstructure defects existing in austenite. The magnetic transition occurs on magnetic concentration inhomogeneities with a disoriented magnetic structure formed because of competition between iron (antiferromagnetism) and nickel (ferromagnetism) atoms. Forced magnetostriction during the paraprocess and spontaneous magnetostriction below the Curie point lead to an increase in the interatomic distance and the appearance of collinear ferromagnetism in these inhomogeneities with a change in the co-ordination number from 12 to 8. Strong comprehensive pressure reduces the interatomic distance and leads to the formation of collinear antiferromagnetism within them and γ -phase stabilization. The current understanding of the critical sizes of dislocation embryos, above which their avalanche-like growth is observed, and the sizes of magnetic inhomogeneities (by volume) in the Fe-Ni system indicate values of the same order. The experimental criterion for the magnetic $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in steels and alloys based on the Fe-Ni-invar is an abnormally large value of the martensitic point displacement in а strong magnetic field: $\Delta M_s / \Delta H \geq 3 \text{ K/(MA/m)}.$

Key words: invar properties of austenite, magnetic martensitic transition, dislocation and magnetic embryos of martensite, forced and spontaneous magnetostriction, centres of the new phase.

(Отримано 24 квітня 2023 р.; остаточн. варіянт — 8 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Проблема зародження нової фази за бездифузійного перетворення в криці важлива в теоретичному та практичному відношеннях. Ембріональна теорія зародження під час мартенситного перетворення М. Коена із співробітниками [1] передбачала наявність у вихідному аустеніті мартенситних зародків розміром у кілька десятків нанометрів. Та експериментального підтвердження цьому не було.

Пізніше був розроблений механізм виникнення дислокаційного мартенситного зародка на наявних в аустеніті структурних дефектах, що мають підвищену енергію [2–4]. Термодинамічні розрахунки показали, що критичний радіюс такого зародка, вище якого спостерігається його лавиноподібний ріст, становить декілька нанометрів за на порядок меншої півширини.

Відмітимо ще один простий модель зародження мартенситу, який пов'язаний із можливою неоднорідною хемічною структурою криць. Згідно з роботою [5], підготовленими до виникнення центрів мартенситного перетворення можуть бути в розріджених розчинах взагалі, а в аустеніті залізовуглецевих стопів зокрема, флюктуації складу, які є за температури гартування. Такі відхили складу зберігаються за швидкого охолодження. Рушійна сила мартенситного перетворення ділянок з меншим вмістом Карбону переважає рушійну силу інших ділянок, де Карбону більше.

Слід зазначити, що структура мартенситної фази в крицях і стопах заліза та кінетика перетворення мають певні особливості. Вони залежать не тільки від хемічного складу аустеніту, а й від його фізико-механічних властивостей.

2. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вплив механічних властивостей аустеніту та мартенситу на морфологію і кінетику мартенситного перетворення

В роботах [6, 7] досліджувався вплив міцности аустеніту та мартенситу на морфологію мартенситу. Визначено морфологію мартенситу й інтенсивність плину аустеніту в різних стопах заліза, вибраних таким чином, щоб аустеніти були парамагнетними, феромагнетними, зміцненими атомами заміщення або втілення. Показано, що двома найважливішими змінними для визначення площини габітусу (і, отже, морфології) мартенситу в стопах є опори руху дислокацій в аустеніті та фериті (мартенситі). У широкому наборі стопів, де спостерігався мартенсит із площиною габітусу $\{259\}_{\gamma}$, інтенсивність плину аустеніту за M_s перевищувала 30000 фунтів на квадратний дюйм (206 MH/м²). За нижчих міцностей аустеніту спостерігалися площини габітусу $\{225\}_{\gamma}$ або $\{111\}_{\gamma}$ залежно від опору руху дислокацій у фериті (рис. 1).

Одержані результати узгоджувалися з:

а) обґрунтованими інваріянтними зсувами ґратниці, а саме: {111}_γ
 — ковзання у фериті й аустеніті, {225}_γ — ковзання в аустеніті та двійникування у фериті, {259}_γ — двійникування у фериті;

б) постулатом, що серед цих альтернатив площина габітусу, яка спостерігається у даному стопі, є такою, що потребує найменших зусиль для інваріянтного пластичного зсуву ґратниці.

