

# Влияние деформационного наноструктурирования и последующих отжигов на эволюцию фазового состава инвара Fe-36%Ni

Мулюков Р.Р.<sup>†</sup>, Биткулов И.Х., Шарипов И.З.

<sup>†</sup>radik@imsp.ru

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001, Уфа

В работе анализируются фазовые превращения, происходящие при отжиге наноструктурированного на наковальне типа Бриджмена инварного сплава Fe-36%Ni. На основе результатов анализа объясняются обнаруженные ранее не-монотонное поведение коэффициента теплового линейного расширения и появление ферромагнитного состояния выше температуры Кюри инвара.

**Ключевые слова:** инвар, диаграмма Fe-Ni, наноструктурирование, намагниченность, коэффициент теплового линейного расширения.

## Effect of deformation nanostructuring and following annealing on phase composition evolution of invar alloy Fe-36%Ni

R.R. Mulyukov, I.Kh. Bitkulov, I.Z. Sharipov

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001, Ufa

The phase transformations of invar alloy Fe-36%Ni nanostructured on Bridgman anvil during annealing were analyzed. Based on the results of the analysis previously detected non-monotonic behavior of the coefficient of linear thermal expansion and the emergence of a ferromagnetic state above the Curie temperature of Invar are explained.

**Keywords:** invar, equilibrium phases of the Fe-Ni, nanostructuring, magnetization, coefficient of thermal expansion.

### 1. Введение

Прецизионные инварные сплавы с малым значением коэффициента теплового линейного расширения (КТЛР) применяются в криогенной, лазерной, измерительной, космической и др. технике. Из них изготавливают детали, размеры которых должны оставаться неизменными в условиях эксплуатации при разной температуре. Одним из наиболее распространенных инварных сплавов является Fe-36%Ni. Несмотря на большое количество публикаций посвященных железо-никелевым сплавам, фазовые диаграммы системы Fe-Ni, полученные различными авторами отличаются друг от друга. Причина заключается в крайне низкой скорости диффузии в Fe-Ni сплавах ниже температуры 500°C, из-за чего равновесное состояние в Fe-Ni сплавах в этой области является труднодостижимым. Имеющиеся фазовые диаграммы отличаются друг от друга в основном в низкотемпературной части. В обзорной статье [1] обобщены работы по фазовой диаграмме системы Fe-Ni. Равновесным при температуре ниже 350°C считается гетерогенное состояние ОЦК  $\alpha$ -Fe + упорядоченная фаза FeNi<sub>3</sub>. Однако известно [5], что в сплавах с содержанием никеля более 33,2% ОЦК фаза при обычной термообработке не выделяется. Важными источниками информации о равновес-

ном состоянии являются железо-никелевые метеориты и сплавы, подвергнутые облучению разными частицами. Исследования таких образцов в области составов от 30 до 40% Ni показали, что при низкой температуре структура метеоритного металла состоит из  $\gamma$ -фазы Fe<sub>3</sub>Ni и упорядоченной фазы FeNi. В работе [2] кроме метеоритов изучали также и синтезированные образцы инварного состава полученные механическим сплавлением тонкодисперсных частиц, и образцы полученные в виде напыленных мультислоев с очень тонкой модуляцией, перемешанных затем бомбардировкой ионами благородных газов. Результаты исследований, для всех трёх случаев, указывают на то, что равновесным состоянием при низкой температуре можно считать суперпозицию ферромагнитной упорядоченной Fe-50%Ni фазы и немагнитной фазы с содержанием Ni менее 30%. Немагнитная фаза близка по составу к Fe<sub>3</sub>Ni.

Существующая неопределенность фазовой диаграммы системы Fe-Ni часто усложняет или делает невозможным анализ и понимание процессов происходящих при обработке Fe-Ni сплавов, затрудняет интерпретацию результатов проведенных экспериментов. Так в работе [3] при исследовании инварного сплава Fe-36%Ni, подвергнутого наноструктурированию (НС) кручением

под квазигидростатическим давлением, было обнаружено немонотонное поведение коэффициента теплового линейного расширения и появление ферромагнитного состояния выше температуры Кюри инвара. Позднее была обнаружена корреляция появления ферромагнитного состояния с выделением фазы с ОЦК решеткой при нагреве НС сплава [4].

