

Влияние деформации на магнитные свойства сплавов на основе Ni_3Al

Казанцева Н.В.[†], Пилюгин В.П., Завалишин В.А., Ригмант М.Б.,
Давыдов Д.И., Степанова Н.Н.[‡]

[†] kazantseva@imp.uran.ru, [‡] snn@imp.uran.ru

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

The influence of deformation on the magnetic properties of Ni_3Al based alloys

N.V. Kazantseva, V.P. Pilugin, V.A. Zavalishin, M.B. Rigmant,
D.I. Davidov, N.N. Stepanova

Institute of Metal Physics of Ural Branch RAS, S. Kovalevskaya St. 18, 620990 Ekaterinburg

Деформация может привести как к росту, так и к уменьшению значений магнитной восприимчивости сплавов на основе Ni_3Al . Различие в поведении сплавов объясняется различной структурой сплавов, возникающей в результате деформации. Формирование нанокристаллической структуры в интерметаллиде Ni_3Al приводит к значительному падению степени дальнего порядка в сплаве в целом, и к понижению магнитной восприимчивости. При высокотемпературной деформации жаропрочных сплавов внутри частиц интерметаллида Ni_3Al , имеющих высокую степень дальнего порядка, локально возникают объемные комплексы дефектов, внутри которых дальний порядок $L1_2$ нарушен. Эти комплексы могут рассматриваться в качестве ферромагнитных кластеров, появление которых повышает магнитную восприимчивость исходно парамагнитного сплава.

Ключевые слова: интерметаллид, пластическая деформация, наноструктурное состояние, магнитные свойства

Deformation can lead either to increase or to decrease in the values of the magnetic susceptibility of Ni_3Al based alloys. The difference in the behavior of the alloys takes place due to different structure of the alloy as a result of the deformation. The formation of a nanocrystalline structure in the Ni_3Al intermetallic compound leads to significant decrease of degree of order in the alloy and to the decrease of the magnetic susceptibility. During the high-temperature deformation of heat-resistant alloys the defect complexes where the $L1_2$ long-range order is locally destroyed appear inside the Ni_3Al intermetallic particles with a high degree of order. These complexes can be considered as ferromagnetic clusters, the occurrence of which increases the magnetic susceptibility of the initial paramagnetic alloy.

Key words: intermetallic compound, plastic deformation, nanocrystalline state, magnetic properties

Влияние деформации на магнитные свойства показано в настоящее время для многих интерметаллических соединений [1]. В том числе и для Ni_3Al . Это интерметаллическое соединение имеет ГЦК решетку со сверхструктурой $L1_2$, существует в узком интервале концентраций вблизи 75 ат. % Ni, характеризуется высокой степенью дальнего порядка S , близкой к 1, которая сохраняется вплоть до температуры плавления [2]. Интерметаллическое соединение $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ является слабым ферро-магнетиком с температурой Кюри $T_c = 41\text{K}$ [3].

Интерес к деформационному поведению Ni_3Al связан с тем, что это соединение является основной упрочняющей фазой (γ' -фаза, до 70 об. %) жаропрочных никелевых сплавов. Второй фазой является твердый раствор

на основе никеля (γ -фаза, ГЦК). В исходном состоянии до деформации все фазы жаропрочных никелевых сплавов парамагнитны.

По литературным данным влияние деформации на магнитные свойства сплавов на основе Ni_3Al неоднозначно:

- деформация образцов интерметаллида Ni_3Al холодной прокаткой приводит к понижению магнитной восприимчивости [1, 4];

- для жаропрочных никелевых сплавов наблюдается повышение магнитной восприимчивости. Такое повышение наблюдали при холодной прокатке со степенью деформации более 40 % или при деформации взрывом [5]. В [6] при циклической деформации исходно пара-

магнитного жаропрочного сплава наблюдали суперпарамагнитное состояние. Авторами данной статьи также обнаружено повышение магнитной восприимчивости в образцах, вырезанных из различных частей турбинной лопатки из жаропрочного сплава ЧС-70 после длительной наработки на промышленной энергоустановке по форсированному режиму (с экстремально высоким уровнем напряжений и температуры) [7].

