

Процессы самоорганизации структуры в композите $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ при деформационно-термическом воздействии

© З.А. Самойленко¹, Н.Н. Белоусов¹, Н.Н. Ивахненко^{1,2}, Е.И. Пушенко¹, В.Н. Варюхин¹

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
Донецк, Украина

² Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,
Донецк, Украина

E-mail: yulduz@pochta.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2013 г.)

В окончательной редакции 12 ноября 2013 г.)

Исследована деформационно-термическая стабильность кластеризованной аморфно-кристаллической структуры, полученной при порошковой смеси $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ при деформации $e = 4.6$ и подвергнутой изохронным (40 min) отжигам при $T_a = 200\text{--}800^\circ\text{C}$. Обнаружены периодические изменения ($\Delta T = 300^\circ\text{C}$) порядка и беспорядка с максимальным упорядочением при $T_a = 300$ и 600°C и максимальным разупорядочением при $T_a = 400$ и 700°C . Выявлена периодичность по температуре отжига доминирующего кристаллографического упорядочения с периодом $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ для плоскостей ГЦК-фазы меди, разделенных особой точкой при $T = 500^\circ\text{C}$, характеризующейся доминирующим упорядочением ОЦК-фазы железа. Показано, что пилообразный характер распределения размеров деформационных кластеров, сформировавшихся внутри кристаллической структуры деформированных образцов, медленно изменяется при повышении температуры отжига от экспоненциального ($T_a = 200\text{--}700^\circ\text{C}$) к линейному ($T_a = 800^\circ\text{C}$), что свидетельствует о высокой плотности внутренних локальных искажений в элементах кристаллографической структуры.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям материалов с субмикроскопической структурой, сформированной при воздействии интенсивной пластической деформации, с существенным отличием свойств от свойств крупнокристаллических образцов [1–4]. В наноматериалах с размером зерна от 10 до 100 nm границы раздела, равные 3–4 монослоям (0.5–1.5 nm), содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела [3]. При этом сами зерна могут иметь различные дефекты (вакансии и их комплексы, дислокации и дисклинации), количество и распределение которых качественно иные, чем в крупных зернах (5–10 μm). Нанокристаллические материалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на пять–шесть порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в наноматериалах понятны далеко не полностью, а в литературе по этому вопросу имеются противоречивые объяснения. Необычные свойства нанокристаллических материалов обусловлены как особенностями отдельных зерен, так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами (кластерами). Ранее в [5] с помощью исследований порошковой смеси $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ нами было выявлено наличие критической деформации $e = 4.6$, при которой происходит формирование наноструктур в виде кластеров ОЦК-фазы $\alpha\text{-Fe}$, когерентно связанных с поликристаллической ГЦК-структурой Cu. В настоящей работе изучается тонкая структура деформированных

($e = 4.6$) образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ после изохронного (40 min) отжига их в вакууме при различных температурах ($T_a = 200, 300, \dots, 800^\circ\text{C}$). В процессе исследований мы обнаружили закономерности коллективных изменений, происходящих в структурных группах, различающихся масштабом атомного порядка при повышении температуры отжига.

2. Образцы и методика

Образцы для исследования приготавливались из порошковой смеси 60 wt.% меди (M1) и 40 wt.% карбонильного железа в результате интенсивного дробления и последующего твердофазного синтеза в планетарной мельнице САНД в течение $t = 28$ h. Деформация со сдвигом осуществлялась в наковальнях Бриджмена ($P = 5$ GPa) в медной оправе с последующей ступенчатой многократной прокаткой в фольгу (до толщины 0.2 mm) [5]. Общая степень логарифмической деформации при получении твердого раствора составляла $e = 4.6$. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием длинноволнового $\text{CrK}\alpha$ -излучения в анализируемых образцах были обнаружены особенности перестраивания атомного порядка в структурных группах, масштаб атомного порядка которых изменялся при повышении температуры отжига.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Разноразмерные группы атомного порядка. Все дифракционные картины исследуемых об-

