

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. –
284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 669.1'24'26: 539.389:537.621

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, В.А. Ивченко*, Б.М. Эфрос**

Институт физики металлов УрО РАН

620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

***Институт электрофизики УрО РАН*

620046, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

***Донецкий физико-технический институт НАН Украины*

83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 74

deryagin@prm.uran.ru

Аннотация: Обнаружен процесс атомного расслоения сплавов $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ (мас.%) под действием сильной пластической деформации при комнатной температуре. Интенсивность увеличения концентрации Ni (и соответствующего обеднения Fe) в кластерах с размером более ~1,5 нм составляет ~2,5% на единицу логарифмической деформации, доля кластеров с составом, отличным от матрицы более 5%, при сильной деформации доходит до 10% объема.

Ключевые слова: кластер, точечные дефекты, суперпарамагнетизм, удельная намагниченность, интенсивная деформация.

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

Для обнаружения подобного явления магнитными методами выбор состава сплава производили по следующим соображениям:

1. Сплав должен обладать ярко выраженной зависимостью магнитных свойств от состава, что позволяет анализировать возможное деформационное перераспределение легирующих элементов по изменению T_c и других магнитных характеристик.
2. Сплав должен быть устойчив к образованию ферромагнитного ОЦК-мартенсита деформации, чтобы не вносить дополнительных изменений в магнитное состояние деформированного материала.
3. Температура Кюри ГЦК сплава не должна быть слишком высокой (менее 100°C), иначе анализ температурного изменения магнитных свойств может привести к отжигу структуры.

Всем указанным выше условиям удовлетворяет ГЦК сплав $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$, парамагнитный при комнатной температуре, а при охлаждении

ниже $T_c \approx -80^\circ\text{C}$ переходящий из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Влияние холодной деформации на магнитные свойства сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ показано на рис. 1 а, б. Малые и средние степени деформации (до $\psi = 50-75\%$ обжатия прокаткой) практически сохраняют прямо пропорциональную зависимость удельной намагниченности от магнитного поля $\sigma(H)$ (Рис. 1 а). При логарифмических степенях деформации более $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 80\%$) зависимость $\sigma(H)$ становится нелинейной, наблюдается изгиб кривых намагничивания в малых полях, причем гистерезис или остаточная намагниченность отсутствуют. Кроме того, наблюдается ускорение роста намагниченности с деформацией более 80%, что отчетливо представлено изгибом на кривой (рис. 1 б) в точке $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 80\%$). Такое поведение характерно для парамагнетика с локально возникшими ферромагнитными областями малых размеров - кластерами. Дальнейшее увеличение деформации путём сдвига под давлением вызывает ещё 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 $\varepsilon > 1,6$ ($\psi > 80\%$). Однако при $\varepsilon = 8,8$ (8 оборотов) рост удельной намагниченности прекращается, и зависимость $\sigma(\varepsilon)$ выходит на уровень насыщения вплоть до максимальной использованной деформации $\varepsilon = 9,5$ (16 оборотов).

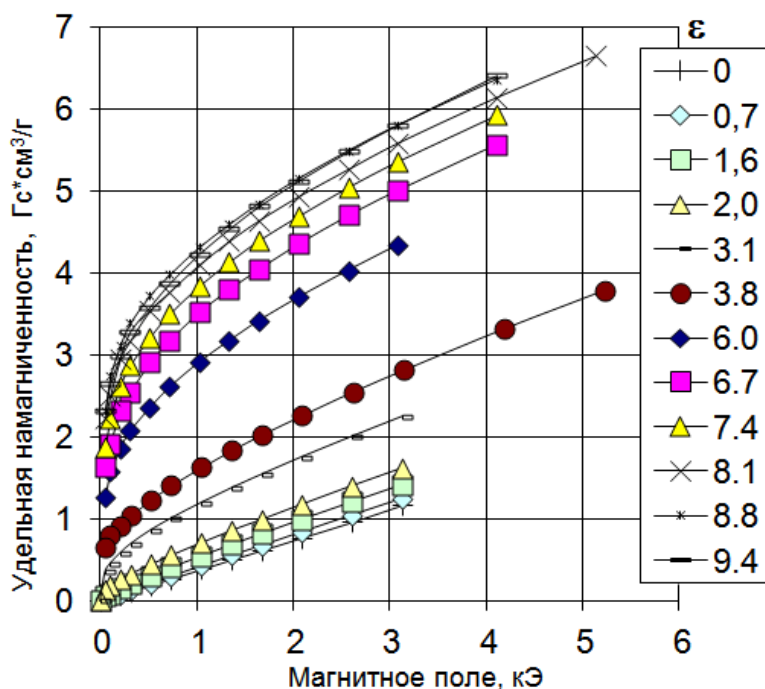


Рис.1 а. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при 24°C от величины магнитного поля H после различной холодной деформации ε

Измерение температурной зависимости удельной намагниченности в процессе нагрева в магнитном поле образцов показало, что пластическая деформация увеличивает намагниченность в области температур, близких к T_c и практически не изменяет ее в области низких температур.

