

05;06;12

Структура и магнитные свойства волокнистых Cu–Fe-композитов, полученных методом пакетной гидроэкструзии

© В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых,
В.З. Спусканюк, А.Н. Черкасов, Б.А. Шевченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина
e-mail: dmitrenko_v@ukr.net

(Поступило в Редакцию 1 апреля 2009 г.)

Исследованы структура и магнитные свойства волокнистых Cu–Fe-композитов, изготовленных методом пакетной гидроэкструзии. Число волокон армо-железа в медной матрице достигало $n \sim 8 \cdot 10^8$, а расчетный диаметр волокон варьировался в пределах $d \approx 2 \text{ nm} - 3 \text{ nm}$. Установлена корреляция между кривыми гистерезиса намагниченности и низкочастотной магнитной восприимчивости, полученными на образцах с различной величиной d . Показано, что магнитные свойства композитов в субмикронной области значений d удовлетворительно описываются в рамках теории перемангничивания малых ферромагнитных частиц.

PACS: 75.75.+a, 75.30.Cr

Введение

В связи с развитием методов интенсивной пластической деформации (ИПД) существенно возрос интерес к проблеме получения и исследования нанокристаллических материалов, обусловленный прежде всего их уникальными свойствами (физическими, химическими, механическими) [1–4]. В значительной степени это относится к магнитным наноматериалам (в том числе композитным), спектр применения которых в различных областях техники очень широк. В настоящее время можно выделить четыре основных метода получения металлических наноматериалов [3,4]: компактирование нанопорошков [1], осаждение на подложку [5,6], кристаллизация из аморфной фазы [7,8], ИПД [9–11]. Эволюция микроструктуры и свойства чистых металлов, подвергнутых ИПД, изучены достаточно хорошо. В меньшей степени это касается многофазных систем.

В основе ИПД лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, имеющей признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия, прокатка, всесторонняя ковка. Еще одним способом достижения больших деформаций является пакетная гидроэкструзия, многократное применение которой позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получать массивные образцы с практически беспористой структурой, чего не удавалось достичь, например, компактированием нанопорошков.

Целью настоящей работы является исследование структуры и магнитных свойств волокнистых композитов Cu–Fe (волокна армо-железа в медной матрице), полученных методом многократной пакетной гидроэкструзии в сочетании с волочением. Диаметр волокон d в

исследуемых композитах варьировался в широких пределах и достигал наноразмерных значений. В предыдущей работе [12] эта область была ограничена — $d \geq 0.5 \mu\text{m}$.

Эксперимент

Технология получения волокнистых композитов Cu–Fe подробно изложена в работе [11]. На каждом из этапов изготовления композитов с числом волокон $n = 1$ (биметалл), 211, 211^2 , 211^3 , $85 \cdot 211^3$ исходная заготовка или соответствующая сборка из стренд подвергалась четырехкратной гидроэкструзии с последующим многократным волочением до различных конечных диаметров D . В результате получался набор образцов с различным числом волокон, диаметр которых варьировался в широких пределах. В таблице приведены параметры образцов, имеющих максимальный ($D = 3 \text{ mm}$) и минимальный ($D = 0.21 \text{ mm}$) диаметр. Диаметр волокон рассчитывался с использованием выражения

$$d = D(K/n)^{1/2}, \quad (1)$$

где K — коэффициент объемного содержания железа.

Предельные параметры исследуемых композитов

Количество волокон n	1	211	211^2	211^3	$211^3 \cdot 85$
Объемное содержание железа K	0.576	0.392	0.268	0.183	0.128
Диаметр образца (D , mm)	Расчетный диаметр волокон (d)				
3	2.28 mm	130 μm	7.4 μm	0.42 μm	38 nm
0.21	160 μm	9 μm	0.52 μm	29 nm	2.7 nm

Измерения намагниченности M проводились на вибрационном магнитометре, а низкочастотная восприимчивость χ_{ac} определялась с помощью скомпенсированного трансформатора на частотах $\Omega/2\pi = 30\text{--}120\text{ Hz}$. В этом диапазоне частные (низкочастотные) петли гистерезиса были достаточно узкими и имели рэлеевский характер [13]. В эксперименте исследовались образцы различной длины l , причем всегда выполнялось условие $l \gg D$. Как постоянное, H , так и переменное, $h \cos \Omega t$, магнитное поле направлялось вдоль оси образца.

Оптические и рентгеновские исследования выполнялись с помощью микроскопа Neophot-2 и дифрактометра ДРОН-3М.

