

PACS: 61.46.Hk, 62.50.+p, 64.70.Nd, 64.75.+g

В.Н. Варюхин¹, Т.Н. Мельник¹, В.П. Пилюгин², Л.И. Стефанович¹,
Н.Б. Эфрос¹, Б.М. Эфрос¹, В.М. Юрченко¹

АНОМАЛЬНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ε -ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Fe–Mn, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Рассмотрено влияние сегрегации Mn на стабилизацию ε -фазы в нанокристаллических (НК) сплавах на основе FeMn, полученных путем интенсивной пластической деформации (ИПД) при помощи высокого гидростатического давления. Такая НК-структура, сформированная при ИПД, приводит к более широкому барическому гистерезису $\alpha/\gamma/\varepsilon$ -превращений в исследуемых материалах. Установлено, что сегрегация марганца из тела зерна ε -фазы на межзеренную границу, имеющая место в данных экспериментах, приводит к появлению внутренних напряжений, сравнимых по величине с внешним гидростатическим давлением и направленных внутрь зерна. Это подавляет обратный $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ -переход и может быть одной из причин стабилизации фазы высокого давления при нормальных условиях. Показано, что обратный переход $\varepsilon \rightarrow \gamma$ при отжиге при температуре выше 520 K может быть вызван десегрегацией марганца из границ нанозерен в тело зерна.

Введение

Весьма привлекательным способом получения объемных НК-материалов со средним размером зерна ≤ 100 nm является ИПД.

Если наложить на образец высокое гидростатическое давление, то даже в обычных крупнозернистых образцах чистого α -железа можно получить мартенситную ε -фазу. Тем более это справедливо для аустенитных γ -сплавов Fe–Mn с содержанием марганца от 10 до 30 mass%, где мартенситная фаза имеется уже при нормальном атмосферном давлении. Тогда наложение на образец высокого гидростатического давления просто повышает концентрацию ε -фазы. Однако полученный таким путем мартенсит деформации хотя и имеет большую прочность, чем мартенсит охлаждения, все же не является термодинамически стабильным, т.е. при понижении давления до атмосфер-

ного он исчезает. Иными словами, процесс формирования ϵ -фазы в условиях гидростатического давления хотя и проявляет гистерезисный характер, но является обратимым как для α -фазы (рис. 1,а), так и для γ -фазы (рис. 1,б). Следует заметить, что для крупнозернистых материалов как в том, так и в другом случае гистерезисная петля является довольно узкой (рис. 1). Чтобы переход в ϵ -фазу в подобных сплавах сделать необратимым (т.е. стабилизировать мартенсит), нужно каким-то образом раздвинуть гистерезисную петлю.

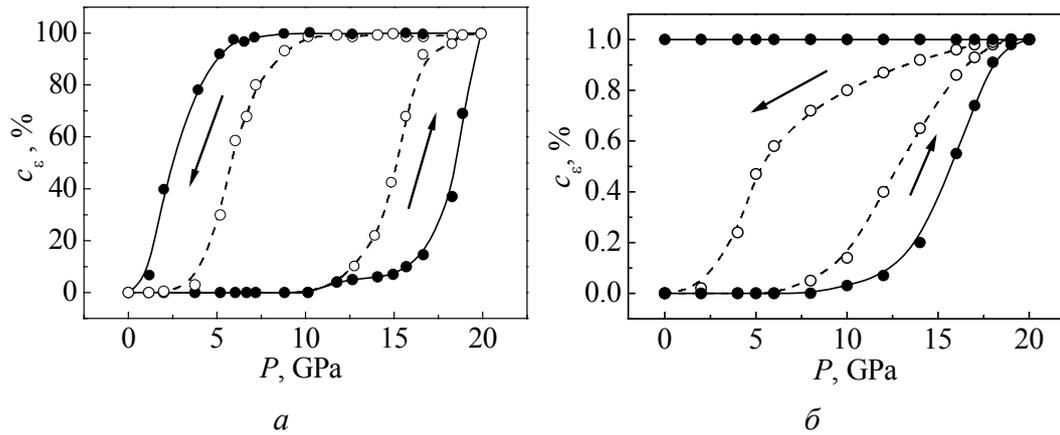


Рис. 1. Гистерезисное поведение α -Fe (а) и Fe₅₅Mn₄₅ (б) при наложении внешнего гидростатического давления; \circ – крупнозернистый материал, \bullet – НК-образец