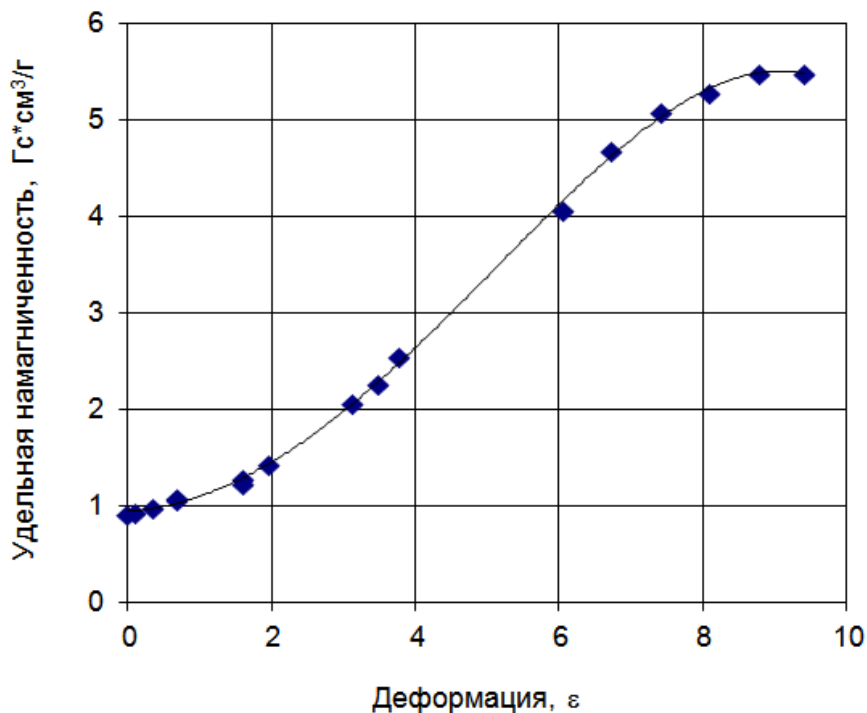


Рис.1 б. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при 24 °C от степени холодной деформации ε (магнитное поле $H = 2,6$ кЭ)

По спрямлению кривых $\sigma(H)$ с повышением температуры для сильно деформированных образцов ($\varepsilon > 8$) можно заключить, что наибольшая температура Кюри ферромагнитных кластерных образований порядка 160 °C. Из зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2,6$ кЭ для образцов, деформированных до различных степеней деформации (см. рис. 2) можно заключить, что с повышением степени пластической деформации происходит не только увеличение количества ферромагнитных кластеров (пропорциональный подъём кривых по вертикали), но и их температуры Кюри T_c (сдвиг кривых в высокотемпературную область).

Однако, начиная со степеней деформации $\varepsilon = 8,8$ и выше, кривые $\sigma(T)$ практически совпадают (для этих образцов зависимость $\sigma(\varepsilon)$ достигает насыщения, рис. 1 б). Таким образом, при $\varepsilon > 8,8$ температура Кюри и количество ферромагнитных кластеров деформационного происхождения в сплаве $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ не изменяются.

Нелинейная зависимость $\sigma(H)$ для сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ является безгистерезисной, характерной для дисперсных ферромагнитных образований с суперпарамагнитным поведением. Наибольшая температура Кюри ферромагнитных образований деформационного происхождения не превышает $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, Исследована устойчивость к отжигу возникших ферромагнитных образований (рис. 3). При отжиге до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ намагниченность изменяется мало. В районе температур $250\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ необратимое устранение повышенной намагниченности происходит наиболее интенсивно. Окончательное восстановление магнитных свойств к недеформированному состоянию происходит с выравниванием состава деформированного ГЦК сплава, которое имеет место при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такой же отжиг закаленного недеформированного сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при $100\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически не изменяет его намагниченности [1].