Заметим, что изменения магнитных свойств в том и другом случае связывают с интерметаллидом Ni_3Al или фазой на его основе.

В данной работе исследованы образцы интерметаллида Ni_3Al и сплава $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ после интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под давлением. Ранее применительно к магнитным свойствам сплавов на основе Ni_3Al этот вид деформации не рассматривался.

Целью исследования являлось выяснение связи структурного состояния сплава с характером изменения его магнитной восприимчивости. Состав сплава $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ был выбран так, чтобы он в исходном до деформации состоянии был ферромагнитным при комнатной температуре.

Поликристаллические образцы сплавов $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ и Ni_3Al были получены дуговой плавкой в атмосфере аргона в Секторе синтеза сплавов и монокристаллов ИФМ УрО РАН. Все образцы отожжены по режиму 1100°C, 5 ч и после отжига были однофазны по рентгеновским данным: присутствуют отражения только ГЦК фазы со сверхструктурой $L1_2$ (Ni_3Al). Деформацию осуществляли сдвигом под давлением в наковальнях Бриджмена на 10 оборотов ($P=10$ ГПа) при комнатной температуре со скоростью 0,3 об/мин.

Исследование структуры было выполнено с помощью рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН, в центре электронной микроскопии.

Намагниченность при комнатной температуре измеряли на установке типа магнитные весы Фарадея по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле. Приведенная относительная погрешность измерения внешнего магнитного поля составляла 0,5%; а, для измерения намагниченности 1,5%. Неоднородность магнитного поля в образце не превышала 1%.

Сплав $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ имел химический состав 74,0 ат. % Ni; 18,5 % Al и 7,5 % Fe. При электронно-микроскопическом исследовании видно, что в исходном состоянии плотность дислокаций внутри зерна низкая, микроэлектроннограммы точечные. Параметр решетки γ' фазы до деформации определен как $a = (0,3560 \pm 0,0001)$ нм.

После деформации сплав характеризовался большим количеством дефектов: дислокаций и двойников (полосчатость) внутри кристаллитов, рис. 1.а. После ИПД (10 оборотов) размер зерен в среднем составлял 20 нм. Микроэлектроннограмма кольцевая, рис. 1.б.

После деформации рентгенограмма сплава $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ выглядит примерно так же, как до деформации. Отличие состоит в том, что интенсивность сверхструктурных линий упорядоченной фазы γ' (Ni_3Al) заметно снижается. Так, соотношение интегральной интенсивности