С этой целью соавторами данной работы в [1] было экспериментально изучено влияние ИПД под давлением на структурно-фазовое состояние FeMn-сплавов. Было показано, что при таких условиях в указанных материалах может быть сформирована НК- или субмикроструктурная (СМК) структура. В результате этих исследований было установлено, что при ИПД сдвигом в ОЦК- α -сплавах Fe с небольшой (до 7 mass%) концентрацией марганца ϵ -фаза не появляется даже после деформации с $e = 6.5$ под давлением $P = 10$ GPa. Однако в сплавах Fe с концентрацией марганца $c_{Mn} \approx 40-55\%$ (γ -фаза) при ИПД сдвигом с $e = 4-5$ наложение высокого гидростатического давления до 19–20 GPa приводит к практически 100%-ному образованию ϵ -фазы. Причем этот процесс для γ -фазы оказывается полностью необратимым, так как сформировавшаяся в условиях высокого гидростатического давления ГПУ- ϵ -фаза остается стабильной даже после снятия давления и при длительной выдержке в нормальных условиях. Исследование температурной стабильности ГПУ- ϵ -фазы высокого давления в СМК- γ -Fe–Mn-сплавах показало, что только нагрев до температуры выше 520 К инициирует обратное $\epsilon \rightarrow \gamma$ -превращение.

Целями данной работы являются попытка теоретического обоснования аномального гистерезисного поведения в условиях высокого гидростатического давления НК- и СМК-образцов железомарганцевых сплавов с высоким содержанием Mn, полученных путем ИПД, и выяснение причин стабилизации мартенситной ϵ -фазы после снятия высокого гидростатического давления.

Основные уравнения

Известно, что даже в крупнозернистых образцах сплавов системы Fe–Mn концентрационная неоднородность марганца в пределах одного зерна может достигать 2.5–4%, причем повышенная его концентрация наблюдается вблизи границ зерен. А это означает, что в железомарганцевых сплавах для Mn имеет место горофильность границ, благодаря которой должна происходить межкристаллитная внутренняя адсорбция атомов марганца. Поэтому естественно предположить, что при развитой системе межзеренных границ относительно мелкие зерна за сравнительно малые времена могут почти полностью очищаться от примесей в процессе сегрегации. Имеется еще один фактор, который может способствовать вышеуказанному процессу – это внешнее гидростатическое давление.

Еще в 60-х годах в работах Шумана [2,3] была предложена, а в работах Соколова и др. [4] развита гипотеза, согласно которой даже в отсутствие внешнего давления ГПУ-ε-фаза возникает под действием сжимающих напряжений в микроучастках железа, где вследствие химической неоднородности мало или практически совсем нет атомов Mn.

Развивая эти представления, исследуем кинетику сегрегационного процесса атомов Mn из тела зерна, состоящего из пластин мартенсита, на его границу для случая нанозерен и сравнительно толстого адсорбционного слоя (межзеренных границ) с учетом наложенного на образец внешнего гидростатического давления и проанализируем результаты этого процесса.