В данной работе аномальное поведение коэффициента теплового расширения и намагниченности насыщения анализируются с использованием данных о фазовых превращениях при нагреве НС инвара.

## 2. Связь температурной зависимости намагниченности насыщения с изменением фазового состава наноструктурного сплава Fe-36%Ni

Низкое значение коэффициента теплового линейного расширения также как и аномалии многих физических свойств инварных сплавов имеют магнитную природу [6]. Это определяет целесообразность изучения магнитных свойств инвара. В этой связи в работе [3] исследовали влияние наноструктурирования на температурную зависимость намагниченности насыщения  $\sigma(T)$  инварного сплава Fe-36%Ni. Оказалось, что при нагреве НС инвара намагниченность сохраняется до температуры 500°C, значительно превышающей температуру Кюри для инвара в обычном состоянии равную 260°C. На рис.1 сплошной линией показана кривая температурной зависимости  $\sigma(T)$  после отжига при 350°C в течении 30 минут. В области температур от 260 до 500°C наблюдается плато аномальной «высокотемпературной» намагниченности. Причем при увеличении температуры отжига намагниченность вначале

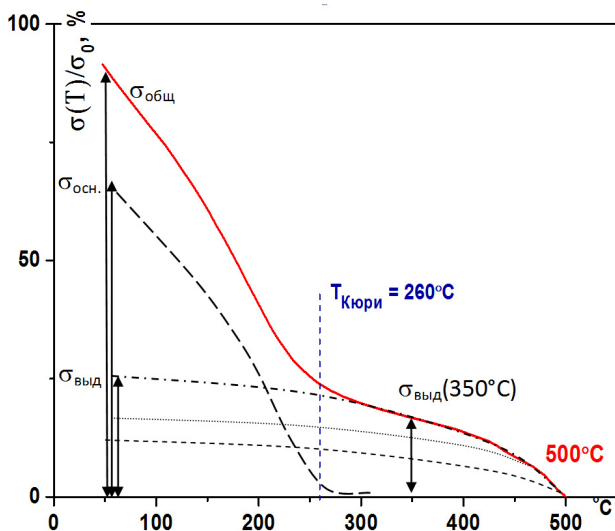


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности насыщения наноструктурного сплава Fe-36%Ni после отжига при температуре 350°C (сплошная линия) [3]. 260°C – температура Кюри сплава в обычном состоянии,  $\sigma_0$  – намагниченность насыщения при температуре 20°C. Схематично показано разложение экспериментальной кривой на намагниченности трех фаз: точками – ОЦК Fe-20%Ni фаза, штрихом – FeNi фаза, штрих-пунктиром – общая для этих фаз, длинным штрихом – основная фаза Fe 36%Ni.

увеличивается до температуры 420°C, затем уменьшается [7].

Инварный сплав Fe-36%Ni при низких температурах после обычной термообработки находится в неравновесном однофазном состоянии ГЦК  $\gamma$ -твердого раствора, сохраняющимся при низкой температуре благодаря низкой диффузии (назовем это состояние «основной» фазой). Рентгеноструктурные исследования НС инвара [4] позволили обнаружить появление в результате отжига ОЦК фазы, количество которой коррелирует с величиной высокотемпературной намагниченности. Дифракционные пики обнаруженной ОЦК фазы близки к линиям сплава с содержанием никеля 20% [8], количество ОЦК фазы составляет около 10%. Кроме того, по данным рентгеноструктурного анализа не исключается наличие фаз FeNi и FeNi<sub>3</sub>. Дифракционные пики этих фаз и основной фазы Fe-36%Ni мало различаются и могут накладываться на пики основной фазы. При выделении обедненной никелем ОЦК фазы Fe-20%Ni, часть никеля должна переходить к фазе с большим содержанием никеля. Будем считать, что обогащенной фазой будет ферромагнитная фаза FeNi с содержанием никеля около 50%, как наиболее близкая по составу. Тогда появление высокотемпературной намагниченности при нагреве и отжиге сплава объясняется выделением ферромагнитной ОЦК фазы и сопутствующей такому выделению фазы FeNi, обладающих более высокой, чем у инвара температурой Кюри. Расчеты по массе и содержанию Fe и Ni показали, что при выделении из основной фазы Fe-36%Ni, фаз Fe-20%Ni и FeNi, количество двух последних по массе приблизительно одинаково. Для удобства фазы пронумеруем: основная фаза Fe-36%Ni, ОЦК фаза Fe-20%Ni и фаза FeNi, как фазы 0, 1 и 2, соответственно.