Структура композитов

На рис. 1, *a* представлена структура композита в поперечном сечении образца диаметром $D = 3\text{ mm}$ с числом волокон $n = 211$. Волокна железа упорядоченно расположены в медной матрице. Так как гидроэкструзии подвергалась сборка из плотно упакованных биметаллических заготовок, железные сердечники в которых имели практически круглое поперечное сечение, можно было ожидать, что после процессов деформации они примут форму шестиугольников. Однако, как следует из рис. 1, *a, b*, форма сечений волокон не является ни круглой, ни шестиугольной. Обусловлено это значительным различием модулей сдвига меди и железа: $G_{Cu} \approx 48\text{ GPa}$, $G_{Fe} \approx 85\text{ GPa}$, а также наличием воздушных промежутков между биметаллическими заготовками в исходной сборке.

Из рис. 1, *b* видно, что в волокнах образуются три четко выраженные зоны: две более светлые — внешняя

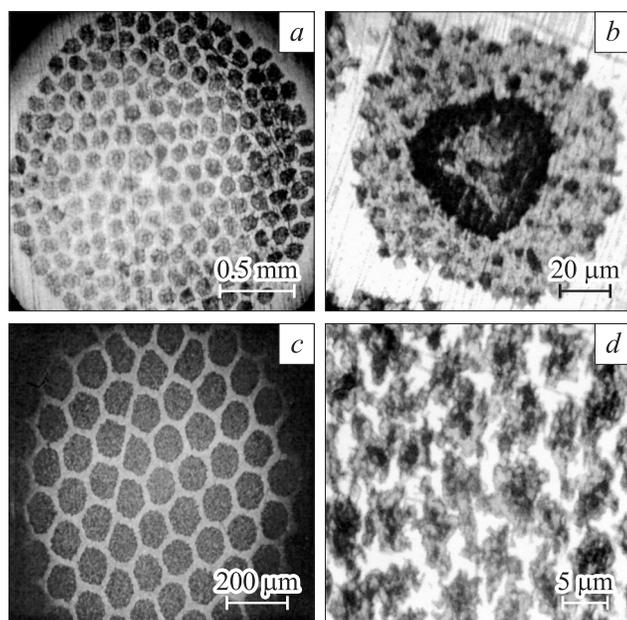


Рис. 1. Структура композитов Cu–Fe (поперечные шлифы). $D = 3\text{ mm}$; *a, b* — $n = 211$; *c, d* — 211^2 .

и центральная, и более темная — промежуточная. Ранее [12] нами было установлено, что они различаются величиной микротвердости H_μ и, возможно, размером зерен [14]. При этом соотношение величин H_μ в зонах зависело от температуры отжига образцов и степени последующей деформации. Как следствие, характер петель гистерезиса низкочастотной восприимчивости χ'_μ изменялся кардинальным образом. Этот вопрос подробно исследован в работе [12].

У композитов с числом волокон $n = 211^2$ структура более сложная. В поперечном сечении композита (его фрагмент приведен на рис. 1, *c*) наблюдается 211 структурных элементов (стренд), каждый из которых содержит 211 волокон. Как и на рис. 1, *a*, эти стренды упорядоченно расположены в медной матрице и имеют форму, подобную шестигранникам. Структура стрендов существенно отличается от приведенной на рис. 1, *a*. Из рис. 1, *d* видно, что они содержат волокна, форма поперечного сечения которых существенно изменилась. Она очень далека от „правильной“, а расположение волокон заметно отличается от регулярного. Причинами этого являются существенная неоднородность структуры и свойств композитов, полученных на предыдущем этапе гидроэкструзии, а также различие модулей сдвига меди и железа. Следовательно, говорить о волокнах при $n \geq 211^2$ можно лишь условно. В стрендах волокна или их фрагменты, как и медные прослойки, имеют размеры, оцениваемые величиной d . Именно эти структурные элементы и определяют физические свойства композитов в целом.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе изготовления композита в его железном компоненте формируется аксиальная текстура $\langle 110 \rangle$: ось $\langle 110 \rangle$ параллельна оси проволоки. Такая текстура наблюдалась при получении железных и стальных проволок методом волочения [13,15]. Существенно, однако, что в нашем эксперименте эта текстура сохраняется и при искажении формы волокон и их фрагментации. В процессе изготовления композитов в медной компоненте также возникает текстура, имеющая преимущественное направление $\langle 111 \rangle$.

Магнитные свойства композитов

На рис. 2 приведены типичные петли гистерезиса намагниченности M и действительной части низкочастотной магнитной восприимчивости χ'_{ac} композита. На кривых отмечены характерные поля: коэрцитивная сила H_C и поле H_m , соответствующее максимуму χ'_{ac} .

