Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 1, с. 52 – 56

Эффект повышения намагниченности насыщения в сверхструктуре Fe_3Al под воздействием больших пластических деформаций

А. М. Глезер[+*1)], *М. А. Либман*[*], *И. А. Тимшин*[+], *И. В. Щетинин*[+], *Е. С. Савченко*[+], *А. А. Томчук*[*]

[+]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[*]*Центральный научно-иследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, 105005 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 июня 2018 г.

Обнаружено влияние больших пластических деформаций при комнатной температуре в камере Бриджмена на удельную намагниченность насыщения сплава Fe-24 ат. % Al, упорядоченного по типу DO_3. Установлено, что кручение под высоким давлением приводит при определенных параметрах деформации к полному подавлению в сплаве дальнего порядка и к соответствующему росту удельной намагниченности насыщения на 11 % относительно равновесного состояния. Предложена теоретическая модель, которая качественно описывает обнаруженное явление.

DOI: 10.1134/S0370274X18130106

К настоящему времени имеется лишь незначительное число работ, посвященных влиянию больших (мегапластических) деформаций (МПД) на магнитные свойства ферромагнитных сплавов [1–3]. Можно отметить лишь отдельные публикации по этой проблеме, посвященные кристаллическим ферромагнитным металлам и сплавам Nd(Pr)–Fe–B [4], Fe–C [5], α-Fe, FeCo и Ni_3Fe [6], FeNi [7], Fe–Si, Fe–Co, Fe—Ni [8], Fe–Si и Fe–Co [9], Ni_3Al [10], а также аморфным ферромагнитным сплавам Fe–Ni–B, Fe–Cr–B, Fe–Si–B, Fe–Si–B–Nb–Cu и Ni–Fe–Co–Si–B [11, 12]. В некоторых из них было обнаружено, что МПД при кручении под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) в камере Бриджмена оказывает заметное влияние на величину намагниченности насыщения кристаллических [6, 7] и аморфных [11, 12] сплавов. Серьезного объяснения подобному феномену до сих пор не найдено. Были высказаны лишь предположения о том, что это, возможно, связано с уплотнением кристаллической решетки [6] или с изменением степени ближнего упорядочения [7] в процессе МПД.

Цель данной статьи – проанализировать природу возможного влияния МПД при использовании метода КВД на одну из фундаментальных характеристик ферромагнетика (удельную намагниченность насыщения σ) применительно к упорядочивающемуся по типу DO_3 сплаву Fe-24 ат. % Al, который по своему составу близок к стехиометрическому A_3B. Одновременно со значением σ в работе было проанализировано влияние КВД на значение параметра кристаллической решетки (a) объемно-центрированного кубического (ОЦК) твердого раствора Fe-24 ат. % Al и на степень дальнего порядка по типу DO_3 (η)[2)].

Сплав Fe-24 ат. % Al был выплавлен в вакуумной печи в виде стержней диаметром 10 мм. Далее из них были изготовлены диски толщиной 0.3 мм, которые были отожжены в атмосфере аргона при температуре 500 °C в течение 50 ч для формирования в сплаве равновесного состояния, соответствующего атомному упорядочению по типу DO_3 [14]. Далее дискообразные образцы были подвергнуты пластической деформации в камере Бриджмена при комнатной температуре на определенное число полных оборотов подвижной наковальни N (0.25; 0.5; 1; 2; 3; 4 и 6) под квазигидростатическим давлением $P = 4$ ГПа и при скорости вращения подвижного бойка 1 об/мин. Величина истинной логарифмической деформации e в процессе МПД определялась по формуле [15]:

$$e = \ln\left(1 + \left(\frac{\psi \cdot r}{h}\right)^2\right)^{0.5} + \ln\left(\frac{h_0}{h}\right), \qquad (1)$$

где r и h – соответственно, радиус и высота образца в виде диска, $\psi = 2\pi N$ – угол поворота подвижной наковальни. Значение e в соответствии с (1) варьировалось в пределах 5–9.

Измерение удельной намагниченности насыщения σ производилось после КВД при $N = 0.25-6$ при

1)e-mail: a.glezer@mail.ru

2)Строго говоря, степень дальнего порядка по типу DO_3 характеризуется двумя параметрами, соответствующими упорядоченному расположению атомов Fe и Al среди ближайших соседей η и среди вторых ближайших соседей η' [13].