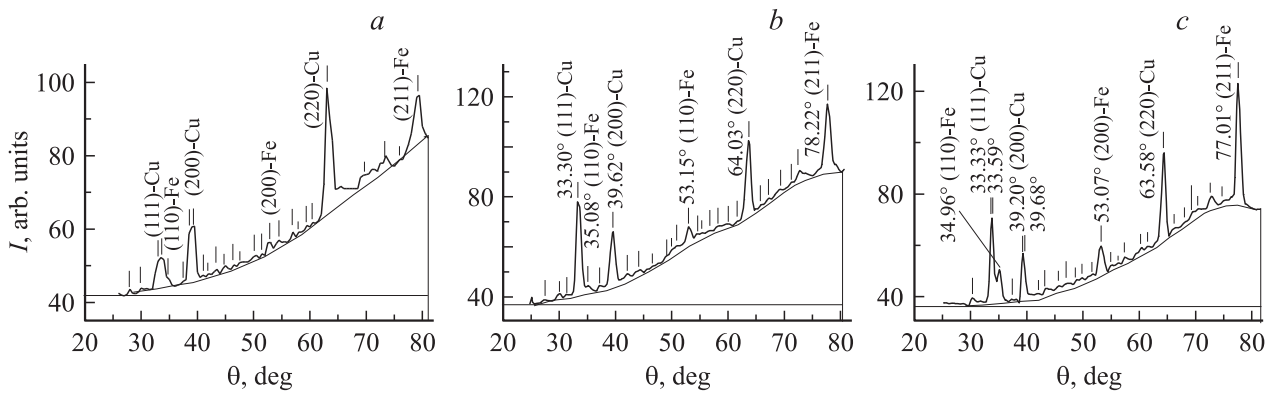


Рис. 1. Характерные дифракционные картины от образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ после отжига при различных температурах. T_a , °C: *a* — 200, *b* — 400, *c* — 500.

разцов представлены различными видами рассеяний рентгеновских лучей, характеризующих присутствие в материале четырех видов структурных групп, различающихся размерами областей атомного порядка, что видно из рис. 1.

1. Сплошные дебаевские линии типа (111)-Cu означают присутствие мелких поликристаллов (300–600 Å).

2. Диффузные полосы вида (110)-Fe и (200)-Fe отражают наличие наноразмерных (60–200 Å) кластеров.

3. Флуктуационные максимумы интенсивности фона, расположенные слева и справа от основных линий, представляют собой интерференционные максимумы от крупномасштабных флуктуаций атомного порядка в беспорядке, имеющих как увеличенные (при $\theta < \theta_D$), так и уменьшенные (при $\theta > \theta_D$) межплоскостные расстояния по сравнению с табличными значениями, свойственными дебаевским отражениям (θ_D) недеформированной фазы.

4. Фон, интенсивность которого увеличивается с ростом угла рассеяния ($I_{\text{incoh}} \sim \sin^2 \theta$), от разупорядоченно расположенных атомов, сохраняющих лишь ближний атомный порядок (2–3 Å) и некогерентно рассеивающих рентгеновские лучи.

3.2. Смена доминирующего дальнего порядка. В соответствии с дифракционными картинками, полученными для исследуемых образцов, монотонное увеличение температуры отжига T_a вызвало немонотонное изменение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей семействами плоскостей различных кристаллографических групп. Например, на дифракционных картинах образцов, отожженных при 200 и 300°C, максимально интенсивной является линия 220 ГЦК-фазы Cu, тогда как после отжига при 400°C максимальная интенсивность наблюдается у линии 111 Cu, характерной для неискаженной решетки меди. В случае образца, отожженного при 500°C, максимально интенсивной является линия 211 ОЦК-фазы α -Fe (рис. 1).

3.3. Периодические изменения порядка и беспорядка. Как можно видеть из рис. 2, максимальный атомный порядок в структуре устанавлива-

ется в процессе отжига при $T_a = 600^\circ\text{C}$ ($I_{\text{coh}} = \text{max}$), а максимальное разупорядочение — при $T_a = 400$ и 700°C ($I_{\text{incoh}} = \text{max}$), т. е. до и после фазового перехода в максимально упорядоченное состояние, наблюдаемое после отжига при $T_a = 300$ и 600°C .

