

Jerzy Wojciech Moron

Instytut Fizyki
Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach

**BADANIA MAGNETYCZNE NAD ZJAWISKAMI RELAKSACYJNYMI
W ŻELAZIE ALFA I JEGO STOPACH ZWIĄZANYMI Z OBECNOŚCIĄ
OBcych ATOMÓW MIĘDZYWĘZŁOWYCH**

Streszczenie. W artykule tym omówiono pokrótce wyniki badań poświęconych zjawiskom dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w żelazie i stopach żelaza zawierających małe ilości węgla, azotu lub wodoru w postaci roztworu stałego, wykonanych w Katedrze Fizyki Ogólnej byłej Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Katowicach.

W Katedrze Fizyki Ogólnej byłej Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Katowicach, zorganizowanej i przez wiele lat kierowanej przez dr Ludwika KOZŁOWSKIEGO, obecnie profesora zwyczajnego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, utworzyły się z biegiem czasu dwie grupy badawcze. Jedna z nich zajmowała się głównie własnościami magnetycznymi tlenkowych materiałów ferromagnetycznych, o strukturze spinelu. Druga grupa natomiast prowadzi do dziś badania nad zjawiskami dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w żelazie i jego stopach o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, związanymi z obecnością obcych atomów międzywęzłowych. W artykule tym omówiono pokrótce wyniki uzyskane przez drugą grupę w latach 1959-1968. Rezultatami prac grupy pierwszej zajmuje się następny artykuł.

1. Uwagi ogólne

Prace poświęcone zjawiskom dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego, podobnie zresztą jak badania nad równoważnymi efektami mechanicznymi, zajmują się na ogół dwoma rodzajami zagadnień [1]. Zagadnienia pierwszego rodzaju dotyczą teoretycznych oraz doświadczalnych przebiegów krzywych odpowiadających poszczególnym efektom opóźnienia, przy czym w zasadzie nie interesują się tym, jakie je powodują centra relaksacji. Zagadnienia natomiast rodzaju drugiego zajmują się samymi centrami relaksacji, a efekty opóźnienia stanowią w tym przypadku jedynie narzędzie badawcze, o dużej zresztą czułości i dokładności. Ponieważ jednak prace różnych autorów, poświęcone podstawowym zagadnieniom pierwszego rodzaju, nie dały jednoznacznych wyników, tylko rzadko dotychczas i to z reguły jedynie jakościowo wykorzystano metody opóźnień magnetycznych w badaniach nad strukturą i własnościami dynamicznymi roztworów międzywęzłowych w żelazie alfa i jego stopach

W Katedrze Fizyki Ogólnej zajmowano się początkowo jedynie balistycznymi pomiarami do dezakomodacji przenikalności. W latach 1962-1967 zbudowano następnie cztery precyzyjne mostki prądu zmiennego, składające się z elementów o bardzo wysokiej klasie dokładności, które umożliwiają pomiar przenikalności próbek ferromagnetycznych w polach o częstości od 30 Hz do 1000 Hz i o natężeniu od 0,5 mV/cm wzwyż oraz tangensa kąta strat w polach od 10 Hz do kilku tysięcy Hz i natężeniu większym od ułamka miliersteda. Błąd w pomiarach typowych próbek żelaza lub stali krzemowej nie przekracza $\pm 0,3\%$ dla indukcyjności oraz $\pm 0,2\%$ dla oporu strat. Natomiast czułość mostków na zmiany tych wielkości jest wielokrotnie większa. Mostki wyposażono w szereg dodatkowych urządzeń takich, jak elektroniczne układy do rozmagnesowania próbek, konstruowane według projektu Kinela [2], termostaty umożliwiające stabilizację temperatury w przedziale od temperatury ciekłego azotu do $+500^{\circ}\text{C}$, kompensatory do pomiaru siły termoelektrycznej i mostki Wheatstone'a produkcji ZOMP Gliwice, itp.

Początkowo badano próbki pochodzenia technicznego lub półlaboratoryjnego. Od roku 1962 korzysta się już jedynie z próbek o dobrze zdefiniowanym składzie chemicznym i fazowym, z których większość została wyprodukowana w Zakładzie Materiałów Magnetycznych względnie w Zakładzie Chemii Fizycznej Stali Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach.

