

Влияние внешнего магнитного поля на энергию
образования зародышей мартенсита

М.А. Карабанова, В.Е. Выймова, Э.А. Ядрец

Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. Мартенситное превращение является одним из основных типов фазовых превращений в твердом состоянии, наблюдающихся в веществах с различной природой. Необходимость тщательного и всестороннего анализа структурных состояний, формирующихся при закалке стали обусловлена научным и прикладным характером таких результатов. В работе производится расчет энергии образования зародыша мартенсита в аустенитной матрице. Показано, что ферромагнитноупорядоченные нанокластеры, существующие в аустените выше температуры Кюри, снижают энергию образования зародышевого центра мартенсита критического размера при воздействии внешним магнитным полем.

Ключевые слова: мартенсит, зародыш, места зарождения, закалка, магнитное поле.

Анализ мест пригодных для зарождения кристаллов мартенситной фазы проведенный в работе [1] показал, что местами зарождения мартенсита в аустените являются области с ферромагнитным порядком (ферромагнитноупорядоченные нанокластеры). Целью данной статьи является энергетическая оценка зарождения мартенсита в аустенитной матрице с учетом наличия в аустените областей с ферромагнитным порядком.

При образовании зародыша новой фазы внутри матрицы свободная энергия системы, с одной стороны, уменьшается вследствие перехода некоторого объема исходной фазы в более устойчивое состояние, а с другой - увеличивается в результате образования новой поверхности раздела с избыточной поверхностной энергией и появления энергии упругой деформации в одной или обеих фазах ввиду разницы их удельных объемов (и когерентности решеток при мартенситном превращении).

В работе [2] была рассмотрена свободная энергия образования одного ферромагнитного нанокластера - Δf^* . Роль этой энергии при фазовом переходе первого рода сводится к тому, что ферромагнитные кластеры, воспринимая энергию внешнего магнитного поля через магнитоэлектрические напряжения, изменяют поле упругих сил в микрообъемах атомной решетки матрицы и этим способствуют снижению энергетического барьера для образования зародышевого центра критического размера.

Учет энергии Δf^* в дает возможность определить работу образования зародыша при действии внешнего магнитного поля как

$$W_{кр}^H = \frac{32\pi\sigma^3}{3(\Delta f - U + \Delta f^*)^2}, \quad (1)$$

где Δf – удельная «химическая» движущая сила; σ – поверхностное натяжение; U – удельная упругая энергия. Это соотношение показывает, что в случае фазового перехода с исходной неферромагнитной фазой и ферромагнитными продуктами реакции действие магнитного поля проявляется в снижении энергии образования зародышевого центра критического размера.

Таким образом, флуктуационное повышение энергии в группе атомов парамагнитной матричной фазы с параллельным расположением спинов может обеспечить в этих местах достижение значения работы образования критического зародыша. Это отражает известное положение о том, что переход от одной фазы к другой происходит через промежуточное состояние с повышенной свободной энергией, большей, чем у исходной фазы.

Скорость зарождения центров новой фазы, зависит от вероятности образования зародыша критического размера и вероятности присоединения к нему атомов из матричной фазы. Увеличение скорости зарождения центров ферромагнитной фазы, вызванное влиянием внешнего магнитного поля, может быть записано в виде:

$$\frac{n_H}{n_0} = \exp\left(\frac{W_{кр}^0 - W_{кр}^H}{kT}\right) \quad (2)$$

Однако возникают большие трудности при формальной количественной оценке величины $\frac{n_H}{n_0}$ (индексы «H» и «O» относятся к случаям охлаждения аустенита в магнитном поле и без поля) с использованием зависимости (2). Это является следствием достаточной неопределенности и зависимости от большого числа факторов значений параметров Δf , σ , U , которые имеются в литературе и относятся к таким процессам, как распад аустенита в области температур перлитного и промежуточного превращений, распад остаточного аустенита при отпуске. Квадратичная и кубическая зависимость $W_{кр}$ соответственно от Δf и σ , а также экспоненциальная зависимость n_0 от $W_{кр}$ при изменении параметров Δf , σ , U даже в небольших пределах обуславливают существенные различия оценок, выполненных по формуле (2). При зарождении на границах зерен исходной фазы следует также учитывать вклад высвобождающейся избыточной энергии межзеренной границы, снижающей работу образования критического зародыша.

