

ЗМІНА ТЕМПЕРАТУРИ КЮРІ СПЛАВУ Н36 ЗА СУМІСНОЇ ДІЇ ВУГЛЕЦЮ ТА ВОДНЮ

Проведено дослідження впливу водню на параметри феромагнітного перетворення у сплаві Н36, легованому вуглецем (0,01-0,26 мас.%). Показано, що з ростом концентрації вуглецю температура Кюрі інвару зростає, а розчинення водню приводить до її зменшення. Визначено оптимальну концентрацію вуглецю (0,17 мас.%), яка покращує інварні властивості сплаву. Розділення електроопору на магнітну і фонону складові показало, що водень сприяє порядкуванню атомів вуглецю по міжвузлях кристалічної ґратки. Отримані результати пояснені ефектом прискорення дифузійних процесів у системі метал-водень.

Залізонікелеві сплави інварної області концентрацій характеризуються рядом аномалій фізичних властивостей: максимальною об'ємною магнітострокцією, низьким значенням модуля пружності, максимальним питомим електроопором і т.п. [1]. Однак їх найбільш характерною особливістю є аномально низьке значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР), що дозволяє використовувати інвари в якості матеріалів з мінімальним тепловим розширенням в інтервалі температур 80-370 К [2]. Передбачається, що в області існування феромагнетизму теплове розширення ґратки практично повністю компенсується її стисненням, виникнення якого обумовлено наявністю спонтанної намагніченості.

Необхідно відмітити, що величина ТКЛР в значній мірі залежить від умов термічної обробки сплаву і вмісту в ньому домішок, зокрема, вуглецю, присутність якого у сплаві викликає суттєві зміни фізичних властивостей – нестабільність у часі лінійних розмірів (0,3-0,6 мкм на 1 м за год.), магнітної проникності [4] та коефіцієнту внутрішнього тертя [3]. Виявлені ефекти можна пояснити перерозподілом атомів вуглецю в γ -твердому розчині інварного складу [5, 6], однак механізм процесів, які при цьому відбуваються, вивчений недостатньо.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних сплавів

№ n/n	Fe	Ni	Mn	Si	C	S	P
1	осн.	35,8	0,56	0,26	0,01	0,005	0,001
2	-	-	-	-	0,09	-	-
3	-	-	-	-	0,17	-	-
4	-	-	-	-	0,26	-	-

Для встановлення фізичної природи цих ефектів нами проведені дослідження впливу вуглецю (до 0,3 мас.%) на електропровідність сплаву Н36 у вакуумі (10^{-4} Па) і атмосфері газоподібного водню тиском 10^5 Па. Хімічний склад досліджуваних зразків приведений в табл.1. Сплави отримували у високочастотній індукційній печі. Навуглецювання проводили, додаючи поетапно в тигель графіт з подальшою розливкою. В результаті отримали зливки сплаву Н36 з різним вмістом вуглецю. Перед вимірюванням зразки відпалювали при 1173 К протягом 2 год., після чого гартували у воді. Дослі-

дження проводили в інтервалі температур 300-573 К з середньою швидкістю нагрівання та охолодження 0,2 град./с за частоти вимірного струму 15 кГц.

Температурні залежності електроопору вуглецевміщуючого інвару характеризуються наявністю гістерезису за нагрівання та охолодження (рис.1).

Встановлені на їх основі значення температури Кюрі (різкий спад електроопору) приведені в табл.2. Необхідно відмітити, що за охолодження значення температур Кюрі вищі, що можна пояснити релаксацією гартувальних напружень за нагрівання зразків до 573 К. Отримані дані вказують на те, що збільшення вмісту вуглецю у сплаві НЗ6 приводить до зростання температури феромагнітного перетворення, що, згідно з критеріями феромагнетизму [7], пояснюється ростом енергії ефективної обмінної взаємодії внаслідок зміни параметрів ґратки інвару втіленим вуглецем.

