

КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Й КОЕФІЦІЄНТ ЛОРЕНЦА СПЛАВУ Fe–Ni В МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНІТНИХ СТАНАХ

А. Г. Медвідь

*Тернопільський державний педагогічний університет імені В. Гнатюка,
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль, 46009, Україна*

(Отримано 3 січня 2003 р.; в остаточному вигляді — 17 грудня 2003 р.)

Досліджено температурні залежності кінетичних характеристик (електропровідності, теплопровідності й коефіцієнта термо-ЕРС) залізнікелевого сплаву Н30 в мартенситно-аустенітних станах в інтервалі температур 4.2–1173 К. На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнт Лоренца і проаналізовано його чутливість до фазово-структурних перетворень у таких системах.

Ключові слова: закон Відемана–Франца, стала Лоренца, кінетичні характеристики, мартенситно-аустенітні перетворення.

PACS number(s): 81.40.Rs, 72.15.E, 72.15.Jf

Вивченню явищ переносу в металах у ділянках низьких, середніх і високих температур присвячено багато експериментальних і теоретичних праць [1]. Однак навіть для чистих металів, зокрема перехідних (Fe, Ni, Co, Ti, W і ін.), в цих експериментальних дослідженнях, а особливо в їх теоретичній інтерпретації [2], є багато розбіжностей. Рівень теорії фізики твердого тіла тепер не дає змоги точно розрахувати такі кінетичні характеристики металевих систем у полікристалічному стані, як електропровідність, теплопровідність, а надто коефіцієнт термо-ЕРС. Ще більш не вивчене питання кінетичних властивостей багатокомпонентних і багатофазних сплавів, якими є сучасні конструкційні матеріали. Застосування таких матеріалів у теплотехніці, криогенній техніці, атомній енергетиці вимагає оптимізації відповідних комплексів фізичних, механічних і технологічних властивостей, а також забезпечення контролю надійності експлуатації конструкцій з них шляхом розробки методів неруйнівної фізичної діагностики фазово-структурних станів цих систем.

Серед сплавів з унікальними комплексами фізичних і механічних властивостей особливе місце займають сплави на Fe–Ni-основі, зокрема мартенситно-старіючі сталі [3,4]. У залізнікелевих доінварних сплавах, які можуть перебувати при кімнатних температурах як у мартенситному, так і аустенітному станах з різними співвідношеннями α - і γ -фаз, спостерігаються складні концентраційні та температурні залежності фізичних властивостей [5,6], однозначна інтерпретація яких утруднена відсутністю теорії міжатомної взаємодії в таких сплавах і відповідно коректного пояснення низькотемпературних фазово-структурних перетворень (зокрема таких, як різні кінетики прямого і зворотного мартенситних перетворень, атомного впорядкування типу Fe₃Ni та FeNi і значного концентраційного розшарування).

Роботи з комплексного вивчення фізичних властивостей Fe–Ni-сплавів у мартенситно-аустенітних станах [5,6] ми поширили на дослідження температурних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, питомого елек-

троопору та коефіцієнта теплопровідності в широкому температурному інтервалі від 4.2 до 1173 К. Усі три характеристики вимірювали як під час нагрівання, так і охолодження на одній і тій же парі циліндричних зразків за методикою, наведеною у праці [7]. Вимірювання проводили потенціометричним методом при стаціонарному тепловому потоці вздовж осі зразків, де електродами служили тонкі провідники термопар, які заклинювались в отворах зразків. Швидкість нагрівання та охолодження зразків становила в середньому 200 К/год. Об'єктом дослідження вибрано сплав Н30, що містив 30.4 мас.% Ni, 0.02% С, 0.1% Si, 0.01% S, 0.01 P — решта Fe. Сплав був виплавлений з компонент технічної чистоти (армко-заліза (99.8 %) й електролітичного нікелю (99.85 %)) в індукційній печі, заготовки проходили гомогенізаційний відпал в очищеному аргоні, прокатувались у пруток, і з нього вирізали зразки у вигляді циліндриків діаметром 5 мм і довжиною 25 мм. Перед дослідженням зразки загартовували від температури 1273 К у воді кімнатної температури (293 К). У такому вихідному стані зразки мали аустенітну структуру з ГЦК-ґраткою. Ці зразки в кріостаті повільно охолоджувались до температури рідкого гелію, а потім відігрівались до кімнатної температури з одночасним вимірюванням відповідних параметрів. При кімнатній температурі зразки переносили у високотемпературну вакуумовану камеру, де нагрівали до температури 1273 К з наступним охолодженням до вихідної температури. Максимальні відносні похибки вимірювань коефіцієнта термо-ЕРС, питомого електроопору й коефіцієнта теплопровідності не перевищували відповідно 1.5%, 2.5% і 4%.