На рис. 3 приведена зависимость H_C от диаметра волокон d исследуемого композита. Армко-железо относится к мягким ферромагнетикам с узкой петлей гистерезиса $M-H$. Поэтому при $d \sim 1\text{ mm}$ железный компонент можно считать массивным ферромагнетиком с малой величиной H_C , так как процессы перемагничивания обусловлены движением доменных стенок. С умень-

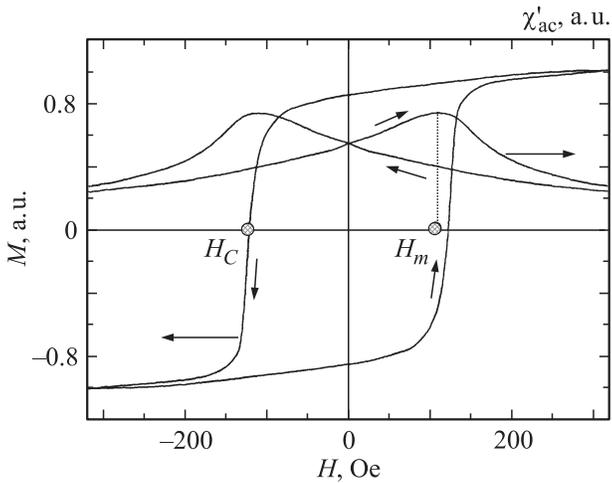


Рис. 2. Типичные петли гистерезиса намагниченности M и реальной части низкочастотной магнитной восприимчивости χ'_{ac} композита Cu–Fe. $n = 211^3$, $D = 0.21 \text{ nm}$, $d = 30 \text{ nm}$.

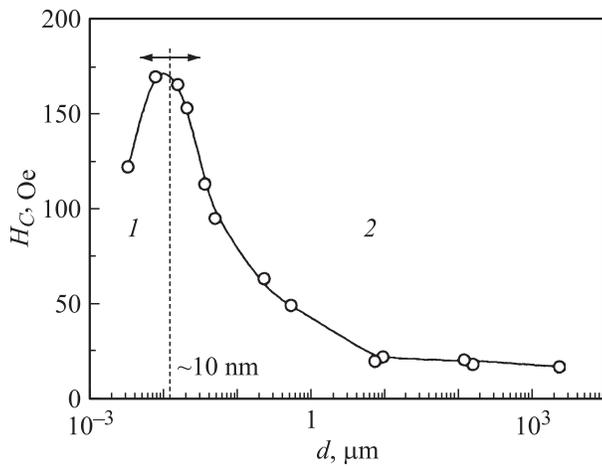


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы H_C от диаметра волокон d : 1 — область однодоменности частиц, 2 — область многодоменности.

шением d коэрцитивная сила слабо меняется вплоть до $d \approx 10 \mu\text{m}$, а затем возрастает, достигая максимума при некотором критическом значении $d_{cr} \approx 10\text{--}15 \text{ nm}$. С дальнейшим уменьшением d значение H_C снижается.

Полученная зависимость H_C от d вполне адекватно описывается в рамках теории перемагничивания малых ферромагнитных частиц. Увеличение H_C при $d < 10 \mu\text{m}$ обусловлено возрастанием роли пиннинга доменных стенок на границах раздела фаз, структурных дефектах и центрах упругих напряжений, обусловленных ИПД [16]. Отжиг образцов с размерами волокон, находящимся в этой области d , приводит к росту H_C примерно в полтора раза, что связано с повышением структурного совершенства кристаллитов в результате происходящих процессов возврата. С дальнейшим уменьшением d толщина доменных стенок становится соизмеримой с разме-

ром зерен. Их существование становится энергетически невыгодным, и кристаллиты становятся однодоменными.

Строгая теория однодоменности была разработана Кондорским [17], который показал, что частица критического размера обладает максимальной коэрцитивной силой

$$H_{C \max} = 2K_{an}/M_S, \quad (2)$$

где K_{an} — эффективная константа анизотропии, M_S — намагниченность насыщения. Обусловлено это тем, что изменение намагниченности осуществляется уже не движением доменных стенок, а когерентным вращением спинов. При меньших d однодоменная частица сохраняет однородную намагниченность. Однако при этом уменьшается энергия анизотропии $E_{an} = K_{an}V$ (здесь V — объем частицы) и величина E_{an} становится сравнимой с величиной kT . Частица уподобляется парамагнитному атому с большим магнитным моментом, и происходит переход в суперпарамагнитное состояние ($H_C \rightarrow 0$) [18]. Начало этого перехода и наблюдается в эксперименте при $d < d_{cr}$ (рис. 3).