Пусть на НК-твердый раствор системы Fe–Mn с α- или γ-фазой наложено внешнее гидростатическое давление $P \approx 19\text{--}20$ GPa, тело нанозерна представляет собой пластину ε-мартенсита и имеет толщину $2d$, а межзеренная

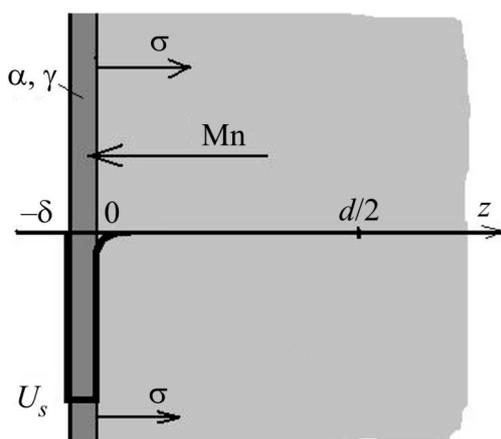


Рис. 2. Схема зависимости потенциальной энергии U_s атома Mn от расстояния до границы: d – полутолщина пластины ε-фазы, δ – толщина адсорбционного слоя; σ – внутреннее напряжение

граница (адсорбционный слой) имеет характерный размер δ , где $d \approx 40\text{--}50$ nm, $\delta \approx 2\text{--}10$ nm. Рассматривая одномерную задачу, начало координат ($z = 0$) выбираем на поверхности пластины (рис. 2). Допустим, что в начальный момент времени атомы Mn распределены в пластине равномерно с объемной концентрацией c_0 . Затем адсорбционный слой начинает обогащаться примесями, а тело зерна – обедняться. В состоянии равновесия, когда концентрация Mn в границе равна равновесной, химические потенциалы Mn в межзеренной границе и объеме равны друг другу. Обмен атомами марганца между пластиной мартенсита и адсорбционным слоем регулируется

граничным условием при $z = 0$. В предположении большой диффузионной проницаемости границы происходит мгновенное выравнивание химических потенциалов Mn в пластине ε -фазы, с одной стороны, и в примыкающей к ней межзеренной границе (α , γ -фаза) – с другой. Для слабого твердого раствора марганца в объеме железа химический потенциал имеет вид

$$\mu_\varepsilon = T \ln c(z, t) - p v_\varepsilon, \quad (1)$$

где $c(z, t)$ – локальная концентрация примеси, v_ε – удельный объем атомов Mn в мартенситной ε -фазе, p – внешнее гидростатическое давление. При этом следует учесть, что концентрация атомов Mn в межзеренной границе $c_s(t)$ может оказаться порядка единицы и они уже будут взаимодействовать между собой. Поэтому их химпотенциал в адсорбционном слое оказывается равным

$$\mu_\gamma = T \ln c_s(t) - U_s - c_s(t) |U_{ii}| Z - p v_\gamma, \quad (2)$$

где $c_s(t)$ – концентрация Mn в межзеренной границе; v_ε – удельный объем атомов Mn в γ -фазе; U_s – энергия, высвобождаемая при выходе одного атома Mn из глубины пластины на ее поверхность; Z – координационное число, и явно учтено, что взаимодействие между атомами Mn внутри зерна U_{ii} носит притягивающий характер. Это известно, например, из работ Богачева и др. [5], когда при отпуске марганцовистых нержавеющей сталей с содержанием марганца 8% наблюдались процессы типа ближнего расслоения по марганцу. При условии быстрого встраивания атомов Mn в границу следует приравнять химпотенциалы (1) и (2) при $z = 0$. Тогда мы приходим к некоторому граничному условию, которое в данном случае приобретает вид изотермы Фаулера, связывающей концентрацию марганца в объеме образца с его концентрацией в адсорбционном слое. В работе [6] это условие было модифицировано для образца конечных размеров. При учете давления оно имеет вид

$$c^e = f(c_s^e) \equiv \frac{2\delta}{d} c_s^e + \frac{c_s^e}{(1 - c_s^e) K(p, T)} \exp\left(-\frac{Z |U_{ii}|}{T} c_s^e\right). \quad (3)$$

