

Б. Е. Винтайкин, Е. З. Винтайкин,
К. Микке, Я. Мильчарек

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СТАРЕЮЩИХ СПЛАВАХ Fe–Cr–Co–V

Методами высокотемпературного малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции на монокристаллах сплавов Fe–(16–26%)Cr–14%Co–3%V (ат. %) получены данные о границах области расслоения в системе Fe–Cr–Co–V. Предложена и проверена термодинамическая модель α -твердых растворов Fe–Cr–Co–V, пригодная для вычислений области расслоения. Подтверждена адекватность этой модели. Изучено влияние температуры Кюри, энтропии магнитного упорядочения, характеристик магнитного упорядочения на форму гребня области расслоения в системе Fe–Cr–Co–V, используемой для изготовления пластичных высокоэнергетических постоянных магнитов.

На диаграмме [1, 2] фазового равновесия сплавов Fe–Cr–Co имеет область расслоения, особая форма которой позволяет получать высококоэрцитивные магнитные свойства благодаря возможности образования частиц ферромагнитной фазы α_1 , изолированных парамагнитной фазой α_2 , при охлаждении твердого раствора из области гомогенности.

Расчеты, проведенные в работе [1] для сплавов Fe–Cr–Co с учетом магнитного вклада в свободную энергию сплава, показали, что вершины области расслоения образуют острый гребень и границы этого гребня охватывают с двух сторон поверхность точек Кюри T_c , а вершины области расслоения совпадают с соответствующими точками Кюри для гомогенных твердых растворов. Согласно экспериментальным результатам [2–4], подтверждающим наличие гребня, этот гребень значительно ниже рассчитанного теоретически, что по-видимому связано с несовершенством учета магнитного взаимодействия в реальных сплавах. В частности, в работе [1] теплоемкость для сплавов Fe–Cr–Co задавалась количественными данными, относящимися к чистому железу.

В настоящей работе выведены термодинамические функции для магнитной свободной энергии, основанной на феноменологической модели, в которой учитывается магнитное взаимодействие в ферромагнетиках, вычислены на их основе диаграммы фазового равновесия в магнитно-жестких сплавах на основе системы Fe–Cr–Co; эти данные сопоставлены с результатами экспериментального определения точек фазовых превращений. Выполнено уточнение параметров мо-

дели магнитного взаимодействия и проанализировано влияние этих параметров на фазовое равновесие при расслоении.

Определение границы области расслоения в окрестности гребня. Определение границы T_d области распада сплавов было проведено методом высокотемпературного измерения спектров малоуглового рассеяния (МУР) нейтронов. Малоугловой дифрактометр был оснащен печью, способной поддерживать температуру образца с точностью $0,2^\circ\text{C}$. Образцы представляли собой пластины толщиной 4 мм и высотой 40 мм. Ширина щелей дифрактометра составляла 1,5 мм. Длина волны де Бройля нейтронов была $0,21\text{ нм}$. Разрешение малоуглового дифрактометра в горизонтальном направлении обеспечивало минимальную величину вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 0,01\text{ \AA}^{-1}$. В вертикальном направлении щелевые коллиматоры определяли функцию разрешения в q -пространстве, близкую к гауссиану с полушириной $0,05\text{ \AA}^{-1}$. В горизонтальном направлении гауссиан имел полуширину $0,004\text{ \AA}^{-1}$. Отсюда следует, что функция разрешения близка к линейной.

Длительные высокотемпературные измерения интенсивности МУР нейтронов были проведены на сплавах Fe–Cr–Co, легированных ванадием для увеличения стабильности α -твердого раствора. Были исследованы четыре сплава, отличающиеся содержанием хрома при одинаковом содержании кобальта — $14,2\text{ ат.}\%$ и ванадия — $3\text{ ат.}\%$. Первый сплав содержал $16,4$, второй — $18,6$, третий — $20,4$, четвертый — $22,0\text{ ат.}\%$ хрома. Как показали контрольные исследования структуры, выделений посторонних фаз (σ , μ , γ) даже после длительных выдержек при температурах $500 \dots 750^\circ\text{C}$ не наблюдалось.