комнатной температуре. В экспериментах использовался вибрационный магнетометр VSM-250. Напряженность постоянного магнитного поля изменялась в пределах до 15 кЭ с минимальным шагом 0.1 Э. Калибровка прибора была проведена по эталонному образцу чистого никеля. Для исследований отбирались практически идеально круглые образцы, лишенные трещин. Значения σ усреднялись по результатам измерений четырех различных образцов для каждого режима деформации. Ошибка в измерении значения σ не превышала 3 %.

Рентгеноструктурный анализ образцов до и после SPD проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием излучения Co K_α и графитового монохроматора. Дифрактограммы снимались по методу Брегга–Брентано в интервале углов 30–125 град с шагом 0.1 град. Анализ дифрактограмм проводился с использованием модифицированного метода Ритвельда, реализованного в программе Phan, разработанной в НИТУ "МИСиС". В качестве структурных параметров до и после приложения различных величин деформации определялись значения параметра кристаллической решетки a и степени дальнего порядка η по типу DO_3. При определении параметров a и η методом рентгеноструктурного анализа наши результаты предварительно обрабатывались с помощью программы Rigaku PDXL (Rigaku Corp., Japan) [16], в которой учитывался фактор Дебая–Уэллера, поляризационный фактор Лоренца, а также влияние кристаллографической текстуры. Ошибка в измерении структурных параметров не превышала ±0.0003 нм и ±0.05 для значений a и η соответственно.

На рисунке 1 показаны петли магнитного гистерезиса для образцов сплава Fe-24 ат. % Al в исходном состоянии и после КВД, которая соответствовала $N = 1$ при комнатной температуре. Можно наблюдать заметный рост значения σ от исходного значения 160 Ам^2/кг (без КВД) до значения 177 Ам^2/кг после $N = 1$ (прирост $\Delta\sigma \approx 11$ %).

На рисунке 2 представлены полученные зависимости измеренных значений σ (a) и параметра кристаллической решетки a (b) от величины деформации (числа полных оборотов N) при комнатной температуре для изученного сплава. Там же (рис. 2c) представлена зависимость степени дальнего порядка η от значения N, которая была получена ранее в работе [17]. При $N \le 1$ наблюдается заметное возрастание как значения σ, так и значения a, в то время как значение η при этом существенно снижается практически до нуля, и происходит деформационное разупорядочение сплава. Далее при $N > 1$ наблюдается частичное восстановление дальнего порядка (рост параметра η). При этом происходит также стабилизация значения a и слабое снижение значения σ, которое, тем не менее, остается на уровне, заметно превосходящем значение σ в исходном состоянии до обработки методом КВД.

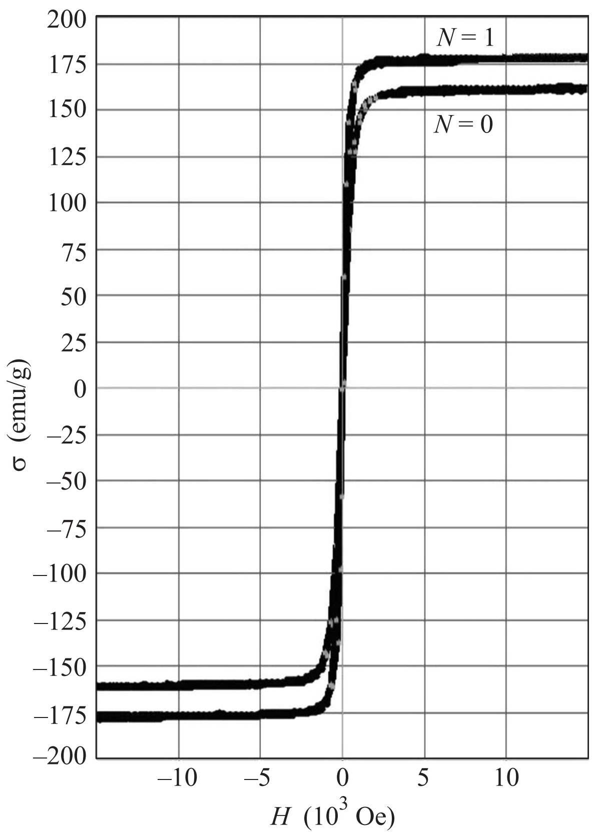

Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса для сплава Fe-24 ат. % Al в исходном состоянии ($N = 0$) и после КВД ($N = 1$)