Удельная намагниченность сплава определяется по формуле:

$$\sigma_{уд.} = \frac{\beta N_a}{\mu},$$

где  $\mu$  – молярная масса сплава,  $\beta$  – средний магнитный момент сплава из [1]. Значения удельных намагниченностей насыщения рассматриваемых фаз составили:  $\sigma_{0уд.} = 1,8\sigma$ ,  $\sigma_{1уд.} = 2,2\sigma$ , и  $\sigma_{2уд.} = 1,68\sigma$ , где  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности.

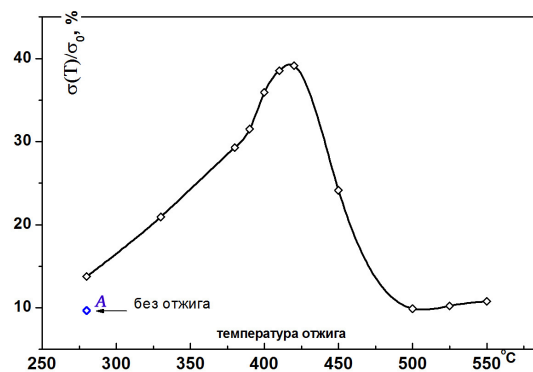


Рис. 2. Зависимость относительной намагниченности насыщения высокотемпературной магнитной фазы  $\sigma(280^\circ\text{C})/\sigma_0$  наноструктурного сплава Fe 36%Ni от температуры проведенных отжигов, где  $\sigma(280^\circ\text{C})$  – намагниченность, измеренная при 280°C. Точка А соответствует состоянию материала сразу после наноструктурирования.

Температуры Кюри фаз 0, 1 и 2, соответственно, равны 260, 700 и 500°C. Экспериментальную кривую нагрева можно разложить на три кривые намагниченности соответствующие вкладам каждой из фаз. Намагниченность  $\sigma_{\text{выд}}$  (350°C) включает в себя намагниченность выделенных фаз 1 и 2 при температуре 350°C:

$\sigma_{\text{выд}}(350^\circ\text{C}) = \sigma_{\text{выд1}}(350^\circ\text{C}) + \sigma_{\text{выд2}}(350^\circ\text{C}) = 25$  (у.е.), и составляет 25 условных единиц (у.е.). Намагниченность основной фазы при 350°C равна нулю, т.к. температура Кюри основной фазы равна 260°C. Значения  $\sigma_{\text{выд1}}(350^\circ\text{C})$  и  $\sigma_{\text{выд2}}(350^\circ\text{C})$  составили 16,4 и 8,6 (у.е.). При охлаждении до 20 °C намагниченности выделенных фаз  $\sigma_{\text{выд1}}(20^\circ\text{C})$  и  $\sigma_{\text{выд2}}(20^\circ\text{C})$  повышаются [5,6] до — 18,2 и 12,8 (у.е.), соответственно. Общая намагниченность  $\sigma_{\text{общ}}$  при температуре 20 °C состоит из вкладов всех фаз:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_0(20^\circ\text{C}) + \sigma_1(20^\circ\text{C}) + \sigma_2(20^\circ\text{C}) = 144 \text{ (у.е.)}.$$