Измерения интенсивности (I) МУР нейтронов проводили двумя методами: при постоянном векторе рассеяния q и изменяющейся температуре (функция $I_q(T)$) или при постоянной температуре и изменяющемся векторе рассеяния (функция $I_T(q)$). В первом случае мы стремились получить зависимость от температуры квадрата амплитуды концентрационной длины волны с волновым вектором q , во втором — спектр концентрационных волн при заданной температуре.

Некоторые кривые $I_T(q)$ и $I_q(T)$ приведены на рис. 1, а, б. Совпадение интенсивностей рассеяния при высокой температуре во время нагрева и охлаждения при получении кривых $I_q(T)$ свидетельствует о быстром установлении равновесия вблизи T_d . Кривые $I_T(q)$, приведенные на рис. 1, а, показывают, что протяженность их в обратном пространстве почти не изменяется при понижении температуры. Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что $I_q(T)$ приблизительно равна интегральной интенсивности МУР, пропорциональной степени распада [8]. Указанные два вида экспериментальных кривых были использованы для определения точек T_d . На кривой $I_q(T)$ (см.

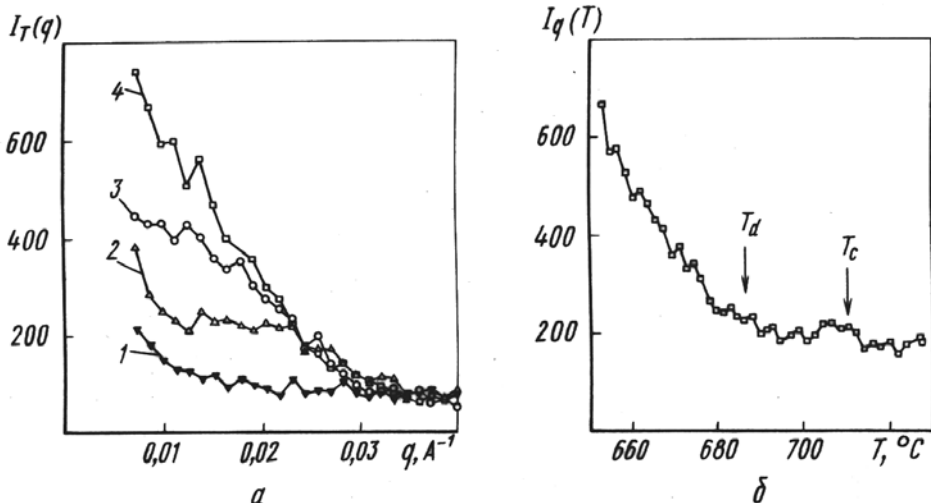


Рис. 1. Интенсивности МУР нейтронов:

a — $I_T(q)$ для второго сплава при температуре гомогенизации 774°C (1) и с последующим быстрым охлаждением до температур 607°C (2), 600°C (3), 593°C (4); b — $I_q(T)$ для второго сплава, $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$

рис. 1, б) отмечены температуры T_c и T_d , полученные по отклонению интенсивности от фона при охлаждении.

Температуры T_d , определенные таким методом, приведены в табл. 1. В этой же таблице приведены температуры Кюри T_c . Для первого и второго сплавов они значительно выше температуры начала распада, для третьего сплава T_c совпадает с T_d , для четвертого сплава T_c условно совпадает с T_d , так как при T_d происходит распад сплава с выделением ферромагнитной фазы. Данные табл. 1 были использованы для определения некоторых параметров магнитного взаимодействия.

Таблица 1

Температуры T_d и T_c для сплавов 1–4

№ сплава	ат. доля Cr	$T_d, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
1	0,164	675	735
2	0,186	685	710
3	0,204	700	700
4	0,220	690	—

Термодинамическая модель сплавов Fe–Cr–Co–V. Свободную энергию F каждой из фаз сплава считали суммой двух вкладов: химического (F_c) и магнитного (F_m). Химический вклад в свободную энергию вычисляли в рамках модели субрегулярных

твердых растворов:

$$F_c = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \omega_{ij}(T, c_i, c_j) c_i c_j + RT \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i),$$

где функции ω_{ij} вычислялись по формулам

$$\omega_{ij} = \left(c_i \sum_{k=0}^{\infty} a_k T^k + c_j \sum_{k=0}^{\infty} b_k T^k \right) / (c_i + c_j)$$

и c_i, c_j — концентрации компонентов. Другие параметры, используемые в этих формулах, взяты из таблиц работы [5], а теплота смешения для Fe–V — из работы [6].