Вплив фононного та непружного чинників на кінетичні властивості металевих систем зручно аналізувати за поведінкою функції Лоренца. Тому на основі експериментальних даних температурних залежностей електропровідності й теплопровідності ми розраховували число Лоренца за формулою:

$$L = \lambda_e \rho / T. \quad (1)$$

Електронну складову теплопровідності λ_e , згідно з [8], визначали зі співвідношень

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_\phi, \quad (2)$$

$$1/\lambda_e = W_e = W_0 + W_1 = \rho_0/LT + BT^2. \quad (3)$$

Тут W_0 і W_1 задають теплоопір відповідно за рахунок розсіювання електронів на дефектах кристалічної ґратки й домішках та фононах; λ_e і λ_ϕ — електронна й фононна складові теплопровідності; ρ_0 — залишковий опір (у нашому випадку $\rho_{4.2}$); L — число Лоренца; B — константа, що характеризує електрон-фононну взаємодію цього матеріалу.

Для кількісної оцінки W_0 і W_1 можна використати значення L чистого заліза [8] ($\sim 2,3 \cdot 10^{-8}$ Вт/Ом·м), а B взяти з даних вимірювань теплопровідності на дуже чистому залізі (99.95 %) [9] ($\sim 10^{-4}$ см/Вт·К). При цьому слід урахувати, що залежно від чистоти матеріалу B може змінюватись на 30–40 % [10]. Тоді вже при температурі 100 К відношення $W_1/W_0 = 10^{-2}$ (виконується умова нечистого матеріалу) і зменшується зі зниженням температури за законом T^3 , тобто фононним розсіюванням у ділянці низьких температур можна знехтувати і вважати, що $W_e \approx W_0$. При цьому понад половину теплового потоку зумовлено фононами (наприклад, при $T = 100$ К $\lambda_\phi \approx 0.06$ Вт/см·К, а $\lambda_e \approx 0.04$ Вт/см·К). Виконуючи умову $W_0 \gg W_1$ і $\lambda_e \approx \lambda_\phi$, згідно з [8], можна надійно виділити λ_e з λ .

Вимірювання показали, що при кімнатній температурі в аустенітному стані досліджуваній сплав характеризується відповідно такими значеннями питомого електроопору, абсолютної термо-ЕРС і коефіцієнта теплопровідності: 0.85 мкОм·м, -3.5 мкВ/К і 18 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$. У мартенситному стані ці кінетичні характеристики сплаву становлять відповідно 0.35 мкОм·м, -35 мкВ/К і 29 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$. Температурні залежності досліджуваних характеристик сплаву показано на рис. 1. Оскільки вимірювали одночасно на двох зразках, то на графіках наведено дані для обох зразків однієї із серій дослідів, що дає інформацію про межі розкиду експериментальних даних. На всіх кривих, а особливо на залежностях абсолютної термо-ЕРС, проявляється низка екстремальних ділянок і точок перегину. Охолодження зразків від 293 до 240 К супроводжується незначним зменшенням електроопору внаслідок зниження фононного розсіювання електронів, яке мало вплинуло на теплопровідність та термо-ЕРС сплаву, і вони залишилися майже незмінними в цьому інтервалі температур. При наближенні до мартенситної точки в аустеніті відбуваються суттєві зміни електронної структури, формується так званий передмартенситний стан з локальними структурними флюктуаціями, які викликають додаткове розсіювання електронів провідності, що сповільнює темп зниження електроопору при охолодженні, і помітне зменшення теплопровідності сплаву. Термо-ЕРС суттєво не реагує на цей структурний стан сплаву, залишаючись майже незмінною.