При расчетах учитывалось, что масса фаз 1 и 2 равны (см. выше). Тогда вклад основной фазы  $\sigma_0(20^\circ\text{C})$  в общую намагниченность при 20°C  $\sigma_{\text{общ}}$  составит 113 (у.е.). Считая абсолютную величину намагниченности пропорциональной удельной намагниченности  $\sigma_{\text{уд}}$  и массе образца, получаем:

$$\frac{m_0 \sigma_{0 \text{ уд.}}}{(m_1 \sigma_{1 \text{ уд.}} + m_2 \sigma_{2 \text{ уд.}})} = \frac{\sigma_0(20^\circ\text{C})}{\sigma_1(20^\circ\text{C}) + \sigma_2(20^\circ\text{C})}$$

здесь учтено  $m_1 = m_2$ . Отсюда следует, что количество выделенных фаз Fe-20%Ni и FeNi приблизительно составляет по 10% по массе.

В работе [7] было показано, что после отжига при 420°C, величина намагниченности насыщения выделенных фаз достигает максимума, на рис.2 видно, что намагниченность после отжига при температуре 420°C в 1,6 раза выше намагниченности после отжига при 350°C. Тогда можно предположить, что после отжига при 420°C количество фаз Fe-20%Ni и FeNi приблизительно составляет по 16%.

### 3. Аномальное снижение коэффициента теплового линейного расширения при нагреве наноструктурного инвара Fe-36%Ni

В работе [3] при исследовании температурной зависимости коэффициента теплового линейного расширения наноструктурного инвара Fe-36%Ni [3] было обнаружено аномальное поведение материала. При измерении температурной зависимости КТЛР НС инвара отожженного при температуре 350°C, было обнаружено резкое снижение КТЛР вплоть до отрицательных значений при нагреве образца в интервале температур от 350 до 500°C (рис.3). При нагреве образца выше температуры соответствующей точке А на графике температурной зависимости КТЛР, в материале появляется процесс, приводящий к уменьшению размера образца. На графике это проявляется изменением хода графика от тривиально ожидаемого участка АС к резкому снижению вплоть до отрицательных значений КТЛР (участок АВ).

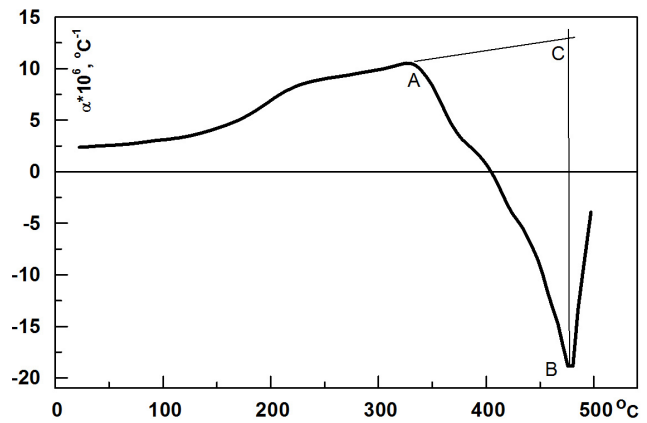


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения наноструктурного инвара Fe-36%Ni после отжига при температуре 350 °C [3].

Таблица 1.

Параметры фаз, примененные для расчета

	ФАЗА	параметр решетки, (10 <sup>-10</sup> м)	молярная масса, (кг/моль)	плотность (кг/м <sup>3</sup> )
0	Fe-36%Ni	3,594	0,05678	8127
1	Fe-20%Ni ОЦК	2,868	0,05638	7957
1-1	Fe <sub>3</sub> Ni	3,581*	0,05652	8175
2	FeNi	3,586	0,05723	8243

Относительное изменение линейного размера образца в результате этого процесса оценивалось численным интегрированием области отмеченной точками ABC, его значение составило  $\Delta L/L = -0,00186$ . Выше, во второй части статьи, рассматривалось изменение намагниченности в результате выделения ОЦК и FeNi фаз. В этой части, мы анализируем обнаруженное ранее аномальное снижение КТЛР, используя результаты предыдущей части и равновесной фазовой диаграммы.

