

О МАГНИТНОМ УПОРЯДОЧИВАНИИ КЛАСТЕРНЫХ ЗОН В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ СОСТАВА ИЛИ ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Аустенитные стали находят широкое применение в промышленности, а возникающие при деформации мартенситные фазы существенно влияют на их механические и коррозионные свойства [1, 2]. В работе [3] показано, что в этих сталях при увеличении легирующей добавки никеля или марганца, парамагнетизм аустенита, оцененный удельной магнитной восприимчивостью χ или ослабляется (в первом случае) или наоборот усиливается (во втором). Так с увеличением содержания марганца от 8,6 % до 17,5 % величина χ уменьшается от $3,90 \cdot 10^{-8}$ м³/кг до $1,90 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, а с увеличением содержания никеля от 11,99 % до 15,76 % – χ увеличивается от $3,05 \cdot 10^{-8}$ до $4,00 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Таким образом, никель благоприятствует склонности к проявлению признаков ферромагнитного состояния, а марганец, наоборот, усиливает склонность к антиферромагнетизму. В то же время, увеличение степени деформации сжатием при фиксированных количествах обсуждаемых добавок явно сопровождается изменением магнитного состояния аустенита в направлении усиления склонности появления латентных признаков ферромагнитного состояния (без появления будь каких, даже очень малых, количеств ферромагнитных фаз). Для стали 10X16H13 исходное значение χ составило $3,58 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, а деформация 22,7 % привела к росту удельной магнитной восприимчивости до значения $4,11 \cdot 10^{-8}$ м³/кг [4]. Для Г13Л исходное значение χ составило $2,36 \cdot 10^{-8}$ м³/кг и деформация до 4,86 % привела к росту χ (хотя и незначительно) до значения $2,54 \cdot 10^{-8}$ м³/кг [5].

Естественно, что объяснить приведенные факты просто изменением соотношения числа локализованных и коллективизированных электронов атомных комплексов [6] весьма затруднительно. Попытаемся найти дополнительные аргументы, объясняющие хотя бы в предположительном плане, в пользу такого рода развития событий в железном аустените при его деформации сжатием или при увеличении степени его легирования никелем или марганцем с энергетических позиций. Поскольку марганец (как и хром) является чистым антиферромагнетиком с отрицательным значением интеграла взаимодействия с малым по модулю значением обменного интеграла A , можно предположить в соответствии с данными работ [7, 8], что деформация марганца меняет это состояние таким образом, что интеграл взаимодействия изменяет свой знак с отрицательного на положительный, оставаясь при этом численно небольшой величиной. Например, в [8] отмечается, что в результате контактной деформации происходит «теплый» дрейф атомов внедрения в места скопления дефектов. Это приводит к смещению ординат интеграла взаимодействия в сторону его положительного значения [7].

Известно, что в железе при температуре ниже точки Кюри, начинается происходить (вплоть до 0 К) фазовый переход II-го рода, связанный с эффектом магнитного упорядочивания, обуславливающий появление ферромагнетизма или антиферромагнетизма в соответствии со знаками интеграла магнитного взаимодействия в металлах с незаполненными электронами $3d$ или $4f$ оболочками атомных уровней. Это приводит к уменьшению свободной энергии атомных комплексов на основе железа (а также никеля или марганца).

Рассмотрим определенный атомный комплекс (кластер) содержащий как атомы железа, так и атомы никеля кристаллической решетки аустенитной фазы в пределах, как минимум, координатной сферы (рис. 1).

Исходя из широко известного соотношения Гейзенберга-Френкеля $\Delta E = -2 \sum_{i,j} A_{ij} (S_i \cdot S_j)$, где A_{ij} – парный атомный потенциал магнитного взаимодействия, S_i и S_j – единичные векторы магнитных спинов определенной атомной пары, попытаемся оценить склонность, в рассматриваемых условиях, к формированию кластеров, благоприятствующих при определенных температурах началу перехода от парамагнитного состояния Fe-Ni матрицы к ферромагнитному. Используя известные соотношения нетрудно оценить свободную энергию взаимодействия магнитных атомных диполей (в основном за счет определенной ориентации векторов спинов ГЦК решеток d -полос никеля и железа:

$$F_{\text{Fe-Ni}}^{\text{М.ВЗ.}} = E(p_1, p_2) - T \cdot S(p_1, p_2). \quad (1)$$

Здесь p_1 и p_2 вероятность параллельной однозначной ориентации спинов соответствующих атомных полос элементов.

Используя известные соотношения и игнорируя магнитные смещения разнородных атомов, можно представить соотношение (1) в виде:

$$F_{\text{Fe-Ni}}^{\text{М.ВЗ.}} = -\frac{1}{2} N z (C_1^2 |A_1| p_1^2 + C_2^2 |A_2| p_2^2) + \frac{1}{2} kNT (C_1 S_1^* + C_2 S_2^*), \quad (2)$$

где индексы (1) и (2) связаны с показателями железной и никелевой матрицами

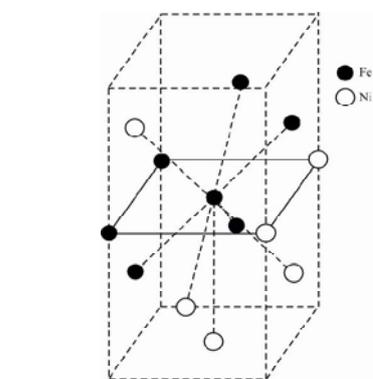


Рис. 1. Схема базового атомного комплекса (кластера)

соответственно, а индекс (*) отвечает хвостовым скобочным частям логарифмических слагаемых; A_1 и A_2 – энергия магнитного взаимодействия (обменные интегралы), $C_{1(2)}$ – концентрации, N – суммарное количество атомов обоих сортов, z – координационное число общей кристаллической структуры, k – постоянная Больцмана, T – температура по Кельвину.

