

УДК 621.317.42

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА (Fe,Cr,Ni)₇₅C₂₅ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ МЕХАНОСИНТЕЗА И ПОСЛЕ ОТЖИГОВ

© 2020 г. А. А. Чулкина¹, А. Л. Ульянов¹, * А. И. Ульянов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Удмуртский федеральный исследовательский центр” Уральского отделения Российской академии наук,
Ижевск, Россия

*E-mail: ulyanov@udman.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

С привлечением данных рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии исследовано изменение магнитных гистерезисных свойств сплава (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅ в процессе формирования фазового состава на различных этапах механосинтеза и последующих отжигов.

DOI: 10.31857/S0367676520090124

ВВЕДЕНИЕ

Методы рентгеновской дифракции чаще всего используют для определения фазового и структурного состояния сплавов. Но в случае нахождения в составе сплавов и ферромагнитных, и парамагнитных фаз мёссбауэровские и магнитные исследования позволяют получать важную дополнительную информацию. В данной работе исследуется влияние структурно-фазового состояния отожженного нанокompозита состава (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅, полученного механосинтезом (МС) в течение различного времени, на такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивная сила H_c . Для определения магнитного состояния фаз использовался метод мёссбауэровской спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы состава (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅ были получены МС в шаровой планетарной мельнице “Pulverisette-7” в атмосфере аргона в течение 2–16 ч порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, никеля и хрома чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99%. Отжигали порошковые образцы в течение 1 ч в атмосфере аргона. Измерение магнитных характеристик образцов проводили на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 кА/см. Мёссбауэровские спектры снимали при комнатной температуре на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ -излучения ⁵⁷Co(Rh). Из спектров восстанавливали функции распределения

сверхтонких магнитных полей $P(H)$ с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция фазового состава после МС и отжигов нанокompозита (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅ подробно исследована в [2]. Данные рентгенофазового анализа приведены на рис. 1 [2]. Произошедшие структурно-фазовые изменения отражаются на магнитных гистерезисных свойствах образцов. На рис. 2а, 2б представлены зависимости от температуры отжига удельной намагниченности насыщения σ_s и коэрцитивной силы H_c образцов, полученных в течение 2–16 ч МС.

Обсудим зависимость $H_c(T_{отж})$ для сплава с $t_{мс} = 2$ ч. Пластически деформированный феррит и аморфная фаза (АФ) обеспечивают $H_c \approx 80$ А/см для механосинтезированного образца. В интервале $T_{отж}$ от 200 до 500 °С при кристаллизации АФ идет интенсивное образование магнито жестких карбидных фаз (кривые I на рис. 1б, 1в), приводящее к повышению H_c образцов до 130 А/см. Локальное понижение H_c в области $T_{отж} = 500$ °С обусловлено появлением в составе сплава магнитомягкой фазы – высоколегированного, в основном Ni, аустенита с $H_c \approx 1–3$ А/см [3]. Объемное содержание аустенита (рис. 1г, кривая I) составляет более 30%. Но из мёссбауэровских данных следует, что формирующийся аустенит неоднороден по содержанию никеля. На рис. 3а представлены мёссбауэровские спектры и функции $P(H)$ образцов с

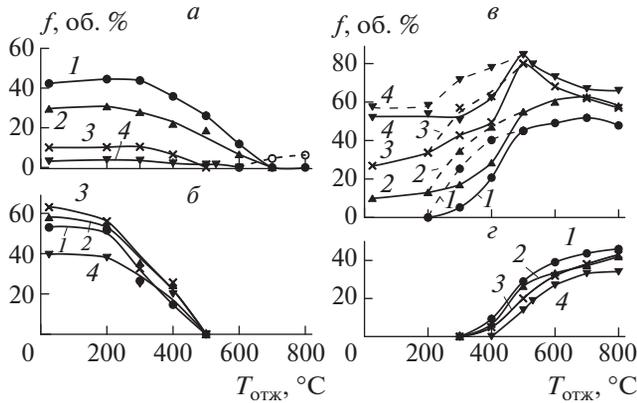


Рис. 1. Зависимость фазового состава от температуры отжига $T_{отж}$: *a* – α -Fe(Ni,Cr,C) – (—) и мартенсит – (---); *б* – аморфная фаза; *в* – цементит (Fe,Cr,Ni)₃C – (—) и суммарный вклад от цементита (Fe,Cr,Ni)₃C и χ -карбида (Fe,Cr,Ni)₅C₂ – (---); *г* – γ -Fe(Ni,Cr,C) в композитах (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅, полученных при механосинтезе в течение $t_{мс}$: кривая 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16 ч [2].

