

PACS numbers: 62.20.de, 65.40.De, 75.30.Cr, 75.50.Bb, 76.80.+y, 81.20.Ny, 81.40.Ef

Влияние пластической деформации методом осадки на свойства инварного сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn

В. М. Надутов, Д. Л. Ващук, О. И. Запорожец, А. А. Давиденко*,
Е. А. Свистунов, Е. В. Марковский

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

**Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
просп. Науки, 46,
03028 Киев, Украина*

В работе исследованы свойства инварного ГЦК-сплава Fe–35,0% Ni–0,49% Mn после термической обработки и пластической деформации осадкой со степенью $e = 1,1$. После пластической деформации формируется структурно-напряжённое состояние, которое влияет на магнитную подсистему и межатомное взаимодействие, о чём свидетельствует снижение T_c , сверхтонкого магнитного поля, модулей упругости и температуры Дебая. После осадки сплав несколько меняет своё термическое расширение, сохраняя, однако, инварное поведение. За счёт изменений магнитного вклада в грюнайзеновское расширение коэффициент α деформированного осадкой сплава при температурах ниже комнатной близок к нулю, а в интервале 220–350 К — отрицательный. Придавая инварному изделию необходимую форму осадкой, можно обеспечить его упрочнение, которое в нашем случае составляет $\cong 30\%$.

В роботі досліджено властивості інварного ГЦК-стопу Fe–35,0% Ni–0,49% Mn після термічного оброблення і пластичної деформації осадкою зі ступенем $e = 1,1$. Після пластичної деформації формується структурно-напружений стан, який впливає на магнетну підсистему і міжатомову взаємодію, про що свідчить зниження T_c , надтонкого магнетного поля, модулів пружності і Дебайової температури. Після осадки стоп децю змінює своє термічне розширення, зберігаючи, однак, інварну поведінку. За рахунок змін магнетного внеску в Грюнайзенівське розширення коефіцієнт α деформованого осадкою стопу при температурах, нижчих за кімнатну, близький до нуля, а в інтервалі 220–350 К — негативний. Надаючи інварному виробу необхідну форму осадкою, можна забезпечити його зміцнення, яке в нашому випадку становить $\cong 30\%$.

In this work, the properties of f.c.c. Invar Fe–35.0% Ni–0.49% Mn alloy after both the heat treatment and the plastic deformation by upsetting with strain degree $e = 1.1$ are investigated. After the plastic deformation, the strain-induced state is formed, which affects both the magnetic subsystem and the interatomic interaction as it is evidenced by the reduction of T_C , the hyperfine magnetic field, the elastic modulus, and the Debye temperature. After upsetting, the alloy slightly changes its thermal expansion, nevertheless, maintaining the Invar behaviour. Due to changes of the magnetic contribution in the Grüneisen expansion, the coefficient α of the alloy deformed by upsetting is close to zero at temperatures below the room one, and in the range 220–350 K, it is negative. With forming the Invar product by upsetting, it is possible to provide strengthening, which is $\cong 30\%$ for our case.

Ключевые слова: инвар Fe–Ni–Mn, осадка, термическое расширение, температура Кюри, намагниченность, сверхтонкое магнитное поле, модули упругости.

(Получено 15 июля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование инварных ГЦК Fe–Ni сплавов в качестве конструкционных материалов ограничено из-за их невысокой прочности, что свойственно металлическим материалам с ГЦК-структурой. Одним из методов повышения их механических свойств является измельчение элементов структуры методами пластической деформации. Вместе с тем, наряду с упрочнением после пластической деформации сплавов происходит изменение инварных свойств и часто не в лучшую сторону. Существуют разные объяснения такого влияния, основанные на индуцированном деформацией разрушении ближнего атомного порядка [1, 2] или усилением атомного упорядочения [3], изменении магнитных свойств [2], формировании под действием ИПД субмикроструктурной структуры [4]. В работах [5, 6] уменьшение, а затем рост температурного коэффициента линейного расширения α (ТКЛР) инварного Fe–Ni сплава по мере возрастания степени деформации методом гидроэкструзии (ГЭ) объясняется изменением баланса между ферромагнитным и антиферромагнитным вкладами в обменное межспиновое взаимодействие в результате отклонения межатомного расстояния от равновесного за счёт возникающих и затем частично релаксирующих микронапряжений. Вместе с тем, свойства ГЦК Fe–Ni сплавов после пластической деформации методом осадки, широко применяемым для изготовления металлических заготовок и изделий, совсем не изучены. Хотя такая обработка, согласно ТЭМ исследованиям [7], формирует высокий уровень микронапряжений, обусловленный высокой плотностью дислокаций 10^{11} см^{-2} в элементах струк-