Далее специально отметим, что $0 \leq p_1 = \frac{N_1^{\uparrow} - N_1^{\uparrow\downarrow}}{N_1} \leq 1$; $0 \leq p_2 = \frac{N_2^{\uparrow} - N_2^{\uparrow\downarrow}}{N_2} \leq 1$, а суммарная энергия может быть

представлена следующим промежуточным выражением:

$$S_{\Sigma} = S_1(p_1) + S_2(p_2) = -k \left[C_1 \ln \frac{N_1^{\uparrow!}}{N_1^{\uparrow} \cdot N_1^{\uparrow\downarrow}} + C_2 \ln \frac{N_2^{\uparrow!}}{N_2^{\uparrow} \cdot N_2^{\uparrow\downarrow}} \right],$$

где символ \uparrow – индекс атомов, не вступивших во взаимодействие, $\uparrow\downarrow$ – индекс кооперированных атомов.

Минимизируя выражение (2) после соответствующих подстановок, получим два уравнения

$$\left(\frac{\partial F^{M.B3.}}{\partial p_1} \right)_{C_1, C_2, T} = 0 = -\frac{1}{2} N z C_1^2 |A_1| 2p_1 + \frac{1}{2} k T C_1 N \ln \frac{1+p_1}{1-p_1}, \quad \left(\frac{\partial F^{M.B3.}}{\partial p_2} \right)_{C_1, C_2, T} = 0 = -\frac{1}{2} N z C_2^2 |A_2| 2p_2 + \frac{1}{2} k T C_2 N \ln \frac{1+p_2}{1-p_2}. \quad (3)$$

Поскольку в рассматриваемом случае $p_{1(2)} \leq 1$; $\ln \frac{1+p_{1(2)}}{1-p_{1(2)}} \cong 2p_{1(2)}$, то из (3) имеем для частных минимумов два следующих соотношения:

$$T = \frac{|A_1| z C_1}{k} \quad \text{и} \quad T = \frac{|A_2| z C_2}{k}. \quad (4)$$

Варьируя величины T , z и $C_{1(2)}$ можно получить выражение для температуры Кюри T_c , если по крайней мере $T < 1000 \text{ K}$. Т. е. в кластере, составленном из чистых атомов железа или никеля $T_c^{Fe} = \frac{12 A_{Fe}}{k}$ и $T_c^{Ni} = \frac{12 A_{Ni}}{k}$ (в обоих случаях $A_{1(2)} > 0$).

Подытоживая все выше сказанное можно прийти к следующему выводу: в железо-никелевом аустените при низких (климатических) температурах создаются определенные предпосылки (условия) образования участков (зон) ферромагнитного типа. Т. е. условия формирования кластеров мартенситного типа (при ускоренном охлаждении) или зоны ферромагнитного никелевого аустенита, которые обычно присутствуют в сталях содержащих более 25 % никеля. Поскольку температура T является переменным фактором, то согласно соотношениям (4) при фиксированных значениях обменных интегралов, температура может выступать как температура Кюри T_c для атомных скоплений железного типа, так и для скоплений атомов никеля при постоянном значении величины координационного фактора.

Список литературы

1. Снежной Г. В. Магнитное состояние аустенита вблизи истинной деформационной мартенситной точки хромоникелевых сталей аустенитного класса / Г. В. Снежной // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 6. – С. 599–604.
2. Снежной Г. В. Магнитное состояние аустенитной матрицы и механические свойства высокомарганцевых сталей / Г. В. Снежной, В. Н. Сажнев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 9 (96). – С. 115–120.
3. Ol'shanetskii V. E. Structural and magnetic stability of austenite in chromium-nickel and manganese steels with cold deformation / V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoi, V. N. Sazhnev // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – Vol. 58. – № 5. – P. 311–317.
4. Ольшанецкий В. Е. О формировании двух типов мартенситных фаз при пластической деформации аустенитной хромоникелевой стали / В. Е. Ольшанецкий, Г. В. Снежной // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – Т. 23. – № 2. – С. 78–87.
5. Ольшанецкий В. Е. О закономерностях формирования мартенситных фаз в марганцовистом аустените при деформации сжатием / В. Е. Ольшанецкий, Г. В. Снежной, В. Н. Сажнев // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2012. – № 2. – С. 8–14.
6. Гольдштейн М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.
7. Белоус М. В. Физика металлов / М. В. Белоус, М. П. Браун – К. : Вища школа, 1986. – 343 с.
8. An investigation of the contact resistance of steels with different heat resistances / I. P. Banas, A. I. Vil'chek, P. A. Mikhailov, V. E. Ol'shanetskii // Soviet Materials Science. – 2016. – Vol. 7. – № 2. – P. 131.

Одержано 09.12.2019

© Д-р техн. наук Ольшанецкий В. Е., д-р техн. наук Снежной Г. В.

Национальный университет «Запорізька політехніка», г. Запоріжжя

Ol'shanetskii V., Snizhnoi G. Magnetic ordering of cluster zones in austenitic steels upon a change in their composition or deformation action