Ранее в работе [17] мы детально проанализировали природу необычного изменения параметра дальнего порядка η, показанную на рис. 2c. Оказалось, что в сверхструктуре Fe_3Al (Fe-24 ат. % Al) происходит неизвестное ранее явление частичного восстановления полностью разрушенного дальнего порядка по типу DO_3 в процессе КВД при комнатной температуре. Было показано, что установленный эффект связан с протеканием при МПД низкотемпературной динамической рекристаллизации, при которой в динамически рекристаллизованных зернах формируется высокотемпературное двухфазное состояние A2 + B2. При больших значениях КВД ($N \ge 2$) в соответствии с законами неравновесной термодинамики в сплаве формируется стационарное состояние, включающее в себя "двухфазную смесь" деформационных фрагментов и динамически рекристалли-

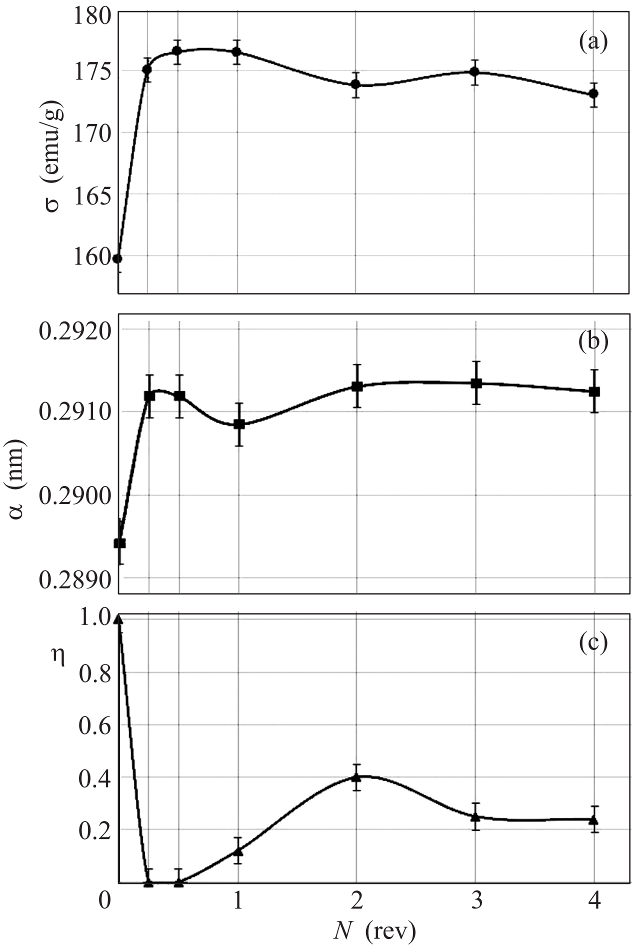

Рис. 2. Влияние величины деформации при КВД (N) на значения удельной намагниченности насыщения σ (a), параметра кристаллической решетки a (b) и степени дальнего порядка η (c)

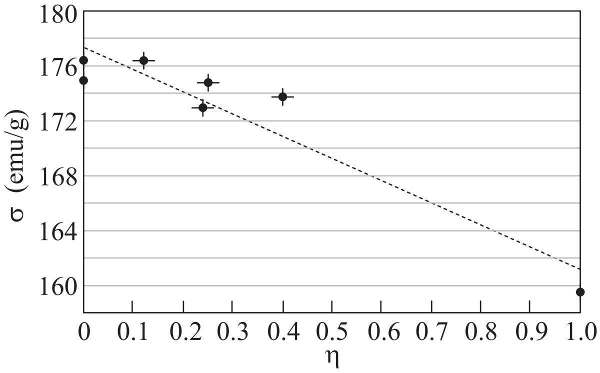

Рис. 3. Линейная корреляция между значениями удельной намагниченности насыщения σ и степени дальнего порядка η, соответствующими постоянной величине деформации N ($K = -0.85$)

зованных зерен. Кроме того, следует отметить, что нам, по-видимому, впервые удалось методом МПД получить сплав Fe-24 ат. % Al, близкий к стехиометрическому Fe_3Al, в неупорядоченном состоянии при $N < 1$. Известно [18], что даже закалка из расплава со скоростью около 10^6 град/с не способна подавить образование дальнего порядка в стехиометрическом сплаве Fe_3Al, которое протекает при относительно высоких температурах как фазовый переход второго рода (температура Курнакова T_C составляет 730 °C [14]).