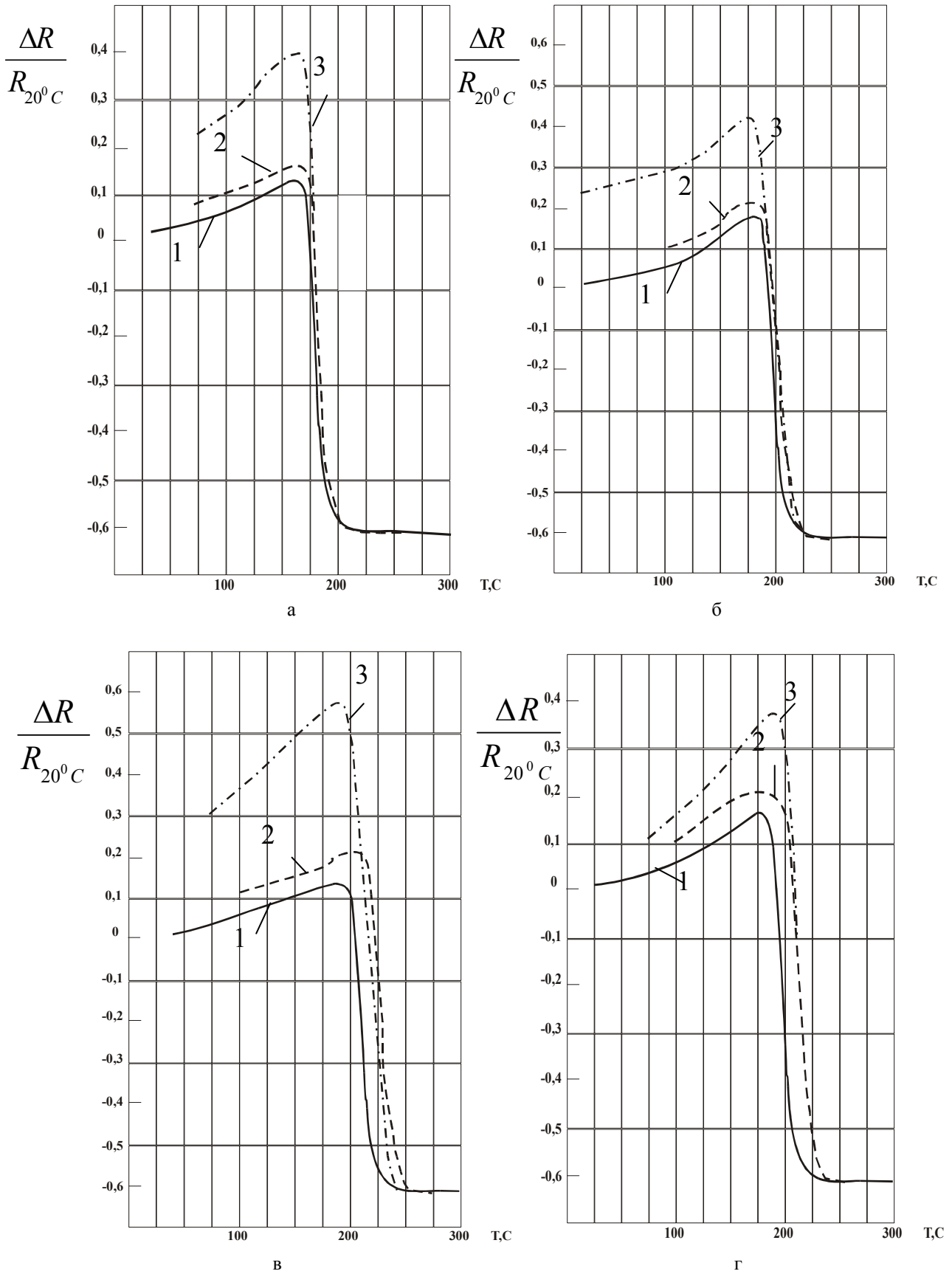


Рис. 1. Температурні залежності зміни електроопору сплаву Н36. Нагрівання (1) та охолодження (2) у вакуумі та охолодження у водні (3). а – 0,01 мас.% С, б – 0,09 мас.% С, в – 0,17 мас.% С, г – 0,27 мас.% С.

