

Особенности температурной зависимости теплового расширения и намагниченности насыщения инварного сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% с нанокристаллической структурой

© Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, И.Х. Биткулов, Р.Р. Мулюков

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001 Уфа, Россия
e-mail: radik@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 4 декабря 2001 г.)

Исследовано влияние формирования нанокристаллической структуры в инварном сплаве Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% на характеристики его теплового расширения. Обнаружено, что формирование в исследуемом сплаве структуры со средним размером зерен около 100 нм привело к увеличению его температурного коэффициента теплового расширения в температурном интервале инварности. Причины такого поведения анализируются с помощью результатов измерений температурных зависимостей насыщения намагниченности.

Введение

В последние годы интенсивно изучаются материалы с нанокристаллической (НК), со средним размером зерен около 10–100 нм, структурой. Физические свойства этих материалов значительно отличаются от свойств их крупнокристаллических (КК) аналогов [1–3]. В связи с этим представляет интерес исследование используемых на практике сплавов, к которым, в частности, относятся инварные сплавы. Эти материалы благодаря аномально низкому коэффициенту теплового расширения в температурном интервале инварности находят широкое применение в приборостроении [4]. Причем, несмотря на всесторонние исследования их свойств на протяжении столетия, природа инварного эффекта до сих пор не раскрыта окончательно. Представляется, что изучение физических свойств данного сплава в различных структурных состояниях, включая нанокристаллическое, может дать дополнительные экспериментальные сведения о природе этого явления. В данной работе исследованы тепловое расширение и температурная зависимость намагниченности насыщения инварного сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% с нанокристаллической структурой.

Методика эксперимента

В исследованном сплаве Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% НК структура была получена методом интенсивной пластической деформации сплава на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре [2]. Исходные заготовки вырезали из прокатанного листа и подвергали отжигу при температуре 1070 К в течение двух часов в вакууме.

Температурную зависимость намагниченности насыщения измеряли на вакуумных автокомпенсационных магнитных весах [5] при нагреве и охлаждении образцов

со скоростью 15 К/мин в интервале температур от 78 до 1070 К. Тепловое расширение образцов изучали с помощью dilatометра в том же интервале температур. Исследования микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе JEM 2000EX.

Результаты исследований

Как показали электронно-микроскопические исследования, в результате интенсивной пластической деформации в исследуемом инварном сплаве была сформирована НК структура со средним размером около 100 нм (рис. 1). Структура сильно искажена, в ней наблюдается большой наклеп. Количественно плотность дислокаций в НК структурах оценить трудно. Электронограмма, снятая с участка $0.5 \mu\text{m}^2$ и представляющая собой мно-

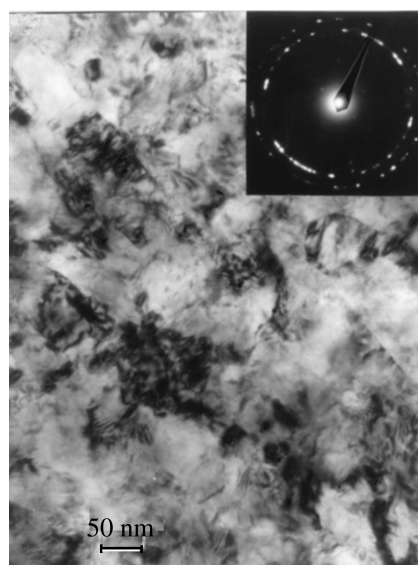


Рис. 1. Микроструктура сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% с нанокристаллической структурой.

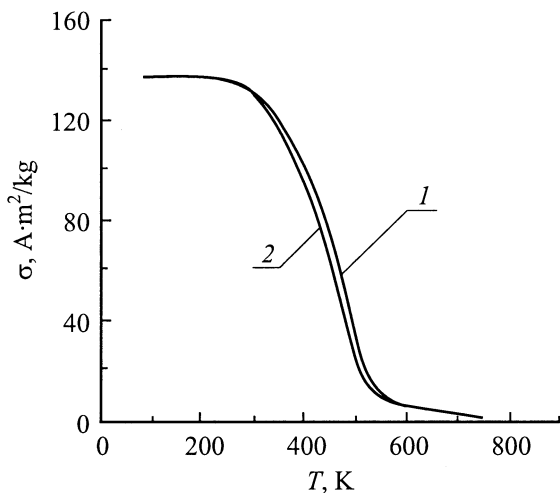


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности насыщения крупнокристаллического образца сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5%. 1 — измерение при нагреве, 2 — при последующем охлаждении.