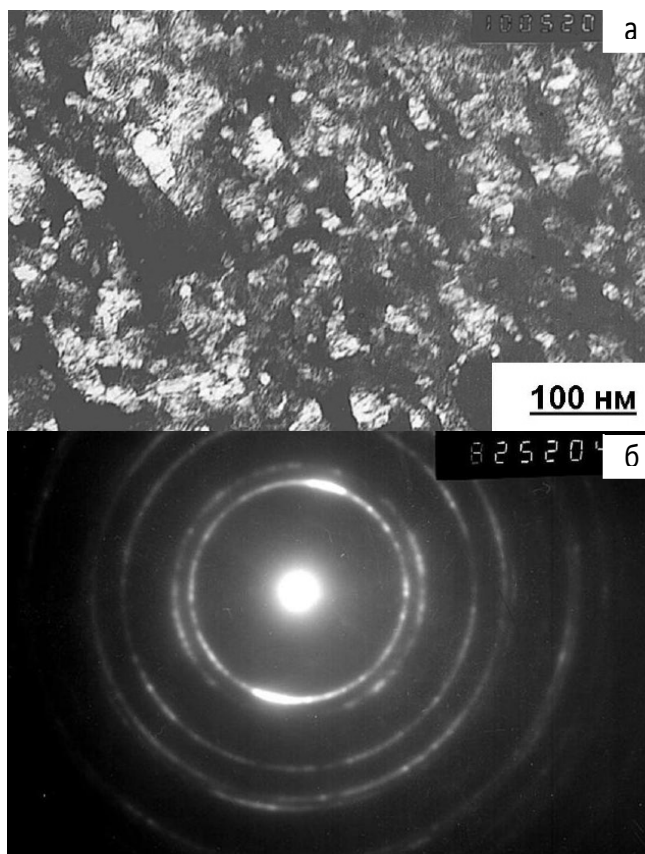


Рис. 1. Микроструктура образца $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$: а - после деформации ИПД 10 об., темнопольное изображение фрагментированной структуры γ' -фазы в матричном рефлексе; б - кольцевая микроэлектроннограмма.

сверхструктурной линии (100) и структурной (200) в исходном состоянии $I_{\text{свс}}/I_{\text{стр}} = 0,16$ (что соответствует степени дальнего порядка $S = 0,94$). После ИПД сдвигом 1 об. соотношение уменьшается до 0,05; $S = 0,55$. Слабые сверхструктурные отражения видны также на кольцевой электронограмме деформированного образца. После ИПД 10 об. на рентгенограмме сверхструктурных отражений нет.

Показателем разупорядочения является повышение значения параметра решетки a : после деформации он увеличился от 0,3560 до 0,3585 нм. По современным представлениям в упорядоченном состоянии для кристаллической решетки характерно сверхструктурное сжатие [8], чем более совершенный дальний порядок сформирован в сплаве, тем меньше его параметр решетки.

Структурные изменения в двойном сплаве Ni_3Al (75,5 ат. % Ni) были аналогичны. После деформации структура оказалась сильно фрагментированной, микроэлектроннограмма кольцевая. Размер кристаллитов оценен как 30 нм. Параметр решетки γ' фазы, рассчитанный по рентгеновским данным, увеличился: от 0,3565 до 0,3591 нм.

Характер структуры исследованных сплавов после ИПД соответствует литературным данным для сплава Ni_3Al [9-10].

На рис. 2.а показано изменение удельной намагниченности для сплава Ni_3Al по мере увеличения степени деформации. Уже одного оборота достаточно для ее значительного уменьшения. Магнитная восприимчивость,