2. Badania poświęcone krzywym teoretycznym i doświadczalnym efektów dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego

W pracach [3,4] zajmowano się pomiarami krzywych dezakomodacji w próbkach stali krzemowej i żelaza karbonylowego, w polach o natężeniu od kilku do kilkudziesięciu milierstedów. W polach tego rzędu na kształt krzywej zależności przenikalności od czasu, który upłynął od ukończenia rozmagnesowania, wpływa chwila t_1 przyłożenia pola magnesującego. Dla $t_1 > 0$ obserwuje się tzw. efekt Webba-Forda: przenikalność najpierw rośnie i dopiero po przejściu przez pewne maksimum zaczyna spadać. W pracy [3] pokazano, że zgodnie z sugestią Brissonneau, właściwą krzywą dezakomodacji, równoważną krzywej zdjętej balistycznie, jest w tym przypadku krzywa łącząca początki krzywych $\mu(t)$ otrzymanych dla poszczególnych t_1 .

Według Neela czas, dla którego przypada maksimum krzywej zależności przenikalności od czasu, zdjętej dla $t_1 > 0$, spełnia równanie

$$t_{\max} = \frac{\pi}{2} \cdot t_1 \quad (1)$$

W pracy [4] pokazano, że wprawdzie t_{\max} jest proporcjonalne do chwili przyłożenia pola magnesującego, jednak współczynnik proporcjonalności różni się od $\frac{\pi}{2}$.

Wiele rozważań teoretycznych i pomiarów poświęcono krzywym dezakomodacji i zależności relaksacyjnych strat magnetycznych od temperatury $\text{tg}\delta_r = f(T)$, związanym z relaksacją Snoeka w bardzo czystych próbkach $\alpha\text{Fe-C-N}$.

Zjawiskami tymi zajmowano się dotychczas w szeregu pracach, w których jednak nie wyjaśniono jakie wiśmo czasów relaksacji wymaga ich opis - liniowe czy ciągłe? Warto przypomnieć, iż w badaniach, poświęconych równoważnym efektom mechanicznym, korzysta się z widma liniowego.

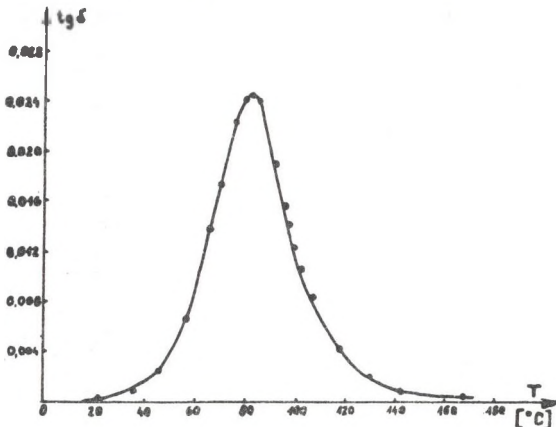
W oparciu o teorię Néla pokazano w pracy [5], iż w przypadku jednej stałej czasowej i słabych pól magnesujących, teoretyczne krzywe dezakomodacji pochodzącej od węglowej lub azotowej relaksacji Snoeka w α Fe - balistyczna i przy zmiennych polach magnesujących - są sobie zupełnie równoważne. Korzystając następnie z metody opracowanej przez Bosmana i współpracowników rozłożono krzywe, otrzymane przy pomocy mostka dla dwóch próbek żelaza (99,9%) względnie 99,99% Fe, na azotową i węglową relaksację Snoeka. Na stałą czasową relaksacji węglowej przy $-29,2^{\circ}\text{C}$ uzyskano

$$(16,42 \pm 0,05) \text{ min} \quad (2)$$

Krzywymi $\text{tg} \delta_r = f(T)$ zajmowano się w pracach [6, 7]. Przede wszystkim stwierdzono w nich, że wzór na tangens kąta strat relaksacyjnych, wprowadzony na podstawie teorii Néla dla małych przesunięć jednek ścianki i dla jednej stałej czasowej, w przypadku relaksacji Snoeka w α Fe-C[N] i pików o wysokości A mniejszej od 0,2 jest równoważny tzw. poprawionemu wzorowi Deby'ego, uwzględniającemu zmiany stopnia anizotropii jednoosiowej z temperaturą

$$\text{tg} \delta_r = A \cdot \frac{T_p}{T} \cdot \text{sech} \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p'} \right) \right] \quad (3)$$

gdzie T_p jest temperaturą pików magnetycznych, T_p' - wielkością o wymiarze temperatury, bliską T_p ($T_p' - T_p \approx 0,5^{\circ}\text{C}$), Q - energią aktywacji, R - stałą gazową.



