

Тепловые характеристики фазовых превращений в сплаве Fe—Pt

© Ю.Н. Коваль,¹ С.А. Пономарева,¹ Г.С. Фирстов,¹ Г.С. Могильный,¹ А.Е. Перекос,¹ Я. Ван Хумбик²

¹ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 03680 Киев, Украина

² Департамент МТМ, Католический университет Левена, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001, Хеверли (Левен), Бельгия
e-mail: www.Sv-Ponomaryova@yandex.com

(Поступило в Редакцию 11 октября 2012 г.)

Исследовано влияние упорядочения на тепловые характеристики магнитного и мартенситного превращений в сплаве Fe—Pt с близким к стехиометрии Fe₃Pt составом. Установлено, что переход к частично упорядоченному состоянию вызывает уменьшение изменения удельной теплоемкости и теплового эффекта материала вследствие магнитного перехода.

Введение

Сплав Fe₃Pt является классическим объектом исследования влияния атомного упорядочения на особенности мартенситного превращения (МП) [1–7]. В этом аспекте необходимо отметить работу [4], авторы которой обнаружили, что при увеличении степени дальнего порядка происходит переход от взрывного типа кинетики МП, присущего сплавам на основе железа, к термоупругому. Что касается кристаллографии, то упорядочение на нее не влияет: изменений в положении габитусной плоскости или ориентационных соотношений между аустенитной и мартенситной фазами при сравнении разупорядоченного и упорядоченного состояний сплава отмечено не было [5]. Влияние атомного упорядочения на магнитные свойства проявляется в повышении температуры Кюри с увеличением степени дальнего порядка [8–12]. Установление атомного порядка также вызывает изменения на микроструктурном уровне: в разупорядоченном состоянии сплава Fe₃Pt присутствует микроструктурная память формы (кристаллы мартенсита, которые возникают при ГЦК→ОЦК-превращении, на втором цикле располагаются точно в таком же порядке, как и после первого цикла), тогда как в упорядоченном состоянии этого не наблюдается [7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния атомного порядка на характеристики мартенситного и магнитного превращений в сплаве Fe—Pt и особенности тепловых эффектов этих превращений.

Методика эксперимента

Сплав Fe—24 ат.% Pt был выплавлен в индукционной печи в атмосфере аргона. В качестве шихтовых материалов использованы карбонильное железо чистотой 99.98 и платина чистотой 99.99. Полученный сплав гомогенизирован в вакууме при температуре 1100°C на протяжении 10 h. Изготовленные образцы исследовались после проведения следующих термических обработок:

закалка от 1000°C в воду ($T = 20^\circ\text{C}$) и отжиг на протяжении 40 h при 650°C.

Исследование характеристик фазовых превращений проводилось с помощью дифференциального калориметра MDSC 2920 при постоянной скорости нагрева/охлаждения (5 K/min), а также индукционной установки для получения температурной зависимости магнитной восприимчивости материала [13] (в постоянном магнитном поле 10 kOe). Значение восстанавливаемой деформации (эффект памяти формы — ЭПФ) измерялось методом трехточечного изгиба [14]. Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществлялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М в Co-K α -излучении при комнатной температуре ($T = 20^\circ\text{C}$).

Полученные результаты

Характеристические температуры и тепловые параметры фазовых превращений, которые имеют место в сплаве Fe—24 ат.% Pt, были получены калориметрическим методом для различных состояний атомного порядка (рис. 1). В случае закаленного состояния сплава

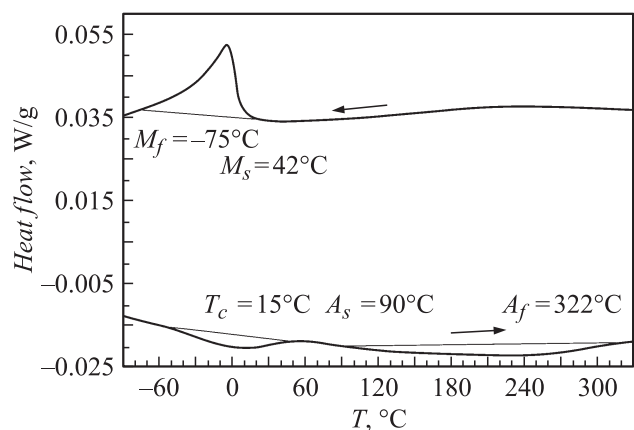


Рис. 1. Зависимость величины теплового потока от температуры для сплава Fe—24 ат.% Pt (закалка от 1000°C/вода).

