

**НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ІНФОРМАЦІЯ**  
**SCIENTIFIC AND TECHNICAL INFORMATION**

УДК 669.1'24:537.636

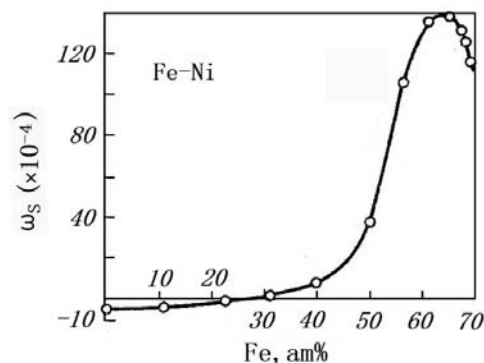
Золотаревський І. В. канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри фізики Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: zolotarevsky.i@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5512-3102

Ольшанецький В. Ю. д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: olshan@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0002-9485-4896

**ПРО МЕТАСТАБІЛЬНИЙ СТАН АУСТЕНІТУ Fe-Ni СПЛАВІВ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Основною особливістю сплавів Fe-Ni інварних складів є надзвичайно малий коефіцієнт термічного розширення. Відомо, що це пов'язано з спонтанною (об'ємною) магнітострикцією, яка виникає у  $\gamma$ -фазі нижче точки Кюрі при його охолодженні. Магнітострикційні зміни об'єму компенсують нормальне термічне розширення, і в достатньо великому температурному інтервалі коефіцієнт термічного розширення близький до нуля [1, 2].

В роботі [2], на основі експериментальних даних про температурну залежність коефіцієнта термічного розширення окремих сплавів системи Fe-Ni, розраховано величину спонтанної магнітострикції в них (рис. 1). Як видно з рисунку, її величина  $\omega_S = \Delta V_\gamma/V_\gamma$  може сягати значень до  $1,4 \cdot 10^{-2}$ , що значно перевищує величину  $\omega_S$  у чистих феромагнітних металах (залізо, нікель). По даним роботи [3], в деяких сплавах Fe-Ni  $\omega_S \rightarrow 1,7 \cdot 10^{-2}$ . Наразі аномально велике значення спонтанної магнітострикції в інварних сплавах Fe-Ni не має пояснення.

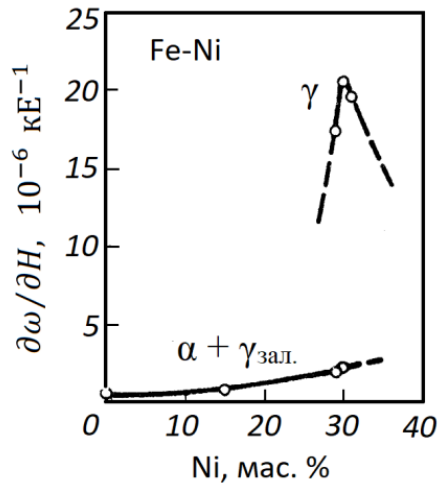


**Рисунок 1.** Концентраційна залежність спонтанної магнітострикції  $\omega_S = \Delta V_\gamma/V_\gamma$  в системі Fe-Ni

Крім спонтанної магнітострикції в інварних сплавах Fe-Ni нижче точки Кюрі спостерігаються також аномалії інших фізичних властивостей  $\gamma$ -фази. Зокрема, це стосується вимушеної (об'ємної) магнітострикції в області парапроцесу. В сплавах Fe-Ni вимушена магнітострикція  $\omega_P = \Delta V_\gamma/V_\gamma$ , як і спонтанна, на 1-2 порядки перевищує  $\omega$  чистих металів – заліза і нікелю. В реально досягаємих сильних імпульсних магнітних полях, зміна об'єму аустеніту сплавів Fe-Ni має такий же порядок величини, як і спонтанна магнітострикція  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ . Обидві магнітострикції мають однакове походження. Вони пов'язані зі зміною обмінної енергії при орієнтації магнітних моментів атомів сильним магнітним полем (вимушена магнітострикція) або зменшенням дезорієнтуючої ролі температури при охолодженні (спонтанна магнітострикція). Очевидно, що аномалії обох магнітострикцій обумовлені однією спільною причиною.