Анализ экспериментальных результатов

Полученная нами критическая величина $d_{cr} \approx 10\text{--}15 \text{ nm}$ находится в хорошем согласии со значениями, приводимыми другими авторами. Например, в гранулированных пленках железа значение d_{cr} при комнатной температуре составляло 15 nm [19], в нанопорошках получено значение $d_{cr} \sim 22\text{--}23 \text{ nm}$ [20], в работе [21] приводится величина $d_{cr} \approx 25 \text{ nm}$. Незначительный разброс значений обусловлен, скорее всего, формой частиц и соответственно различной величиной размагничивающего фактора. В соответствии с [17] $d_{cr} \propto N^{-1/2}$, где N — размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси. Проблема критического размера однодоменности обсуждается в ряде обзоров [22,23]. Теоретическая оценка для однодоменных частиц сферической формы дает значение $d_{cr} = 14 \text{ nm}$ [24], которое практически совпадает с полученным в работе [19].

Результаты измерений намагниченности и низкочастотной восприимчивости коррелируют между собой. Однако в общем случае эта корреляция не так уж и очевидна. На рис. 2 приведена типичная кривая гистерезиса $\chi'_{ac} - H$. Она имеет ярко выраженный „бабочкообразный“ характер. В полях $\pm H_m$ как на восходящей, так и нисходящей ветви петли наблюдаются максимумы. Если частная (низкочастотная) петля гистерезиса является достаточно узкой, то тангенс угла наклона этой петли φ пропорционален χ'_{ac} . В магнитомягких ферромагнетиках с узкой петлей гистерезиса $M - H$ величина $\text{tg } \varphi$ близка к производной dM/dH . В магнито жестких материалах, к которым относятся при малых d и исследуемые нами композиты, величины $\text{tg } \varphi$ и dM/dH могут существенно отличаться друг от друга ($\text{tg } \varphi < dM/dH$). В результате восстановить зависимость $M(H)$ из зависимостей $\chi'_{ac}(H)$

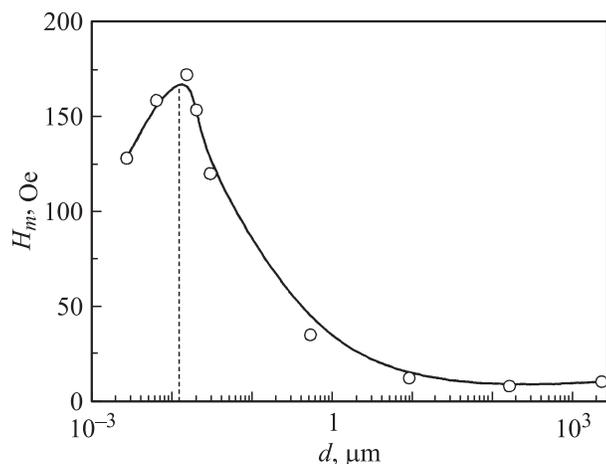


Рис. 4. Зависимость величины поля H_m (см. рис. 2) от диаметра волокон d .

становится невозможно. Однако естественно предположить, что чем больше dM/dH , тем больше и значение $\text{tg } \varphi$. Кроме того, если петля гистерезиса $M-H$ имеет „классический“ вид (без перетяжек), то dM/dH , а следовательно и χ'_{ac} , имеют максимум в окрестности $H \approx H_C$. Следует заметить, что если для исследуемых композитов справедливо правило Маделунга [25], то величина χ'_{ac} действительно имеет максимум при $H \approx H_C$.

На рис. 4 приведена зависимость величины поля H_m от диаметра волокна d . Видно, что она качественно согласуется с зависимостью H_C от d (рис. 3). Это свидетельствует в пользу проделанного нами анализа петель гистерезиса $M-H$ и $\chi'_{ac}-H$. Зависимость H_m от d описывает переход из многодоменного состояния в однодоменное и соответствующее изменение величины коэрцитивной силы. Конечно, нельзя утверждать, что обнаруженная корреляция справедлива для всех ферромагнетиков. Однако в нашем случае она убедительно свидетельствует об общности полученных результатов.