Якщо брати до уваги наявний зв'язок між структурою мартенситу та кінетикою мартенситного перетворення [8], то на основі цих досліджень можна пояснити також наявність двох різних кінетичних варіянтів мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення: ізотермічного (термічно активованого), якому відповідає структура мартенситу з габітусом {111}_γ, і «атермічного» для випадку габітусу {259}_γ. Очевидно, ковзання дислокацій у фериті (мартенситі) й аустеніті за температури початку мартенситної реакції (в точці M_s) контролюєть-



Рис. 1. Схематичне зображення впливу опору руху дислокацій у фериті й аустеніті на площину габітусу мартенситу; області, де має перевагу одна з площин габітусу, розділені суцільними лініями. Напрям А визначається змінною, яка еквівалентно зміцнює аустеніт і ферит (дефекти заміщення). Напрям В визначається змінною, яка зміцнює ферит швидше, ніж аустеніт (дефекти втілення) [6, 7].

Fig. 1. Schematic representation of the effect of dislocation resistance in ferrite and austenite on the martensite habitus plane; the areas, where one of the habitus planes is favoured, are separated by solid lines. Direction A is determined by variable that equivalently strengthens austenite and ferrite (substitutional defects). Direction B is determined by variable that strengthens ferrite faster than austenite (interstitial defects) [6, 7]. ся температурою та розтягнуте у часі до виникнення величини зародка, що перевищує критичні розміри, за яких спостерігається його спонтанний ріст. За значних опорів руху дислокацій в аустеніті та мартенситі потенціяльний бар'єр перевищує величину енергії активації, і ковзання припиняється. Збільшення внутрішнього механічного напруження веде до появи двійників, виникнення яких за даних умов не потребує термічної активації.

Щодо кореляції морфології мартенситних кристалів з феромагнетизмом, то в [6, 7] було зроблено припущення, що вона виникає лише через «інварне зміцнення», яке відбувається в цих аустенітах нижче точки Кюрі [9]. Такі міцні аустеніти мають тенденцію утворювати лінзовидні мартенсити з габітусом {259}_γ.

2.2. Вплив магнетного стану аустеніту на мартенситне перетворення

Наразі невідомо, чому нижче точки Кюрі в інварних стопах Fe–Ni відбувається зміцнення аустеніту. Оскільки природа самого інварного явища (аномально низького коефіцієнта термічного розширення нижче температури магнетного упорядкування; див. рис. 2) в значній мірі є магнетною, можна очікувати, що і механізм інварного зміцнення теж пов'язаний з магнетизмом.

Відомо, що магнетна структура залізоніклевих стопів дуже неод-



Рис. 2. Якісні залежності об'єму від температури для звичайного металу й інварного стопу; T_c — точка Кюрі, ω_s — спонтанна (об'ємна) магнетострикція аустеніту інвару [10].

Fig. 2. Qualitative dependences of volume on temperature for a common metal and an invar alloy; T_c is the Curie point, ω_s is the spontaneous (bulk) magnetostriction of the invar austenite [10].

норідна [10]. Окремі ділянки мають різні точки Кюрі [11]. Є також ділянки розміром у 1–2 нм, які ідентифікуються як парамагнетні або антиферомагнетні [12, 13]. Неоднорідну магнетну структуру аустеніту виявлено також в системах Fe–Ni–Cr, C–Fe–Ni–Cr.

Крім магнетної неоднорідности стопів Fe–Ni, в літературі обговорюються також їхні концентраційна та деформаційна неоднорідності. Очевидно, всі ці неоднорідності наявні одночасно [10].

Всі інварні стопи заліза граничать з мартенситним γ→αперетворенням. З наближенням до нього інварні аномалії, як правило, зростають. Вплив аномально великої об'ємної магнетострикції на зміщення мартенситної точки розглянуто в роботах [14, 15]. Одержано узагальнене рівняння Клавзіюса–Клапейрона вигляду

$$\Delta M_{S} = \frac{M_{S}}{q} \lambda_{2} \varepsilon \varepsilon_{H} , \qquad (1)$$

де M_s — температура початку мартенситного перетворення без магнетного поля, λ_2 — ефективний модуль пружности другої фази, ε —



Рис. 3. Залежність кількости мартенситу M від температури за охолодження (1) та температурна залежність напружености критичного магнетного поля H_K появи перших порцій мартенситу в зразках криці 24Х2Н22 (2) [18]. Мартенситні точки M_S і M'_S не збігаються.