$t_{мс} = 2$ ч, отожженных при температурах 500–800°C. Дискретная обработка спектров показала, что после отжига при 500°C и охлаждения до комнатной температуры (кривые 1) доля атомов Fe в ферромагнитной составляющей высоконикелевого аустенита составила 17%. Его функция $P(H)$ лежит в широком интервале полей от 50 до 300 кЭ [4]. Более 4% атомов Fe находятся в парамагнитном аустените ($H \approx 0$). По нашему мнению, ферромагнитный высоконикелевый аустенит выделяется из остатков АФ (после кристаллизации из нее цементита). Парамагнитный при комнатной температуре аустенит, скорее всего, начинает формироваться из феррита, в котором может находиться до 20–25 ат. % Ni [5]. Такая большая концентрация атомов Ni в феррите возможна благодаря способу получения сплава, т.е. механосинтезу. Цементит легирован также неоднородно. До 23 и менее 3% атомов Fe находятся, соответственно, в практически нелегированном магнитном ($H \approx 202$ кЭ) и в сильнолегированном парамагнитном цементите. Остальной цементит ферромагнитный и в основном незначительно легирован Cr. 35% атомов Fe находится в легированном преимущественно никелем феррите, максимум функции $P(H)$ которого лежит в поле $H \approx 335$ кЭ.

Увеличение $T_{отж}$ приводит к формированию менее богатого никелем и более высококоэрцитивного аустенита, вследствие чего H_c образцов, отожженных при $T_{отж} = 550$ –600°C, выше, чем отожженных при 500°C. Удельная намагниченность насыщения с повышением $T_{отж}$ снижается (рис. 2*a*, кривая 1) за счет постепенного перехода ферромагнитных фаз в парамагнитное состояние. Так, после отжига при 800°C доли атомов Fe в пара-

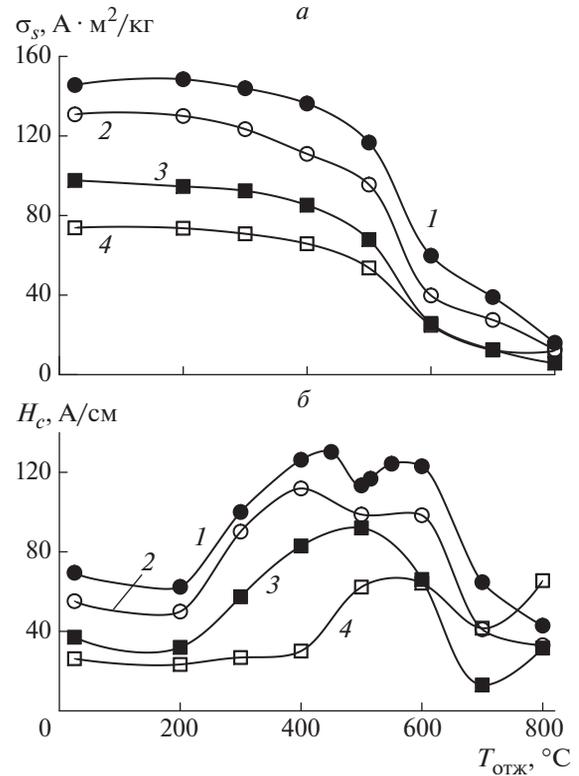


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s (*a*) и коэрцитивной силы H_c (*б*) от температуры отжига $T_{отж}$ образцов сплава состава (Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})₇₅C₂₅, полученного механосинтезом в течение $t_{мс}$: кривая 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16 ч.

магнитных областях фаз – аустените и цементите – равны ≈ 38 и 52%, соответственно (рис. 3*a*). После отжига при высоких температурах H_c образцов монотонно уменьшается (кривая 1 на рис. 2*б*). По мере увеличения времени механосинтеза распределение легирующих элементов по порошинкам сплава становится более однородным. Поэтому обнаруженный локальный минимум на зависимости $H_c(T_{отж})$ образцов с $t_{мс} = 4$ ч в области $T_{отж} \approx 500$ °C становится менее выраженным, а для образцов, изготовленных в течение 8 и 16 ч, он исчезает (рис. 2*б*).

Рассмотрим изменение H_c от температуры отжига образцов с $t_{мс} = 16$ ч (кривая 4 на рис. 2*б*). Цементит после МС имеет сильные искажения кристаллической решетки. По [6] это приводит к снижению константы магнитной кристаллической анизотропии (K) и, следовательно, к низким значениям H_c цементита и всего образца. Отжиг при 500°C снимает искажения кристаллической решетки, что восстанавливает константу K и, следовательно, повышает H_c цементита. На зависимости $H_c(T_{отж})$ образца появляется максимум с $H_c \approx 60$ А/см (рис. 2*б*, кривая 4), что намного меньше значения $H_c = 240$ А/см, характерного для нелегированного сплава Fe₇₅C₂₅ [7]. По [8] это