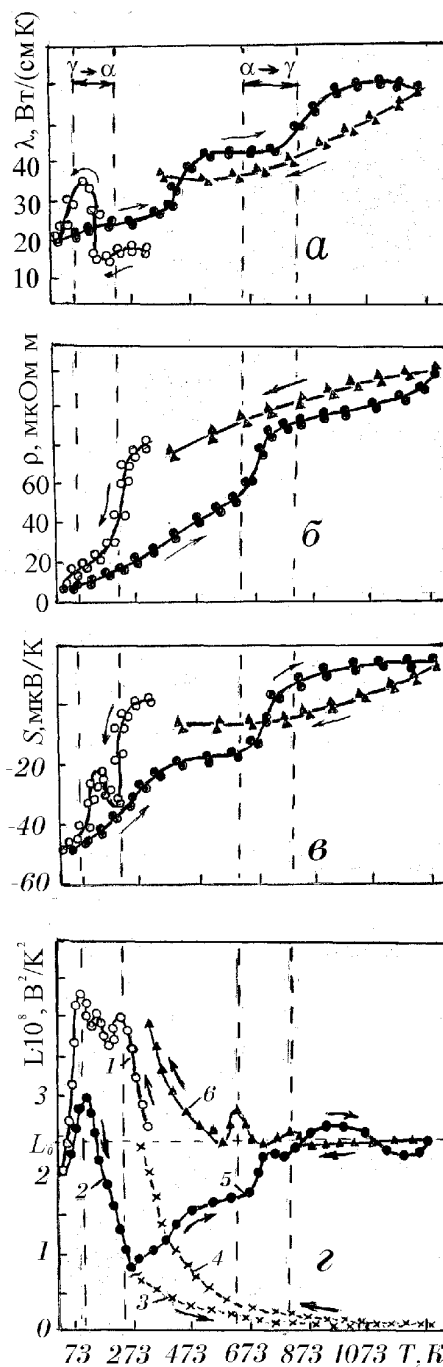


Рис. 1. Температурні залежності кінетичних характеристик сплаву Н30: а) коефіцієнта теплопровідності; б) питомого електроопору; в) коефіцієнта абсолютної термо-ЕРС; г) коефіцієнта Лоренца, який розраховано за методикою [8] — криві 1, 2, 3, 4 — та за нашою методикою — криві 5, 6.

Значних і різких змін кінетичні характеристики сплаву зазнають у процесі прямого мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, яке супроводжується зменшенням питомого електроопору й абсолютної термо-ЕРС та зростанням теплопровідності. Температур-

ний інтервал мартенситного перетворення при заданій швидкості охолодження близько 200 К/год дещо розтягнутий від 200 до 110 К (на рис. 1 виділено пункирними лініями), зокрема за рахунок градієнта температур у зразках, який необхідний для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС, що і приводить до зміщення в часовому й температурному режимі фазових перетворень у різних частинах зразків. Кінцеві стадії $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення дещо своєрідно проявилися за своїм впливом на коефіцієнт термо-ЕРС сплаву, викликаючи зміну його падіння значним зростанням при монотонних збільшенні теплопровідності та зменшенні електроопору. Цей факт може свідчити про те, що при перетворенні останніх порцій (5–10%) аустеніту змінюється темп і, можливо, механізм мартенситного перетворення та морфологія мартенситних зерен, оскільки воно відбувається вже в умовах високої щільності дефектів і напружень у структурі перших порцій мартенситу й залишкового аустеніту. Після закінчення мартенситного перетворення й утворення квазістабільного структурного стану гольчасто-пластинчатого мартенситу з високодисперсними включеннями залишкового аустеніту при об'ємному вмісті останнього близько 10% спостерігається різке зменшення теплопровідності й термо-ЕРС сплаву та сповільнення темпу зниження питомого електроопору сплаву. Подальше охолодження зразків від 70 до 4.2 К супроводжується монотонною зміною досліджуваних характеристик, що свідчить про відсутність якісних структурних змін у мартенситі при його переохолодженні. Нагрівання мартенситу після переохолодження не викликає аномальних змін кінетичних характеристик сплаву аж до початку зворотного мартенситного перетворення. З підвищенням температури всі три характеристики монотонно зростають, але з різною інтенсивністю й деякими перегинами на кривих теплопровідності та термо-ЕРС при температурах 400 і 300 К відповідно. Зворотне мартенситне перетворення α -фази з ОЦК-ґраткою в γ -фазу з ГЦК-структурою, яке відбувається в ділянці температур 600–700 К, викликає збільшення абсолютної термо-ЕРС сплаву в 4 рази, питомого електроопору — в 1.5 рази і зменшення коефіцієнта теплопровідності на 7%. Ці зміни кінетичних характеристик сплаву мають зворотний характер порівняно з тими, що були при $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні, але значно менші за величиною. Вірогідно, це пов'язано з тим, що зворотне мартенситне перетворення відбувається на фоні значних коливань атомів у кристалічній ґратці, які дещо нівелюють вплив зміни кристалічної структури на фізичні властивості сплаву, а також прискорюють процеси зняття спотворень ґратки й дифузійні процеси. Привертає до себе увагу той факт, що досліджувані характеристики проявляють неоднакову чутливість до різних стадій зворотного мартенситного перетворення. Зокрема монотонне зростання коефіцієнта теплопровідності сплаву змінюється затримкою й навіть деяким спадом перед початком $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення та його закінченням. Водночас монотонне й майже лінійне зростання на кривих пи-