Более точные значения параметров, определяющих $W_{кр}$, известны для мартенситного превращения. Кроме того, для железоуглеродистых сплавов имеет место независимость $\Delta f = 160 \text{ МДж/м}^3$ от содержания углерода, т.е. от температуры начала мартенситного превращения. В связи с этим отношение $\frac{n_H}{n_0}$ для мартенситного превращения железоуглеродистого аустенита в условиях воздействия внешним магнитным полем может быть определено достаточно точно.

Современные представления о процессе роста мартенситного зародыша являются развитием идей Ф.Франка и Х.Кнаппа и У.Делингера [3] о дислокационном строении поверхности раздела γ/α . В рамках этого механизма

мартенситный кристалл рассматривается Ю.Н. Петровым [4] как совокупность дислокационных петель превращения с вектором Бюргерса $a/18 \langle 112 \rangle$ в последовательности плотноупакованных плоскостей (111) аустенита. Внутри такой петли укладка атомов железа соответствует их упаковке в плоскости (101) мартенсита.

Энергия на образование и расширение петель (поверхностная энергия) создается за счет химической движущей силы. Это относится также к энергии деформаций, происходящих при макроскопическом (однородном) сдвиге. Вектор Бюргерса однородного сдвига при мартенситном превращении в зависимости от степени расщепления полной дислокации может быть полным или частичным, что определяется энергией дефекта упаковки матрицы $\gamma_{д.у.}$. В аустените с низкой энергией дефекта упаковки превращение сопровождается расщеплением полных дислокаций на частичные и образованием хаотических дефектов упаковки или возникновением более или менее совершенной ε -фазы с гексагональной решеткой. В аустените с высокой энергией дефекта упаковки промежуточная ε -фаза экспериментально не обнаруживается и наблюдается непосредственный переход $A \rightarrow M$, что, однако, не исключает вблизи температуры M_H расщепление полных дислокаций, по крайней мере в окрестности их ядер, для образования дислокационной петли по вышеописанному механизму.

В работе [5] имеются данные о влиянии напряженности внешнего магнитного поля на снижение энергии дефектов упаковки. Это влияние обусловлено, на наш взгляд, действием малых магнитострикционных деформаций в микрообъемах аустенита с ближним спиновым порядком. В этом случае воздействие магнитным полем в процессе мартенситного превращения для сплавов с низкой и средней энергией дефекта упаковки может облегчить рост кристаллов мартенсита - образование зародышей, так как магнитострикционные деформации оказывают иницирующее действие на процесс расщепления полных дислокаций с образованием достаточно широких дефектов упаковки и развития превращения по схеме $A \rightarrow д.у.(\varepsilon\text{-фаза}) \rightarrow M$. Интенсификация мартенситного превращения в результате незначительных атомных смещений имеет место, если действуют небольшие напряжения, не превышающие 40 МПа, так как скольжение может привести к релаксации напряжений, а следовательно, и к подавлению превращения. Такое влияние малых магнитострикционных деформаций ($\sigma_\lambda \sim 8$ МПа) при закалке в магнитном поле вполне вероятно, во всяком случае для низко- и среднеуглеродистых сталей с относительно небольшой энергией дефекта упаковки.

Вместе с тем индуцированное магнитным полем существование в парамагнитной матрице устойчивых (с повышенным временем релаксации) однодоменных кластеров приводит к локальной анизотропной деформации атомной решетки, которая вызвана силами обменного и магнитного взаимодействий. В кристаллах с направлением легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ (например, железа) эти деформации могут легко взаимодействовать с деформацией Бейна, являющейся составной частью однородной деформации в

феноменологических теориях кристаллогеометрии мартенситного превращения [6].

В связи с анизотропией локальных спонтанных и вынужденной магнитоэластических деформаций в микрообъемах со спиновым порядком нарушается структурная эквивалентность октаэдрических междоузлий (в о.ц.т. подрешетке Бейна) и возникает благоприятная ситуация для предпочтительного упорядоченного расположения атомов углерода в междоузлиях типа $[[0,0,\frac{1}{2}]]$ и $[[\frac{1}{2},\frac{1}{2},0]]$, которое контролируется разницей энергий 10^{-22} Дж [7], созданной однородным магнитоэластическим напряжением порядка 10 МПа вдоль оси [001]. При этом может существенно возрастать вероятность образования в результате превращения упорядоченной фазы в тех микрообъемах, где ближний порядок уже имел место.