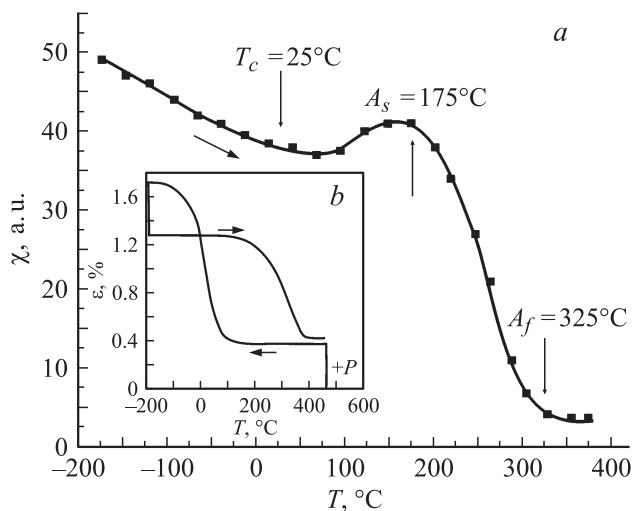


Рис. 2. *a* — зависимость магнитной восприимчивости от температуры для сплава Fe–24 at.% Pt (закалка от 1000°C/вода), *b* — температурная зависимость деформации образца Fe–24 at.% Pt.

температуры мартенситного превращения следующие: $M_s = 42$ и $M_f = -75^\circ\text{C}$; $A_s = 90$ и $A_f = 322^\circ\text{C}$.

На полученной при нагреве температурной зависимости магнитной восприимчивости материала (рис. 2, *a*) можно выделить два аномальных участка. Известно, что аномальное изменение магнитной восприимчивости возможно как вследствие реализации магнитного превращения, так и при мартенситном переходе. Температурная зависимость деформации при мартенситном превращении (рис. 2, *b*) позволяет отделить МП от магнитного перехода. Согласно этим данным, обратное мартенситное превращение имеет место в температурном диапазоне от 190 до 350°C. Поэтому высокотемпературный аномальный участок (175–325°C) кривой магнитной восприимчивости (рис. 2, *a*) также можно связывать с протеканием обратного МП. Некоторое расхождение в значениях характеристических температур обратного мартенситного перехода можно объяснить разной точностью определения температур превращения в различных экспериментальных методиках, а также их смещением под действием внешней нагрузки при исследовании восстанавливаемой деформации (ЭПФ), вызванной мартенситным превращением.

Соответственно низкотемпературный аномальный участок кривой магнитной восприимчивости отвечает магнитному переходу ферромагнетик–парамагнетик со значением температуры Кюри $T_c = 25^\circ\text{C}$. На участке нагрева калориметрической кривой (рис. 1) также можно выделить пик, который по температурам соответствует магнитному переходу ($T_c = 15^\circ\text{C}$). Естественным было бы ожидать наличие соответствующего аномального участка в том же интервале температур на этапе охлаждения. А его отсутствие связано с тем, что прямое мартенситное превращение и магнитный переход

реализуются в одном и том же диапазоне температур и происходит наложение соответствующих эффектов.

Рентгенографические исследования сплава Fe–24 at.% Pt в закаленном состоянии (рис. 3) указывают на то, что при комнатной температуре он состоит из двух фаз: 67% ОЦК мартенсита ($\text{Fe}_3\text{Pt Im}3m$) и 33% аустенита ($\text{Fe}_3\text{Pt Fm}3m$) с гранецентрированной кубической решеткой. Количественный фазовый анализ сплава был реализован с использованием метода Ритвельда [15] в соответствии с моделью Хилла-Ховарда [16]. Для всех атомов был использован изотропный термический параметр $B = 0.2 \text{ \AA}^2$. В случае закаленного состояния сплава Fe–24 at.% Pt в соответствии с проведенным расчетом были получены следующие факторы надежности [17]: $R_p = 14.07\%$ и $R_{wp} = 19.55\%$ при $R_{\text{exp}} = 15.02\%$. Сверхструктурные линии на дифрактограмме отсутствуют (рис. 3), поэтому сплав Fe–24 at.% Pt в закаленном состоянии можно считать полностью разупорядоченным.