Отжиг на воздухе ситуацию не изменил. Уменьшение деформации ($e = 2.4$) не вызывает ярких изменений в картине дифракции рентгеновского излучения в отличие от деформации $e = 4.6$, примененной к основной группе образцов в данном эксперименте, и вызывающей периодические изменения $I_{\text{coh}}(T)$ и $I_{\text{incoh}}(T)$ с периодом $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ (рис. 2).

3.4. Периодичность по температуре отжига доминирующего кристаллографического упорядочения. Нормируя на 100 самую интенсивную линию для каждой из дифракционных картин отожженных образцов, мы получили соответствующие коэф-

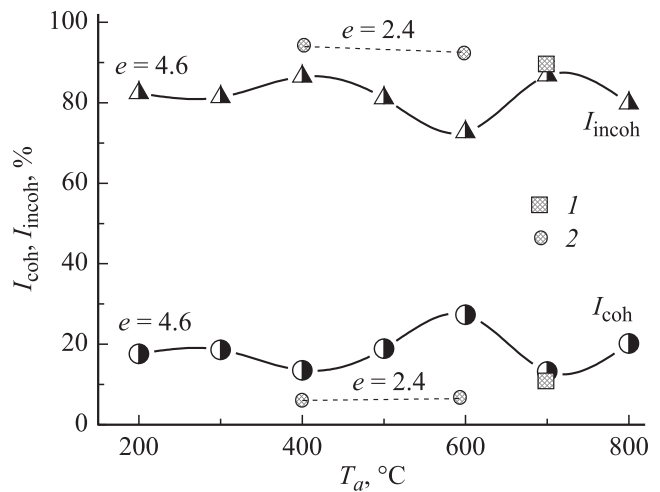


Рис. 2. Изменение интенсивности когерентного I_{coh} и некогерентного I_{incoh} рассеяния рентгеновских лучей образцами $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ ($e = 4.6$) в зависимости от температуры отжига в вакууме. 1 — результаты для образца ($e = 4.6$), отожженного на воздухе; 2 — для $e = 2.4$.

Таблица 1. Доминирующие семейства кристаллографических плоскостей в образцах после отжига при различных температурах

Интервал температур T_a , °C	ΔT , °C	Доминирующие плоскости
200–600	400	(200) ГЦК-Cu
300–700	400	(220) ГЦК-Cu
500	–	(211) ОЦК-Fe
400–800	400	(111) ГЦК-Cu

коэффициенты нормировки $k_N = 100 / (I_{\text{line}} - I_{\text{fonc}})$, которые затем использовали для пересчета индивидуальных интенсивностей когерентных максимумов, представленных на рис. 3.

Периодический характер изменения интенсивностей когерентного рассеяния рентгеновских лучей различными кристаллографическими семействами плоскостей при повышении температуры отжига свидетельствует о локальных фазовых переходах типа порядок ↔ беспорядок в структуре с дальним порядком в расположении атомов (рис. 3). Особенность наблюдаемого перехода заключается в периодичности по температуре отжига доминирующего кристаллографического упорядочения с периодом $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ для плоскостей ГЦК-фазы меди, разделенных особой точкой при $T_a = 500^\circ\text{C}$, характеризующейся доминирующим упорядочением ОЦК-фазы (табл. 1).