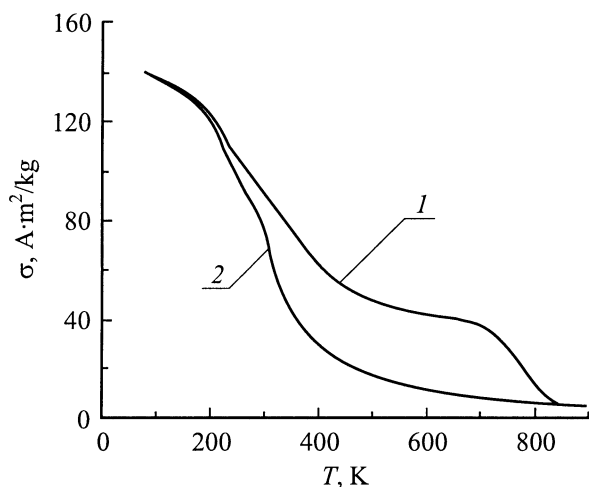


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности насыщения нанокристаллического образца сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5%. 1, 2 — то же, что и на рис. 2.

гичисленные рефлексy, расположенные по окружности, свидетельствуют о том, что разориентировки между зернами являются большеугловыми. Отжиг в вакууме при температуре 800°C в течение 2 h привел к возврату структуры. Размер зерен повысился до нескольких микрометров.

На рис. 2 приведена температурная зависимость намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ образца с крупнокристаллической структурой. Она имеет вид, подобный виду зависимости для ферромагнетиков. Величина намагниченности в интервале температуры от 78 до 250 K остается практически неизменной, а затем начинает плавно уменьшаться. Наиболее интенсивное ее уменьшение наблюдается в интервале от 270 до 520 K. При

более высоких температурах намагниченность плавно уменьшается до нуля. Виды кривых $\sigma_s(T)$, записанных при нагреве (1) и охлаждении (2), образца аналогичны. Однако имеет место температурный гистерезис, при охлаждении кривая сдвинута в область низких температур на 15 K.

Кривые $\sigma_s(T)$ нанокристаллического образца, снятые в тех же условиях, приведены на рис. 3. Их вид существенно отличается от вида зависимости $\sigma_s(T)$ для КК состояний (рис. 2). В первую очередь следует отметить отличие кривых нагрева (кривые 1 на рис. 2 и 3). Зависимость $\sigma_s(T)$ в отличие от соответствующей кривой КК образца начинает уменьшаться сразу с начала температурного интервала измерений. На ней можно выделить четыре участка. На первом участке, приходщемся на интервал температур от 80 до 500 K, происходит быстрое уменьшение намагниченности. Далее в интервале от 500 до 700 K наблюдается „плато“, где намагниченность меняется слабо. На третьем же участке в интервале от 700 до 850 K намагниченность снова быстро уменьшается. При температуре выше 850 K наблюдается плавное уменьшение намагниченности до нуля. Для НК образца зависимость $\sigma_s(T)$, снятая при охлаждении (кривая 2 на рис. 3), значительно отличается от $\sigma_s(T)$ при нагреве. На ней в отличие от предыдущей кривой явно просматриваются только два участка. При охлаждении образца от 850 до 450 K наблюдается медленный рост намагниченности. На втором участке от 450 до 80 K намагниченность быстро возрастает до исходной величины.

Сравнение кривых $\sigma_s(T)$, соответствующих КК и НК структурам сплава, показывает еще одно различие между ними. Выше было отмечено, что для КК образца (рис. 2) имеет место небольшой температурный гистерезис, кривые 1 и 2 сдвинуты вдоль оси температур на 15 K. Температурный гистерезис для НК образцов достигает сотен градусов. Наконец, следует отметить, что величины намагниченностей образцов с КК и НК структурами при температуре 80 K практически одинаковы.

Результаты измерений относительного теплового расширения $\Delta l/l(T)$ образцов исследуемого сплава с КК и НК структурой приведены на рис. 4. На этих кривых наблюдаются два характерных участка: с малым наклоном (с малым коэффициентом теплового расширения (КТР)) и с большим наклоном (с большим КТР). Главным требованием к инварным сплавам является малое значение КТР в некоторой области температур — области инвариности. На кривой 1, соответствующей КК состоянию, участок с относительно малым КТР простирается до 400 K. На кривой же 2, соответствующей НК состоянию, этот участок ограничивается температурой 250 K.