Магнитный вклад в свободную энергию вычисляли, моделируя магнитную теплоемкость C_m в области температуры Кюри T_c сплава следующими уравнениями:

$$C_m = \begin{cases} A_1 \left(\frac{T}{T_c} \right)^n, & \text{если } T < T_c, \\ A_1 \left(\frac{T}{T_c} \right) \exp \left\{ -\frac{T - T_c}{m T_c} \right\}, & \text{если } T > T_c; \end{cases} \quad (1)$$

здесь $A_1 = A(m + 1/n)^{-1}$, где A представляет интегральное изменение магнитной энтропии при изменении температуры от нуля до бесконечности вблизи T_c :

$$A = \int_0^{\infty} \frac{C_m(T)}{T} dT,$$

а параметры n и m описывают магнитное состояние дальнего и ближнего магнитных порядков.

Зависимость T_c и A от состава сплава описывали соотношениями

$$A = A_{\text{Fe}} \sum_{i=1}^N d_i c_i, \quad T_c = T_{c\text{Fe}} + \sum_{i=1}^N (a_i c_i + b_i c_i^2).$$

Параметры n, m, a_i, b_i, d_i подбирались по результатам сопоставления расчетных и экспериментальных данных, их физический смысл обсуждается далее, c_i — концентрации компонентов в атомных долях.

Выражения, описывающие магнитный вклад в свободную энергию $F = E - TS$, получали аналитическим интегрированием формул

$$C_m = T \frac{dS}{dT}, \quad C_m = \frac{dE}{dT}.$$

Окончательная формула для F_m имеет вид

$$F_m = -\frac{A_1 T_c (T/T_c)^n}{n(n+1)} - F_0 + TA, \quad \text{если } T < T_c,$$

$$F_m = -\frac{A_1 T_c}{n(n+1)} - A_1 (T - T_c) \left(\frac{1}{n} + m \right) + TA + \\ + A_1 m^2 T_c \left(1 - \exp \left\{ -\frac{T - T_c}{m T_c} \right\} \right) - F_0, \quad \text{если } T > T_c,$$

$$F_0 = \frac{A_1 T_c}{n+1} + A_1 T_c (m + m^2).$$

Данные о температурах T_c первого и второго сплавов были использованы для уточнения параметров $a_V = 700$ К и $b_V = -1500$ К.

Вычисление фазовой диаграммы и обсуждение результатов.

Свободную энергию двухфазного сплава F представляли как взвешенную по объемным долям ν_1 и ν_2 сумму свободных энергий первой и второй фаз: $F = \nu_1 F_1 + \nu_2 F_2$. Составы равновесных фаз α_1 и α_2 вычисляли непосредственной минимизацией свободной энергии. Параметрами минимизации служили концентрации Cr, Co, V в фазе α_1 и ее объемная доля ν_1 . Поскольку было установлено, что наиболее сильные изменения концентрации при расслоении имеют место для хрома, целесообразно использовать концентрацию хрома для проверки предложенной модели.

На рис. 2 приведены результаты расчета составов фаз α_1 и α_2 при соответствующих температурах для различных значений параметров n и m . Наилучшее совпадение с результатами эксперимента было достигнуто при $n = 2,7$ и $m = 0,03$. В нашей модели параметр n определяет максимальное значение C_m при фиксированном A и согласно работе [7] характеризует степень коррелированности спинов. По данным, приведенным в статье [1], для теплоемкости железа наиболее точно подходит $n = 5$. В работах [2–4] для сплавов Fe–Cr–Co–3%Mo было получено оптимальное значение $n = 3$. При замене в сплаве молибдена ванадием мы получили меньшее значение n по сравнению со значениями, приведенными в [2–4]. Согласно работе [2] Mo распределяется преимущественно в парамагнитную фазу α_2 , а V — в фазу α_1 , тогда атомы V, оказываясь рядом с атомами железа и кобальта, как бы разбавляют магнитноупорядоченный твердый раствор сильнее, чем атомы молибдена, стремящиеся расположиться вблизи атомов хрома. Поэтому степень коррелированности спинов в сплавах Fe–Cr–Co, легированных ванадием, оказывается ниже, чем в сплавах, легированных молибденом.