Вследствие отжига на протяжении 40 h при температуре 650°C с целью получения частично упорядоченного состояния в сплаве Fe–24 at.% Pt калориметрическая картина существенно изменяется (рис. 4). В исследо-

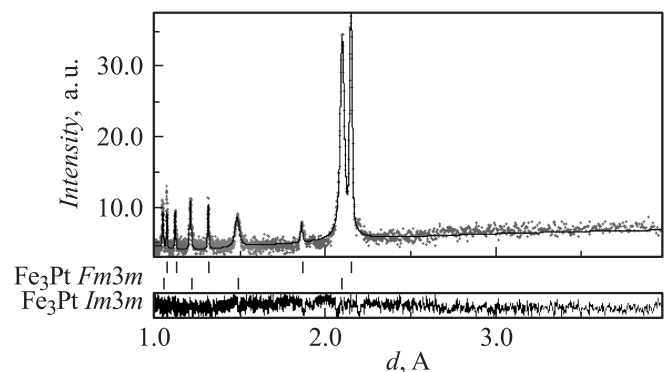


Рис. 3. Дифрактограмма для сплава Fe–24 at.% Pt в закаленном состоянии. Сплошная кривая — результат анализа методом Ритвельда.

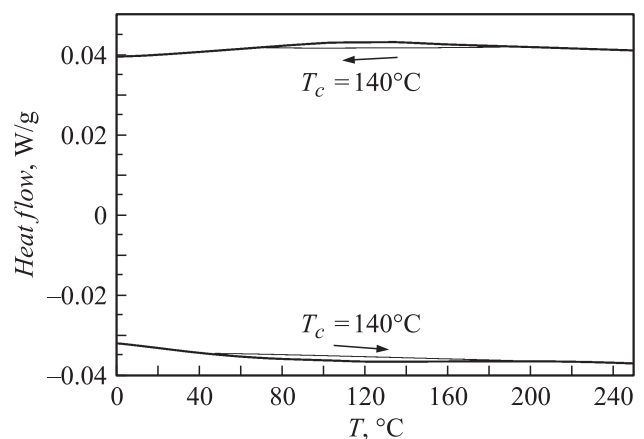


Рис. 4. Зависимость величины теплового потока от температуры для сплава Fe–24 at.% Pt (отжиг: $T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 40 \text{ h}$).

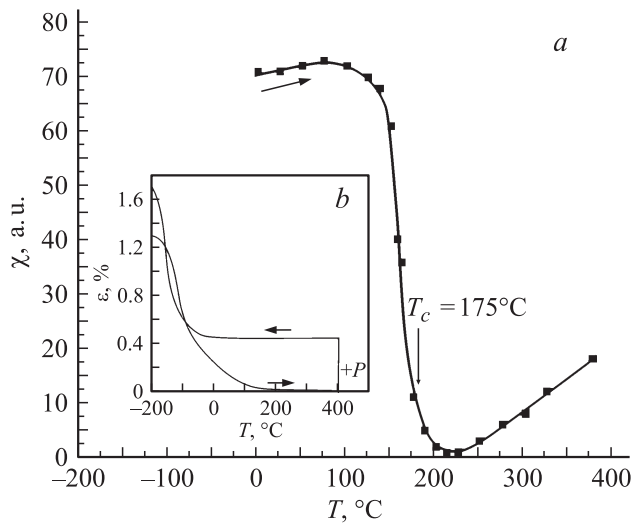


Рис. 5. *a* — зависимость магнитной восприимчивости от температуры для сплава Fe–24 at.% Pt (отжиг: $T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 40\text{ h}$), *b* — температурная зависимость деформации образца Fe–24 at.% Pt.