Інварні сплави Fe-Ni розташовані в районі великих концентрацій заліза поблизу фазової границі мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. Тобто, нижче температури термодинамічної рівноваги фаз  $T_0$  їх  $\gamma$ -фаза є метастабільною (нерівноважною). При  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні питомий об'єм сплавів збільшується. Зокрема, в сплаві Fe-30%Ni  $(V_\alpha - V_\gamma)/V_\gamma = 4 \cdot 10^{-2}$  [4]. Вимушена магнітострикція стабільної мартенситної  $\alpha$ -фази, на відміну

від  $\gamma$ -фази, має нормальну величину, близьку до чистих феромагнітних металів, що можна спостерігати на рис. 2 [5]. Відмітимо також ще одну деталь, важливу для наступного аналізу: вимушена магнітострикція в сильному магнітному полі, спонтанна магнітострикція при охолодженні і дилатація при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні мають один і той же знак величини і їх співвідношення між собою сягає значень відповідно: (0-0,01) : (0-0,015) : 0,04.



**Рисунок 2.** Концентраційні залежності вимушеної магнітострикції на одиницю напруженості магнітного поля  $\partial\omega/\partial H$  метастабільної аустенітної ( $\gamma$ ) і стабільної мартенситної ( $\alpha +$  залишкова  $\gamma$ ) фаз сплавів Fe-Ni в магнітному полі напруженістю 20 кЕ (1,6 МА/м) [5]

Спроби пояснити аномалії інвару впливом об'ємного ефекту при  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворенні робилися давно. Але  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення в сплавах Fe-Ni відбувається зі значним гістерезисом, що становить 400-500 К, тоді як інварні сплави проявляють оборотність властивостей. Крім того, після уточнення діаграми стану, було встановлено, що  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення не спостерігається в сплавах Fe-Ni з масовою часткою нікелю більше 34 % ні при яких температурах, тоді як в класичному сплаві «інвар» Ni становить 36 %, в сплаві «платиніт» – 42 % а в сплаві, що відноситься до класу елінварів – 45 %. В зв'язку з цим, питання про вплив  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення на основні інварні властивості сплавів Fe-Ni було майже знято з обговорення [6]. Разом з тим, питання про метастабільність інварних сплавів по відношенню до  $\alpha$ -фази залишається актуальним. Необхідно відмітити, що при довготривалому відпалі сплавів Fe-Ni з 30–40 % Ni при 400 °С спостерігалася змішана структура  $\alpha$ - і  $\gamma$ - фаз різних складів. При цьому, вклучення  $\alpha$ -фази мають у своєму складі більшу концентрацію заліза, ніж області  $\gamma$ - фази [1].

Останнє можна пояснити неоднорідною магнітною і концентраційною структурою інварних сплавів Fe-Ni. В їх феромагнітній основі існують нанонеоднорідності, які ідентифікуються як парамагнітні або антиферомагнітні. Це можуть бути неоднорідності з високим вмістом атомів заліза, які у  $\gamma$ - фазі мають антиферомагнітну взаємодію. Такі неоднорідності нерівноважні по відношенню до  $\alpha$ -фази навіть тоді, коли в цілому сплав знаходиться вище  $T_0$ - температури термодинамічної рівноваги  $\alpha$ - і  $\gamma$ - фаз.

При низьких температурах в сплавах Fe-Ni у сильному магнітному полі можливий магнітний мартенситний  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехід [7–9]. В деяких сплавах і сталях на основі Fe-Ni такий магнітний перехід першого роду спостерігається і без магнітного поля [10]. Вважається, що центрами росту цих мартенситних кристалів як в магнітному полі, так і без нього, є магнітні неоднорідності з дезорієнтованою магнітною структурою, розміри яких перевищують критичні [11]. Дослідження багатьох фізичних властивостей різними магнітними і немагнітними методами свідчить, що магнітні неоднорідності типу  $\gamma$ -Fe в області точок Кюрі і нижче існують у всіх інварних сплавах Fe-Ni [1]. Відомо, що розмір магнітних неоднорідностей в сплавах Fe-Ni в своїй більшості становить ~ 1 нм, що менше критичного (по нашим оцінкам розмір критичного зародку мартенситу може становити ~ 2 нм [11]). Магнітні неоднорідності з дезорієнтованою магнітною структурою в оточуючій феромагнітній основі  $\gamma$ -фази нижче точки Кюрі мають підвищену енергію. Ці неоднорідності мають у своєму складі більшу кількість атомів заліза ніж сусідні феромагнітні ділянки. Для них енергетично вигідно перейти у феромагнітну колінеарну структуру – ідеально, у феромагнітну  $\alpha$ - фазу (ОЦК), з більшою міжатомною відстанню [11]. Але феромагнітна основа з відносно більшим числом атомів нікелю протидіє зміні кристалічної ґратки. При зменшенні температури розмір критичного зародку зменшується і це може привести до початку  $\gamma \rightarrow \alpha$ - перетворення в мартенситній точці  $M_S$ .