Rys. 1. Krzywa teoretyczna azotowej relaksacji Snoeka w α Fe dla częstotliwości $f = 165,1$ Hz; kropkami oznaczono punkty doświadczalne wg [6]

Krzywe doświadczalne, otrzymane dla kilku próbek tego samego żelaza co w [5], dały się przedstawić w postaci jednej lub sumy dwóch krzywych (3)-węglowej i azotowej relaksacji Snoeka (np. rys. 1) [6].

Na T_p relaksacji węglowej dla $f = 165,1$ Hz i $A = 0$ uzyskano $99,7^\circ\text{C}$.

W pracach [5,6,7] udowodniono więc jednoznacznie, że dezakomodacja przewodności oraz krzywe $\text{tg}\delta_r = f(T)$, otrzymane w słabych polach magnesyjących dla relaksacji Snoeka w próbkach bardzo czystego żelaza, mogą być opisane przy pomocy jednej lub dwóch stałych czasowych - węglowej i azotowej. Rezultat ten jest bardzo korzystny, ponieważ umożliwia stosowanie pomiaru tych efektów w badaniach poświęconych wielu problemom strukturalnym i metaloznawczym, związanym z obecnością C lub N w żelazie alfa.

3. Badania poświęcone zagadnieniom strukturalnym i metaloznawczym związanym z roztworami międzywęzłowymi w żelazie alfa i jego stopach

Wyniki uzyskane w pracach [5,6] pozwoliły na obliczenie z bardzo dużą dokładnością parametrów prawa Arrheniusa węglowej relaksacji Snoeka. W latach 1949-1956 otrzymano na energię aktywacji tego procesu wartości bliskie 20000 cal/mol (p. przegląd literatury tego zagadnienia w [7]). Ostatnio jednak ukazały się dwie prace, w których, korzystając z danych wielu autorów, uzyskano znacznie mniejsze wartości (p. tabela). Z czasów relaksacji, odpowiadających dwom znacznie się różniącym temperaturom - $29,2^\circ\text{C}$, $+99,7^\circ\text{C}$, otrzymano w [8]

$$Q = (19340 \pm 120) \text{ cal/mol}$$

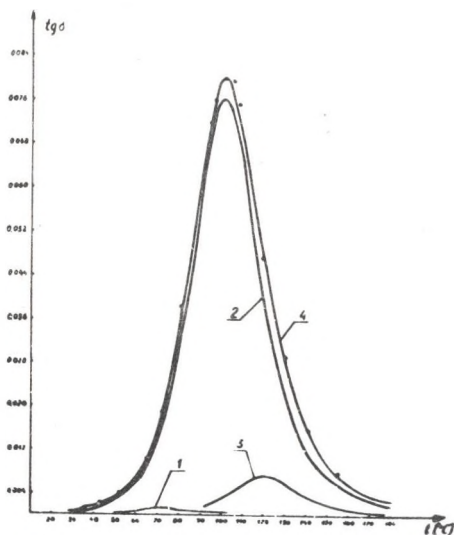
$$D_0 = (0.0050 \pm 0.0015) \text{ cm}^2/\text{sek} \quad (4)$$

D_0 jest współczynnikiem przedeksponencjalnym prawa Arrheniusa dla dyfuzji. Z tabeli widać, że wyniki te są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych kompilacyjnie.