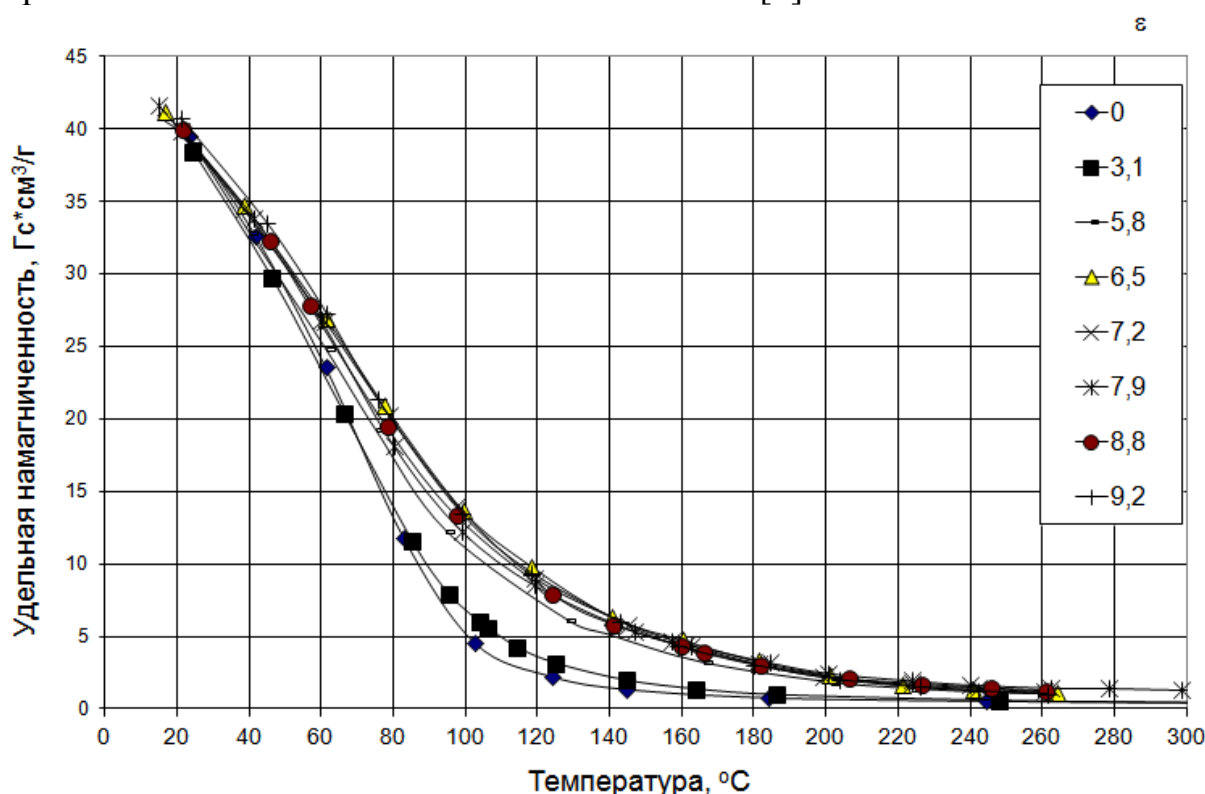


Рис.2. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ в магнитном поле $H = 2,6\text{ кЭ}$ от температуры после различной холодной деформации ε

Обсуждение полученных результатов 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 аустенитных никелевых и хромоникелевых

сталях 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, навстречу потокам вакансий возникает противоток (от стоков) легирующих элементов, мигрирующих с различными скоростями.