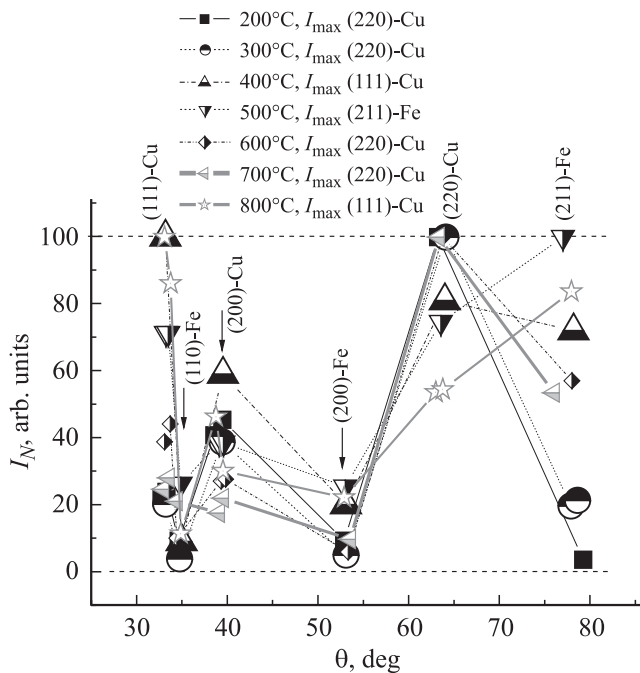


Рис. 3. Изменение нормированных интенсивностей дебаевских отражений от образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ после отжигов при температурах 200–800°C. $I_N = 100$ соответствует (220)-Cu при $T_a = 200\text{--}700^\circ\text{C}$, (111)-Cu при $T_a = 400$ и 800°C и (211)-Fe при $T_a = 500^\circ\text{C}$.

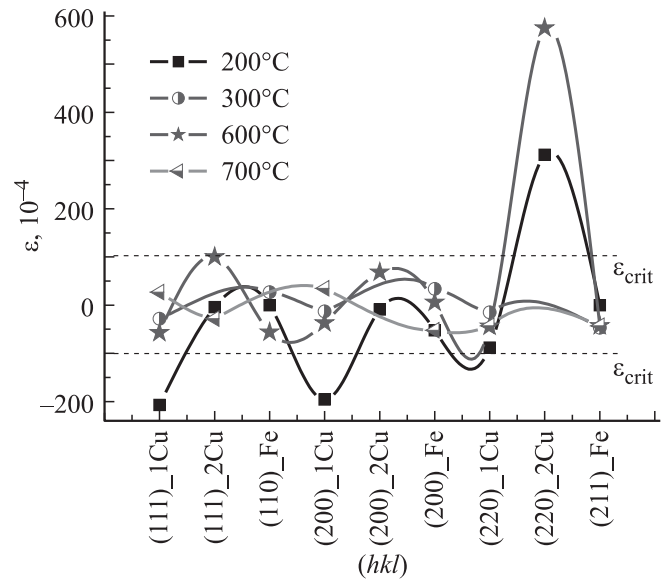


Рис. 4. Изменение величины упругих напряжений в различных семействах плоскостей в зависимости от температуры отжига в вакууме образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ ($e = 4.6$).

3.5. Неравномерность распределения величины упругих напряжений в различных семействах кристаллографических плоскостей. Обнаруженное раздвоение дифракционных максимумов Cu-фазы после отжигов при 200 и 600°C означает проявление локальной релаксации структуры в результате упорядочения в виде расслоения в семействах плоскостей Cu-фазы на более мелкие группировки нормальных и растянутых (на оси x рис. 4 отмечено как (111)₁Cu и (200)₁Cu) или сжатых ((220)₂Cu) плоскостей с величиной упругих напряжений, рассчитанных по формуле $\epsilon = (d_{\text{exp}} - d_{\text{tab}}) / d_{\text{tab}}$, превышающих $\epsilon_{\text{crit}} = \pm 100 \cdot 10^{-4}$ (рис. 4).

При увеличении температуры отжига от 200 до 300°C и от 600 до 700°C расщепление структурных состояний снимается, и соответствующие дифракционные линии из дублетных становятся синглетными (рис. 4).

Во всем интервале дифракционных углов наблюдается флуктуирующий характер изменения интенсивности фона, проявляющийся в виде максимумов слабой интенсивности, расположенных слева и справа от дебаевских линий (рис. 1). Это указывает на образование крупномасштабных (70–200 Å) флуктуаций порядка в структуре $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$, подвергнутой воздействию деформации и нагрева. При этом показано, что интенсивности флуктуаций на дифракционной картине увеличиваются в области углов θ , соответствующей расположению самой интенсивной дебаевской линии, характерной для индивидуальной структуры.