Таким чином, в температурному інтервалі від точки Кюрі  $T_C$  до мартенситної точки  $M_S$ , (якщо вона є) магнітні неоднорідності з відносно великою кількістю атомів заліза і дезорієнтованою магнітною структурою в

аустеніті інварних сплавів Fe-Ni можуть відігравати роль стиснутих пружних елементів в середині феромагнітної  $\gamma$ - фази. Маючи тенденцію до  $\gamma \rightarrow \alpha$ - переходу вони створюють мікроскопічне механічне напруження в феромагнітній основі навколо магнітної (концентраційної) неоднорідності, яке має як тангенціальну, так і нормальну складову. Тангенціальні складові механічного напруження приводять до виникнення деформаційної неоднорідності аустеніту, тоді як нормальні складові сприяють збільшенню об'єму сплаву. При зовнішньому одноосному деформуванні такого матеріалу повинно спостерігатися зменшення модуля поздовжньої пружності  $E$  (модуля Юнга), що в дійсності і має місце в інварних сплавах Fe-Ni нижче точки Кюрі (див. [1], с. 138–139).

Отже, аномалії фізичних властивостей інварних сплавів Fe-Ni можна пояснити, прийнявши до уваги метастабільний (нерівноважний) стан концентраційних неоднорідностей (докритичних зародків мартенситу), в склад яких входить достатньо велике число атомів заліза з дезорієнтованою магнітною структурою.

#### Список літератури

1. Седов, В. Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара [Текст] / В. Л. Седов – М. : Наука, 1987. – 288 с.
2. Захаров, А. И. Коэффициент теплового расширения железоникелевых сплавов с ГЦК решеткой [Текст] / А. И. Захаров, А. З. Меньшиков, А. С. Уралов // ФММ. – 1973. – Т. 36. – № 6. – С. 1306–1308.
3. Oomi, G. Pressure Effect on the Spontaneous Volume Magnetostriction of Fe-Ni and Fe-Pt Invar Alloys [Text] / G. Oomi, N. Mori // J. Phys. Soc. Jpn. – 1981. – Vol. 50. – № 9. – P. 2924– 2930.
4. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений [Текст] / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. – 1961. – Т. 4. – С. 192-289.
5. Куценко, Ю. Н. Магнитострикция гетерогенных структур [Текст] / Ю. Н. Куценко, В. Г. Каниболоцкий, И. В. Золотаревский – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2006. – 200 с.
6. Белов, К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах [Текст] / К. П. Белов – М.–Л. : ГИТТЛ, 1951. – 256 с.
7. Золотаревский, И. В. Влияние объемной магнитострикции на мартенситное превращение в сплавах железа. Магнитный фазовый переход первого рода [Текст] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37. – № 5. – С. 625–636.
8. Золотаревский, И. В. Мартенситное превращение в системах на основе составов Fe-Ni в сильных магнитных полях [Текст] / И. В. Золотаревский // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2020. – № 2. – С. 22–29. DOI: 10.15588/1607-6885-2020-2-3.
9. Zolotarevsky, I. V. Martensitic Transformation in Fe-Ni Alloys with Addition of Chromium, Manganese, and Carbon in High Magnetic Fields [Text] / I. V. Zolotarevsky, M. O. Schetininam, O. I. Zolotarevsky // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – Vol. 122. – N 2, – P. 127–133. DOI: 10.1134/S0031918X21020113.
10. Золотаревський, І. В. Інварні аномалії і мартенситне перетворення у сталях і стопах на основі Fe-Ni у сильному магнетному полі та без нього [Текст] / І. В. Золотаревський // Металофізика і новітні технології. – 2022. – Т. 44. – № 2. – С. 159–174. DOI: 10.15407/mfint.44.02.0159.
11. Золотаревський, І. В. Мартенситне перетворення в крижах і стопах на основі Fe-Ni- інварів [Текст] / І. В. Золотаревський, В. Ю. Ольшанецький, М. О. Щетініна // Металофізика і новітні технології. – 2023. – Т. 45. – № 5. – С. 719–736.