Здесь введен обобщенный коэффициент обогащения

$$K(p, T) = \exp\left(\frac{U_s + p\Delta v}{T}\right), \quad (4)$$

где p – наложенное на систему внешнее гидростатическое давление, $\Delta v = v_\gamma - v_\varepsilon$ – разность удельных объемов атомов Mn в γ - и ε -фазе, причем $\Delta v > 0$. Второе слагаемое в показателе экспоненты можно представить следующим образом:

$$p\Delta v = \frac{p(\rho_\varepsilon - \rho_\gamma)}{nk\rho_\varepsilon\rho_\gamma}, \quad (5)$$

где $\rho_\varepsilon, \rho_\gamma$ – плотности ε - и γ -фаз соответственно, k – постоянная Больцмана, n – число частиц в единице объема. Используя значения $n = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $p = 20 \text{ ГПа}$, $\rho_\varepsilon = 8.18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_\gamma = 8.0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ [7], получаем для выражения (5) оценку $p\Delta v \sim 50 \text{ К}$. Тогда с учетом того, что $U_s = 10^3 \text{ К}$, имеем для коэффициента обогащения значение $K(p, T) = 33$.

Если встраивание примесей в границу происходит быстро, за времена много меньшие, чем d^2/D , то можно считать, что происходит мгновенное выравнивание химических потенциалов в границе и в адсорбционном слое, непосредственно примыкающем к ней. Это означает, что условие (3) справедливо во все моменты времени, если в нем заменить $c_\varepsilon^e \rightarrow c_s(t)$, а $c^e \rightarrow \lim_{z \rightarrow d} c(z, t) = c(0, t)$. В пределе $t \rightarrow \infty$ последнее переходит в (3).

При отсутствии источников и стоков для примесей из закона сохранения числа частиц следует:

$$\frac{dc_s(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \left. \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (6)$$

Уравнения (3) и (6) необходимо дополнить начальным условием. В общем случае задают распределение объемной концентрации $c(z, t)$ в начальный момент времени, т.е. $c(0, 0) \equiv c_0$. При этом $c_s(0)$ находится из (3). Так как в данном случае основной интерес представляет лишь функция, описывающая сегрегацию, т.е. $c_s(t)$, можно ограничиться заданием концентрации $c_s(0)$ в слое адсорбции в начальный момент времени.

Используя известное из теории уравнений параболического типа [9] импедансное соотношение, связывающее производную $\partial c(z, t)/\partial z$ при $z = 0$ со значением концентрации $c(z, t)$ при $z = 0$, можно получить следующее интегральное уравнение, определяющее функцию $c_s(t)$:

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \left(c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(\tau) - \frac{\exp\left[-\frac{Z|U_{ii}|c_s(\tau)}{T}\right]}{K(p, T)[1 - c_s(\tau)]} \right) (t - \tau)^{-1/2} d\tau + c_s(0). \quad (7)$$

Уравнение (7) описывает кинетику и результат процесса сегрегации атомов марганца из тела нанозерна на его границу (равновесное состояние) с учетом таких факторов, как латеральное взаимодействие атомов марганца между собой, конкуренция за место на границе раздела и ограниченность числа атомов марганца в границе нанозерна. Это уравнение в общем случае не может быть решено аналитически. Было проведено численное решение этого уравнения для различных значений исходной объемной концентрации марганца в твердом растворе:

$$c_{01} = 0.05; \quad c_{02} = 0.2; \quad c_{03} = 0.4. \quad (8)$$

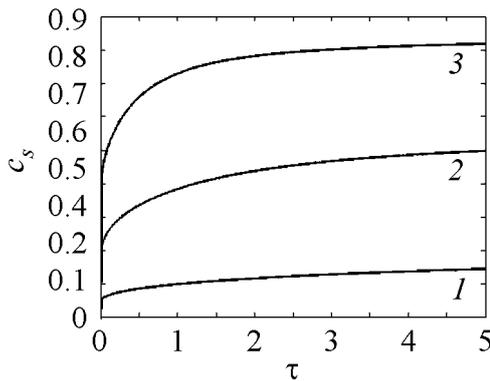


Рис. 3. Эволюция концентрации Mn в границе нанозерна: 1 – $c_{01} = 0.05$; 2 – $c_{02} = 0.2$; 3 – $c_{03} = 0.4$

При этом потенциал взаимодействия атомов марганца U_{ii} оценивали по температуре Дебая, которая согласно [10] составляет 425 ± 50 К, что соответствует $U_{ii} \sim 0.03$ eV.