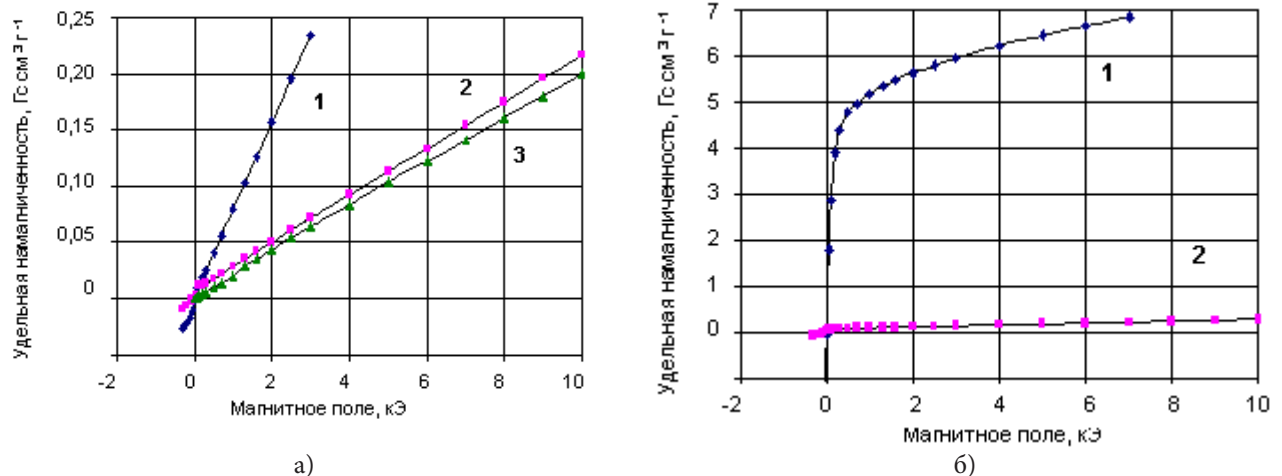


Рис. 2. Полевая зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре: а - Ni_3Al (1 – исходное состояние, 2 – ИПД кручением под давлением, 1 оборот, 3 – ИПД 10 оборотов); б - $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ (1 – исходное ферромагнитное состояние, 2 – после ИПД 10 оборотов).

оцениваемая по углу наклона прямых на рис. 2.а, также уменьшается, что согласуется с данными [4] для Ni_3Al после холодной прокатки (где S понижалась от 1 до 0,65).

На рис. 2.б показана полевая зависимость намагниченности для сплава $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$. Так же, как и для Ni_3Al , деформация приводит к понижению значения магнитной восприимчивости. В [11] приведена зависимость значения температуры Кюри T_c от концентрации железа для сплавов $\text{Ni}_3(\text{Al,Fe})$. Для исследованного нами сплава $\text{Ni}_3\text{Al-Fe}$ в исходном состоянии T_c может быть оценена как $\sim 320^\circ\text{C}$. Ферромагнитное состояние сплава было основано на его упорядоченной структуре, в результате деформации происходит его разупорядочение, меняется фазовое состояние сплава. Теперь он представляет собой твердый раствор на основе никеля и становится парамагнитным при комнатной температуре.

Представляет интерес сопоставление полученных результатов с характером структуры жаропрочного никелевого сплава после высокотемпературной деформации, т.е. для случая, когда деформация привела к росту магнитной восприимчивости сплава.

В настоящее время в энергетике активно предпринимаются попытки повышения мощности и к.п.д. газотурбинных установок. Зачастую это происходит без замены материала лопаток на более жаропрочный сплав. В частности экспериментальная турбина ГТЭ-45-3 Якутской ГРЭС имеет мощность в четыре раза больше серийных турбин, что достигается повышением рабочей температуры с 800°C до 880°C и в полтора раза скорости вращения. При работе по такому режиму материал турбинных лопаток оказывается в экстремальных условиях по температуре и уровню напряжений.

Исследования были проведены нами на образцах, вырезанных из разных участков литой поликристаллической лопатки из сплава ЧС-70В (ХН58КВТЮМБЛ, 40 % γ' -фазы, верхний предел рабочих температур 900°C).

Известно, что материал турбинных лопаток после длительной эксплуатации по стандартному режиму (в течение десятков тысяч часов) остается в парамагнитном состоянии [2].

При исследовании лопатки, работавшей по экспериментальному режиму (наработка 9390 ч, 17 пусков),

установлено повышение магнитной восприимчивости χ ее материала, которое различно в различных частях детали. Измерения проведены с помощью прибора ИМПАС-1 (ИФМ УрО РАН, Патент РФ № 2130609, 1999). Метод обладает высокой чувствительностью ($\pm 1 \times 10^{-4}$) и разработан для обнаружения дисперсных ферромагнитных фаз в аустенитных сталях и сплавах.

Замковая часть лопатки подвергалась в основном температурному воздействию. Перо лопатки находилось под действием высокой температуры и напряжений (растягивающих и знакопеременных при вибрации). Известно, что напряжения максимальны в спинке пера [12-13]. Магнитная восприимчивость в исходном состоянии 2×10^{-4} , она практически не меняется после эксплуатации в замковой части (4×10^{-4}) и возрастает в перо лопатки: вблизи замковой части до 40×10^{-4} и до 360×10^{-4} в спинке пера.