По указанным причинам в случае реализации мартенситного превращения в магнитном поле создаются условия для мультипликативного зарождения кристаллов α -фазы на ранних стадиях реакции в микрообъемах аустенита с упорядоченным расположением электронных спинов. Естественно, что при этом не исключаются из «работы» и другие микрообъемы матрицы, которые оказываются энергетически подготовленными для образования зародыша мартенсита. Энергия образования центра новой фазы при мартенситном превращении под действием магнитного поля:

$$W_u = \frac{952,7\Theta^2\sigma^3}{(\Delta f + \Delta f^*)^4}, \quad (3)$$

где Θ – параметр, учитывающий влияние энергии упругих деформаций. Формула (3) получена Л. Кауфманом и М. Коэном с использованием положений классической теории образования зародышей при мартенситном превращении, однако, в неклассических моделях изменение этого соотношения не касается обратной пропорциональности между W_u и Δf^4 , что существенно для дальнейшего рассмотрения. Увеличение Δf на величину Δf^* в микрообъемах со спиновым порядком, обусловленным действием внешнего магнитного поля, приводит к уменьшению W_u . Скорость зарождения n_0 пропорциональна $\exp(-\frac{W_u^0}{kT})$, для оценки ее увеличения в магнитном поле не имеет значения существующее в физике металлов различие представлений об учете энергии активации для роста.

Экспериментальные и расчетные результаты показывают, что увеличение скорости образования зародышей мартенсита при охлаждении с наложением магнитного поля возрастает с концентрацией углерода и напряженностью поля.

Полученные данные объясняются тем, что в процессе превращений неферромагнитного аустенита с образованием ферромагнитных продуктов реакции (мартенсит) под действием внешнего магнитного поля происходит своеобразное магнитное расслоение исходной фазы, которое характеризуется образованием ансамбля ферромагнитоупорядоченных нанокластеров. Наличие

этих микрообъемов приводит к флуктуационному повышению энергии в группе атомов матричной фазы с параллельным расположением электронных спинов, что обеспечивает снижение работы образования ферромагнитных зародышей критического размера и увеличивает скорость их образования. Последнее обстоятельство приводит к изменению кинетики превращений исходной неферромагнитной фазы, определяя своеобразное каталитическое действие магнитного поля в процессе реакции, продукты которой являются ферромагнетиками.

Таким образом, показано, что существующие в аустените, выше температуры Кюри, ферромагнитноупряоченные нанокластеры являются местами предпочтительного зарождения мартенсита. Кроме того, они способны воспринимать энергию внешнего магнитного поля в виде магнитострикционных напряжений изменяя поля упругих сил в микрообъемах атомной решетки матрицы, что приводит к снижению энергии образования зародышевого центра критического размера. Указанные обстоятельства объясняют мультипликативное увеличение центров зарождения α -фазы под действием магнитного поля, что обуславливает более полное протекание мартенситного превращения.

Библиографический список

1. Пустовойт В.Н. К вопросу о местах зарождения мартенсита / В.Н. Пустовойт, Ю.В. Долгачев // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст., 2014. - №23(150). - С.110-114.
2. Пустовойт, В. Н. Исследование механизма образования зародышей мартенсита при закалке в магнитном поле / В. Н. Пустовойт, Ю. В. Долгачев // Упрочняющие технологии и покрытия, 2007. – № 3. – С. 4–7.
3. Делингер У. Теоретическое металловедение.- М.: Металлургиздат, 1960.- 296 с.
4. Петров Ю.Н. О дислокационном зарождении мартенситной фазы в стали. - Киев: Наукова думка, 1974. - 233 с.
5. Вишняков Я.Д. Влияние изменение состава и температуры на энергию дефектов упаковки / Я.Д. Вишняков, Г.С. Фанштейн // Изв. вузов. Черная металлургия, 1972. - №9. - С.116-119.
6. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. - М.: Наука, 1977. - 236 с.
7. Мишин Д.Д. Магнитные материалы.- М.: Высшая школа, 1981. - 335 с.