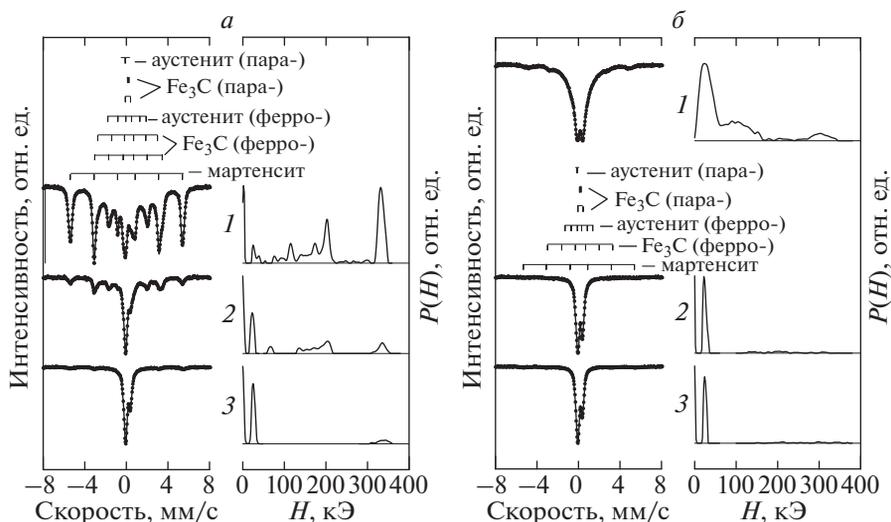


Рис. 3. Спектры Мёссбаэра (слева) и функции $P(H)$ (справа) сплава $(Fe_{0.8}Cr_{0.1}Ni_{0.1})_{75}C_{25}$ в состояниях после механосинтеза в течение t_{mc} : а – 2, б – 16 ч и последующих отжигов при: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 800°C.

обусловлено интенсивным легированием цементита хромом. Кроме того, согласно мёссбаэровским данным, в парамагнитном цементите уже находится 61% от всех атомов Fe (максимум функции $P(H)$ в поле $H \approx 20$ кЭ), остальные – в ферромагнитных, в основном легированном хромом цементите ($H \approx 100$ кЭ) и сильно легированном никелем аустените с $H \approx 300$ кЭ (кривые 1 на рис. 3б). После отжига при 600°C в ферромагнитных областях фаз цементита и аустенита содержится всего около 3% атомов Fe (кривые 2 на рис. 3б). Это приводит к дальнейшему снижению σ_s образцов (кривая 4 на рис. 2а). Отжиги при 700°C уменьшают в фазах плотность дефектов кристаллического строения, что снижает H_c образцов. Возрастание H_c образцов после отжига при 800°C, обусловлено, по-видимому, появлением в составе образцов небольшого количества мелкодисперсного ферромагнитного мартенсита.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при малых t_{mc} основную роль в формировании H_c наноконкомпозитов $(Fe_{0.8}Cr_{0.1}Ni_{0.1})_{75}C_{25}$ играют феррит и АФ, при больших – АФ и цементит. При увеличении t_{mc} происходят процессы, приводящие к снижению H_c сплавов. Это переход железа в нанокристаллическое состояние, растворение углерода, а затем и атомов легирующих элементов в железе, образование АФ, а позднее и карбидов с сильно искаженной кристаллической решеткой, легирование фаз Cr и Ni. Легирующие элементы распределены в сплаве неоднородно, особенно при малых t_{mc} .

2. Отжиги вызывают кристаллизацию аморфной фазы с образованием легированного Cr цементита и обогащенного Ni аустенита, магнит-

ные свойства которых и определяют H_c образцов. При отжигах свыше 500°C происходит перераспределение легирующих элементов таким образом, что в сплаве значительно возрастает доля парамагнитных и снижается доля ферромагнитных составляющих фаз цементита и аустенита. Основную роль в формировании H_c образцов играет цементит, как наиболее магнито жесткая фаза сплавов. Легирование цементита хромом в процессах механосинтеза и отжигов понижает H_c композитов.

Работа выполнена в рамках НИР (рег. № АААА-А17-117022250038-7) государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ при финансовой поддержке проекта Президиума УрО РАН № 18-10-2-21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 160. P. 625.
2. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Волков В.А. и др. // Хим. физ. и мезоск. 2019. Т. 21. № 1. С. 94.
3. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ИИЛ, 1956. 784 с.
4. Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Литвинов А.В. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 9. С. 918; Shabashov V.A., Sagardze V.V., Litvinov A.V. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. № 9. P. 869.
5. Попович А.А., Разумов Н.Г., Попович Т.А. и др. // Науч.-тех. вед. СПбПУ. 2013. № 4-1(183). С. 177.
6. Arzhnikov A.K., Dobyshva L.V., Demmangeat C. // J. Phys. Cond. Matt. 2007. V. 19. P. 196.
7. Ульянов А.И., Елсуков Е.П., Чулкина А.А. и др. // Дефектоскоп. 2006. № 7. С. 40; Ulyanov A.I., Elsuikov E.P., Chulkina A.A. et al. // RJNDT. 2006. V. 42. № 7. P. 452.
8. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Загайнов А.В. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 21; Chulkina A.A., Ulyanov A.I., Zagainov A.V. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. № 1. P. 19.