Изменение величины χ на два порядка можно интерпретировать, как «образование в сплаве при деформации порядка 1 % дисперсной ферромагнитной фазы». Однако представление о процессе деформации жаропрочного сплава, сформированное на основе многолетних структурных исследований, не предполагает образования каких-либо новых магнитных фаз, тем более выделений чистого никеля, кобальта и т.д.

Жаропрочные сплавы специально легированы так, чтобы воспрепятствовать расслоению твердого раствора. Это обеспечивается высоким содержанием вольфрама и молибдена в твердом растворе, затрудняющим диффузию.

При стандартных режимах эксплуатации накопление дефектов происходит в основном в участках твердого раствора. Только при форсированном режиме внутри частиц интерметаллида образуются объемные дефекты, например, в месте взаимодействия нескольких плоских дефектов (при высокотемпературной деформации - это дефекты упаковки вычитания).

При исследовании структуры наших образцов в спинке пера лопатки были видны полосы деформации, внутри которых повышена плотность дефектов, рис. 3.а. Внутри частиц интерметаллидной фазы в полосе деформации можно было видеть большое количество

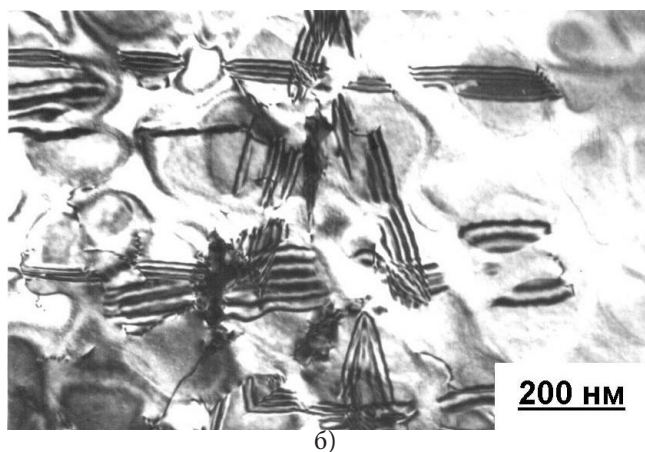
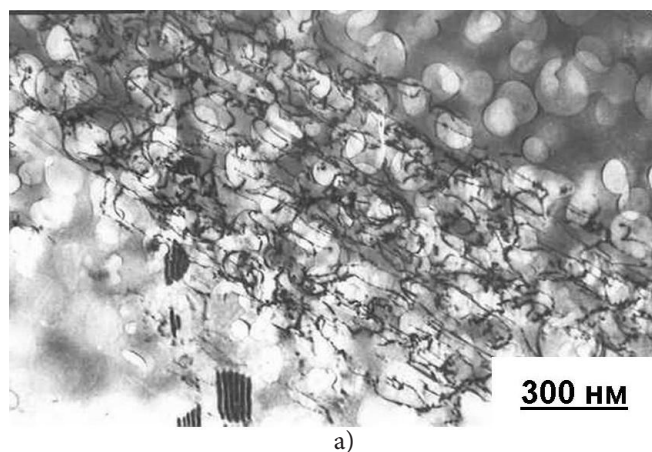


Рис. 3. Структура лопатки из сплава ЧС-70В после наработки 9000 ч по экспериментальному режиму при 880°C, спинка лопатки: а - полоса скольжения, светопольное изображение; б - дефекты упаковки внутри частицы упрочняющей интерметаллидной фазы.

пересекающихся дефектов упаковки, рис. 3.б. В месте их пересечения возникает наноразмерная область с повышенной концентрацией атомов никеля и нарушенным дальним порядком.