тогомо електроопору й абсолютної термо-ЕРС майже синхронно порушується стрибком тільки в інтервалі $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення. Причиною таких відмінностей можуть бути структурні й хемічні неоднорідності в мікроділянках, які створюють додаткове непружне розсіювання електронів і спотворення (деформування) фононного спектра заліза, що може суттєво знизити теплопровідність сплаву. Такими неоднорідностями можуть бути ділянки локального ближнього атомного впорядкування типу Fe_3Ni та FeNi , ділянки концентраційного розшарування й відповідного магнетного впорядкування як в α -твердому розчині перед зворотним мартенситним перетворенням, так і в аустенітному стані після його закінчення. Аномалії на кривій температурної залежності коефіцієнта теплопровідності закінчуються після температури вище від 950 К, і вона набирає тенденції до зниження, як це спостерігаємо в чистому залізі [1]. Охолодження аустеніту від 1273 К до кімнатної температури супроводжується монотонними змінами кінетичних характеристик сплаву, що свідчить про відсутність суттєвих фазово-структурних перетворень у ньому. Відмінності в характері температурних залежностей теплових й електрофізичних властивостей досліджуваного сплаву повинні суттєво проявитися на температурній залежності коефіцієнта Лоренца. Хоча коректних прямих експериментальних методів розділення фононної й електронної складових явищ переносу при середніх і високих температурах поки що немає, особливо стосовно технічно чистих багатокомпонентних і багатофазних сплавів, ми, за єдиною методикою, яка описана вище й мотивована для ділянки низьких температур, на основі даних $\lambda(T)$ і $\rho(T)$ розраховували коефіцієнт Лоренца для широкого діпазону температур від 4.2 до 1273 К, де досліджуваний сплав перебував як в однофазному α - або γ -, так і двофазному ($\alpha + \gamma$)-станах. Тим більше, такий підхід можна було б вважати виправданим, оскільки для чистого нікелю, як показує аналіз багатьох експериментальних і теоретичних досліджень [1], основним носієм теплоти є електрони й у ділянці температур, навіть вищих 1000 К, а закон Відемана–Франца непогано діє в ділянці температур 500–1000 К. У залізі залежність сталої Лоренца від температури дещо складніша й чутливіша до домішок. Дані наших розрахунків залежності $L(T)$, наведені на рис. 1 г, дають змогу виявити особливості відхилень від закону Відемана–Франца, які зумовлені заміщенням атомів заліза нікелем у твердих розчинах і складними фазово-структурними перетвореннями, та оцінити коректність такого комплексного підходу до вивчення багатокомпонентних конструкційних матеріалів. Правда, розрахунки сталої Лоренца для досліджуваного сплаву за формулами (1)–(3) показали, що електронна складова коефіцієнта теплопровідності при температурах, вищих від кімнатної, становить менше від десятої частини коефіцієнта теплопровідності, а сама стала Лоренца набирає значень, близьких до $0.1 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ (пункирні криві 3-4 на рис. 1 г). Такі дані не можна вважати коректними, і ми для ділянки температур, вищих за 273 К, коефіці-