Кривые 1 и 2 на рис. 4 отличаются не только шириной температурной области с малым значением КТР, но и наклоном этих участков. Так, наклон первого участка кривой $\Delta l/l(T)$ для НК состояния в 6 раз больше, чем для КК состояния образца. Следовательно, коэффициент

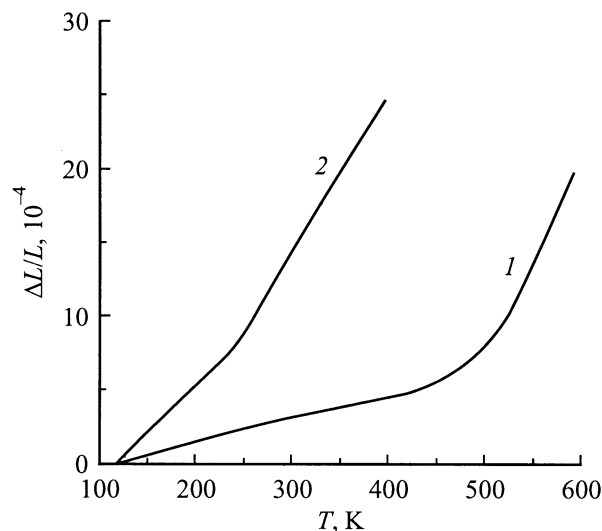


Рис. 4. Относительное тепловое расширение $\Delta l/l(T)$ сплава Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% с крупнокристаллической (1) и нанокристаллической (2) структурами.

теплового расширения для НК состояния образца в 6 раз больше, чем в КК состоянии. Таким образом, формирование НК структуры в исследуемом сплаве привело к снижению его инварных характеристик, к повышению КТР и уменьшению температурного интервала инвариности.

Обсуждение результатов

Из результатов исследований видно, что на свойства выбранного инварного сплава сильное влияние оказывает состояние его структуры. Особый интерес представляет эта зависимость в области малых значений КТР. Формирование в результате интенсивной пластической деформации микроструктуры со средним размером зерен около 100 nm и высокой плотностью дислокаций в инваре Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% привело к ухудшению его инварных свойств, снижению начала потери ферромагнитного порядка и повышению температурного гистерезиса намагничённости насыщения.

Сложность проведения анализа полученных результатов связана с тем, что на сегодняшний день не существует однозначной физической модели поведения инваров. Для качественного анализа эффекта инвариности нередко пользуются соотношением [4]

$$\alpha = -\frac{\sigma'_T}{3K} + \frac{\gamma c_V}{3VK}, \quad (1)$$

в котором первый член описывает вклад в тепловое расширение потенциальной энергии взаимодействия между атомами, $\sigma'_T = \partial\sigma/\partial T$ отражает изменение сил межатомного взаимодействия с температурой, K — модуль всестороннего сжатия. Второй член описывает вклад кинетической энергии, он обусловлен ангармонизмом

колебаний кристаллической решетки, γ — параметр Грюнайзена, c_V — изохорическая теплоемкость. Конкуренция роста сил межатомного сцепления при повышении температуры в интервале ниже температуры Кюри и грюнайзеновского теплового расширения определяет дилатацию инвара.

Ранее было показано, что пластическая деформация инвара Fe – 64%, Ni – 36% [6–8] приводит к понижению коэффициента теплового расширения. Причем в последней работе сплав с помощью интенсивной пластической деформации был переведен в нанокристаллическое состояние. В представленной работе для инварного сплава инвара Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% обнаружено повышение коэффициента теплового расширения в результате его интенсивной пластической деформации. Отличие полученных в данной работе результатов от результатов работ [6–8] связано, скорее всего, с тем, что в инваре, исследованном ранее, тепловое расширение, вызванное ангармоническими колебаниями атомов, частично компенсируется уменьшением межатомного расстояния с температурой вследствие магнитострикции. В то же время известно, что в железо-никелевых инварах, содержащих менее 34% Ni, при нагреве происходит мартенситное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$, которое опережает магнитное превращение по температуре [4]. Следовательно, снижение сил межатомного сцепления с повышением температуры исследованного в данной работе инвара определяется мартенситным превращением.