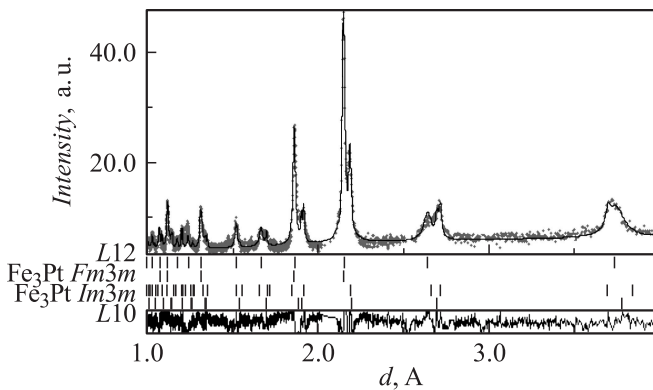


Рис. 6. Дифрактограмма для сплава Fe–24 at.% Pt в отожженном состоянии, сплошная кривая — результат анализа методом Ритвелда.

ванном интервале температур (от 0 до 300°C) мартенситное превращение не наблюдается. Это подтверждено данными о температурном диапазоне МП, полученными путем исследования температурной зависимости восстанавливаемой деформации сплава [18], согласно которым прямое мартенситное превращение начинается при -75°C и не завершается даже при температуре жидкого азота. Что касается обратного МП, то температура его начала точно не установлена, так как -196°C является нижней границей температурного интервала исследования, а заканчивается обратное мартенситное превращение при 30°C . Таким образом, на кривой магнитной восприимчивости (рис. 5, *a*) аномальный участок характеризует магнитное превращение, которому отвечает температура Кюри $T_c = 175^\circ\text{C}$. Слабо выраженный и размытый на широкий температурный диапазон пик на калориметрической кривой (рис. 4) также относится

к магнитному превращению и повторяется как при нагреве, так и при охлаждении ($T_c = 140^\circ\text{C}$).

Сплав Fe–24 at.% Pt после отжига ($T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 40\text{ h}$) при комнатной температуре ($T = 20^\circ\text{C}$) содержит 85% разупорядоченной аустенитной фазы (Fe_3Pt Fm-3*m*) и 10% аустенита, упорядоченного по типу L12. Также наблюдается выделение 3% фазы состава, близкого к эквиаtomному $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ с гранецентрированной тетрагональной структурой и 2% соответствующей этой фазе сверхструктуры типа L10 (рис. 6). Из расчета получен следующий набор соответствующих факторов надежности: $R_p = 27.88\%$ и $R_{wp} = 31.12\%$ при $R_{\text{exp}} = 29.15\%$. Таким образом, вследствие отжига на протяжении 40 h при 650°C сплав Fe–24 at.% Pt переходит в частично упорядоченное состояние.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, для полностью разупорядоченного состояния сплава Fe–24 at.% Pt при охлаждении тепловой эффект составляет 7.382 J/g . Он включает в себя вклады от прямого мартенситного и магнитного переходов ($Q_{M-A+Mag}$). При нагреве мартенситное и магнитное превращения разнесены по температуре и можно считать, что МП отвечает поглощению 1.983 J/g тепла (Q_{Mag}), а обратному МП (Q_{A-M}) 5.432 J/g тепла. В случае частично упорядоченного состояния сплава Fe–24 at.% Pt в рассмотренном интервале температур протекает одно магнитное превращение, тепловой эффект которого составляет 1.019 J/g .

Полученные калориметрические данные дают возможность определить изменение удельной теплоемкости в результате фазовых превращений, протекающих при постоянном давлении (соответственно условиям эксперимента). Соотношение для расчета C_p , адаптированное к примененному калориметру (MDSC 2920), имеет следующий вид (согласно документации):

$$C_p = \frac{Q \cdot E}{R \cdot M},$$

где E — множитель калибровки калориметра ($E = -35.01$), R — скорость охлаждения (нагрева) (K/s), M — масса образца (g), Q — количество тепла, которое выделяется (поглощается) в единицу времени (W).