Fig. 3. The dependence of the martensite amount M on the temperature during cooling (1) and the temperature dependence of the critical magnetic-field strength H_K of the appearance of the first portions of martensite in 24X2H22 steel samples (2) [18]. The martensite points M_S and M'_S do not coincide.

лінійна частина деформації за дилатації фаз, ε_H — стрикційна деформація аустеніту в магнетному полі, q — питома теплота $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення.

Узагальнення результатів експериментальних досліджень впливу сильних імпульсних магнетних полів на зміщення мартенситної точки для ряду криць і стопів на залізоніклевій основі, виконане в роботах [15, 16], показало значні розбіжності між експериментом і теорією за низьких мартенситних точок (0–200 К). Одержані результати свідчили про наявність іншого механізму $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення — «магнетного» фазового переходу першого роду.

У сильному магнетному полі звичайний мартенситний $\gamma \rightarrow \alpha$ перехід завдяки збільшенню міжатомової віддалі γ -фази (вимушена магнетострикція) може трансформуватися у магнетний фазовий перехід першого роду [17]. В цьому випадку спостерігаються дві мартенситні точки: одна — за охолодження стопів без магнетного поля, друга — за екстраполяції температурної залежности критичного магнетного поля H_K з области максимальних полів на вісь температур, причому з меншою величиною, що спостерігалося авторами роботи [18] для хромоніклевих криць (рис. 3) і [19] для інварних стопів Fe–Ni (рис. 4). Аналіза експериментальних і теоретичних



Рис. 4. Залежність температури зміщення мартенситної точки $\Delta T = T - M_S$ від напружености критичного магнетного поля H_K для інварних стопів Fe– Ni (за даними роботи [19]).

Fig. 4. Dependence of the martensitic-point temperature displacement $\Delta T = T - M_s$ on the strength of the critical magnetic field H_K for the Fe-Ni invar alloys (based on data of Ref. [19]).

температурних залежностей зміщення температури початку $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення в сильному магнетному полі свідчить, що вони мають різний фізичний зміст.

Як показано в [16, 17], $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення по типу магнетного фазового переходу 1-го роду може відбуватися і без магнетного поля. Це спостерігається в окремих ніклевих і хромоніклевих крицях. В цих матеріялах мартенситні точки M_s і M'_s збігаються. Але експериментальна величина зміщення мартенситної точки в магнетному полі в багато разів перевищує сумарні теоретичні розрахунки за узагальненими рівняннями Клавзіюса-Клапейрона, що враховують вимушену магнетострикцію (1) і намагнетованість фаз [20].

На рисунку 5 наведено залежність ефективности дії магнетного поля на зміщення температури мартенситного перетворення в роз-



Рис. 5. Розподіл температур зміщення мартенситної точки ΔM_S на одиницю критичної напружености магнетного поля (МА/м) в залежності від величин мартенситних точок M_S^H , одержаних екстраполяцією лінійних частин цих залежностей на вісь температур (рис. 3, 4), за результатами робіт [18, 19, 21–29]. Штрих-пунктирна лінія відокремлює магнетні мартенситні перетворення (2) від чисто структурних (1) за $\Delta M_S / \Delta H = 3$ К/(МА/м).

Fig. 5. Distribution of the martensitic-point temperature displacement ΔM_S per unit of critical magnetic field strength (MA/m) depending on the magnitudes of the martensitic points M_S^H obtained by extrapolating the linear parts of these dependences to the temperature axis (Figs. 3, 4) based on data of Refs. [18, 19, 21–29]. The dash-dot line separates magnetic martensitic transformations (2) from purely structural ones (1) at $\Delta M_S / \Delta H = 3$ K/(MA/m).