3.6. Пилообразное изменение интенсивностей когерентного рассеяния рентгеновских лучей от кластеров, различающихся значениями межплоскостных рас-

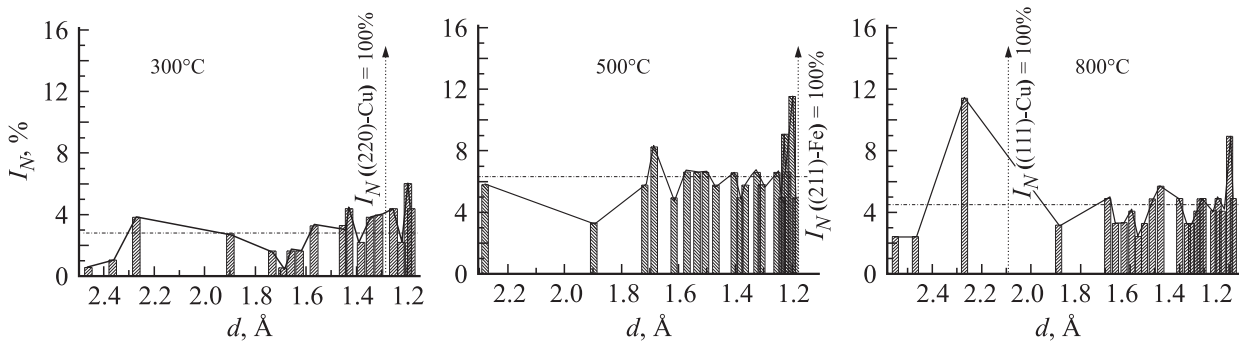


Рис. 5. Распределение нормированной интенсивности диффузных максимумов в зависимости от их межплоскостных расстояний в области рассеяния рентгеновских лучей от деформированных и затем отожженных при $T_a = 300\text{--}800^\circ\text{C}$ образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$. Вертикальными пунктирными линиями отмечены положения дебаевских линий с интенсивностью $I_N = 100\%$. Горизонтальные штрихпунктирные линии отмечают средние значения нормированных интенсивностей диффузных отражений.

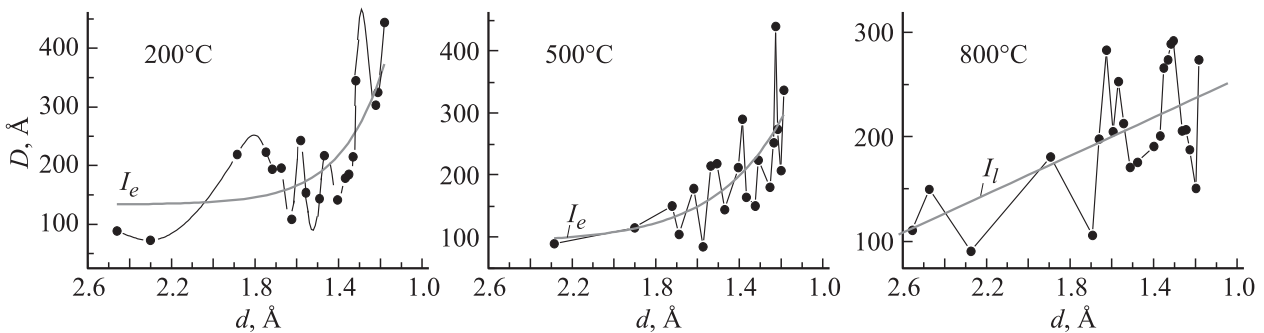


Рис. 6. Изменение характера распределения размеров кластеров, представляющих собой крупномасштабные флуктуации кристаллографического порядка с различными величинами межплоскостных расстояний, сформировавшиеся между семействами кристаллографических плоскостей и затем перестроившиеся в процессе изотермических отжигов при $T_a = 200\text{--}800^\circ\text{C}$ деформированных образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$. I_e , I_l — экспоненциальные и линейная зависимости соответственно.

