

PACS: 81.40.Rs, 66.30.-h, 81.40.-z

Б.М. Эфрос¹, А.И. Дерягин², Н.Б. Эфрос¹, В.В. Сагарадзе²,
Л.И. Стефанович¹, В.Н. Варюхин¹

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В ГЦК-СПЛАВАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2012 года

Обнаружен процесс атомного расслоения в хромоникелевых ГЦК-сплавах при интенсивной пластической деформации (ИПД). Интенсивность увеличения концентрации Ni в кластерах с размером более ~ 2 нм составляет ~ 2.5% на единицу логарифмической деформации, доля кластеров с составом, отличным от состава матрицы более, чем на 5%, при деформации достигает до 10% объема.

Ключевые слова: ГЦК-сплавы, интенсивная пластическая деформация, расслоение, ферромагнитные кластеры

Виявлено процес атомного розширвання у хромонікелевих ГЦК-сплавах при інтенсивній пластичній деформації (ПД). Інтенсивність збільшення концентрації Ni в кластерах із розміром більше ~ 2 нм складає ~ 2.5% на одиницю логарифмічної деформації, частка кластерів зі складом, відмінним від складу матриці більше, ніж на 5%, при деформації досягає до 10% об'єму.

Ключові слова: ГЦК-сплави, інтенсивна пластична деформація, розширвання, ферромагнітні кластери

Известно, что ИПД, как и радиационное воздействие, порождает большое количество точечных дефектов. Движение их на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз) может индуцировать «расслоение» γ -твердого раствора. Заранее не ясно, пойдет ли такой процесс при деформации, поскольку движение дислокаций, в отличие от точечных дефектов, приводит не к расслоению, а, напротив, к выравниванию состава ГЦК-сплавов.

Для обнаружения подобного явления магнитными методами был выбран ГЦК-сплав $Fe_{58}Cr_{12}Ni_{30}$, парамагнитный при комнатной температуре, а при охлаждении ниже $T_C \approx -80^\circ C$ переходящий из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Влияние ИПД на магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ показано на рис. 1. Малые и средние степени деформации (до $\varepsilon = 50\text{--}75\%$ обжатия прокаткой) практически сохраняют прямо пропорциональную зависимость удельной намагниченности от магнитного поля $\sigma(H)$. При логарифмических степенях деформации $e > 1.6$ ($\varepsilon = 80\%$) зависимость $\sigma(H)$ становится нелинейной, наблюдается изгиб кривых намагничивания в малых полях, причем гистерезис и остаточная намагниченность отсутствуют. Кроме того, наблюдается ускорение роста намагниченности с деформацией более 80%, что отчетливо представлено изгибом на кривой (рис. 1,б) в точке $e = 1.6$ ($\varepsilon = 80\%$). Такое поведение характерно для парамагнетика с локально возникшими ферромагнитными областями малых размеров. Дальнейшее увеличение деформации путем сдвига под давлением вызывает еще больший рост удельной намагниченности (рис. 1,б). Интенсивность роста намагниченности в начале деформации сдвигом под давлением сохраняется такой же, как и при деформации прокаткой с $e > 1.6$ ($\varepsilon > 80\%$). Однако при $e = 8.8$ рост удельной намагниченности прекращается, и зависимость $\sigma(e)$ выходит на уровень насыщения вплоть до максимальной деформации $e = 9.5$.