туры и их неравномерным распределением.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе исследовано влияние структурно-напряжённого состояния, созданного осадкой, на магнитные свойства, межатомное взаимодействие и, как следствие, на термическое расширение промышленного инварного сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn (0,03% C) (ГОСТ 10994-74). Сплав после отжига при 1373 К (30 мин.) и закалки в воде подвергался пластической деформации осадкой со степенью $e = 1,1$ ($e = \ln(h_0/h)$, где h_0 и h — высота заготовки до и после осадки). Осадку усилием 1 МН со скоростью $V_{\text{п}} = 2$ мм/с выполняли на оборудовании ДонФТИ им. А. А. Галкина НАН Украины. Поскольку при такой обработке максимальному измельчению структуры подвергается центральная часть заготовки, образцы для исследований вырезали из этой зоны.

Измеряли магнитную восприимчивость индукционным методом на переменном токе в магнитном поле амплитудой 400 А/м и частоте 1 кГц и определяли T_c с точностью ± 2 К; температурную зависимость намагниченности — с помощью баллистического магнитометра в магнитном поле 800 кА/м в интервале 293–650 К; термическое расширение — на автоматизированном кварцевом dilatометре в интервале 135–530 К, расчёт ТКЛР α выполняли с точностью $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; продольную и поперечную скорости ультразвука — на оборудовании разработки О. И. Запорожца на частотах 10–30 МГц при $T = 293$ К с относительной точностью 10^{-4} – 10^{-3} , а плотность ρ образцов (10 г) — дифференциальным гидростатическим взвешиванием ($\pm 0,01\%$) для определения модулей упругости E , G , B и температуры Дебая θ_D сплава; мёссбауэровские спектры — на спектрометре MS1101E с использованием изотопа ⁵⁷Co(Cr) активностью 5 мКи, изомерные сдвиги определяли относительно α -Fe, а обработку спектров выполняли методом Виндоу.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным рентгеноструктурного анализа фазовый состав сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn после деформации осадкой не изменился. Наблюдается лишь уширение дифракционных линий и их смещение (рис. 1), что свидетельствует об измельчении структуры и высоком уровне микронапряжений и согласуется с электронно-микроскопическими данными [7]. Используя методику Вильямсона–Холла, определили микроискажения кристаллической решётки η , отображающие уровень микронапряжений ΔP , и размеры ОКР D , характеризующие дисперсность кристаллитов. Значения η и D по-

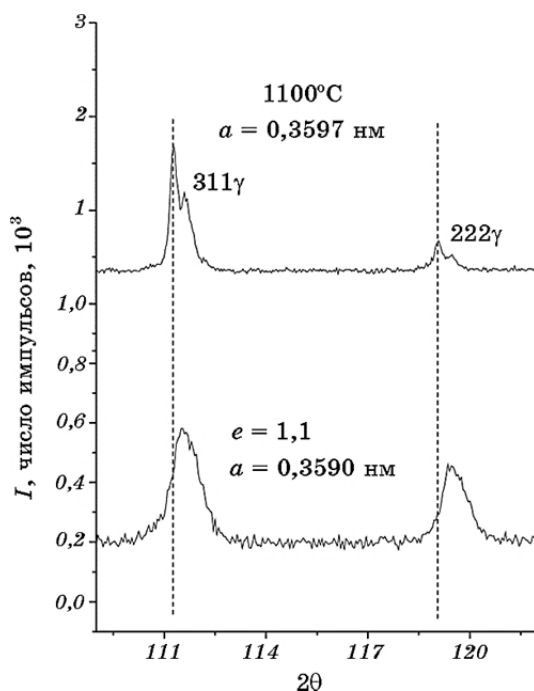


Рис. 1. Дифракционные линии 311 и 222 до и после осадки ($e = 1,1$) сплава Fe–35%Ni–0,49%Mn в поперечном к направлению деформации сечении образца.