рахунку на одиницю напружености (МА/м) від температури початку перетворення M_S^H . Останнє позначення стосується мартенситних точок, одержаних екстраполяцією як за максимально високих (M_S), так і порівняно низьких магнетних полів (M'_S), тобто як магнетного, так і чисто структурного фазових переходів (використано результати робіт [18, 19, 21–29]). Всі переходи нижче штрихпунктирної лінії, яка відповідає величині $\Delta M_S / \Delta H = 3$ К/(МА/м), належать звичайному мартенситному перетворенню, а вище неї магнетному мартенситному переходу. Цю величину зміщення мартенситних точок в магнетному полі для стопів заліза, очевидно, можна вважати критерієм того чи іншого перетворення.

Магнетні мартенситні переходи в крицях на основі Fe–Ni за відсутности магнетного поля можна пояснити наявністю аномально великої спонтанної магнетострикції інварних складів [30, 31]. На рисунку 6, взятому з роботи [31], показано залежність спонтанної магнетострикції $\omega_S = \Delta V_{\gamma}/V_{\gamma}$ від вмісту Феруму в стопах Fe–Ni. В області 60–70 ат.% Fe $\omega_S \approx (1-1,4)\cdot 10^{-2}$, що в декілька десятків разів більше, ніж у чистого ніклю. В [32] було показано, що в стопах Fe– Ni–Mn мартенситне (атермічне) перетворення за охолодження без магнетного поля починається нижче точки Кюрі із досягненням спонтанної магнетострикції величиною $\omega_S \approx 0, 5\cdot 10^{-2}$.



Рис. 6. Концентраційна залежність спонтанної магнетострикції шя для стопів Fe-Ni [31].

Fig. 6. Concentration dependence of spontaneous magnetostriction ω_s for the Fe–Ni alloys [31].

2.3. Зародкування під час магнетного фазового перетворення першого роду

В роботі [3] розглянуто дислокаційний модель мартенситного зародка та проаналізовано шляхи його виникнення. Розрахунок енергетичного бар'єру для зародження дислокаційної петлі перетворення у бездефектному кристалі дає величину $\Delta U^* = 0,132 \cdot 10^{-19}$ Дж і представлений кривою 1 на рис. 7, а. Величина енергетичного бар'єру для зародження дислокаційної петлі перетворення на наявній в аустеніті ґвинтовій дислокації E неґативною та становить $\Delta U^* = -0,143 \cdot 10^{-19}$ Дж (крива 2 на тому ж рис.). Критичні розміри такого зародка у формі сплющеного сфероїда: $r^* = 3$ нм (критичний радіюс), $c^* = 0,125$ нм (критична півтовщина).

Прості підрахунки показують, що об'єм сферичного кластера, збагаченого залізом (магнетоконцентраційної неоднорідности діяметром у 2 нм) і об'єм розрахованого в [3] критичного зародка мартенситу мають один і той же порядок величини. У випадку магнетного переходу 1-го роду перетворення ГЦК-фази в ОЦК здійснюєть-



Рис. 7. Зміна вільної енергії для зародження дислокаційної петлі перетворення в бездефектному (1) та маючому ґвинтову дислокацію (2) аустенітному кристалі (*a*); схема дислокаційного зародка мартенситу (*б*) [3].

Fig. 7. The change in free energy for the nucleation of a transformation dislocation loop within the defect-free austenite crystal (1) and within the austenite crystal having a screw dislocation (2) (a); the scheme of a dislocation martensite embryo (δ)[3].

ся силами обмінної взаємодії електронів всередині ГЦК-ґратниці. Ці сили за своєю природою є ізотропними і в багатьох випадках їх можна не враховувати. Але необхідно відмітити, що енергія обмінної взаємодії в 10^3-10^5 разів більша, ніж енергія магнетної анізотропії [33], яка відіграє важливу роль за технічного магнетування феромагнетиків. Можна представити, що з досягненням критичної міжатомової віддалі неколінеарна магнетна структура в ГЦК-фазі переходить у колінеарну феромагнетну. Але колінеарна феромагнетна структура потребує додаткового збільшення міжатомової віддалі. Структурний перехід в ОЦК-фазу забезпечує їй стабільність. Спонтанне виникнення двох або більше ґвинтових дислокацій протилежних знаків під дією внутрішніх напружень може бути проміжним вирішальним процесом ГЦК \rightarrow ОЦК-переходу.