Можно предполагать, что весьма значительное возрастание магнитного параметра σ на рис. 2a в какой-то мере связано именно с подавлением в процессе КВД дальнего атомного порядка в ферромагнитном ОЦК-твердом растворе Fe–Al. Чтобы проверить это предположение, мы построили параметрическую зависимость $\sigma - \eta$ (рис. 3), где каждой точке на графике соответствуют значения σ и η для всех изученных нами режимов КВД, включая исходное (недеформированное) состояние. Экстраполируя по стандартной методике экспериментальные данные на рис. 3 в качестве линейной корреляционной функции, мы получаем очень высокое значение коэффициента корреляции $K = -0.85$. Это, безусловно, означает, что степень дальнего порядка действительно оказывает сильное влияние на удельную намагниченность насыщения изученного сплава, хотя характер такого влияния может отличаться от линейной зависимости.

Приведенные экспериментальные результаты позволяют заключить, что снижение степени атомного порядка η приводит к увеличению удельной намагниченности насыщения и, следовательно, к росту степени магнитного упорядочения ферромагнитного сплава Fe-24 ат. % Al. Кроме того, в процессе КВД происходит изменение параметра кристаллической решетки (рис. 2b), которое обусловлено, главным образом, превращениями типа "порядок–беспорядок" в системе Fe–Al [18]. Экспериментально показано [19], что изменение параметра решетки в упорядоченных сплавах на основе железа может оказывать влияние на намагниченность насыщения. Следовательно, структурные изменения, происходящие при КВД, можно условно рассматривать как некоторую последовательность фазовых переходов типа "порядок–беспорядок", сопровождающихся по мере увеличения N появлением собственной деформации превращения $\varepsilon = \Delta a/a$.

Для определения аналитической связи между равновесными значениями параметров дальнего порядка в магнитной и атомной подсистемах необходимо найти минимум термодинамического потенциала (G), пространственно-неоднородной системы, в которой фазовый переход, характеризуемый многокомпонентным параметром φ сопровождается появлением собственной деформации превращения ε. Это сводится к вариационной задаче определения минимума интеграла [20, 21]:

$$G = \int_V \{g(\varphi, \boldsymbol{\varepsilon}) + \nabla\varphi\boldsymbol{\alpha}\nabla\varphi\} dV \approx$$

$$\approx \int_V \left\{ g(\varphi, \boldsymbol{\varepsilon}_0) + \nabla\varphi\boldsymbol{\alpha}\nabla\varphi + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{E}(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) \right\} dV. \tag{2}$$

Здесь $g(\varphi, \boldsymbol{\varepsilon})$ – удельный термодинамический потенциал; $\boldsymbol{\varepsilon}$ – полная деформация, характеризующая искажение кристаллической решетки в некоторой точке; $\boldsymbol{\varepsilon}_0(\varphi)$ – собственная деформация, отвечающая параметру φ; $\mathbf{E}$ – тензор модулей упругости; $\boldsymbol{\alpha}$ – параметр, который характеризует взаимодействие, стремящееся удержать систему в однородном состоянии; V – объем.

Решение вариационной задачи поиска минимума выражения (2) представляет собой весьма сложную задачу, строгое решение которой выходит за рамки настоящей работы. Для качественного объяснения наблюдаемых экспериментальных результатов, по нашему мнению, достаточно рассмотреть существенно более простой случай пространственно-однородной системы. При этом ряд эффектов, связанных с неоднородностью системы, в частности, зависимость намагниченности насыщения от локальных барьеров по отношению к локальному изменению намагниченности, а не только от средних значений структурного параметра порядка, остаются вне этого анализа.