сле осадки составили 0,018% и 40 нм соответственно. Микронапряжения ΔP после деформации, оценённые по соотношению $\Delta P = E\eta$, где E — модуль Юнга инварного сплава (см. табл.), достигли уровня 27 МПа, что на порядок ниже предела текучести сплава 260 МПа [8]. После осадки произошло уменьшение параметра кристаллической решётки, оценённого по смещению дифракционных линий, от $a = 0,3597$ нм до $0,3590$ нм (рис. 1), согласующееся с аналогичным поведением a инварного сплава после пластической деформации методом ГЭ [6]. Учитывая то, что после осадки фазовый состав сплава не меняется, уменьшение периода a происходит за счёт сформированной дефектной структуры [7] и нескомпенсированных напряжений в результате ослабленного межатомного взаимодействия.

В связи с этим исследовано влияние структурно-напряжённого состояния, сформированного осадкой, на характеристики межатомного взаимодействия, каковыми являются модули упругости E , G , B и температура Дебая θ_D . Полученные ультразвуковым методом значения указанных характеристик для отожжённого и деформированного инварного сплава Fe–35%Ni–0,49%Mn представлены в табл. После пластической деформации осадкой модули E , G , B и

ТАБЛИЦА. Плотность ρ , модуль Юнга E , модуль сдвига G , объёмный модуль B , температура Дебая θ_D и коэффициент Пуассона μ инварного сплава Fe-35%Ni-0,49%Mn до и после деформации осадкой ($e = 1,1$).

Сплав	Степень деформации, e	ρ , г/см ³	E , МПа	G , МПа	B , МПа	θ_D , К	μ
Fe-Ni-Mn	0	7,988	153	60	112	412	0,273
	1,1	8,102	144	56	106	386	0,274

температура θ_D снизилась на 5–6%. Подобный отклик упругой системы на деформацию был зафиксирован нами также в инварном сплаве после ГЕ. Снижение модуля сдвига G после осадки сплава означает уменьшение энергетического барьера для старта движения дислокаций и его пластификацию, а величин E , B и θ_D свидетельствует о том, что жёсткость межатомных связей в сплаве после деформации осадкой уменьшилась, способствуя изменению межатомных расстояний под действием индуцированного осадкой структурно-напряжённого состояния.

Магнитные свойства инварного сплава определяются обменным межспиновым взаимодействием (составляющей межатомного взаимодействия [9]), которое, согласно модели Бете–Слэтера [10], чувствительно к межатомному расстоянию. Для поиска взаимосвязи между микроискажённой структурой и магнитной подсистемой исследовали точку Кюри T_C сплава Fe-35%Ni-0,49%Mn до и после осадки. По температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 2) обнаружено снижение T_C деформированного сплава по

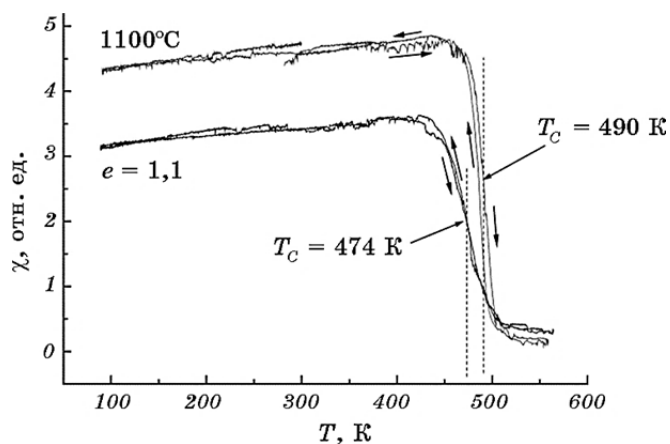


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава Fe-35%Ni-0,49%Mn после гомогенизации при 1100°C и последующей пластической деформации методом осадки ($e = 1,1$).