Из рис. 2 видно, что значение H_C при расчетном значении $d \approx 2.7$ nm еще относительно велико, тогда как в высококачественных гранулированных железных пленках уже при $d \leq 5$ nm наблюдается переход в суперпарамагнитное состояние: $H_C \approx 0$ [19]. Этот факт может быть обусловлен тем, что используемые нами расчетные значения d являются заниженными. Подобная проблема обсуждалась авторами работы [26], в которой было установлено, что при изготовлении композитов Cu–Nb соотношение $d \propto D$ в процессе волочения нарушается тем сильнее, чем меньше расчетное значение d . Значительное расхождение между расчетными и действительными значениями d отмечалось и авторами [27], причем это расхождение становилось заметным при $d \leq 100$ nm. Например, при расчетном значении $d = 40$ nm действительная величина d , определенная с помощью ТЕМ-микроскопии, оказалась примерно в три раза больше, а при $d = 10$ nm — уже в семь раз больше расчетной.

В работе [28] показано, что в волокнистых композитах Cu–Fe, полученных пакетным волочением, в области субмикронных значений d происходит разрыв волокон и образование железных кластеров различного диаметра (в частности, при расчетном значении $d \sim 5$ nm их размер варьировался в пределах 1–50 nm). Так как метод изготовления образцов в [28] технологически близок к используемому в настоящей работе, естественно предположить, что формула (1) является всего лишь оценочной и расчетная величина $d \sim 2.7$ меньше средней действительной.

Выводы

Метод пакетной гидроэкструзии может быть успешно использован для получения ферромагнитных композитов с относительно регулярной структурой магнитной компоненты.

Многочисленное применение пакетной гидроэкструзии и волочения позволило получить образцы композитов, в которых расчетный диаметр волокон армко-железа варьировался в широких пределах, достигая области наноразмерных значений.

Впервые методом пакетной гидроэкструзии с последующим волочением получены образцы композитов Cu–Fe с однодоменной структурой магнитной подсистемы, а следовательно, и максимальной величиной коэрцитивной силы.

Список литературы

- [1] Gleiter H. // J. Progress in Material Sci. 1989. Vol. 33. N 4. P. 223–315.
- [2] Gleiter H. // J. Acta Materials. 2000. Vol. 48. N 1. P. 1–29.
- [3] Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.
- [4] Андриевский П.А. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
- [5] Abeles B., Cheng P., Coutts M.D., and Arie Y. // Adv. in Phys. 1975. Vol. 24. P. 407–461.
- [6] Chien C.L. // J. of Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 8. P. 5267–5272.
- [7] Yoshizawa Y., Oguma S., and Yamauchi K. // J. of Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 10. P. 6044–6046.
- [8] Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T. // J. of Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 5. P. 3316–3322.
- [9] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- [10] Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Орлов Д.В., Сынков С.Г. Винтовая экструзия — прогресс накопления деформаций. Донецк: ТЕАН, 2003. 86 с.
- [11] Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Спусканюк В.З. Теория и практика гидроэкструзии. Киев: Наук. думка, 2007. 247 с.
- [12] Черкасов А.Н., Белошенко В.А., Спусканюк В.З., Дмитриченко В.Ю., Шевченко Б.А. // ФММ. 2007. Т. 104. № 2. С. 144–149.
- [13] Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956. 784 с.

- [14] Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Давыдова Л.С., Пилюгин В.П. // ФММ. 2001. Т. 91. № 5. С. 75–83.
- [15] Золотаревский Н.Ю., Нестерова Е.В., Рыбкин В.В., Титов Ю.В. // ФММ. 2005. Т. 99. № 1. С. 80–87.
- [16] Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Канна, П. Хаазена. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. М.: Metallurgia, 1987. Т. 2. 624 с.
- [17] Кондорский Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Т. 16. № 4. С. 398–411.
- [18] Такадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 419 с.
- [19] Chen Chen, Osamu Kitakami, Yataka Shimoda. // J. of Appl. Phys. 1998. Vol. 84. N 5. P. 2184–2188.
- [20] Kneller E.F., Luborsky F.E. // J. of Appl. Phys. 1963. Vol. 34. N 3. P. 656–658.
- [21] Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
- [22] Brown W.F. Micromagnetics. NY: Willey, 1963. 450 p.
- [23] Kneller E.F. Magnetism and Metallurgy. NY: Academic Press, 1969. Vol. 1. 365 p.
- [24] Чернавский П.А. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 3. С. 19–30.
- [25] Рабкин Л.И. Высокочастотные ферромагнетики. М.: Физматгиз, 1960. 528 с.
- [26] Попова Е.Н., Родионова Л.А., Попов В.В., Сударева С.В., Романов Е.П., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Шиков А.К., Пандырный В.И. // ФММ. 1997. Т. 84. № 5. С. 114–130.
- [27] Wacquant F., Denolly S., Nozieres J-P, Givord D., Mazauric V. // J. of Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 8. P. 5483–5485.
- [28] Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. // Acta Met. 2005. Vol. 53. N 3. P. 2127–2135.