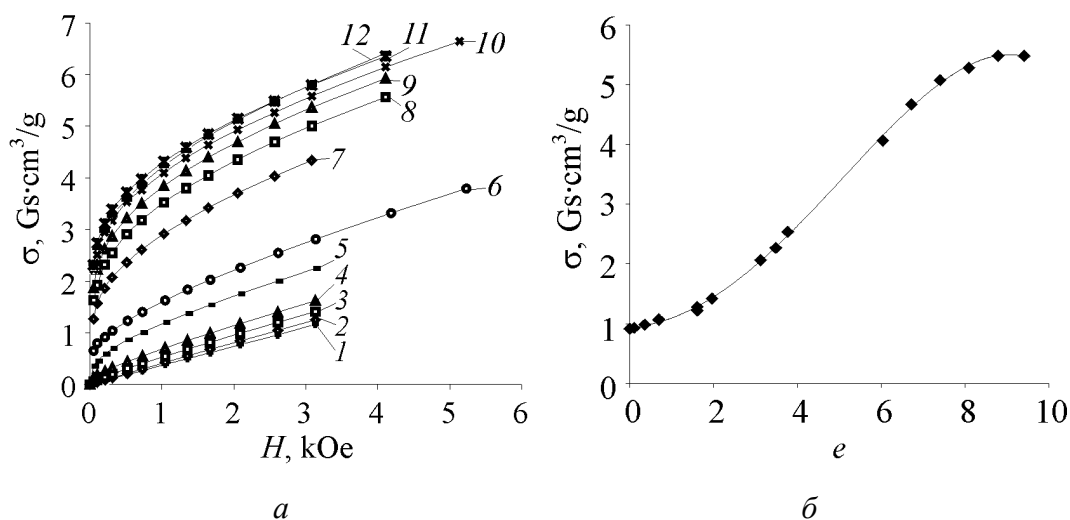


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ при температуре 24°C : *a* – от величины магнитного поля H после различной холодной деформации e : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; *б* – от степени холодной деформации e ($H = 2.6$ kOe)

Измерение температурной зависимости удельной намагниченности в процессе нагрева в магнитном поле образцов, предварительно охлажденных до -196°C в этом же поле, показало [1], что пластическая деформация увеличивает намагниченность в области температур, близких к T_C , и практически не изменяет ее в области низких температур.

При нагреве до 200°C и охлаждении до комнатной температуры образцов с различной деформацией изменение магнитных свойств практически

обратимо. По спрямлению кривых $\sigma(H)$ с повышением температуры для сильнодеформированных ($e > 8$) образцов можно заключить, что наибольшая температура Кюри ферромагнитных кластерных образований порядка 160°C . Из зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2.6 \text{ kOe}$ для образцов, деформированных до различных степеней пластической деформации [2] (аналогичной графику на рис. 2), можно заключить, что с повышением степени деформации происходит не только увеличение количества ферромагнитных кластеров (пропорциональный подъем кривых по вертикали), но и их температуры Кюри T_C (сдвиг кривых в высокотемпературную область). Однако, начиная со степеней деформации $e = 8.8$ и выше, кривые $\sigma(T)$ практически совпадают (для этих образцов зависимость $\sigma(e)$ достигает насыщения, рис. 1,б). Таким образом, при $e > 8.8$ температура Кюри и количество ферромагнитных кластеров деформационного происхождения в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ не изменяются.

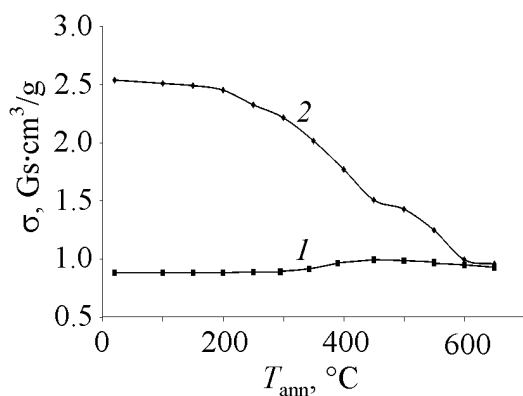


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности σ недеформированного (1) и деформированного при $e = 1.6$ ($\varepsilon = 97.7\%$) (2) образцов сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ в магнитном поле $H = 2.6 \text{ kOe}$ при температуре 24°C от температуры последовательного 30-минутного отжига через 50°C

Нелинейная зависимость $\sigma(H)$ в малых полях и повышение удельной намагниченности при холодной деформации возможны в менее стабильных аустенитных Cr–Ni-сталях в результате появления ферромагнитного мартенсита деформации. Однако образующийся мартенсит деформации имеет гистерезисную зависимость $\sigma(H)$ и обладает большой коэрцитивной силой ($H_c \sim 100 \text{ Oe}$) [1]. В отличие от нее нелинейная зависимость $\sigma(H)$ для сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ является безгистерезисной, характерной для дисперсных ферромагнитных образований с суперпарамагнитным поведением. Кроме того, наибольшая температура Кюри ферромагнитных образований деформационного происхождения не превышает 160°C , что гораздо ниже, чем T_C ОЦК-мартенсита Fe–Cr–Ni-сплавов ($T_C > 600^\circ\text{C}$).

Исследована устойчивость к отжигу возникших ферромагнитных образований (рис. 2) [1]. При отжиге до 200°C намагниченность при 24°C изменяется мало. В районе температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ необратимое устранение повышенной намагниченности происходит наиболее интенсивно. Окончательное восстановление магнитных свойств до свойств недеформированного состояния происходит с выравниванием состава деформированного ГЦК-сплава и имеет место при 600°C . Такой же отжиг закаленного недеформированного

сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ при 100–650°C практически не изменяет его намагниченности, измеряемой при 24°C.