Результаты этого решения для тех же значений параметров, которые были использованы ранее для предварительных оценок, представлены на рис. 3 в виде трех эволюционных кривых. Они представляют собой зависимости $c_s = c_s(\tau)$ (время измеряли в единицах $\delta^2/D \sim 0.1$ s).

Из этих кривых видно, что как темп сегрегации атомов марганца на межзеренные границы, так и конечный результат существенно зависят от исходной его концентрации в теле нанозерна, а внешнее гидростатическое давление только ускоряет этот процесс. Сегрегация Mn в основном завершается в считанные секунды и уже через время $t \approx 0.5$ s дает приращения концентрации марганца в межзеренных границах соответственно

$$\Delta c_{01} = 0.09; \quad \Delta c_{02} = 0.3; \quad \Delta c_{03} = 0.42. \quad (9)$$

Кроме того, нами был проанализирован процесс выхода марганца из тела нанозерна и в крупнозернистом материале. Из рис. 4,а видно, что в крупнозернистом материале обеднение зерна марганцем продолжается за время порядка 10^6 s, т.е. не успевает произойти за время эксперимента по набору и сбросу гидростатического давления, которое длится порядка 10^4 s. В наноматериале же объем зерна, ввиду его малых размеров, обедняется марганцем за доли секунды (рис. 4,б), что является необходимым условием для формирования ϵ -фазы.

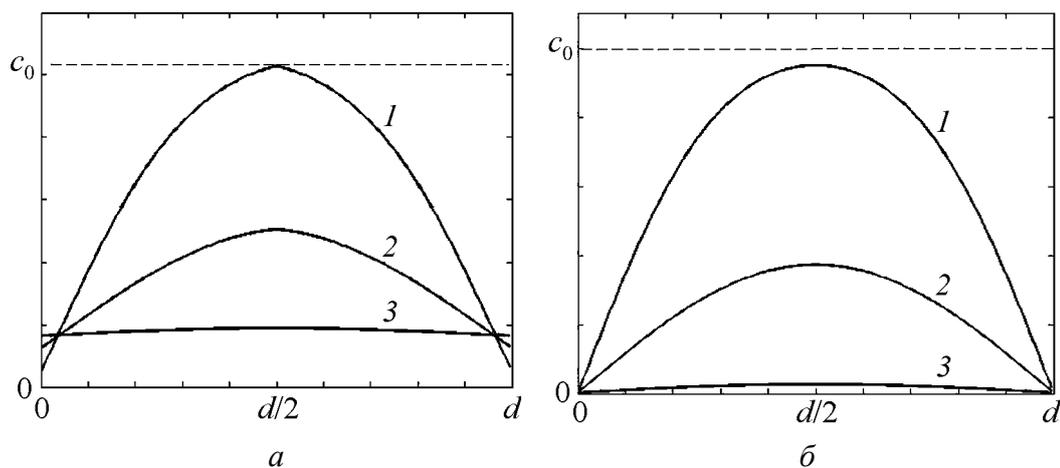


Рис. 4. Изменение концентрационного профиля в объемах крупного ($K(T)/\beta = 5$) (а) и нанокристаллического ($K(T)/\beta = 500$) (б) зерна в зависимости от времени достижения равновесия t_e ($t_e \sim 10^2$ s). Кривые 1, 2, 3 соответствуют $0.1t_e$, $0.5t_e$ и $0.9t_e$