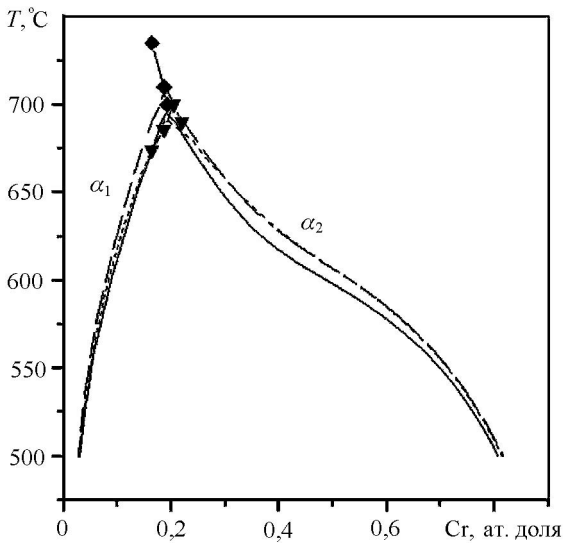


Рис. 2. Содержание хрома в фазах α_1 и α_2 при расслоении для следующих значений n и m :

..... — $n = 2,7$ и $m = 0,05$; ---- — $n = 3,0$ и $m = 0,04$; — — — — — $n = 2,7$ и $m = 0,03$; ▼ — точки Кюри (T_c); ◆ — точки распада (T_d)

Расчеты показали, что параметр n оказывает наиболее сильное влияние на границу области расслоения, отвечающую фазе α_1 , а параметр m — на границу, отвечающую фазе α_2 . С увеличением n высота гребня возрастает. Параметр m характеризует вклад ближнего магнитного упорядочения в теплоемкость C_m . Известно, что ближний магнитный порядок быстро убывает с удалением от точки Кюри и, следовательно, мало влияет на форму гребня на фазовой диаграмме.

Вид диаграммы фазового равновесия, приведенной на рис. 2, показывает, что магнитное взаимодействие заметно влияет на концентрации фаз, находящихся в равновесии при низкой температуре. При этом, однако, не проявляется влияние параметров ближнего и дальнего магнитных порядков n и m на равновесные концентрации. Таким образом, на форму области расслоения при высоких температурах влияют температура Кюри, интегральная величина энтропии магнитного превращения и параметры ближнего и дальнего магнитных порядков.

Вычисленные в рамках предложенной термодинамической модели значения равновесных концентраций при низких температурах были подтверждены рентгеновскими структурными исследованиями. Такая проверка была осуществлена на монокристаллах пятого сплава, который содержал 26 % хрома, 14 % кобальта, 3 % ванадия. На рис. 3 представлена картина рентгеновской дифракции в условиях существования самостоятельных отражений фаз α_1 и α_2 . Как следует из теории рассеяния рентгеновских лучей [8], самостоятельные отражения от фаз,

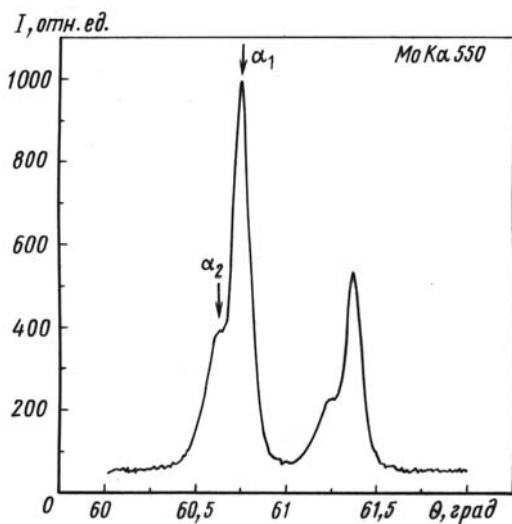


Рис. 3. Распределение интенсивности в отражении (550) для пятого сплава после ТМО при 640 °С с направлением магнитного поля вдоль [001] и последующим ступенчатым отпуском, заканчивающимся при температуре 500 °С

наименьших квадратов. Эти экспериментальные данные о параметрах решеток показали, что ванадий сосредоточивается преимущественно в фазе α_1 . Экспериментально определенная объемная доля этой фазы – 0,68 – также хорошо соответствует расчетной – 0,71. Таким образом, результаты нейтронографического и рентгеновского структурных исследований подтверждают правильность предложенной термодинамической модели.