Одержано 21.09.2023

## ON THE METASTABLE STATE OF AUSTENITE OF Fe-Ni ALLOYS AND ITS EFFECT ON PHYSICAL PROPERTIES

Zolotarevsky I. Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: zolotarevsky.i@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5512-3102

Ol'shanetskii V. Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Physical Material Science, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: olshan@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0002-9485-4896

#### References

1. Sedov, V. L. (1987). Antiferromagnetizm gamma-zheleza. Problema invara [Antiferromagnetism of gamma iron. Invar problem]. Moskva: Nauka, 288.
2. Zaharov A. I., Men'shikov A. Z., Uralov A. S. (1973) Koefficient teplovogo rasshirenija zhelezonike-levykh splavov s GCK reshetkoj [Coefficient of thermal expansion of iron-nickel alloys with fcc lattice]. FMM, 36 (6), 1306-1308.

3. Oomi G., Mori N. (1981). Pressure Effect on the Spontaneous Volume Magnetostriction of Fe–Ni and Fe–Pt Invar Alloys. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50 (9), 2924–2930.
4. Kaufman L., Kojen M. (1961). Термодинаміка і кінетика мартенситних превращень [Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations]. *Uspehi fiziki metallov*, 4, 192–289.
5. Kucenko Ju. N., Kanibolockij V. G., Zolotarevsky I. V. (2006). Magnitostrikcija geterogennyh struktur [Magnetostriction of heterogeneous structures]. Dnepropetrovsk: Lira LTD, 200.
6. Belov K. P. (1951) Uprugie, teplovye i jelektricheskie javlenija v ferromagnitnyh metallah [Elastic, thermal and electrical phenomena in ferromagnetic metals]. M.-L. : GITTL, 256.
7. Zolotarevsky, I. V. (2015). Vlijanie ob'emnoj magnitostrikcii na martensitnoe prevrashhenie v splavah zheleza. Magnitnyj fazovyj perehod pervogo roda [Effect of bulk magnetostriction on martensitic transformation in iron alloys. Magnetic phase transition of the first kind]. *Metallofizika i novejsie tehnologii*, 37 (5), 625–636.
8. Zolotarevsky I. V. (2020). Martensitnoe prevrashhenie v sistemah na osnove sostavov Fe-Ni v sil'nyh magnitnyh poljah [Martensitic transformation in systems based on Fe-Ni compositions in strong magnetic fields]. *Novye materialy i tehnologii v metallurgii i mashinostroenii*, 2, 22–29. DOI: 10.15588/1607-6885-2020-2-3.
9. Zolotarevsky I. V., Schetinina M. O., Zolotarevsky O. I. (2021). Martensitic Transformation in Fe-Ni Alloys with Addition of Chromium, Manganese, and Carbon in High Magnetic Fields. *Physics of Metals and Metallography*, 122 (2), 127–133. DOI: 10.1134/S0031918X21020113.
10. Zolotarevsky I. V. (2022). Invarni anomalii i martensitne peretvorennya u staljah i stopah na osnovi Fe-Ni u sil'nomu magnetnomu poli ta bez n'ogo [Invar Anomalies and Martensitic Transformation in Fe-Ni-Based Steels and Alloys in and Without a Strong Magnetic Field]. *Metallofizika i novitni tehnologii*, 44 (2), 159–174. DOI: 10.15407/mfint.44.02.0159.
11. Zolotarevsky I. V., Ol'shanetskii V. Ju., Shhetinina M. O. (2023). Martensitne peretvorennya v kricjah i stopah na osnovi Fe-Ni-invariv [Martensitic Transformation in Steels and Alloys Based on Fe-Ni-Invars]. *Metallofizika i novitni tehnologii*, 45 (5), 719–736.