Tabela

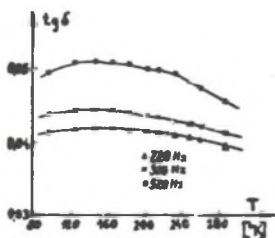
Parametry prawa Arrheniusa węglowej relaksacji Snoeka w α Fe

A u t o r	Q [cal/mol]	D_0 [cm ² /sek]	U w a g i
Mc Lellan i wsp. 1965	19300	0,0033	kompilacja z wielu danych, głównie mechanicznych
Lord i Bes- herg 1966	19160	0,00394	- " -
Moroń 1968	19340	0,0050	z dezakomodacji i magne- tycznej krzywej strat relaksacyjnych

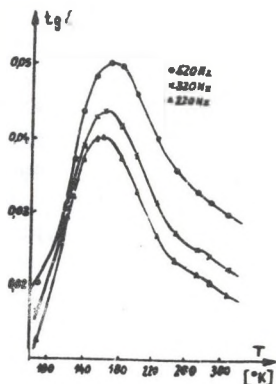


Rys. 2. Krzywe teoretyczne $\text{tg} \delta_r = f(T)$ otrzymane dla próbki $\alpha\text{-Fe-Al}(0,1\% \text{ C})$;

1 - azotowa relaksacja Snoeka, 2 - węglowa relaksacja Snoeka, 3 - relaksacja trzecia, prawdopodobnie od par C-C, 4 - suma relaksacji 1,2,3, o - punkty pomiarowe. Wg [10]

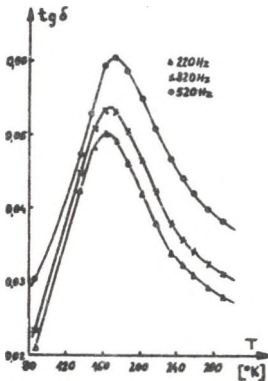


Rys. 3. Krzywe $\text{tg} \delta = f(T)$ otrzymane dla odprężonej próbki $\alpha\text{-Fe-Si}$. Wg [11]



Krzywe $\text{tg} \delta = f(T)$ otrzymane dla próbki $\alpha\text{-Fe-Si}$ nasyconej wodorem katodowo; warunki nasyconia: 20 mA/cm^2 przez 12 h. Wg [11]

Następne dwie prace poświęcono wpływowi dodatków tworzących roztwory substytucyjne na relaksację Snoeka w α -Fe-C [N]. W pracy [9] zajmowano się dezakomodacją i relaksacyjnymi stratami magnetycznymi w próbkach α -Fe-Si-C [N]; w przypadku pierwszego zjawiska otrzymano dosyć dokładne wartości na energie aktywacji dla dwóch obszarów temperatury: poniżej -10°C , od 18200 do 19400 cal/mol, powyżej $+20^{\circ}\text{C}$ od 22700 do 26500 cal/mol. W pracy [10], korzystając z wyników uzyskanych w [5,6], rozłożono krzywe dezakomodacji i $\text{tg}\delta_T = f(T)$, otrzymane dla α -Fe-Al ($\sim 0,1\%$) - C, na trzy procesy dające się opisać przy pomocy pojedynczych stałych czasowych: 1) węglową relaksację Snoeka, 2) słabą relaksację pochodzącą przypuszczalnie od bardzo małych ilości azotu w roztworze (1% rakłowego efektu strat relaksacyjnych) 3) relaksację występującą powyżej piku Snoeka, która prawdopodobnie wiąże się głównie z parami C-C (rys. 2). Autor sądzi, że w próbkach zawierających jedynie 0,1% Al tzw. relaksacje substytucyjne, pochodzące od atomów węgla przeskakujących w sąsiedztwie atomów Al, mają bardzo małe natężenie.

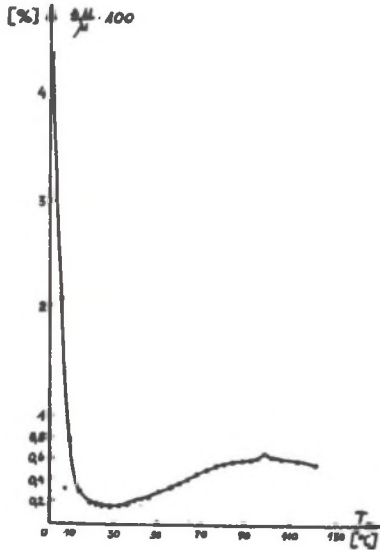


Rys. 5. Krzywe $\text{tg}\delta = f(T)$ otrzymane dla próbki Fe-Si odkształconej plastycznie na zimno rzędu 2%. Wg [11]