Будем исходить из того, что равновесным состоянием в области низких температур является состояние из обедненной никелем парамагнитной ГЦК фазы состава близкого к Fe<sub>3</sub>Ni и возможно упорядоченной ферромагнитной фазы FeNi [2]. В этом случае, при нагреве, промежуточная ОЦК фаза превращается в близкую по составу, равновесную ГЦК фазу Fe-25%Ni имеющую более высокую плотность. Для простоты расчета будем считать, что фаза Fe-25%Ni замещает ОЦК фазу 1, обозначим ее как фазу 1-1.

Плотности рассматриваемых фаз  $\rho$  считали по формулам [9]:

$$\rho_{\text{ОЦК}} = \frac{2\mu}{N_a a^3}, \quad \rho_{\text{ГЦК}} = \frac{4\mu}{N_a a^3},$$

где  $\mu$  и  $a$  - молярная масса и параметр решетки сплава.

В таблице 1 представлены значения параметров решетки [1,8] и значения рассчитанных молярных масс и плотностей обозначенных нами фаз.

Из проведенных ранее расчетов намагниченности полагаем, что фазы 0, 1 и 2 находились в соотношении 68, 16 и 16 % по массе. При нагреве фаза 1 переходит в фазу 1-1. Тогда первоначальный и конечный объем, и относительное изменение объема считаются по формулам:

$$V_1 = V_{D0} + V_{D1} + V_{D2} = \frac{m_{D2}}{\rho_0} + \frac{m_{D1}}{\rho_1} + \frac{m_{D2}}{\rho_2},$$

$$V_2 = V_{D0} + V_{D1-1} + V_{D2} = \frac{m_{D2}}{\rho_0} + \frac{m_{D1}}{\rho_{1-1}} + \frac{m_{D2}}{\rho_2}.$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_2 - V_1}{V_2} = -0.004435.$$

Тогда относительное изменение линейного размера для кубической решетки составляет

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = -0.00145.$$

Это рассчитанное значение отличается от экспериментального не более, чем на 20%.

### 3. Заключение

Немонотонное поведение коэффициента теплового линейного расширения и появление ферромагнитного состояния выше температуры Кюри инварного сплава Fe-36%Ni в наноструктурном состоянии определяется фазовыми превращениями в сплаве и, в частности, появлением ненаблюдаемой обычно ОЦК фазой.

Нагрев наноструктурного образца вначале приводит к появлению в нем ОЦК фазы с содержанием никеля около 20%, ненаблюдаемой в обычном крупнозернистом состоянии. Это приводит к появлению «высокотемпературной» намагниченности в материале. При повышении температуры ОЦК фаза превращается в ГЦК фазу. Так как плотность ГЦК фазы выше, чем плотность ОЦК фазы, то это превращение приводит к сокращению сплава при нагреве.

Рассчитанные значения высокотемпературной намагниченности насыщения и снижения КТЛР согласуются с экспериментальными данными.

### Литература

1. L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock. J. Phase Equilibria, **12**, 288 (1991).
2. R.B. Scorzelli. Hyperfine Interactions. **110**, 143 (1997).
3. I.Kh. Bitkulov, A.M. Burkhanov, V.A. Kazantsev, R.R. Mulyukov and Kh.Ya. Mulyukov, et al. The Physics of Metals and Metallography. **102**(1), 91 (2006).
4. R.R. Mulyukov, I.Kh. Bitkulov, K.A. Bukreeva. Letters on materials. **1**, 72 (2011).
5. A.I. Zakharov. Physics of precision alloy with specific thermal properties. М.:Metallurgy. (1986) 239 p. (in Russian)
6. V.L. Sedov. Antiferromagnetism of  $\gamma$  Iron. The Invar Problem. М.:GIFML. (1987) 288 p. (in Russian) [В.Л. Седов. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара. М.:Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1987. 288 с.]
7. R.R. Mulyukov, I.Z. Sharipov, K.A. Bukreeva, I.Kh. Bitkulov. The Physics of Metals and Metallography. **109**(3), 234 (2010).
8. E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova. Metal Science and Heat Treatment. **42**(8), 309 (2000).
9. S.S. Gorelik, Y.A. Skakov, L.N. Rastorguev. X-ray and electron-optical analysis. М.:MISIS. (1994) 38 p. (in Russian) [С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС. 1994. 38 с.]