Обсуждение полученных результатов [1] приводит к выводу, что объяснить наблюдаемое изменение магнитных свойств можно только перераспределением атомного состава, которое инициируется большим количеством деформационных вакансий и междоузлий. Влияние точечных дефектов радиационного происхождения на перераспределение легирующих элементов в никелевых и хромоникелевых ГЦК-сплавах известно. Причины подобного влияния состоят в том, что образованные в результате радиационного воздействия или сильной пластической деформации точечные дефекты движутся к стокам (границам зерен и фрагментов, дислокациям). Междоузельные атомы с разными радиусами имеют различную подвижность, что вызывает обогащение стоков более «подвижными элементами». С другой стороны, от стоков навстречу потокам вакансий возникает противоток легирующих элементов, мигрирующих с различными скоростями. Результирующий эффект заключается в обогащении или обеднении никелем, хромом, железом областей стоков точечных дефектов – границ зерен и деформационных фрагментов.

Для анализа направления расслоения исследовано также влияние деформации на магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ (предполагалось, что тип расслоения существенно не изменится при увеличении содержания никеля на 10%) [2]. Недеформированный сплав переходит в парамагнитное состояние при $T_C \sim 100^\circ\text{C}$. Из кривых $\sigma(H)$ для образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, можно заключить, что переход в парамагнитное состояние происходит при $T_C \sim 200^\circ\text{C}$, что на 100°C выше, чем для недеформированного образца. При нагреве до 200°C и возврате к комнатной температуре изменение магнитных свойств почти обратимо. Заметной коэрцитивной силы или остаточной намагниченности не обнаружено ни в деформированном, ни в исходном состояниях ($H_c < 10$ Oe). Таким образом, с увеличением степени деформации в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$, как и в $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$, наблюдается возникновение кластеров с повышенной температурой Кюри. Наглядно это проявляется на зависимостях $\sigma(T)$ в фиксированном магнитном поле $H = 2.6$ кОе для образцов с различной деформацией (рис. 3). По мере роста деформации кривые $\sigma(T)$ сдвигаются в область более высоких температур. Однако при деформации сдвигом под давлением ($e \geq 6.5$) кривые $\sigma(T)$ практически совпадают, и температура Кюри ферромагнитных кластеров деформационного происхождения, а также их количество перестают увеличиваться. Это значение критической степени деформации заметно ниже, чем в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ ($e = 8.8$).

Проведен анализ возможного расслоения при деформации с использованием диаграммы изолиний температуры Кюри Fe–Ni–Cr-сплавов [2]. Из 12 вариантов только один отвечает наблюдаемому изменению магнитных свойств. Этот случай соответствует образованию в приграничной области