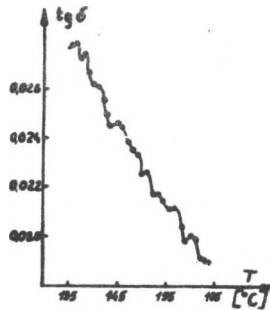
Obszerne badania poświęcono zjawiskom dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w próbkach stali krzemowej nasyconych elektrolitycznie wodorem [1, 12]. Na rys. 3-5 przedstawiono krzywe $\text{tg}\delta = f(T)$ otrzymane dla trzech rodzajów próbek: 1) odprężonej, 2) nasyconej wodorem, 3) poddanej przeróbce plastycznej na zimno rzędu 2%. Widać, że wprowadzenie wodoru oraz przeróbka plastyczna na zimno zmieniają kształt badanej krzywej: przy wszystkich stosowanych częstościach pojawia się ostre maksimum. W próbce nasyconej odpowiada mu energia aktywacji $Q = (5300 \pm 200)$ cal/mol. czynnik przedeksponencjonalny $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-11}$ sek, w próbce zaś poddanej przeróbce $Q = (5400 \pm 200)$ cal/mol. $\tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-11}$ sek. Autorowie sądzą że w obydwóch przypadkach ma się do czynienia z tym samym elementarnym procesem relaksacyjnym, w którym rolę najważniejszą odgrywają dyslokacje.

W Katedrze Fizyki Ogólnej odkryto również w żelazie i jego stopach, zawierających węgiel i azot w roztworze, pewien nowy efekt opóźnienia magnetycznego i nowe zjawiska dezakomodacji przenikalności.

Już w pracy [9] stwierdzono, że w stali krzemowej krzywe $\text{tg}\delta = f(T)$, zdjęte dla pola magnesującego rzędu kilku miliestedów po pewnym czasie po ukończeniu rozmagnesowania, zawierają małe lokalne maksima lub odpowiadające im punkty przegięcia. Bardzo dokładne pomiary, przeprowadzone w przypadku jeszcze jednej próbki α -Fe-Si-C [N], zawierającej 2,73% Si i 0,23% C, potwierdziły istnienie tych pików [13]; równocześnie jednak pokazały, że występuje one bardzo gęsto, co kilka stopni Celsjusza (rys. 7).



Rys. 6. Krzywa $\frac{\Delta\mu}{\mu} = f(T)$ dla odprężonej próbki α -Fe(99,99%), starzonej przy temperaturze otoczenia; maksymalna amplituda pola rozmagnesowującego 10,8 Oe, pole magnesujące 0,87 mOe. Wg. [7]



Rys. 7. Krzywa $\text{tg}\delta = f(T)$ dla odprężonej próbki α -Fe-Si-C [N]; $f = 33,3\text{Hz}$ Wg [13]

W pracy [14] omawiane maksima znaleziono w odprężonych próbkach żelaza 99,9%, zawierającego 0,02% C i około 0,001% N, częściowo w stanie roztworu stałego. Ostatnio podobne rezultaty uzyskano dla żelaza 99,9% [15] Stwierdzono przy tym, że piki te, o wysokości 0,001-0,002, pojawiają się w polach od 1 do 10 mOe. Natomiast nie udało się dotychczas jednoznacznie ustalić, czy występują też na krzywej odpowiadającej $H = 0$.

Początkowo sądzono, że lokalne maksima mają charakter relaksacyjny [9, 13, 14]. W [15] stwierdzono jednak jednoznacznie, że położenia ich nie zależą od częstotliwości pola magnesującego, przy czym pierwszy występuje już przy 64°C. Ustalono również, że małe piki pojawiają się tak przy rosnącej jak i malejącej temperaturze oraz w próbkach o bardzo małym i bardzo dużym ziarnie.