Переходя к рассмотрению пространственно-однородной системы, в которой одновременно происходят процессы изменения дальнего порядка в магнитной и атомной подсистемах, причем взаимодействие между этими процессами происходит через упругое поле, возникающее в кристалле при появлении собственной деформации превращения, получаем из (2) следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$G = g(\eta; \xi; \boldsymbol{\varepsilon}_0)V = -\frac{N}{2}W(\boldsymbol{\varepsilon}_0)\eta^2 -$$

$$-\frac{N}{2}A(\boldsymbol{\varepsilon}_0)\xi^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}_0\mathbf{E}\boldsymbol{\varepsilon}_0 V - TS(\eta; \xi). \tag{3}$$

Здесь $g(\xi, \eta, \boldsymbol{\varepsilon}_0)$ – удельный термодинамический потенциал пространственно-однородной системы; $\xi = \sigma/\sigma_0$, η и $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ – параметры магнитного и атомного порядка и собственная деформация превращения соответственно; σ_0 – удельная намагниченность насыщения при абсолютном нуле; N – количество атомов в сплаве; $W(\boldsymbol{\varepsilon}_0)$ – энергия смешения; $A(\boldsymbol{\varepsilon}_0)$ – энергия обменного взаимодействия; $S(\eta, \xi)$ – энтропия; T – абсолютная температура.

Зависимости энергий смешения и обменного взаимодействия можно представить в виде разложений по степеням собственной деформации превращения. Ограничиваясь, в силу малости собственной деформации ($\varepsilon = \Delta a/a \ll 1$), линейными членами разложения имеем:

$$W(\boldsymbol{\varepsilon}_0) = W_0(1 + \boldsymbol{\beta}_1\boldsymbol{\varepsilon}_0),$$

$$A(\boldsymbol{\varepsilon}_0) = A_0(1 + \boldsymbol{\beta}_2\boldsymbol{\varepsilon}_0), \tag{4}$$

где $\boldsymbol{\beta}_{1,2}$ – коэффициенты разложения при линейных членах собственной деформации.

Принимая во внимание кубическую симметрию кристаллической решетки исследуемого сплава, а также дилатационный характер собственной деформации превращения, имеем:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0 = (\varepsilon_0, \varepsilon_0, \varepsilon_0);\ \boldsymbol{\beta}_{1,2} = (1/3\beta_{1,2}, 1/3\beta_{1,2}, 1/3\beta_{1,2}).$$

Из условий минимума термодинамического потенциала

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_0} = \frac{\partial G}{\partial \eta} = \frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \tag{5}$$

получаем приведенные ниже уравнения для определения равновесных значений собственной деформации превращения (6) и параметров атомного (7) и магнитного (8) порядка:

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{2VE}(W_0\beta_1\eta^2 + A_0\beta_2\xi^2), \tag{6}$$

$$\frac{1}{4}kT \ln\frac{(1+3\eta)(3+\eta)}{(1-\eta)^2} =$$

$$= W_0\left(1 + \frac{N}{2V}\frac{A_0}{E}\beta_1\beta_2\xi^2\right)\eta + \frac{N}{2V}\frac{W_0^2}{E}\beta_1^2\eta^3, \tag{7}$$

$$\frac{1}{2}kT \ln\frac{1+\xi}{1-\xi} = A_0\left(1 + \frac{N}{2V}\frac{W_0}{E}\beta_1\beta_2\eta^2\right)\xi + \frac{N}{2V}\frac{A_0^2}{E}\beta_2^2\xi^3. \tag{8}$$

Здесь $E = 3(C_{11} + 2C_{12})$; C_{11}, C_{12} – компоненты тензора модуля упругости кубической решетки в обозначениях Фойхта.

Качественный анализ уравнений равновесия (7) и (8) позволяет сделать вывод, что характер взаимодействия параметров порядка магнитной и атомной подсистем в рамках предложенной модели определяется знаком произведения коэффициентов β_1 и β_2. При $\beta_1 \times \beta_2 > 0$ атомное упорядочение приводит к росту параметра магнитного порядка и, следовательно, намагниченности насыщения, а при $\beta_1 \times \beta_2 < 0$ – к их снижению.