Зміна температури Кюрі досліджуваних сплавів

Вміст вуглецю в мас. %	Температура Кюрі, К			
	Нагрівання		Охолодження	
	вакуум	Водень	вакуум	водень
0,01	470	466	470	469
0,09	481	479	491	488
0,17	486	487	498	493
0,26	499	497	515	506

Порівняння результатів, отриманих за охолодження у вакуумі і водні (рис.1) показало, що з ростом вмісту вуглецю ефект від впливу водню, який проявляється у зменшенні температури точки Кюрі, підсилюється, що може бути пояснено і антиферомагнітною взаємодією розчинених атомів Н з атомами компонентів сплаву, і водневим зневуглицюванням зразків. На це вказує і зміна висоти максимуму електроопору, збільшення якої у водні зумовлене прискоренням процесу релаксації гартувальних і магнітострикційних напружень, а також зменшенням поверхневого магнетизму внаслідок хемосорбції атомів водню.

З отриманих результатів випливає, що розчинені в сплаві Н36 атоми водню і вуглецю змінюють температурне положення точки Кюрі. Її зниження у водні свідчить про зменшення величини ефективної обмінної взаємодії у сплаві, що є наслідком зміни густини некомпенсованих магнітних моментів d-електронів внаслідок наводнювання. З метою виділення вкладу, який вносять втілені атоми вуглецю у зміну обмінної взаємодії у сплаві Н36, застосували запропоновану в [9,10] методику поділу повного електроопору феромагнетиків на фононну і магнітну складові. У феромагнітних металах і сплавах є можливість розділення повного електроопору на магнітну і фононну складові, використовуючи правило Маттісена, згідно з яким температурозалежну частину електроопору можна записати, як

$$R_T = R_f + R_m \quad (1)$$

Розрахунок магнітної частини електроопору показав [7], що за температури вище точки Кюрі вона є постійною величиною і описується формулою

$$R_m = C \cdot S(S+1), \quad (2)$$

де S – спин, а C – температуронезалежна константа. За цих же температур інтерполяційна формула Грюнайзена

$$R_f = \left(\frac{T}{T_0} \right)^5 \cdot \int_0^{T_D/T} z^5 (e^z - 1)^{-1} \cdot (1 - e^{-z})^{-1} dz, \quad (3)$$

яка описує фононну частину електроопору, скорочується до

$$R_f = A \cdot T / 4 \cdot T_D = \alpha \cdot T, \quad (4)$$

де $\alpha = A / 4 \cdot T_D$, (T_D – температура Дебая). Таким чином, визначивши за високих температур α за кутовим коефіцієнтом $\Delta R / \Delta T$, можна побудувати температурну залежність R_f і, вирахувавши її з повного електроопору, графічно побудувати R_m як функцію температури.