ент Лоренца розраховували на підставі припущення, що в середньому $\lambda_e \approx \lambda_\phi = 0.5\lambda$. Розраховані таким методом значення коефіцієнта Лоренца виявились ближчими до стандартного його значення, а залежності $L(T)$ інформативнішими щодо фазово-структурних перетворень у досліджуваному сплаві. Отримані дані показують (рис. 1 г), що монотонні зміни коефіцієнта Лоренца з температурою зазнають найбільших порушень у ділянках прямого і зворотного мартенситних перетворень. Ці перетворення проявляються подвійними екстремумами на кривих $L(T)$. Вони зводяться до падіння коефіцієнта Лоренца, яке змінюється його ростом з наступним меншим спадом при прямому мартенситному $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні і значним ростом з наступним спадом та плавнішим зростанням при зворотному мартенситному переході. Ці аномалії на кривих $L(T)$ однозначно вказують на двостадійність мартенситних перетворень у досліджуваному сплаві. Як уже аналізувалося в роботі [5], початкові стадії цих перетворень у сплавах такого складу мають атермічний вибуховий характер, які змінюються на певній стадії плавним дифузійним ізотермічним механізмом. Слід відзначити, що на температурних залежностях $\lambda(T)$ і $\rho(T)$ ця двостадійність фазових перетворень помітно не проявилась. На температурній залежності коефіцієнта термо-ЕРС сплаву, який проявляє найбільшу чутливість до змін електронної структури серед кінетичних властивостей металевих систем і, як показано у праці [13], не поступається при аналізі фазових перетворень електронній мікроскопії, така двостадійність проявилась як два послідовні екстремуми тільки при $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні. Це вказує на те, що зменшення коефіцієнта Лоренца при двох стадіях цього перетворення пов'язане зі зменшенням густини електронних станів на поверхні Фермі. Більшу чутливість до різних стадій $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворень коефіцієнта Лоренца порівняно з питомим електроопором і коефіцієнтом теплопровідності можна пояснити тим, що названі характеристики не однаково реагують на різні стадії фазових змін і ті явища, що супроводжують ці перетворення, а розрахована на їх основі величина L дещо розмежовує ці відмінності.

Відхилення від закону Відемана–Франца, тобто появу екстремумів на кривих залежностей $L(T)$, можна обґрунтувати на основі спрощених теоретичних моделей. Зокрема поява максимумів на $L(T)$ при низьких температурах, згідно з теоретичною моделлю, яку запропонували автори праць [11,12], може бути викликана домішками, які спричиняють непружне розсіювання електронів квазілокальними коливаннями й інтерференцію між розсіюваннями на деформованому спектрі та на домішкових йонах. Ураховуючи ці чинники, автор роботи [12] отримав для $L(T)$ вираз:

$$L(T) = L_0[1 + \beta_1(T/\Theta)^2 + \beta_2(T/\Theta)^3], \quad (4)$$

де β_1 і β_2 -коефіцієнти, які залежать від концентрації домішок, різниці мас домішкового й основного йонів, а також від зміни амплітуди розсіювання електронів, яка зумовлена введенням домішок і може мати

як додатні, так і від'ємні значення; Θ — характеристична температура (чи коефіцієнт з її розмірністю). Збіднення твердого розчину на основі заліза у структурних станах з ОЦК (α) і ГЦК (γ) ґратками на основний легуючий елемент Ni та домішкові атоми при концентраційних розшаруваннях, локальних атомному та магнетному впорядкуваннях і зародженні вторинних зміцнювальних фаз (карбідних та інтерметаллідних) у складнолегованих сплавах на залізнікелевій основі повинні проявитися на кривих залежностей $L(T)$. Слід очікувати, що такі відхилення від закону Відемана–Франца, особливо при низьких температурах, можуть надати достовірну інформацію про стан і переміщення невеликих кількостей домішок (близько $10^{-10}\%$) та зародження невеликих з об'ємним умістом вторинних виділень, розміри яких сумірні з довжиною хвиль фононів (до $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$), що ідентифікувати іншими інтегральними та дифракційними методами практично дуже важко.