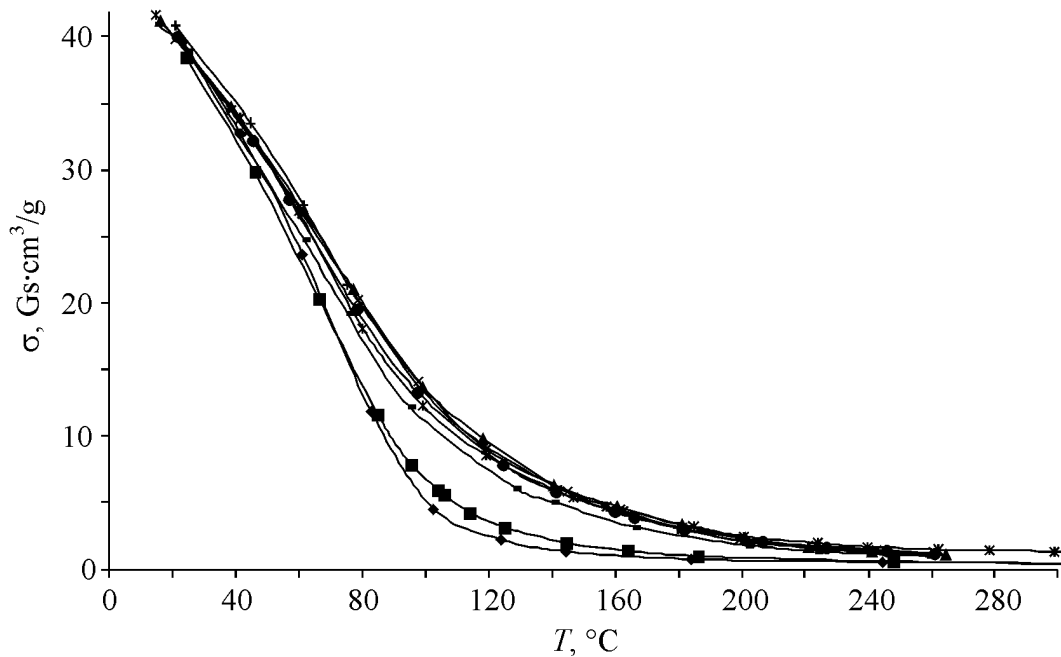


Рис. 3. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ в магнитном поле $H = 2.6$ кОе от температуры после интенсивной пластической деформации e : $-\blacklozenge-$ -0 , $-\blacksquare-$ -3.1 , $-\blacksquare-$ -5.8 , $-\triangle-$ -6.5 , $-\times-$ -7.2 , $-\ast-$ -7.9 , $-\bullet-$ -8.8 , $-\text{+}$ -9.2

мелких кластеров измененного состава с обогащением по никелю и соответствующим обеднением по железу, хром же практически не перераспределяется. По рассмотренному изменению состава кластеров и увеличению намагниченности сплава рассчитаны интенсивность повышения концентрации Ni и обеднения Fe в кластерах ($\sim 2.5\%$ на единицу логарифмической деформации e) и относительный объем кластеров (с отклонением состава от матрицы более 5%), который доходит до 10% при сильной деформации ($e \sim 8$).

В работе [4] на основе численного решения уравнений диффузии, учитывающих рождение и поглощение точечных дефектов в процессе сильной пластической деформации, построены профили концентраций компонент сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ вблизи границы зерна. Показано, что границы зерен сильно обогащаются никелем и одновременно обедняются железом и хромом. Ширина зоны, обогащенной Ni, порядка 1–2 нм при повышении концентрации Ni в ней в среднем в полтора-два раза.

Для описания изменения магнитных свойств при расслоении сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ предложена модель суперпарамагнетика с распределением частиц по величине магнитного момента [3]:

$$n(\mu)d\mu = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \mu < \mu_0 \\ \frac{\alpha}{\mu^{c+2}} d\mu & \mu \geq \mu_0, \text{ где } \mu_0 = \frac{kT}{H_{\max}} \end{array} \right\} \quad (1)$$

(H_{\max} – максимальное магнитное поле в измерениях зависимости $\sigma(H)$), приводящая при фиксированной температуре T к зависимости намагниченности от магнитного поля вида

$$\sigma(H) = aH + bH^c \quad (2)$$

(здесь a , b и c – параметры, зависящие от температуры измерения, степени деформации и температуры отжига, но не от магнитного поля). Такая зависимость описывает экспериментальные кривые $\sigma(H)$ в пределах погрешности измерений (0.5–1.5%), что в 3–5 раз лучше (по отклонению), чем модель суперпарамагнетика (три параметра) с одинаковыми ферромагнитными частицами. Предложенная модель согласуется с экспериментом (критерий χ^2) во всех диапазонах исследованных деформаций ($e = 0–9.5$), температур измерения ($T = 20–200^\circ\text{C}$) и отжига ($T_{\text{ann}} = 100–650^\circ\text{C}$).

С учетом параметров a , b и c рассчитаны удельная восприимчивость матрицы, число кластеров в единице объема, средний магнитный момент кластеров, намагниченность насыщения образца и приведены их зависимости от деформации, температур измерения и отжига [3]. По поведению параметров предложенной модели для сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ можно заключить:

- при комнатной температуре образование мелких ферромагнитных кластеров начинается при $e \geq 0.8$. Пороговая деформация $e = 0.8$ и ускорение роста намагниченности при $e \geq 1.6$ обусловлены достижением (сначала в части, а потом и в большинстве кластеров) состава с температурой Кюри выше комнатной;

- образующиеся кластеры неоднородны по составу: крупные состоят из более мелких, объединенных (в магнитном смысле) перемычками. Вклад перемычек в намагниченность значительно меньше кластерного, их температура Кюри не превышает 80°C , температура устраняющего их отжига около 350°C .

По значениям магнитного момента и среднему составу оценены размеры ферромагнитных кластеров. Например, для кластеров с $\mu \geq 1.5 \cdot 10^3 \mu_{\text{B}}$ (μ_{B} – магнетон Бора) деформация $e = 9.5$ приводит к среднему значению магнитного момента $\mu_{\text{av}} = 1 \cdot 10^4 \mu_{\text{B}}$ при комнатной температуре, что соответствует для сферической формы диаметру 8.4 nm и числу кластеров $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Выводы

1. Обнаружено, что ИПД при комнатной температуре приводит к атомному расслоению твердых ГЦК-растворов – сплавов $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ – с образованием кластеров с повышенной температурой Кюри. Устранение концентрационной микронеоднородности, индуцированной холодной деформацией, в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ начинается в процессе отжига при $T_{\text{C}} \approx 200^\circ\text{C}$. Окончательное выравнивание состава происходит вследствие рекристаллизации γ -фазы при 600°C .