сравнению с исходным состоянием, что указывает на ослабление обменного межспинового взаимодействия. Полученный результат согласуется с данными по влиянию деформации методом ГЭ на T_C инварного сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn [6]. Поскольку в исследуемом сплаве после осадки не происходят мартенситное превращение (рис. 1) и переход порядок–беспорядок [7], можно сделать вывод о том, что, согласно модели [9], применённой для вычисления обменных интегралов J_{FeFe} , J_{FeNi} , J_{NiNi} [11], изменение T_C является следствием влияния созданных деформацией микроискажений как на уровень обменного взаимодействия, так и на соотношение между обменными интегралами.

Обнаруженный рост плотности ρ сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn после осадки (табл.) и неизменность при этом удельной намагниченности насыщения $\sigma_s = 120 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ означает, согласно равенству $H = A\sigma_s\rho + B\mu_{Fe}$ (μ_{Fe} — магнитный момент атома Fe, A и B — константы) [12, 13], увеличение сверхтонкого магнитного поля H на ядрах атомов Fe. Однако анализ функции $p(H)$ (рис. 3, в, з), полученной в результате аппроксимации ЯГР спектров (рис. 3, а, б), показал, что после пластической деформации осадкой произошло перераспределение внутренних полей и смещение максимума функции $p(H)$ — наиболее вероятного магнитного поля H — в сторону меньших значений от 27,8 Тл к 25,8 Тл. А максимальное значение H , оценённое

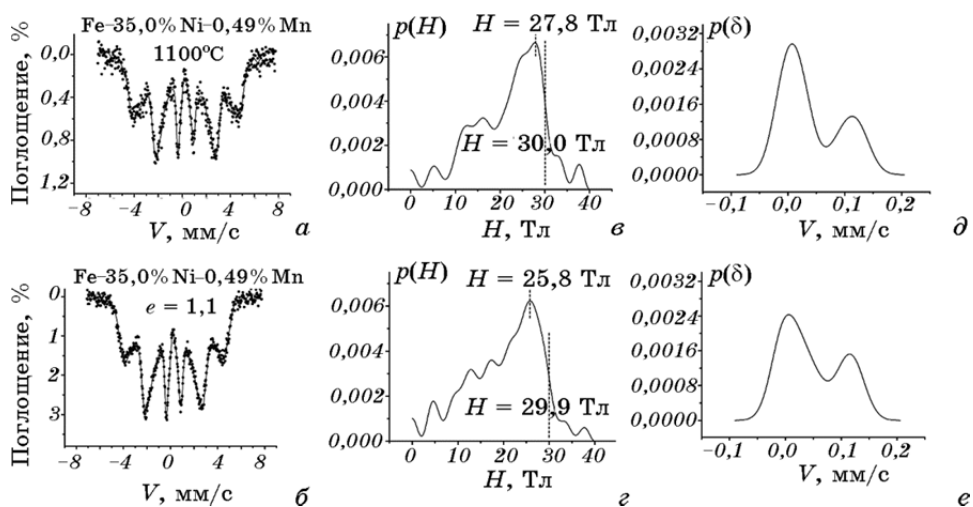


Рис. 3. Мёсбауэровские спектры сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn, снятые при 293 К (а, б), функции распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов Fe $p(H)$ (в, з) и изомерных сдвигов $p(\delta)$ (д, е): до (а, в, д) и после (б, з, е) осадки. Вертикальные пунктирные линии указывают на положение наиболее вероятного поля, оценённое по первой производной высокополевого склона функции $p(H)$.

по первой производной правого склона функции $p(H)$, осталось неизменным. Невыполнение соотношения между H и σ_s связано со спецификой магнитной подсистемы инварного сплава [13].

Уменьшение наиболее вероятного магнитного поля H после деформации указывает на уменьшение спиновой плотности на ядрах атомов железа [12]. Отсутствие каких-либо признаков фазового превращения или перехода порядок–беспорядок после осадки [7], а также тождественность функций распределения изомерных сдвигов (рис. 3, δ , e), характеризующих зарядовую плотность на ядрах атомов Fe, означает, что перераспределение химических элементов в аустенитной фазе под действием пластической деформации на расстояния, превышающие период решётки, играет второстепенную роль. А изменения в распределении сверхтонких магнитных полей обусловлены, главным образом, смещением атомов из положения равновесия под влиянием микроискажений за счёт изменения вклада от поляризации электронов проводимости магнитными моментами соседних атомов (neighbour polarization, $H_N < 0$ [14]).