О мартенситном превращении свидетельствует и температурный гистерезис намагничённости насыщения исследованных образцов. Следовательно, ход кривой $\sigma_s(T)$ КК образца (рис. 2) лишь формально похож на ход температурной зависимости намагничённости насыщения ферромагнетиков. Уменьшение намагничённости при повышении температуры обусловлено переходом ферромагнитной мартенситной α -фазы в парамагнитную аустенитную γ -фазу. В сплаве с КК структурой ферромагнитная мартенситная фаза до 270 K является практически стабильной и только в интервале температур 270–520 K наблюдается интенсивное $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение со слабо выраженной необратимостью.

Из анализа кривой $\sigma_s(T)$ образца с НК структурой следует, что в этом образце ферромагнитная α -фаза имеет низкую температурную стабильность и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение происходит по довольно сложному закону, осуществляется в два этапа. Первый этап, начинаясь при температуре около 200 K, заканчивается при 450 K. Далее в интервале 450–700 K фазовое превращение почти прекращается и окончательно оно заканчивается при более высоких температурах. Более раннее по температуре начало фазового превращения в НК образце по сравнению с крупнокристаллическим образцом согласуется с известной закономерностью о том, что пластическая деформация приводит к облегчению фазового превращения [2]. Низкая температурная стабильность α -фазы в образце с НК структурой, по-видимому, объясняется как малостью кристаллитов, так и высокой плотностью

дефектов кристаллической решетки в малых кристаллитах, образованных в процессе интенсивной пластической деформации.

Сложный характер превращения НК образца, по-видимому, связан с тем, что интенсивная пластическая деформация сплава приводит к образованию модификаций α -фазы с различными температурами перехода. Следует подчеркнуть, что некая дополнительная модификация этой фазы после нагрева образца до 1000 К исчезает и на кривой $\sigma_s(T)$, снятой при остывании образца, не проявляется. Причиной исчезновения высокотемпературной α -фазы, видимо, является возврат структуры и заметный рост кристаллитов при высокой температуре.

Кроме того, следует отметить, что формирование НК структуры приводит к нарушениям трансляционной симметрии, образованию большой объемной доли границ зерен, других дефектов кристаллической решетки, к наличию дальнедействующих внутренних напряжений в материале [2]. Все эти факторы усиливают ангармонизм кристаллической решетки и соответственно влияют на ухудшение инварных свойств, на увеличение теплового расширения.

Выводы

Формирование нанокристаллической структуры в инваре Fe – 67.0%, Ni – 32.5%, Co – 0.5% с помощью интенсивной пластической деформации приводит к существенному изменению его свойств, увеличению его коэффициента температурного расширения и к сужению температурной области с низким значением коэффициента теплового расширения. Такое поведение связано с влиянием мартенситного превращения материала на его инварные свойства, с понижением температуры этого превращения при переводе сплава в НК состояние. Кроме того, увеличение теплового расширения связано с усилением ангармонизма кристаллической решетки в результате формирования нанокристаллической структуры материала.

Работа поддержана грантом „Структура и свойства нанокристаллов, полученных интенсивной пластической деформацией“ Комплексной программы РАН „Нанокристаллы и супрамолекулярные системы“ и грантом РФФИ (№ 00-02-17723).

Список литературы

- [1] *Suryanarayana C.* // *Int. Metall. Rev.* 1995. Vol. 40. P. 41.
- [2] *Mulyukov R.R., Starostenkov M.D.* // *Acta Metall. Sinica (Eng. Lett.)*. 2000. Vol. 13. N 1. P. 301.
- [3] *Мулюков Х.Я.* Автореф. докт. дис. Уфа, 1998.
- [4] *Захаров А.И.* Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986.
- [5] *Мулюков Х.Я., Шарипов И.З., Абсалямов С.С.* // *ПТЭ*. 1998. Т. 3. С. 149.

- [6] *Ворошилов В.П., Захаров А.И., Калинин В.М., Уралов А.С.* // *ФММ*. 1973. Т. 35. № 5. С. 953.
- [7] *Захаров А.И., Молотилов Б.В., Пастухова Л.В.* // *ФММ*. 1974. Т. 37. № 3. С. 654.
- [8] *Биткулов И.Х., Казанцев В.А., Копылов В.И., Мулюков Р.Р.* // *Изв. вузов, Сер. Физика*. 2001. № 2. С. 69.