2. Наблюдаемое изменение магнитных свойств в сильнодеформированных сплавах $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ позволяет заключить, что расслоение при деформации происходит в основном путем обогащения атомами Ni приграничных областей зерен за счет замещения атомов Fe, которые уходят в тело зерна, перераспределение Cr при этом незначительно. Интенсивность увеличения концентрации Ni (и соответствующего обеднения Fe) в кластерах с размером более ~ 1.5 nm составляет $\sim 2.5\%$ на единицу логарифмической деформации. Доля ферромагнитных при комнатной температуре кластеров при деформации $e > 8$ доходит до 10% объема.

3. Для описания изменения магнитных свойств при расслоении сплава $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ предложена модель суперпарамагнетика с распределением частиц по величине магнитного момента, приводящая при фиксированной температуре к зависимости намагниченности от магнитного поля вида $\sigma(H) = aH + bH^c$. Эта область в диапазоне магнитного поля $H = 0.2\text{--}3$ kOe описывает экспериментальные кривые $\sigma(H)$ в пределах погрешности измерений (0.5–1.5%) во всех диапазонах исследованных деформаций ($e = 0\text{--}9.5$), температур измерения ($T = 20\text{--}200^\circ\text{C}$) и отжига ($T_{\text{ann}} = 100\text{--}650^\circ\text{C}$).

1. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ 75, № 2, 90 (1993).
2. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, ФММ 89, № 6, 82 (2000).
3. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ 92, № 1, 51 (2001).
4. А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе, И.А. Степанов, В.А. Печенкин, М. Гирзиг, ФММ 98, № 3, 65 (2004).

V.M. Efros, A.I. Deryagin, N.B. Efros, V.V. Sagaradze, L.I. Stefanovich, V.N. Varyukhin

FORMATION OF NANOSCALE CLUSTERS IN FCC ALLOYS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

It is well known that severe plastic deformation as well as radiation generates a great number of point defects. Motion of point defects toward sinks (dislocations, grain and subgrain boundaries of grains, interfaces) can induce «stratification» of γ -solid solution. It is not clear beforehand, if this process occurs in the course of deformation because dislocation motion results in equalization of alloy composition, not in stratification, contrary to point defects.

Thereby, the aim of the present work was investigation of redistribution of doping elements and possible stratification in the Fe–Ni–Cr based fcc alloys under severe plastic deformation (SPD).

To detect this phenomenon by magnetic methods, we selected the compositions of the tested alloys with explicit composition dependence of magnetic properties, particularly. This choice allowed analysis of deformation redistribution of doping elements with using the data about evolution of T_C and other magnetic characteristics in the course of SPD.

The following results were obtained in the work. Process of atom stratification of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ and $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{40}$ (mass%) alloys under SPD at room temperature was found. Particularly, it was demonstrated that the intensity of increase in nickel concentration and related iron depletion in clusters of the size more than ~ 10 nm is about 2.5% per unit of logarithmic deformation. In the course of SPD, the part of clusters with the composition differing from the matrix by more than 5% reaches 10% of the volume.

Keywords: fcc alloys, severe plastic deformation, stratification, ferromagnetic clusters

Fig. 1. Specific magnetization σ of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy at 24°C : *a* – vs magnetic field magnitude H after varied cold deformation e : 1 – 0, 2 – 0.7, 3 – 1.6, 4 – 2.0, 5 – 3.1, 6 – 3.8, 7 – 6.0, 8 – 6.7, 9 – 7.4, 10 – 8.1, 11 – 8.8, 12 – 9.4; *b* – vs cold deformation degree e ($H = 2.6$ kOe)

Fig. 2. Specific magnetization σ of non-deformed (—■—) and deformed at $e = 1.6$ ($\varepsilon = 97.7\%$) (—◆—) samples of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy in magnetic field $H = 2.6$ kOe at 24°C vs the temperature of successive anneal in 50°C for 30 minutes

Fig. 3. Temperature dependence of specific magnetization σ of the $\text{Fe}_{58}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{30}$ alloy in magnetic field $H = 2.6$ kOe after severe plastic deformation e : —◆— – 0, —■— – 3.1, —■— – 5.8, —△— – 6.5, —×— – 7.2, —*— – 7.9, —●— – 8.8, —|— – 9.2