В отличие от утверждения относительно роста коэффициента α при наличии дефектов строения в деформированных чистых металлах [15], коэффициент α инварного сплава Fe–35%Ni–0,49%Mn даже несколько снизился и принял отрицательные значения при низких температурах в магнитоупорядоченном состоянии, а несколько вырос лишь при $T > 370$ K (рис. 4). Такое влияние осадки на термическое расширение инвара обусловлено микроискажениями кристаллической решётки аустенита, ослабляющими обменное и межатомное взаимодействия и облегчающими проявление отрица-

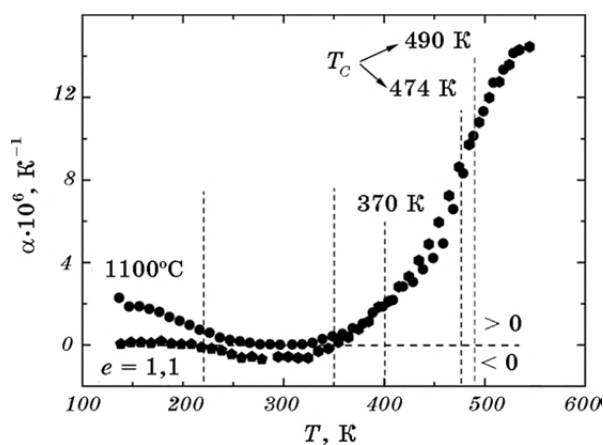


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЛР сплава Fe–35%Ni–0,49%Mn до осадки (круглые маркеры) и после пластической деформации $e = 1,1$. Вертикальными пунктирными линиями показаны температура Кюри и другие, наиболее характерные температуры.

тельной объёмной магнитострикции в грюнайзеновском термическом расширении.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, созданное осадкой сплава Fe–35% Ni–0,49% Mn структурно-напряжённое состояние несколько изменяет термическое расширение из-за влияния на магнитную подсистему и межатомное взаимодействие, сохраняя, однако, инварное поведение. Задавая инварному изделию необходимую форму осадкой, можно обеспечить его значительное упрочнение, которое в нашем случае достигает $\approx 30\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы 022/10-Б отдела строения и свойств твёрдых растворов ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., проф. В. А. Белошенко и д.ф.-м.н., проф. В. З. Спусканюку за содействие в выполнении пластической деформации осадкой, В. П. Залуцкому и Т. В. Ефимовой за рентгеновские и магнитные измерения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Сагарадзе, А. И. Уваров, Е. И. Ануфриева, *Физ. мет. металловед.*, **77**, № 6: 156 (1994).
2. В. П. Ворошилов, А. И. Захаров, В. М. Калинин, А. С. Уралов, *Физ. мет. металловед.*, **35**, № 5: 953 (1973).
3. В. И. Изотов, В. В. Русаненко, В. И. Копылов, В. А. Поздняков, А. Ф. Еднерал, А. Г. Козлова, *Физ. мет. металловед.*, **82**, № 3: 123 (1996).
4. И. Х. Биткулов, В. А. Казанцев, В. И. Копылов, Р. Р. Мулюков, *Изв. вузов. Физика*, **44**, № 2: 69 (2001).
5. В. М. Надутов, Д. Л. Ващук, П. Ю. Волосевич, Е. А. Свистунов, В. А. Белошенко, В. З. Спусканюк, А. А. Давиденко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 395 (2012).
6. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, Ye. O. Svystunov, V. A. Beloshenko, V. Z. Spuskanyuk, and A. A. Davidenko, *Func. Mater.*, **19**, No. 3: 334 (2012).
7. В. М. Надутов, Д. Л. Ващук, П. Ю. Волосевич, В. З. Спусканюк, А. А. Давиденко, *Физ. мет. металловед.*, **116**, № 9: 966 (2015).
8. В. М. Надутов, Д. В. Семенов, Г. Я. Базелюк, О. І. Запорожець, Є. О. Свистунов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 1: 41 (2008).
9. V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, *Defect Diffusion Forum*, **280–281**: 29 (2008).
10. H. Saito and S. Chikazumi, *Physics and Applications of Invar Alloys. Honda Memorial Series on Materials Science* (Tokyo: Maruzen Co. Ltd.: 1978), No. 3, p. 646.
11. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, S. G. Kosintsev, and V. A. Tatarenko, *Hyperfine Interactions*, **168**: 929 (2006).