Опираясь на эти представления, естественно предположить, что после ИПД образцов системы Fe–Mn в них формируется НК- или СМК-структура с размером зерен $d \sim 50\text{--}100\text{ nm}$ и развитой системой довольно толстых ($\delta \approx 2\text{--}10\text{ nm}$) неравновесных границ, с высокой плотностью различных дефектов. Если мы имеем дело с γ -твердым раствором, когда $c_{\text{Mn}} > 0.1$, то в случае НК-материала задержку перехода в прямом направлении $P^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ можно объяснить повышением пластичности наноматериала за счет большей толщины и высокой дефектности межзеренных границ, что приводит к демпфированию внешнего гидростатического давления и задержке формирования ГПУ-фазы высокого давления. Казалось бы, по тем же самым причинам и обратный переход $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ должен наступать при более высоких давлениях, что будет приводить просто к сдвигу петли деформационного гистерезиса в сторону более высоких давлений. Но на деле обратный переход $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ вообще не происходит. В рамках представлений Шумана [2,3], опираясь на приведенные выше теоретические расчеты, можно предположить, что несмотря на малый коэффициент диффузии Mn в Fe в НК-материале уже за времена, меньшие, чем время реального эксперимента по набору давления, может происходить сегрегация марганца из тела зерна в межзеренные границы. А поскольку атомный радиус марганца $R_{\text{Mn}} \approx 0.1365\text{ nm}$, т.е. на 8–10% превышает атомный радиус железа ($R_{\alpha\text{-Fe}} \approx 0.126\text{ nm}$, $R_{\gamma\text{-Fe}} \approx 0.1239\text{ nm}$) [8], то в областях, обедненных атомами марганца, возникают значительные внутренние напряжения $\sigma \sim 1\text{--}1.5\text{ GPa}$ на 1 at.% прироста концентрации Mn в межзеренных границах. Эти напряжения носят дилатационный характер, что и является стабилизирующим фактором для фазы высокого давления, находящейся внутри нанозерна.

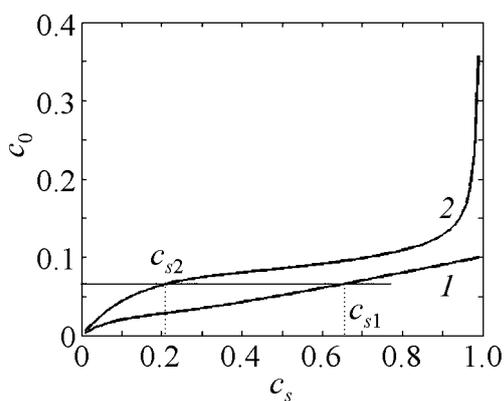


Рис. 5. Зависимости атомной концентрации Mn в объеме зерна c_0 от его атомной концентрации c_s в межзеренной границе (изотермы Фаулера), демонстрирующие процесс десегрегации марганца в тело зерна мартенситной фазы при высоких температурах T , К: 1 – 300, 2 – 600

Поскольку в α -фазе содержание марганца незначительно и растворимость его невелика, даже после сегрегации Mn на границы нанозерен задержка обратного перехода $P^{\varepsilon \rightarrow \alpha}$ хотя и наблюдается, но оказывается недостаточной, чтобы стабилизировать мартенситную фазу после полного снятия внешнего гидростатического давления, так как избыточные внутренние напряжения оказываются при этом меньше 10 GPa.

Анализ отжига ε -фазы, проведенный с помощью изотерм Фаулера (рис. 5), показал, что в процессе отжига НК-материала при температурах выше 520 K наблюдается обратный процесс десегрегации марганца из

межзеренных границ в тело нанозерен. Это приводит к понижению внутренних напряжений в зерне и ухудшает условия стабилизации ϵ -фазы.

Выводы

1. Наши исследования показали, что ввиду ограниченной растворимости марганца в мартенситной ϵ -фазе в условиях высокой горофильности межзеренных границ в железомарганцевом НК-материале за малые времена вследствие межкристаллитной внутренней адсорбции происходит процесс «вымывания» марганца из тела зерна на его границы.