Предложенная теоретическая модель несмотря на существенные упрощения, принятые нами при ее построении, качественно объясняет эффекты влияния атомного упорядочения по типу DO_3 на процессы установления дальнего порядка в магнитной подсистеме, наблюдаемые экспериментально (рис. 2, 3). Так как в исследованном сплаве ослабление упорядочения в атомной подсистеме приводит к росту намагниченности, то в соответствии с предложенной теоретической моделью получаем, что в сплаве Fe-24 ат. % Al произведение коэффициентов $\beta_1 \times \beta_2 < 0$. Для определения знака каждого из этих коэффициентов, используя уравнение (6), получаем:

$$\beta_1 = \frac{EV}{W_0 N\eta}\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\eta} \sim \frac{EV}{W_0 N\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\Delta a}{a}\right) < 0,$$

$$\beta_2 = \frac{EV}{A_0 N\xi}\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\xi} \sim \frac{EV}{A_0 N\xi}\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\Delta a}{a}\right) > 0 \qquad (9)$$

Поскольку в исследованном нами сплаве в соответствии с рис. 2 магнитное упорядочение приводит к росту параметра решетки, а атомное упорядочение – к его уменьшению, то из уравнений (9) следует, что $\beta_1 < 0$ и $\beta_2 > 0$. Как показывают эксперименты [14], именно такая ситуация реализуется в бинарных сплавах системы Fe–Al: атомное и магнитное упорядочение как бы “вытесняют” друг друга.

Проведенные нами эксперименты в камере Бриджмена позволили получить широкий спектр значений параметра атомного упорядочения η (рис. 2b). В частности удалось впервые получить сплав, близкий к стехиометрическому составу Fe_3Al, в полностью неупорядоченном состоянии ($\eta \cong 0$). Соответственно, это позволило нам при воздействии КВД получить предельно высокое значение параметра магнитного упорядочения ξ и, следовательно, максимально возможное значение удельной намагниченности насыщения, которое заметно (на $\approx 11\,\%$) превосходит исходное значение σ в сплаве Fe-24 ат. % Al в равновесном состоянии.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (# 2017/113-2097) и гранта РФФИ # 18-02-00398.

1. A. Vinogradov and Yu. Estrin, Prog. Mater. Sci. **95**, 172 (2018).
2. K. Edalati and Z. Horita, Mat. Sci. Eng. A **652**, 325 (2016).
3. A. M. Glezer, E. V. Kozlov, N. A. Koneva, N. A. Popova, and I. A. Kurzina, *Plastic deformation of nanostructured materials*, Taylor & Francis Group, N.Y. (2017).
4. V. V. Stolyarov, D. V. Gunderov, and A. G. Popov, J. Alloys Comp. **281**, 69 (1998).
5. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, and S. G. Protasova, Mat. Sci. Eng. A **503**, 185 (2009).
6. A. Hosokawa, H. Ohtsuka, and T. Li, Materials Transaction **55**, 1286 (2014).
7. A. M. Glezer, A. A. Tomchuk, and A. G. Savchenko, Bulletin Russ. Acad. Sci. Phys. **80**, 1021 (2016).
8. S. Scheriau, K. Rumpf, S. Kieber, and R. Pippan, Mat. Sci. Forum **584–586**, 923 (2008).
9. R. Grossinger, N. Mehboob, and M. Zehetbauer, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **60**, 012019 (2014).
10. N. V. Kazantseva, V. P. Pilugin, and V. A. Zavalishin, Lett. Mat. **3**, 16 (2013).
11. A. M. Glezer, M. R. Plotnikova, A. V. Shalimova, and N. S. Perov, Bulletin Russ. Acad. Sci. Phys. **73**, 1237 (2009).
12. G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, and E. Pershina, Mat. Lett. **97**, 15 (2013).
13. M. J. Marcinkovski and N. J. Brown, J. Appl. Phys **32**, 375 (1961).
14. P. R. Swann, W. R. Duff, and R. M. Fisher, Metal. Trans. **3**, 413 (1972).
15. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
16. Rigaku PDXL 2, Rigaku **28**, 29 (2012).
17. A. M. Glezer, I. A. Timshin, I. V. Shchetinin, M. V. Gorshenkov, R. V. Sundeev, and A. G. Ezhova, J. Alloys Comp. **744**, 791 (2018).
18. A. M. Glezer and I. E. Permyakova, *Melt-Quenched Nanocrystals*, Taylor & Francis Group, N.Y. (2013), p. 361.
19. M. Shiga, AIP Conf. Proc. **18**, 463 (1974).
20. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, Dover, N.Y. (2008), p. 420.
21. А. Л. Ройтбурд, *Особенности развития фазовых превращений в кристаллах*, в кн.: *Проблемы современной кристаллографии*, Наука, М. (1975), с. 345.