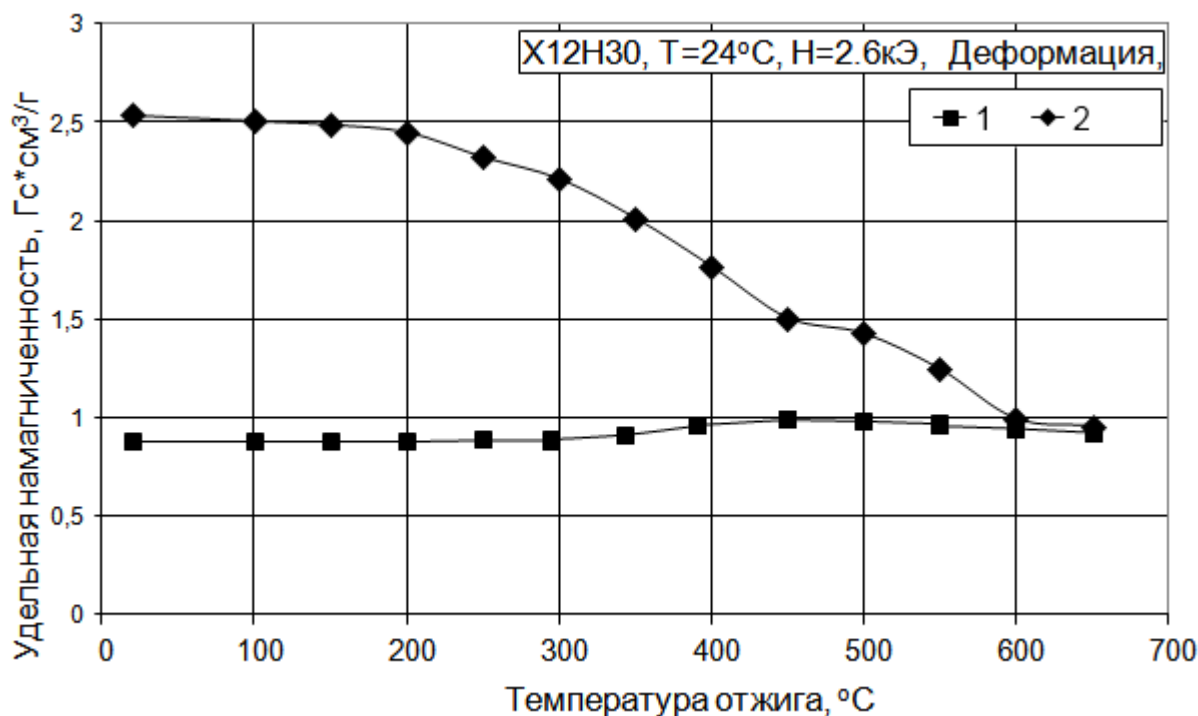


Рис.3 Зависимость удельной намагниченности образцов сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ в магнитном поле $H = 2,6$ кЭ при температуре 24°C от температуры последовательного 30 минутного отжига через 50°C : 1 – недеформированный, 2 - деформированный на $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 97,7\%$)

Результирующий эффект заключается в обогащении или обеднении никелем, хромом, железом областей стоков точечных дефектов – границ зёрен и деформационных фрагментов, что приводит к образованию микрообластей, обогащенных наиболее подвижным элементом. Так при низкотемпературном облучении $Fe-Ni$ сплавов нейтронами с высоким флюенсом наблюдают расслоение на малоникелевую и высоконикелевую составляющую. В нашем случае возможно развитие аналогичного процесса, где образование кластеров обогащенных по никелю инициируется не радиационными, а деформационно-индуцированными точечными дефектами.

С помощью метода полевой ионной микроскопии, дающего атомное разрешение, были обнаружены участки размерами 3 – 5 нм (показаны стрелками на рис. 4) обогащенные по никелю [2].

Таким образом, рост намагниченности образцов по мере увеличения степени деформации (рис. 1) обусловлен ростом концентрации ферромагнитных кластеров, причем размытость перехода ферромагнетик – парамагнетик (температура Кюри) (рис. 2) свидетельствует о неоднородном составе кластеров по составу. Это предопределяет их различную устойчивость при отжиге (рис. 3) – затянутае снижение намагниченности при температурах выше 200 °С. Полное восстановление значения намагниченности после отжига при 600 °С свидетельствует о полном растворении образовавшихся кластеров.

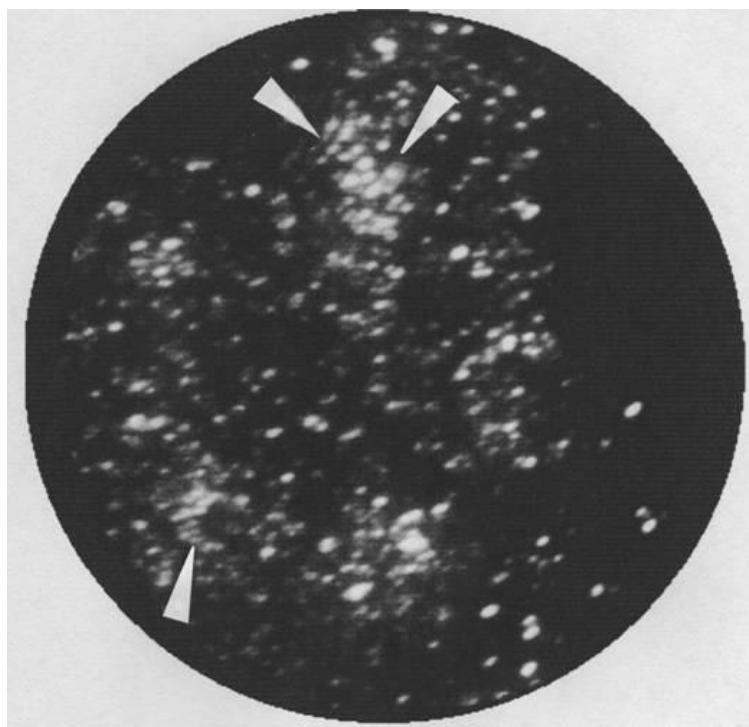


Рис. 4. Изображение ионно-полевой микроскопии образца сплава $X_{12}H_{30}$ после деформации прокаткой до степени 96% при комнатной температуре

Библиографический список:

1. **Дерягин, А.И.** Низкотемпературное механоиндуцированное расслоение в хромоникелевых сталях / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов // ФММ. – 2000. – Т. 89. – №6. – С. 82-93.
2. **Дерягин, А.И.** Влияние состава и температуры на перераспределение легирующих элементов в процессе холодной деформации Fe-Cr-Ni сплавов / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос // ФММ. – 2008. – Т. 106. – №3. – С. 1-11.