Заметим, что этот объем (кластер), по-видимому, не является просто наноразмерным участком никелевого γ твердого раствора, тем более, что γ -твердый раствор парамагнитен. В [13] высказывались предположения о том, что с целью понизить энергию системы (которая существенно возрастает в искаженном участке упорядоченного сплава) происходит самоорганизация дефектов упаковки и возникает их периодическое расположение. Это предположение нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

Таким образом, различие в поведении магнитных свойств сплавов на основе Ni_3Al объясняется различным характером структуры сплава после деформации. Происходящее при интенсивной пластической деформации образование нанокристаллической структуры сопровождается образованием многочисленных дефектов внутри кристаллитов, большого числа границ и, соответственно, приграничных искаженных объемов. Результатом является разупорядочение сплава. Этот процесс сопровождается понижением магнитной восприимчивости интерметаллида. В то время как при деформации жаропрочных сплавов внутри частиц интерметаллида, имеющих высокую степень дальнего порядка, локально возникает объемный комплекс дефектов, который выступает в качестве ферромагнитного кластера в парамагнитной матрице.

Работа выполнена по бюджетной теме ИФМ УрО РАН «Структура» с частичной поддержкой проекта Уральского отделения РАН № 12-У-2-1017.

Литература

1. Q. Zeng, I. Baker. Intermetallics. 15, 419 (2007).
2. N.S. Stoloff. Internation. Mater. Rev. 34(4), 153 (1989).
3. Rhee Joo Yull, Y.V. Kudryavtsev, Y.P. Lee. Phys. Rev. B. 68, 045104-1 (2003).
4. I. Baker, D. Wu. TSM letters. 2, 57 (2005).
5. N.V. Kazantseva, M.B. Rigmant, Pirogov A.N. Physics and

techniques of high pressure. 17(1), 74 (2007) (in Russian) [Н.В. Казанцева, М.Б. Ригмант, Пирогов А.Н. Физика и техника высоких давлений. 17(1), 74 (2007)].

6. Umakoshi Yukichi, Yasuda Hiroyuki Y., Yanai Toshifumi. Proc. MRS Fall Meeting -2004, 28 November-3 December, 2004, Boston, USA. 842, S 2.3.1 (2004).
7. N.N. Stepanova, D.I. Davidov, A.N. Nichipuruk, M.B. Rigmant, N.V. Kazantseva, N.I. Vinogradova. The Physics of Metals and Metallography. 112(3), 328 (2011) (in Russian) [Н.Н. Степанова, Д.И. Давыдов, А.Н. Ничипурук, М.Б. Ригмант, Н.В. Казанцева, Н.И. Виноградова. ФММ. 112(3), 328 (2011)].
8. E.V. Kozlov, V.N. Dement'ev, N.N. Kormin, D.M. Shtern. Structures and stability of ordered phases. Tomsk: edition of Tomsk university. 1994. 248 p. (in Russian) [Э.В. Козлов, В.Н. Дементьев, Н.Н. Кормин, Д.М. Штерн. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: Изд-во Томского университета, 1994.- 248 с.]
9. A.N. Tyumentsev, M.V. Tretyak, Yu.P. Pinzhin. The Physics of Metals and Metallography. 90(5), 44 (2000) (in Russian) [А.Н. Тюменцев, М.В. Третьяк, Ю.П. Пинжин. ФММ. 90(5), 44 (2000)].
10. A.V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, S.R. Idrisova, Z. Pakiel. Acta Materialia. 49 (4), 663 (2001).
11. N. Masahashi, H. Kawazoe, T. Takasugi et al. Zs. Metallkde. 78(11), 788 (1987).
12. Turbines of thermal and nuclear electric power stations. Ed. by V.V. Frolov, A.G. Kostyuk. Moscow: edition Moscow power engineering Institute, 2002. 574 p. (in Russian). [Турбины тепловых и атомных электрических станций. Под ред. В.В. Фролова и А.Г. Костюка. М.: Изд-во МЭИ, 2002. 574 с.]
13. N. Kazantseva, A. Pirogov, M. Rigmant. Proc. of Intern. Conf. on Advances in Mechanical Engineering (AME 2006). Fatehgarh Sahib, Punjab, INDIA, 2006, December 1-3: TMS. M-1, 60 (2006).