Тепловые характеристики фазовых превращений в сплаве Fe–Pt

Параметры превращения	Закалка от 1000°C в воду	Отжиг: $\tau = 40\text{ h}$, $T = 650^\circ\text{C}$
$Q_{M-A+Mag}$, J/g	7.382	
Q_{A-M} , J/g	5.432	
Q_{Mag} , J/g	1.983	1.019
$\Delta C_{p M-A+Mag}$, J/gK	1.210	
$\Delta C_{p A-M}$, J/gK	0.429	
$\Delta C_{p Mag}$, J/gK	1.265	0.298

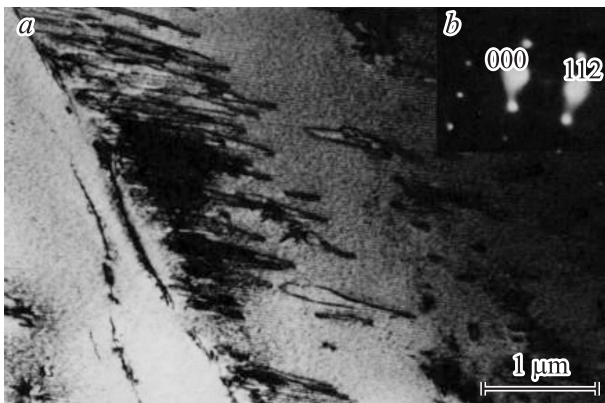


Рис. 7. Электронно-микроскопическое исследование (Fe–26.2 at.% Pt) [19].

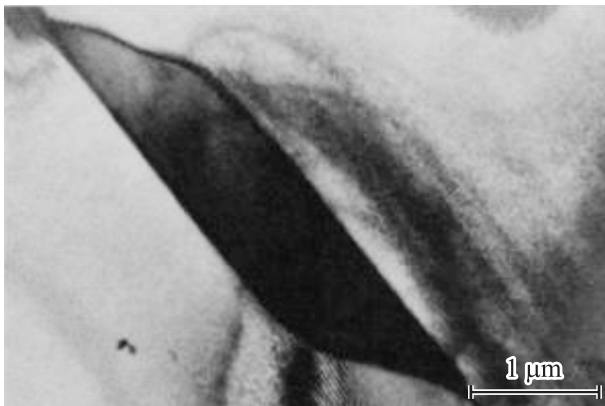


Рис. 8. Электронно-микроскопическое исследование (Fe–24 at.% Pt) [19].

Для исследованного разупорядоченного состояния сплава Fe–24 at.% Pt изменение удельной теплоемкости на участке охлаждения калориметрической кривой содержит в себе результат влияния магнитного и мартенситного превращений. Суммарное изменение удельной теплоемкости ($\Delta C_{P M-A+Mag}$) под влиянием этих фазовых переходов — 1.21 J/gK. Отдельно оценить вклады каждого из превращений позволяет участок нагрева. При обратном мартенситном превращении изменение удельной теплоемкости материала ($\Delta C_{P A-M}$) составляет 0.429 J/gK, магнитный переход дает значение для $\Delta C_{P Mag}$ существенно больше — 1.265 J/gK.

Для частично упорядоченного сплава вследствие реализации фазового перехода парамагнетик-ферромагнетик изменение удельной теплоемкости составляет всего 0.298 J/gK.

В случае полностью разупорядоченного состояния сплава Fe–24 at.% Pt следует отметить характерную особенность формы калориметрической кривой: при охлаждении имеет место четко выраженный пик выделения тепла. При нагреве можно условно выделить два „размытых“ участка, один из которых характеризует

магнитный фазовый переход, другой относится к обратному мартенситному превращению. Естественно предположить, что при одновременном протекании разных фазовых превращений они существенно влияют друг на друга.

Мартенситное превращение связано с эволюцией дефектной структуры материала, а это сказывается на протекании магнитного перехода и может быть причиной наличия изменения количества выделяемого (поглощаемого) тепла.