В роботі [21] було висловлено припущення про те, що в хромоніклевій криці 67Х2Н22 зародження мартенситної фази в сильному магнетному полі може бути на межі двох магнетних неоднорідностей: феромагнетної й антиферомагнетної. Автори [21] вважають, що саме ці ділянки аустеніту максимально дезорієнтовані, а їхні магнетні моменти найкраще сприймають магнетне поле.

Разом з тим, дослідження взаємодії на межі феромагнетної й антиферомагнетної складових у хромоніклевих крицях (17–19% Сг і 9–13 % Ni) свідчить про наявність у них ефекту односпрямованої (обмінної) анізотропії (див. [10], с. 74–75, 185). На рисунку 8 схематично зображено два можливих варіянти (крім вказаного вище) орієнтації магнетних моментів атомів у феромагнетній (ліворуч) і антиферомагнетній (праворуч) поверхнях кластерів (дотичні поверхні розділено штриховою лінією). На рисунку 8, *а* магнетні моменти кластерів по дотичній поверхні мають однаковий напрямок, на відміну від рис. 8, δ , де вони протилежні. Це приводить до зміщення петлі гістерези I(H) вдовж осі H у Неєлевій точці T_N за охолодження зразка (рис. 8, δ).

Таким чином, найбільш ймовірними центрами виникнення мартенситних кристалів за магнетного фазового переходу, як в магнетному полі, так і без нього, є магнетоконцентраційні неоднорідності, збагачені атомами Феруму за достатньої кількости конкурувального (дезорієнтувального) елементу (переважно Ni). Перехід цих ділянок в упорядкований антиферомагнетний стан зменшує їхню рушійну силу і за відсутности достатньо сильних магнетних полів блокує мартенситне перетворення.

На рисунку 9 показано фазові переходи в сильному магнетному полі та без поля в хромоніклевій криці 67Х2Н22 [21] і арсеніді Манґану, леґованому 3% Со [34]. В обох випадках за охолодження зразків без магнетного поля спостерігається перехід високотемпературної фази (або її частини) у антиферомагнетний стан (криві 1). У сильному імпульсному магнетному полі індукуються необоротньо фе-



Рис. 8. Односпрямована (обмінна) анізотропія: магнетні моменти атомів по дотичній поверхні (штрихова лінія) феромагнетного й антиферомагнетного кластерів мають однаковий напрямок (*a*); те саме — з протилежним напрямком (б); залежність намагнетованости *I* від напружености магнетного поля *H* (зміщення петлі гістерези за охолодження нижче Неєлевої точки) [10] (*в*).

Fig. 8. Unidirectional (exchange) anisotropy: magnetic moments of atoms along the tangential surface (dashed line) of the ferromagnetic and antiferromagnetic clusters, which have the same direction (*a*); the same with the opposite direction (δ); dependence of magnetization *I* on the magnetic-field strength *H* (displacement of the hysteresis loop during cooling below the Neel point T_N) [10] (*b*).

ромагнетні фази (криві 2). Критичні магнетні поля H_K , які індукують перетворення, істотно залежать від температури та мають екстремуми в околі Неєлевих температур T_N . В стопі $Mn_{97}Co_{0,03}As$ індукована феромагнетна фаза за температури у 275 К різко переходить у парамагнетний стан шляхом фазового перетворення першого роду (крива 3). Теж саме спостерігається з індукованою мартенситною фазою за зворотнього $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходу у стопах заліза з Ніклем [35, 36]. Тобто всі відомі дані свідчать про те, що в криці 67Х2Н22 у магнетному полі, як і в стопі $Mn_{97}Co_{0,03}As$, спостерігається магнетний фазовий перехід першого роду.

Складний характер залежности критичного магнетного поля від температури в криці 67Х2Н22 та відсутність мартенситного перетворення в ній без магнетного поля, на нашу думку, свідчить про те, що зародження феритної (мартенситної) α -фази в крицях і стопах на основі Fe–Ni за магнетного переходу першого роду відбувається на дезорієнтованих у магнетному відношенні концентраційних неоднорідностях. Перехід їх в антиферомагнетний стан зменшує вільну енергію та затримує утворення феритного (мартенситного) центру. Достатньо сильне магнетне поле в околі Неслевої точки T_N здійснює інверсію магнетних моментів у антиферомагнетних неод-



Рис. 9. Температурні залежності магнетної сприйнятливости в нульовому магнетному полі χ_0 і питомої намагнетованости σ (1), напружености критичного магнетного поля H_K (2) та питомої намагнетованости σ індукованої фази за нагрівання (3) у криці 67Х2Н22 [21] і стопу Mn₉₇Co_{0,03}As [34].