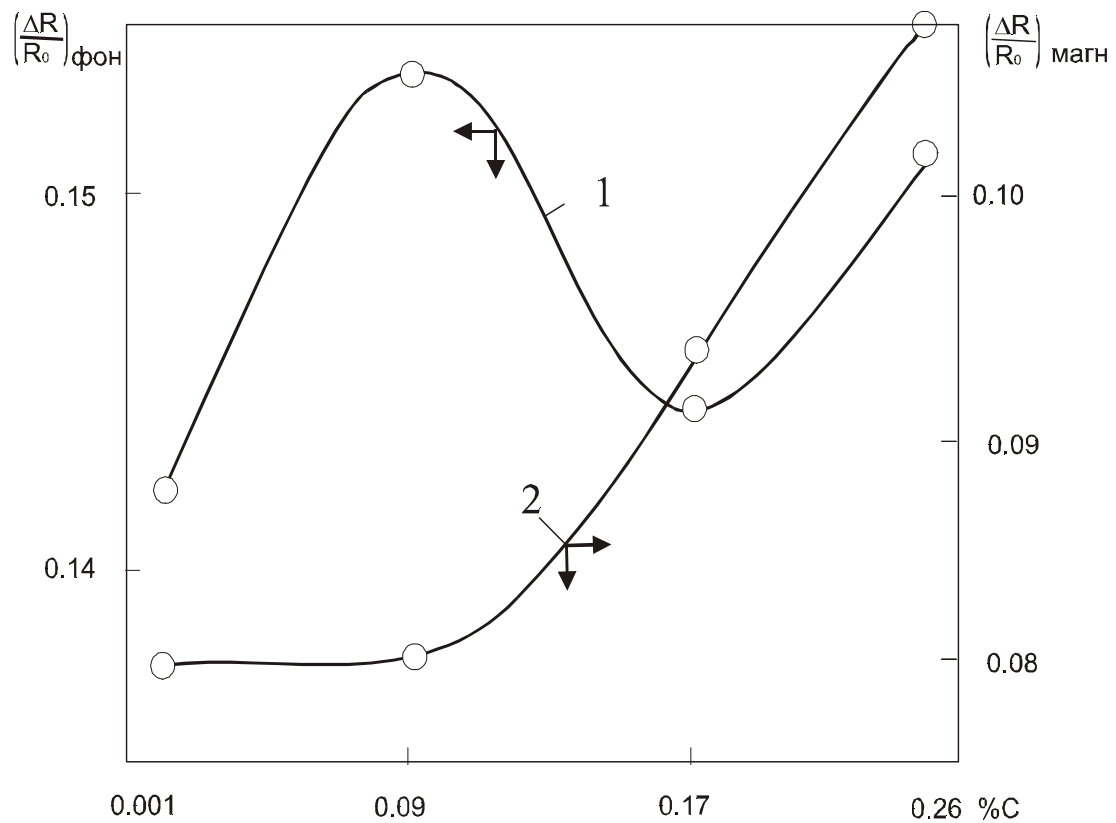


Рис. 2. Зміна фонної (1) і магнітної (2) складових електроопору сплаву Н36 в залежності від вмісту вуглецю.

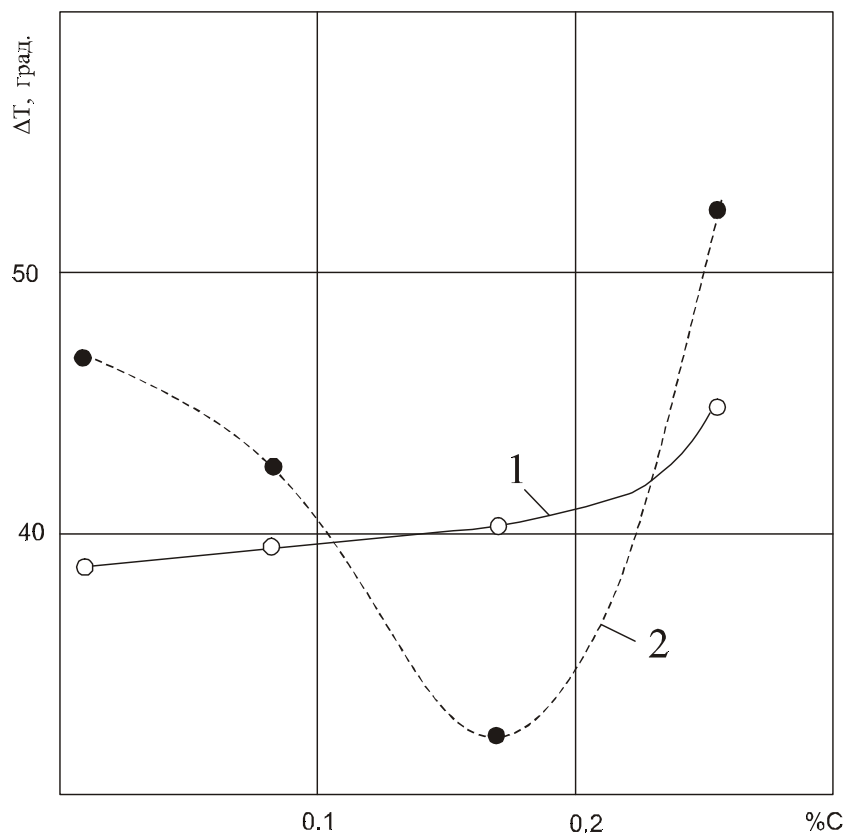


Рис. 3. Зміна параметру $\Delta\Gamma$ в залежності від вмісту вуглецю у сплаві Н36. 1-вакуум, 2-водень.