Висказанное предположение согласуется с мнениями других авторов. В частности, в работе [6] отмечен факт получения существенного различия величин выделения и поглощения тепла в сплаве Fe–Pt при МП, причину наличия которого авторы связывают с магнитным переходом. Так, в работе [19] показано, что при частичном упорядочении сплава Fe–Pt резко изменяется дефектная структура (рис. 7, 8). Из рисунков видно, что в частично упорядоченном состоянии практически полностью исчезают дислокации (рис. 8), которые в разупорядоченном состоянии в большом количестве расположены вдоль межфазной границы (рис. 7).

Полученные нами данные по уменьшению теплового эффекта при магнитном переходе в частично упорядоченном состоянии по сравнению с разупорядоченным полностью соответствуют такому изменению дефектной структуры.

Увеличение температуры Кюри вследствие установления атомного порядка в сплаве также согласуется с результатами других авторов [9–12] и свидетельствует об усилении обменных взаимодействий, которыми определяется температура магнитного перехода, под влиянием изменения локального окружения атомов в сплаве.

Выводы

В настоящей работе было проведено исследование тепловых эффектов и характеристических температур магнитного и мартенситного превращений в сплаве Fe–Pt состава, близкого к стехиометрии Fe₃Pt.

Было установлено, что при возрастании степени атомного порядка в системе наблюдается уменьшение теплового эффекта магнитного превращения (для разупорядоченного состояния сплава он составляет 1.983 J/g, в случае для частично упорядоченного — 1.019 J/g), что можно связать с изменением дефектной структуры сплава.

Тепловой эффект мартенситного превращения значительно превышает таковой, обусловленный магнитным (сравнение относится к разупорядоченному состоянию сплава Fe–Pt).

Для частично упорядоченного состояния наблюдается существенное снижение изменения удельной теплоемкости материала при постоянном давлении вследствие

магнитного перехода по сравнению с полностью разупорядоченным: от 1.265 J/gK до 0.298 J/gK.

На основе полученных данных можно констатировать существенное влияние атомного упорядочения на магнитное и мартенситное превращения в сплаве Fe–Pt.

Список литературы

- [1] Gruner M.E., Adeagbo W.A., Zayak A.T., Hucht A., Entel P. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 064 109 01–13.
- [2] Yamamoto M., Fukuda T., Kakeshita T., Koyama K., Nojuri H. // Phys. Procedia 2010. Vol. 10. P. 117–119.
- [3] Tadaki T., Shimizu K. // Scripta Metall. 1975. Vol. 9. N 7. P. 771–776.
- [4] Dunne D.P., Wayman C.M. // Metall. Trans. 1973. Vol. 4. N 1. P. 137–145.
- [5] Dunne D.P., Wayman C.M. // Metall. Trans. 1973. Vol. 4. N 1. P. 147–152.
- [6] Hausch G., Topok E., Warlimont H. // Мартенситные превращения. 1978. P. 185–189.
- [7] Foos M., Frantz C., Durupt G. // Scripta Met. 1977. Vol. 11. P. 655–658.
- [8] Caporaletti O., Graham G.M. // J. Magn. Magn. Mat. 1979. Vol. 10. P. 136–138.
- [9] Nakamura Y., Sumiyama K., Shiga M. // J. Magn. Magn. Mat. 1979. Vol. 12. P. 127–134.
- [10] Wassermann E.F. // J. Magn. Magn. Mat. 1991. Vol. 100. P. 346–362.
- [11] Rellinghaus B., Kästner J., Schneider T., Wassermann E.F., Mohn P.P. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 5. P. 2983–2993.
- [12] Hausch G. // J. Magn. Magn. Mat. 1990. Vol. 92. P. 87–91.
- [13] Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические основы металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
- [14] Мартынов В.В., Хандрос Л.Г. // ФММ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1037–1043.
- [15] Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. P. 151–152.
- [16] Hill R.J., Hovard R.J. // J. Appl. Crystallogr. 1987. Vol. 20. P. 467–474.
- [17] Toby B.H. // Powder Diffraction. 2006. Vol. 21. P. 67–70.
- [18] Коваль Ю.Н., Пономарева С.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 137–140.
- [19] Muto S. // Metall. Trans. A. 1988. Vol. 19. P. 2723–2731.