Выводы. 1. Гребень области расслоения в сплавах Fe–Cr–15 %Co–3 %V расположен при более низких температурах, чем в сплавах Fe–Cr–15 %Co–3 %Mo.

2. Ванадий при расслоении сплавов Fe–Cr–Co–V распределяется преимущественно в ферромагнитную фазу.

3. Уточненная нами термодинамическая модель сплавов Fe–Cr–Co–V адекватно описывает форму гребня области расслоения и распределение элементов между фазами при расслоении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishizawa T., Hasebe M., Ko M. Thermodynamic analysis of solubility and miscibility gap in ferromagnetic alpha iron alloys // Acta metallurgica. – 1979. – V. 27, № 3. – P. 817–828.
2. В и н т а й к и н Б. Е., К у з ь м и н Р. Н. Особенности фазового равновесия в высококоэрцитивных сплавах Fe–Cr–Co–Mo // ФММ. – 1987. – Т. 64, вып. 1. – С. 101–106.

имеющих различные параметры решеток и высокую дисперсность, проявляются при достаточно больших индексах отражений. В нашем случае это были отражения 550 для пятого сплава, приведенного в равновесие при 500 °С. Результаты, представленные на рис.3, позволяют вычислить параметры решеток и атомную долю фаз. Компьютерные расчеты были выполнены в предположении распределения интенсивности согласно формуле Коши. Параметры (угловое положение, ширина отражения и пиковая интенсивность) определялись методом

3. Винтайкин Б. Е., Голиков В. А., Дударев В. В., Сапкова И. Г. О фазовом равновесии в магнитно-жестких сплавах Fe–Cr–Co–V и Fe–Cr–Co–V–Mo // ФММ. – 1991. – № 4. – С. 73–78.
4. Винтайкин Б. Е., Кузьмин Р. Н. Термодинамическое исследование процесса расслоения в высококоэрцитивных сплавах // Металлофизика. – 1987. – Т. 9, № 3. – С. 16–21.
5. Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
6. Zhao P. Z., Kozakaki T., Miyazaki T. Phase equilibrium in Fe–V alloys // J. Jap. Inst. Metals. – 1990. – V. 54, № 2. – P. 139–145.
7. Вонсовский С. В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Наука, 1961. – 604 с.

Статья поступила в редакцию 21.04.2005

Борис Евгеньевич Винтайкин родился в 1961 г., окончил в 1984 г. МГУ им. М.В. Ломоносова. Д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 70 научных работ в области физики твердого тела.

B.Ye. Vintaikin (b. 1961) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1984. D. Sc. (Phys.-Math.), professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 70 publications in the field of solid body physics.

Евгений Захарович Винтайкин родился в 1928 г., окончил в 1954 г. Московский инженерно-физический институт. Д-р физ.-мат. наук, главный научный сотрудник ЦНИИчермет им. И.П. Бардина. Автор более 110 научных работ в области физики твердого тела.

Ye.Z. Vintaikin (b. 1928) graduated from the Moscow Institute for Engineering and Physics in 1954. D. Sc. (Phys.-Math.), major researcher of the central research institute for ferrous metallurgy “TsNIIchermet n. a. I.P. Bardin”. Author of more than 110 publications in the field of solid body physics.

Казимир Микке родился в 1923 г., окончил в 1952 г. Краковский государственный университет. Д-р философии, ведущий научный сотрудник Института атомной энергии (Варшава). Автор более 100 научных работ в области физики.

K. Mikke (b. 1923) graduated from the Krakow State University in 1952. Ph. D. (Phys.-Math.), principal researcher of the Institute of Atomic Energy (Warsaw). Author of more than 100 publications in the field of physics.

Яцек Милчарек родился в 1947 г., окончил в 1964 г. Варшавский государственный университет. Д-р философии, старший научный сотрудник Института атомной энергии (Варшава). Автор более 80 научных работ в области физики.

J. Milcharek (b. 1947) graduated from the Warsaw State University in 1964. Ph. D. (Phys.-Math.), senior researcher of the Institute of Atomic Energy (Warsaw). Author of more than 80 publications in the field of physics.