Nową dezakomodację odkryto w pracy [16]. Na rys. 6 przedstawiono krzywą $\frac{\Delta\mu}{\mu} = f(T)$ otrzymaną dla odprężonej próbki żelaza 99,99%, zawierającej węgiel i azot w roztworze ($\Delta\mu$ - to zmiana przenikalności pomiędzy 0,5 i 5 minutą po rozmagnesowaniu, μ - to przenikalność po 0,5 minucie). Ustalono, że dezakomodacja w obszarze od 25° do 100°C 1) nie pochodzi od następujących relaksacji: Snoeka, skupiskowej, substytucyjnej [16], 2) różni się w sposób dosyć istotny od szeregu znanych procesów, przypuszczalnie

pochodzenia relaksacyjnego, występujących w próbkach α -Fe-C[N] o powiększonej gęstości dyslokacji [7], 3) jest wyraźnie oddzielona od dezakomodacji związanej z relaksacją Kōstera [7]^{x)}. W pracy [7] pokazano również, iż nowa dezakomodacja jest prawdopodobnie związana z atomami azotu, odpowiedzialnymi za relaksację Snoeka.

Warto w końcu dodać, że podobne zjawisko dezakomodacji odkryto ostatnio w próbce węglowego martenzytu żelaza [17].

LITERATURA

- [1] J. Moroń. PAN - Oddział w Krakowie, Praca Komisji Nauk Technicznych, *Metalurgia* z. 3, 47 (1967)
- [2] J. Kinel, *Acta Phys. Pol.* 29, 549 (1966)
- [3] M. Mirkowski, J. Moroń, *Zesz.Nauk. WSP w Katowicach, Sekcja Fizyki* Nr 3, 39 (1962)
- [4] J. Moroń. W. Zarek, *Zesz.Nauk. WSP w Katowicach, Sekcja Fizyki* Nr 3, 45 (1962)
- [5] L. Kozłowski, J.W. Moroń, *Bull. Acad. Polon. Sci, Sér, sci, math. astronom, et phys.* 17, 89 (1969)
- [6] J. W. Moroń, J. Rasek, *Acta Phys.Pol.* 33 899 (1968)
- [7] J.W. Moroń, Zjawiska dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w żelazie alfa zawierającym węgiel i azot w postaci roztworu stałego, Katowice 1969,
- [8] J.W. Moroń, wyniki wstępne
- [9] J.W. Moroń, *Acta Phys.Pol.* 26, 1117 (1964)
- [10] J. Rasek, *Zesz. Nauk.U.Śl. w Katowicach* w druku
- [11] J. Kinel, L. Kozłowski, J.W. Moroń, *phys. stat. sol.* 27, K 37 (1968)
- [12] J. Kinel, L.Kozłowski, J.W. Moroń, *Acta Phys. Pol.* 35 557 (1969)
- [13] J.W. Moroń, B. Pilch, *phys. stat. sol.* 16, K 171 (1966)
- [14] A. Dobrzańska, J.W. Moroń, J. Rasek, *phys.stat.sol.* 17, K 109 (1966)
- [15] J.W. Moroń, *Acta Phys.Pol. A* 38, 383, (1970)
- [16] J.W. Moroń, J. Rasek, *Acta Phys. Pol.* 35, 421 (1969)
- [17] J. Kinel, J.W. Moroń, J. Przybyła, *phys.stat,sol.* 29, K 39 (1968)

MAGNETIC INVESTIGATIONS ON RELAXATION PHENOMENA IN IRON AND IRON ALLOYS CONTAINING FOREIGN INTERSTITIAL ATOMS

S u m m a r y

In this article the results of investigations concerning diffusional magnetic after-effects in iron and iron alloys containing small amounts of carbon, nitrogen or hydrogen in solid solution, carried out in the Department of General Physics of the former Higher School of Pedagogy in Katowice, has been discussed.

^{x)} Relaksacje ostatnie omówiono szczegółowo w [1,7]

МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
В α -ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО СПЛАВАХ, СВЯЗАННЫХ С ПРИСУТСТВИЕМ
МЕЖДУУЗЛОВЫХ АТОМОВ

Р е з ю м е

В статье коротко обсуждены результаты экспериментов, посвященных явлением магнитной диффузионной вязкости в α -железе и его сплавах, содержащих малое количество углерода, азота или водорода в виде постоянного раствора, полученных в Кафедре Общей Физики в бывшем Педагогическом Институте в г. Катовице.