Fig. 9. Temperature dependences of magnetic susceptibility in zero magnetic field χ_0 and specific magnetization σ (1), critical magnetic field strength H_K (2), and specific magnetization σ of the induced phase during heating (3) for 67X2H22 steel [21] and Mn₉₇Co_{0.03}As alloy [34].

норідностях і перетворює їх у центри феритного росту. За температур, нижчих за T_N , антиферомагнетна взаємодія стає міцнішою та потребує для здійснення інверсії магнетних моментів більшої напружености критичного магнетного поля H_K . Мінімальне H_K для обох стопів спостерігається за температур, на декілька К вищих за T_N , тобто на межі парамагнетизм \leftrightarrow антиферомагнетизм. У випадку ідеального однорідного кристалу цю температуру можна було б назвати синґулярною точкою. Але для хемічно неоднорідного полікристалу це — температурна область, в якій наявні одночасно стійкі та нестійкі ділянки з антиферомагнетним і парамагнетним станами (в криці 67Х2H22 є також окремі стійкі феромагнетні ділянки).

3. ВИСНОВКИ

1. В стопах Fe–Ni, а також у крицях і стопах на їхній основі, мартенситне перетворення здійснюється за трьома різними механізмами, кожний з яких має свою характерну мартенситну точку. Ізотермічне та звичайне атермічне перетворення аустеніту в мартенсит реалізується на дислокаційних зародках, які формуються на наявних в аустеніті структурних дефектах. Їхні мартенситні точки під дією зовнішніх впливів (сильних магнетних полів, всебічного тиску) зміщуються у відповідності до узагальнених рівнянь Клавзіюса– Клапейрона. Структура мартенситу та кінетика перетворення визначаються величиною опору руху дислокацій в аустеніті та мартенситі.

2. Магнетне мартенситне перетворення зароджується на концентраційних магнетних неоднорідностях з дезорієнтованою магнетною структурою типу спінового скла. Основною причиною магнетного переходу першого роду «неколінеарна магнетна структура \rightarrow колінеарний феромагнетизм» є аномально велика спонтанна магнетострикція в аустеніті за охолодження нижче точки Кюрі та (або) аномально велика вимушена магнетострикція в сильному магнетному полі. Фазовий перехід здійснюється обмінною взаємодією електронів і не пов'язаний із рівнянням Клавзіюса-Клапейрона. Зміщення мартенситної точки в магнетному полі навіть за абсолю- $T \approx 0 \mathrm{K}$ тної температури перевищує величину $\Delta M_S/\Delta H = 3$ К/(МА/м). Цю величину $\Delta M_S/\Delta H$ можна вважати експериментальним критерієм наявности магнетного мартенситного переходу в крицях і стопах заліза.

3. Як дислокаційні, так і магнетні зародки мають критичні розміри (по об'єму) одного порядку величини $\approx 5-20$ нм³.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. L. Kaufman and M. Cohen, Progress in Metal Physics, 7: 165 (1958).
- 2. Ю. Н. Петров, Український фізичний журнал, 16, № 9: 1409 (1971).
- 3. Ю. Н. Петров, Доклады международной конференции «ICOMAT-77» (16–20 мая 1977 г.) (Киев: 1978), с. 64.
- 4. G. B. Olson and M. Cohen, Met. Trans. A, 7A: 1897 (1976).
- 5. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, and D. Turnbull, *JOM*, 1: 691 (1949).
- 6. R. G. Davies and C. L. Magee, *Metall. Trans.*, 1: 2927 (1970).
- 7. R. G. Davies and C. L. Magee, Metall. Trans., 2: 1939 (1971).
- И. Я. Георгиева, О. П. Максимова, Физ. мет. металловед., 32, № 2: 364 (1971).
- 9. G. F. Bolling and R. H. Richman, Phil. Mag., 19: 247 (1969).
- 10. В. Л. Седов, Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара (Москва: Наука: 1987).
- С. В. Григорьев, Исследование критических явлений вблизи точки Кюри в инварных железо-никелевых сплавах поляризованными нейтронами (Автореф. дис....канд. физ.-мат. наук) (Санкт-Петербург: Институт ядерной физики: 1998).
- 12. А. З. Меньшиков, В. А. Шестаков, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 4: 722 (1977).
- 13. В. И. Гоманьков, Е. В. Козис, Б. Н. Мохов, Докл. АН СССР, 225: 807 (1975).
- И. В. Золотаревский, Н. С. Косенко, М. А. Кривоглаз, *Металлофизика*, 1, № 2: 17 (1979).
- 15. И. В. Золотаревский, Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении, № 2: 22 (2020).

МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ В КРИЦЯХ І СТОПАХ НА ОСНОВІ Fe-Ni 713

- 16. І. В. Золотаревський, Металофіз. новітні технол., 44, № 2: 159 (2022).
- 17. И. В. Золотаревский, М. О. Щетинина, А. И. Золотаревский, *Физ. мет. мет. мет. талловед.*, **122**, № 2: 138 (2021).
- 18. Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. М. Счастливцев, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металловед.*, **57**, № 4: 768 (1984).
- 19. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Acta Metal.*, **33**, No. 8: 1381 (1985).
- М. А. Кривоглаз, В. Д. Садовский, Физ. мет. металловед., 18, № 4: 502 (1964).
- Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. Д. Садовский, Физ. мет. металловед., 66, № 5: 935 (1988).
- В. М. Счастливцев, Л. Н. Ромашев, В. Д. Садовский, Физ. мет. металловед., 67, № 4: 629 (1989).
- 23. И. Г. Факидов, Л. Д. Ворончихин, Э. А. Завадский, А. М. Бурханов, *Физ. мет. металловед.*, **19**, № 6: 852 (1965).
- Е. А. Фокина, Л. В. Смирнов, В. Д. Садовский, Физ. мет. металловед., 27, № 4: 756 (1969).
- 25. В. Д. Садовский, П. А. Малинен, Л. А. Мельников, *МиТОМ*, № 9: 30 (1972).
- В. М. Счастливцев, Ю. В. Калетина, Е. А. Фокина, А. В. Королев,
 В. В. Марченков, Физ. мет. металловед., 91, № 2: 61 (2001).
- E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ Int.*, 29, No. 2: 154 (1989).
- T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 26, No. 9: 630 (1985).
- T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 25, No. 12: 837 (1984).
- 30. G. Oomi and N. Mori, J. Phys. Soc. Jpn., 50, No. 9: 2924 (1981).
- А. И. Захаров, А. З. Меньшиков, А. С. Уралов, Физ. мет. металловед., 36, № 6: 1306 (1973).
- 32. И. В. Золотаревский, Металлофиз. новейшие технол., 37, № 5: 625 (2015).
- Е. С. Боровик, А. С. Мильнер, Лекции по магнетизму (Харьков: ХГУ: 1966).
- А. А. Галкин, Э. А. Завадский, В. М. Смирнов, В. И. Вальков, Докл. АН СССР, 218, № 3: 552 (1974).
- И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, В. К. Манько, С. В. Сейдаметов, Физ. мет. металловед., 108, № 2: 147 (2009).
- И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, М. О. Щетинина, Физ. мет. металловед., 119, № 8: 794 (2018).

REFERENCES

- 1. L. Kaufman and M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, 7: 165 (1958).
- 2. Yu. N. Petrov, *Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal*, **16**, No. 9: 1409 (1971) (in Russian).
- 3. Yu. N. Petrov, *Proc. of Int. Conf. 'ICOMAT-77' (May 16–20, 1977)* (Kiev: 1978), p. 64 (in Russian).
- 4. G. B. Olson and M. Cohen, Met. Trans. A, 7A: 1897 (1976).
- 5. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, and D. Turnbull, *JOM*, 1: 691 (1949).
- 6. R. G. Davies and C. L. Magee, Metall. Trans., 1: 2927 (1970).