12. Г. Вертхейм, *Эффект Мессбауэра* (Москва: Мир: 1966) (пер. с англ.).
13. В. М. Надутов, Е. А. Свистунов, С. Г. Косинцев, О. И. Запорожец, В. А. Татаренко, *Известия РАН. Серия физическая*, **69**, № 10: 1475 (2005).
14. Н. Н. Делягин, Б. А. Комиссарова, Л. Н. Крюкова, В. П. Парфенова, А. А. Сорокин, *Сверхтонкие взаимодействия и ядерные излучения* (Москва: Изд. Московского университета: 1985).
15. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твёрдых тел* (Москва: Наука: 1974).

REFERENCES

1. V. V. Sagaradze, A. I. Uvarov, and E. I. Anufrieva, *Fiz. Met. Metalloved.*, **77**, No. 6: 156 (1994) (in Russian).
2. V. P. Voroshilov, A. I. Zakharov, V. M. Kalinin, and A. S. Uralov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **35**, No. 5: 953 (1973) (in Russian).
3. V. I. Izotov, V. V. Rusanenko, V. I. Kopylov, V. A. Pozdniakov, A. F. Edneral, and A. G. Kozlova, *Fiz. Met. Metalloved.*, **82**, No. 3: 123 (1996) (in Russian).
4. I. Kh. Bitkulov, V. A. Kazantsev, V. I. Kopylov, and R. R. Mulyukov, *Izv. Vuzov. Fizika*, **44**, No. 2: 69 (2001) (in Russian).
5. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, P. Yu. Volosevych, Ye. O. Svystunov, V. A. Beloshenko, V. Z. Spuskanyuk, and A. A. Davidenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 3: 395 (2012) (in Russian).
6. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, Ye. O. Svystunov, V. A. Beloshenko, V. Z. Spuskanyuk, and A. A. Davidenko, *Func. Mater.*, **19**, No. 3: 334 (2012).
7. V. M. Nadutov, D. L. Vashchuk, P. Yu. Volosevich, V. Z. Spuskaniuk, and A. A. Davidenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **116**, No. 9: 966 (2015) (in Russian).
8. V. M. Nadutov, D. V. Semenov, G. Ya. Bazelyuk, O. I. Zaporozhets, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 1: 41 (2008) (in Ukrainian).
9. V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, *Defect Diffusion Forum*, **280–281**: 29 (2008).
10. H. Saito and S. Chikazumi, *Physics and Applications of Invar Alloys. Honda Memorial Series on Materials Science* (Tokyo: Maruzen Co. Ltd.: 1978), No. 3, p. 646.
11. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, S. G. Kosintsev, and V. A. Tatarenko, *Hyperfine Interactions*, **168**: 929 (2006).
12. G. K. Wertheim, *Effekt Messbauera [Mössbauer Effect]* (Moscow: Mir: 1966) (Russian translation).
13. V. M. Nadutov, E. A. Svistunov, S. G. Kosintsev, O. I. Zaporozhets, and V. A. Tatarenko, *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*, **69**, No. 10: 1475 (2005) (in Russian).
14. N. N. Delyagin, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, V. P. Parfenova, and A. A. Sorokin, *Sverkh-tonkie Vzaimodeystviya i Yadernye Izlucheniya [Superfine Interactions and Nuclear Radiation]* (Moscow: Izd. Moskovskogo Universiteta: 1985) (in Russian).
15. S. I. Novikova, *Teplovoe Rasshirenie Tverdykh Tel [Thermal Expansion of Solids]* (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).