Певними аномаліями на кривих $L(T)$ проявляються не тільки пряме і зворотне мартенситні перетворення, але і стани передмартенситні та стани після завершення перетворень у них, які характерні певними переміщеннями домішкових атомів, локальними впорядкуваннями, мікронеоднорідностями, внутрішніми напругами при втратах когерентності та спотвореннями кристалічної ґратки тощо, вплив яких на фізичні властивості сплавів поки що важко розділити, але на формування комплексу механічних характеристик таких систем вони відіграють вирішальний вплив. При охолодженні аустеніту проявилось два великі максимуми коефіцієнта Лоренца (крива 6 на рисунку 1 г) в ділянках температур 800 і 600 К. Ці ефекти невеликі, але принципово важливі. Ділянка близько 800 К є ймовірно, критичною для утворення ділянок ближнього атомного впорядкування типу Fe₃Ni [14], а при температурах в околі 600 К активізується вуглець, що може супроводитись утворенням його сегрегацій та високодисперсних карбідів заліза з магнетним упорядкуванням (у цьому інтервалі температур відбуваються перетворення ϵ -, χ - і Θ -карбідів та лежать точки Кюрі як карбідів заліза, так і чистого нікелю).

ВИСНОВКИ

1. Температурні впливи на відхилення від закону Відемана–Франца для сплаву Fe–30Ni в мартенситному та аустенітному станах виявились значно складнішими й сильнішими, ніж у чистих залізі та нікелі.

2. Температурні залежності коефіцієнта Лоренца, який розраховували різними методами для ділянок низьких і високих температур, проявили більшу інформативність щодо фазово-структурних змін у досліджуваному сплаві порівняно з окремо взятими температурними залежностями коефіцієнта теплопровідності, абсолютної термо-ЕРС й питомого електроопору. Тому залежності $L(T)$ можна використати як один з ефективних методів фізичної діагностики

фазово-структурних перетворень у таких системах.

3. Залежності $L(T)$ вказують на двостадійність як прямого, так і зворотного мартенситних перетворень, що на температурних залежностях теплопровідності, електропровідності й коефіцієнта термо-ЕРС помітно не проявляється. У разі прямого мартенситного перетворення така двостадійність проявляється як

два послідовні мінімуми коефіцієнта Лоренца на фоні його зростання, що можна трактувати як зміну темпу перетворення й морфології кристалів мартенситу. При $(\alpha \rightarrow \gamma)$ -перетворенні чіткий перегиб на ділянці стрімкого збільшення коефіцієнта Лоренца можна трактувати як зміну кінетики зворотного мартенситного переходу з атермічної на ізотермічну.

-
- [1] В. Е. Зиновьев, *Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (Машиностроение, Москва, 1984).
- [2] P. G. Klemens, *Therm. Conduct. Vol. 20. Proc. 20th Int Therm. Conduct. Conf. Blacksburg Va, Oct. 19–21, 1987* (New York; London, 1989), p. 63.
- [3] А. И. Медведь, В. Г. Горбач, *Металлофиз. нов. технол.* **19**, 67 (1997).
- [4] А. И. Медведь, *Металлофиз. нов. технол.* **23**, 205 (2001).
- [5] А. Г. Медвідь, В. В. Федоров, О. І. Балицький, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* **34**, 77 (1998).
- [6] А. Г. Медвідь, В. В. Федоров, О. І. Балицький, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* **35**, 60 (1999).
- [7] С. Н. Львов, П. И. Малько, В. Ф. Немченко, *Порошковая металлургия* №9, 80 (1966).
- [8] А. Миснар, *Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций* (Мир, Москва, 1968).
- [9] K. Mendelsson, H. M. Rosenberg, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 365 (1952).
- [10] P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 194 (1954).
- [11] Ю. М. Каган, А. П. Жернов, *Журн. теор. эксп. физ.* **50**, 1107 (1966).
- [12] А. М. Ермолаев, *Физ. мет. металлов.* **33**, 813 (1967).
- [13] P. Marle, J. Merlin. *Mater. Sci. Eng.* **66**, 15 (1984).
- [14] А. И. Медведь, Ю. Г. Бачинский, В. Г. Горбач, О. В. Василькив, *Металлофиз. нов. технол.* **24**, 857 (2002).

KINETIC CHARACTERISTICS AND LORENZ COEFFICIENT Fe–Ni ALLOYS IN MARTENSITE–AUSTENITE STATES

A. G. Medvid'

*V. Gnatyuk Ternopil State Pedagogical University,
12 M. Kryvonos St., Ternopil, 46009, Ukraine*

Temperature dependent kinetic characteristics (electrical conductivity, thermal conductivity and coefficient of thermoelectromotive force) of iron–nickel alloys in martensite–austenite states in the temperature range of 4.2–1173 K are studied. Lorenz coefficient can be calculated from the experimental results. Phase-structure transitions changes in this class of alloys was examined.