2. Установлено, что происходящая в исследованных материалах при барических $\alpha/\epsilon/\gamma$ -превращениях сегрегация марганца из тела зерна ϵ -фазы в межзеренную границу приводит к возникновению сжимающих внутренних напряжений, сопоставимых по величине с внешним гидростатическим давлением и направленных внутрь нанозерна. Это препятствует обратному переходу $\epsilon \rightarrow \gamma$ и может быть одной из причин стабилизации фазы высокого давления при нормальных условиях.

3. Показано, что обратный переход $\epsilon \rightarrow \gamma$ при отжиге с температурой выше 520 К может быть связан с десегрегацией марганца из границ в тело нанозерен.

1. В.П. Пилюгин, Б.М. Эфрос, С.В. Гладковский, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышев, ФТВД **11**, № 2, 78 (2001).
2. H. Schumann, K Goodknech, Praktische Metallographie **B5**, 322 (1968).
3. H. Schumann, Z. Metallkde. **B60**, 322 (1969).
4. О.Г. Соколов, К.Б. Кацов, Г.В. Карпенко, Сверхпластичность и коррозионно-механическая прочность двухфазных железомарганцевых сплавов, Наукова думка, Киев (1977).
5. И.Н. Богачев, Г.А. Чарушникова, В.В. Овсянников, В.С. Литвинов, ФММ **39**, 1269 (1975).
6. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams, Surf. Science **515**, 36 (2002).
7. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, Металлургия, Москва (1973).
8. К.Дж. Смитлз, Металлы. Справочник, Металлургия, Москва (1980).
9. И.Т. Араманович, В.И. Левин, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
10. В.С. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).

V.N. Varyukhin, T.N. Melnik, V.P. Pilyugin, L.I. Stefanovich, N.B. Efros, B.M. Efros, V.M. Yurchenko

ANOMALOUS HYSTERESIS OF HIGH-PRESSURE ε -PHASE IN NANOCRYSTALLINE Fe–Mn ALLOYS OBTAINED BY THE METHOD OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION

The influence of Mn segregation on the stabilization of ε -phase in FeMn-based nanocrystalline (NC) alloys obtained by severe plastic deformation (SPD) under high hydrostatic pressure has been considered. Such a NC-structure formed under SPD makes hysteresis of baric $\alpha/\gamma/\varepsilon$ -transformations in the investigated materials broader. It is established that segregation of Mn from the bulk of ε -phase grain to intergranular boundary, proceeding in these experiments, gives rise to compressive internal stresses, which are comparable in value with the external hydrostatic pressure and directed inward the nanograin. This inhibits the inverse transition $P^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ and can be one of the reasons of high-pressure phase stabilization under normal conditions. It is shown that the inverse transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ in annealing with a temperature higher than 520 K can be caused by desegregation of Mn from the nanograin boundaries into grain bulk.

Fig. 1. Hysteresis behavior of α -Fe (*a*) and Fe₅₅Mn₄₅ (*b*) at HHP application; \circ is a coarse-grained material, \bullet is a nanocrystal sample

Fig. 2. A scheme of the potential energy U_s of Mn atom vs the distance to the boundary; d is the half-thickness of the plate of ε -phase, δ is the thickness of the adsorption layer, σ is the internal stress

Fig. 3. Evolution of Mn concentration within the boundary of a nanograin: 1 – $c_{01} = 0.05$; 2 – $c_{02} = 0.2$; 3 – $c_{03} = 0.4$

Fig. 4. Evolution of concentration profile within the bulk of a rough ($K(T)/\beta = 5$) (*a*) and nanocrystalline ($K(T)/\beta = 500$) (*b*) grain depending on the time of equilibrium achievement t_e ($t_e \sim 10^2$ s). Curves 1, 2, 3 correspond $0.1t_e$, $0.5t_e$ and $0.9t_e$, respectively

Fig. 5. Dependences of Mn atomic concentration within the bulk c_0 on the atomic concentration c_s in the grain boundary (Fowler isotherms) that demonstrate the process of Mn desegregation toward the bulk of martensitic phase grain at high temperatures T , K: 1 – 300, 2 – 600