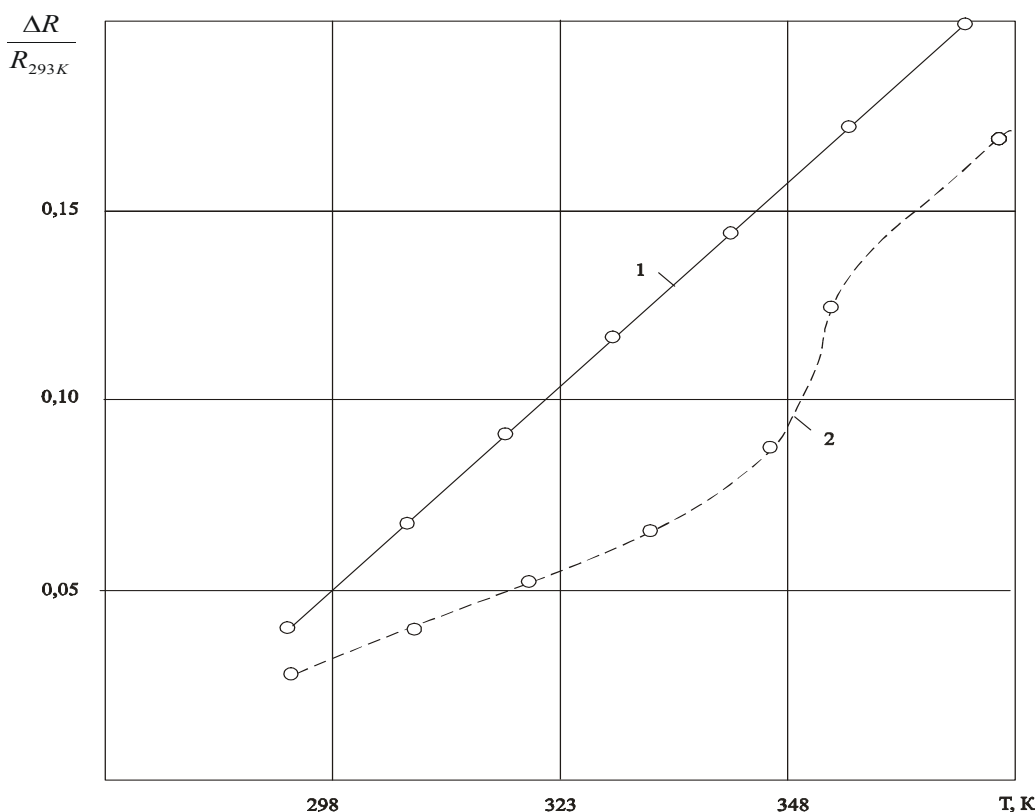


Рис. 4. Відносна зміна електроопору сплаву НЗ6 в інтервалі температур 293-373 К у вакуумі (1) і водні (2)

З отриманих результатів (рис.2) випливає, що зі збільшенням вмісту вуглецю магнітна складова електроопору монотонно зростає пропорційно зміні ефективної обмінної взаємодії у сплаві, а фонна проходить через мінімум за вмісту вуглецю 0,17 мас.%. Такий характер зміни фонної складової вказує на те, що причина появи оптимальної концентрації вуглецю, яка збільшує температурний інтервал існування мінімального ТКЛР і, таким чином, покращує експлуатаційні властивості інварного сплаву НЗ6, треба шукати не в зміні електронної підсистеми при легуванні, а в процесах, які відбуваються на атомному рівні і зумовлені дифузєю та впорядкуванням атомів вуглецю по міжвузлях кристалічної ґратки.

Оскільки розчинення водню пришвидшує дифузійні процеси у перехідних металах і сплавах на їх основі [11], були проведені дослідження параметрів максимуму електроопору вуглецевміщучого сплаву НЗ6 в околі температури точки Кюрі (рис.1). За критерій структурної однорідності сплаву була вибрана різниця температур максимуму електроопору і точки Кюрі ΔT . Показано, що, на відміну від вимірювань, проведених у вакуумі (рис.3, крива 1), зміна структурної однорідності у водні проходить через мінімум за вмісту вуглецю 0,17 мас.%. Отриманий результат корелює з даними розрахунку фонної складової електроопору (рис.2) і вказує на протікання у сплаві НЗ6 процесу впорядкування вуглецевих атомів по міжвузлях кристалічної ґратки – чим однорідніший матеріал, тим менша величина ΔT . Подальше її зростання зі збільшенням вмісту вуглецю зумовлене перевищенням границі розчинності цієї домішки у досліджуваному сплаві.