стояний. Величины отклонений интенсивностей диффузных отражений (Δ_+ , Δ_-) от усредненной прямой (I_{med}) для образцов, различающихся температурой отжига, приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных на рис. 5 результатов, после отжигов наблюдаются следующие особенности структурных изменений в деформированных образцах $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$.

1. Только отжиг при $T_a = 300^\circ\text{C}$ вызывает активную релаксацию внутренних напряжений в деформированных образцах, о чем свидетельствует наименьшее среднее значение (2,86%) нормированной интенсивности диффузного рассеяния от кластеров исследуемых структур (рис. 5 при $T_a = 300^\circ\text{C}$).

2. Температурный интервал отжига $T_a = 400\text{--}600^\circ\text{C}$ характеризуется наибольшей активностью развития и изменения кластерной структуры, на что указывают наибольшие значения ($\sim 6\%$) нормированной интенсивности диффузного рассеяния от кластеров при усилении интенсивности в разных структурных группах в зависимости от температуры отжига. Например, увеличение температуры до $T_a = 500^\circ\text{C}$ усиливает развитие кластеров с малыми межплоскостными

расстояниями ($d = 1.1\text{--}1.30 \text{ \AA}$) в окрестности семейства плоскостей (211) ОЦК-фазы железа (рис. 5 при $T_a = 500^\circ\text{C}$).

Исследования размеров кластеров по полуширине диффузных максимумов (рис. 6) позволили выявить переход от экспоненциального I_e ($T_a = 200\text{--}700^\circ\text{C}$) к линейному I_l ($T_a = 800^\circ\text{C}$) характеру изменения размеров деформационных кластеров при увеличении температуры отжига деформированных образцов.

Таблица 2. Отклонения интенсивности диффузных отражений (Δ_+ , Δ_-) от усредненной прямой (I_{med}) для образцов, различающихся температурой отжига

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	ΔI , %	I_{med} , %	Δ_+ , %	Δ_- , %
200	± 34	4.23	+20	-60
300	± 44	2.86	+110	-81
400	± 20	6	+50	-67
500	± 18	6.31	+81	-48
600	± 38	5.9	+158	-40
700	± 31	4.3	+85	-60
800	± 31	4.3	+85	-60

4. Заключение

Таким образом, в результате термического воздействия на композит $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$, изготовленный с помощью метода интенсивной пластической деформации компонентов, были выявлены следующие процессы самоорганизации в различных фракциях структуры.

1. Обнаружен периодический характер влияния температуры отжига деформированных ($e = 4.6$) образцов $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ на возникновение доминирующего кристаллографического упорядочения с периодом $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ для плоскостей (220) и (111) ГЦК-фазы меди, разделенных особой точкой при $T_a = 500^\circ\text{C}$, характеризующейся преобладающим упорядочением плоскостей (211) ОЦК-фазы железа.

2. Выявлен пилообразный характер изменений интенсивностей диффузных максимумов во всем интервале дифракционных углов, соответствующих различным величинам межплоскостных расстояний. Это обстоятельство указывает на неравномерность распределения элементов деформации в виде кластеров с мезоскопическим атомным порядком, сформировавшихся в результате пластической деформации и изменяющихся в результате последующего изотермического отжига при $T_a = 200\text{--}800^\circ\text{C}$, внутри кристаллической структуры металлической системы $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$ с дальним (ГЦК и ОЦК) атомным порядком.

3. Установлено, что распределение размеров деформационных кластеров в зависимости от величины межплоскостных расстояний при увеличении температуры отжига деформированных образцов изменяется от экспоненциального ($T_a = 200\text{--}700^\circ\text{C}$) к линейному ($T_a = 800^\circ\text{C}$) типу, что свидетельствует о высокой плотности внутренних локальных искажений в элементах кристаллографической структуры композита $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$.

Список литературы

- [1] H. Gleiter. *Progr. in Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
- [2] H. Gleiter. *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [3] А.И. Гусев. *УФН* **168**, 55 (1998).
- [4] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, М. (2000). 272 с.
- [5] З.А. Самойленко, Н.Н. Белоусов, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко. *Письма в ЖТФ* **35**, 13, 88 (2009).