714 І. В. ЗОЛОТАРЕВСЬКИЙ, В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ, М. О. ЩЕТІНІНА

- 7. R. G. Davies and C. L. Magee, Metall. Trans., 2: 1939 (1971).
- 8. I. Ya. Georgieva and O. P. Maksimova, *Fiz. Met. Metalloved.*, **32**, No. 2: 364 (1971) (in Russian).
- 9. G. F. Bolling and R. H. Richman, *Phil. Mag.*, 19: 247 (1969).
- V. L. Sedov, Antiferromagnetizm Gamma-Zheleza. Problema Invara [Antiferromagnetism of Gamma Iron. Invar Problem] (Moskva: Nauka: 1987) (in Russian).
- 11. S. V. Grigor'ev, Issledovanie Kriticheskikh Yavleniy Vblizi Tochki Kyuri v Invarnykh Zhelezo-Nikelevykh Splavakh Polyarizovannymi Neitronami [Research of Critical Phenomena near the Curie Point in Invar Iron–Nickel Alloys by Polarized Neutrons] (Thesis of Disser. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Saint Petersburg: Institut Yadernoy Fiziki: 1998) (in Russian).
- 12. A. Z. Men'shikov and V. A. Shestakov, *Fiz. Met. Metalloved.*, 43, No. 4: 722 (1977) (in Russian).
- V. I. Goman'kov, E. V. Kozis, and B. N. Mokhov, *Dokl. AN SSSR*, 225: 807 (1975) (in Russian).
- 14. I. V. Zolotarevskiy, N. S. Kosenko, and M. A. Krivoglaz, *Metallofizika*, 1, No. 2: 17 (1979) (in Russian).
- 15. I. V. Zolotarevskiy, Novyye Materialy i Tekhnologii v Metallurgii i Mashinostroyenii, No. 2: 22 (2020) (in Russian).
- 16. I. V. Zolotarevs'kyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 2: 159 (2022) (in Ukrainian).
- 17. I. V. Zolotarevskiy, M. O. Shchetinina, and A. I. Zolotarevskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **122**, No. 2: 138 (2021) (in Russian).
- 18. L. N. Romashev, A. A. Leont'ev, V. M. Schastlivtsev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **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. M. A. Krivoglaz and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **18**, No. 4: 502 (1964) (in Russian).
- L. N. Romashev, A. A. Leont'ev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, 66, No. 5: 935 (1988) (in Russian).
- 22. V. M. Schastlivtsev, L. N. Romashev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **67**, No. 4: 629 (1989) (in Russian).
- 23. I. G. Fakidov, L. D. Voronchikhin, E. A. Zavadskiy, and A. M. Burkhanov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **19**, No. 6: 852 (1965) (in Russian).
- E. A. Fokina, L. V. Smirnov, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, 27, No. 4: 756 (1969) (in Russian).
- 25. V. D. Sadovskiy, P. A. Malinen, and L. A. Mel'nikov, *MiTOM*, No. 9: 30 (1972) (in Russian).
- 26. V. M. Schastlivtsev, Yu. V. Kaletina, E. A. Fokina, A. V. Korolev, and V. V. Marchenkov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **91**, No. 2: 61 (2001) (in Russian).
- E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ Int.*, 29, No. 2: 154 (1989).
- T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 26, No. 9: 630 (1985).
- T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 25, No. 12: 837 (1984).
- 30. G. Oomi and N. Mōri, J. Phys. Soc. Jpn., 50, No. 9: 2924 (1981).

- 31. A. I. Zakharov, A. Z. Men'shikov, and A. S. Uralov, *Fiz. Met. Metalloved.*, 36, No. 6: 1306 (1973) (in Russian).
- 32. I. V. Zolotarevskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37, No. 5: 625 (2015) (in Russian).
- 33. E. S. Borovik and A. S. Mil'ner, *Lektsii po Magnetizmu* [Lectures on Magnetism] (Kharkiv: KhGU: 1966) (in Russian).
- 34. A. A. Galkin, E. A. Zavadskiy, V. M. Smirnov, and V. I. Val'kov, *Dokl. AN SSSR*, **218**, No. 3: 552 (1974) (in Russian).
- 35. I. V. Zolotarevskiy, S. V. Loskutov, V. K. Man'ko, and S. V. Seydametov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **108**, No. 2: 147 (2009) (in Russian).
- 36. I. V. Zolotarevskiy, S. V. Loskutov, and M. O. Shchetinina, *Fiz. Met. Metalloved.*, **119**, No. 8: 794 (2018) (in Russian).