Крім того, низькотемпературні дослідження зміни електроопору наводненого сплаву НЗ6 виявили стрибкоподібну зміну цієї характеристики при нагріванні до температури 350 К (рис.4, крива 2), яка відсутня у ненаводнених зразках (крива 1). Оскільки у досліджуваному температурному інтервалі будь-які фазові перетворення у сплаві

НЗ6 відсутні, що підтверджується лінійною зміною електроопору у вакуумі, було припущено, що знайдений ефект зумовлений впливом водню і може бути пояснений наступним. В сплаві НЗ6, згідно з даними вивчення магнітно-дифузійних, магнітно-пружних і релаксаційних ефектів методом внутрішнього тертя [3, 9], при нагріванні до температури 370-380 К починається дифузійне переміщення втілених атомів вуглецю. Той факт, що знайдений стрибок електроопору має місце лише у водні і при нижчих температурах свідчить, на наш погляд, про полегшення рухливості домішкових атомів вуглецю при наявності розчиненого у сплаві НЗ6 водню.

Висновки

1. Встановлено конкуруючий вплив вуглецю та водню на температуру точки Кюрі сплаву НЗ6 – за легування вуглецем вона зростає, а при наводненні зменшується.
2. Легування вуглецем впливає на фонону складову електроопору, залишаючи магнітну без змін, що пояснюється впорядкуванням вуглецевих атомів.
3. Встановлено, що розчинений водень збільшує дифузійну рухливість атомів вуглецю.

The experiment of the effect of hydrogen on the parameter of the ferromagnetic transformation info alloy: H36 alloying carbohydrate (0,01-0,26 mass %) was performed. The result here shows clearly that the carbohydrate concentration causes temperature increasing of Curie invar, but the hydrogen dissolution leads to its decreasing. Optimal (maximum permissible) carbohydrate concentration (0,17 mass %) which improves alloy invar properties is defined. The electrical resistivity separation into magnetic and phonon components the shows following: hydrogen helps in carbohydrate atom ordering: info lattice interstitial position. The received results are explained by the effect of acceleration of diffusion process in the metal-hydrogen system.

Література

1. Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. – М.: Гостехиздат, 1957.- 279 с.
2. Прецизионные сплавы / Под ред. Б.В. Молотилова. – М.: Металлургия, 1983.- 438 с.
3. Кекало И.Б., Лившиц Б.Г. О новом магнито-диффузионном эффекте в инваре, изученном методом внутреннего трения // Физ. мет. и металловед.- 1961.- 12.- №3.- С. 314-321.
4. Кекало И.Б., Виллемс Х.Б. Температурно-временная зависимость начальной проницаемости инвара в связи с его магнито-упругими свойствами // Там же.- 1971.- 31.- №1.-С.95-99.
5. Временная нестабильность инвара при искусственном старении / А.И. Захаров, Б.В. Молитов, Л.В. Пастухов и др. // Там же.- 1974.- 37.- №2.- С. 442-444.
6. Изменение температурного коэффициента линейного расширения и периода решетки инвара в результате искусственного старения / А.И. Захаров, Б.В. Молитов, Л.В. Пастухова и др. // Изв. АН СССР. Металлы.- 1976.- №2.- С. 145-145.
7. Вонсовский С.В. Магнетизм.-М.: Наука, 1971.- 1032 с.
8. Исследование поверхностей активности газов методом электропроводности на переменном токе / В.В. Федоров, Б.Ф. Качмар, П.Н. Антоневиц и др. // Физ.-хим. механика материалов.- 1979.- №5.- С. 112-113.
9. Weiss R.J., Marotta A.S. Spin-dependence of the resistivity of magnetic metals // J. Phys. Chem. Solids.- 1959.- 9.- р. 302-308.
10. Федоров В.В., Сидоренко В.М. Влияние водорода на магнитную и фононную составляющие относительного изменения электросопротивления никеля и железа // Физ.-хим. механика материалов.- 1978.- №2.- С. 118-120.
11. Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів, В-во ФМІ НАНУ, 1998.
12. Сорбция водорода и электропроводность нанопористого углерода. //А.П. Войт, Е.А. Евард, С.К. Гордеев, И.Е. Габис// Водородная обработка материалов. Труды Третьей Международной Конференции «ВОМ-2001», Донецк-Мариуполь, 14-18 мая 2001г. Ч.1. - С. 265-267.
13. Ускорение диффузии примесей в твёрдых телах в условиях комплексообразования с атомами водорода. //В.И. Меняйло//. Там же ч.2. - С. 473-475.

Одержано 27.06.2002 р.