

# Влияние наноструктурирования на фазовый состав и намагниченность насыщения инварного сплава Fe-36%Ni

Мулюков Р.Р., Биткулов И.Х., Букреева К.А.

E-mail: radik@anrb.ru

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

## Effect of nanostructuring on phase composition and saturation magnetization of invar alloy Fe-36%Ni

Mulyukov R.R., Bitkulov I.Kh., Bukreeva K.A.

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

Методом деформационного наноструктурирования получены образцы инварного сплава Fe-36%Ni со средним размером зерен около 100 нм. Для объяснения обнаруженной ранее аномалии в поведении температурной зависимости намагниченности насыщения проведены рентгеноструктурные исследования таких наноструктурных образцов. Аномалии объясняются выделением ОЦК фазы при нагреве нанокристаллических образцов.

**Ключевые слова:** инвар, наноструктурирование, фазовые превращения, намагниченность насыщения.

Invar alloy samples Fe-36%Ni with average grain size of order of 100 nm were produced by a deformation nanostructuring method. X-ray methods of structure analysis of the nanostructured samples were used in order to explain the anomalies in temperature dependence of saturation magnetization observed earlier. The anomalies were explained by bcc phase precipitation during heating of nanostructured samples.

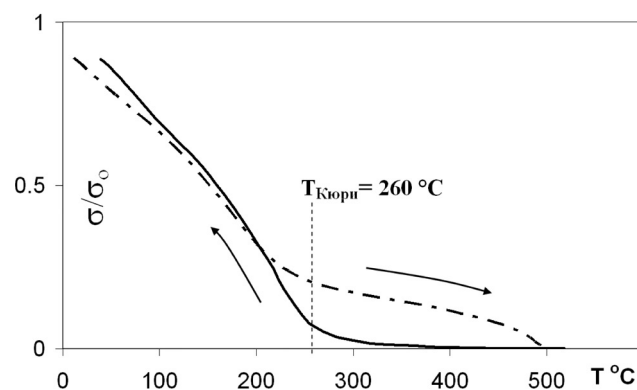
**Keywords:** invar, nanostructuring, phase transformations, saturation magnetization.

### 1. Введение

Железоникелевый инвар Fe-36%Ni широко используется в современной промышленности и технике как сплав, имеющий близкий к нулю коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) [1]. Нанокристаллические материалы привлекают внимание исследователей количественным, а иногда и качественным, отличием их свойств от свойств обычно используемых крупнокристаллических материалов [2].

В работе [3] обнаружена аномалия на температурной зависимости намагниченности насыщения (рис.1) инвара Fe-36%Ni с нанокристаллической структурой. Ферромагнитный порядок в инваре сохраняется при нагреве выше температуры Кюри, равной 260 °С, вплоть до нагрева на 500 °С. Появление аномалии авторы связывают с неравновесностью НК структуры, которая практически исчезает при нагреве выше 500 °С. В [4] показано, что объемная доля ферромагнитной фазы при нагреве выше 260 °С повышается, достигая максимума при 420 °С. После нагрева выше 500 °С высокотемпературная ферромагнитная фаза исчезает. В работе сделано предположение о том, что обнаруженная аномалия связана

с повышенной диффузией в НК материалах, обуславливающей появление интерметаллидной фазы с температурой Кюри не ниже 500 °С. Однако прямые рентгеноструктурные исследования фазового состояния НК инвара отсутствуют.



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности насыщения интенсивно пластически деформированного инвара Fe-36%Ni;  $\sigma_0$  – намагниченность насыщения сплава при комнатной температуре в крупнозернистом состоянии.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние температуры отжига на фазовый состав НК инварного сплава Fe-36%Ni.

## 2. Материал и методика

Формирование НК структуры в инварном сплаве Fe-36%Ni выполнили интенсивной пластической деформацией кручением под квазигидростатическим давлением [3]. Образцы для исследований отжигали при значениях температуры 280, 350, 380, 400, 420 и 480 °C в течении 60 минут. Микроструктуру исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000 EX. Фазовый состав измеряли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в Co K $\alpha$  - излучении при комнатной температуре.

## 3. Результаты и обсуждение

Сплав Fe-36%Ni после интенсивной пластической деформации обладает фрагментировано-ячеистой структурой [3] со средним размером фрагментов около 100 нм. Форма фрагментов равноосная, разориентировка преимущественно большеугловая. Области слабоориентированной ячеистой структуры размером от 200 до 500 нм имеют более широкие, обрывающиеся по контуру границы. При последующих отжигах ячеистая структура постепенно сменяется фрагментированной. Границы фрагментов утончаются. Рекристаллизованные участки образованные кристаллитами размером около 100 нм, появляются после отжига при 350 °C. Диффузный контраст и наличие контуров экстинкции внутри зерен, свидетельствуют о дальнедействующих внутренних напряжениях и указывают на неравновес-

ное состояние границ зерен. После отжига при 480 °C фрагментированная структура практически полностью трансформировалась в зёрнистую со средним размером около 250 нм. Появились зерна с характерным для равновесных границ полосчатым контрастом.

## 4. Рентгеноструктурный анализ

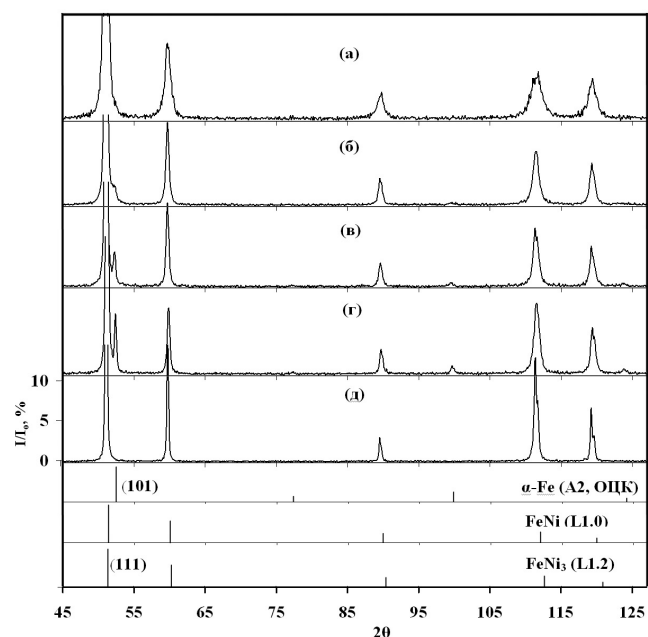
Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что дифрактограмма НК образца после интенсивной пластической деформации подобна дифрактограмме крупнокристаллического инвара (рис.2а). Обнаруженные пики соответствуют ГЦК решетке [5]. Однако они обладают большей шириной и меньшей интенсивностью по сравнению с крупнокристаллическим образцом. Это можно объяснить неравновесной структурой и внутренними упругими напряжениями в материале.

После отжигов при температуре 350 °C и выше на дифрактограммах обнаруживаются пики, соответствующие ОЦК структуре (рис.2б, в, г). С увеличением температуры отжига интенсивность ОЦК пиков растёт и после отжига при температуре 420 °C достигает максимальной величины (рис.2г). Отжиг при температуре 480 °C приводит к растворению ОЦК фазы (рис.2д). Кроме того, существующие фазовые диаграммы равновесных состояний системы Fe-Ni предполагают возможность существования упорядоченных интерметаллидных фаз FeNi и FeNi<sub>3</sub> в области температур ниже 500 °C. Однако, поскольку межплоскостные расстояния интерметаллидных фаз и основной ГЦК  $\gamma$  - фазы практически совпадают, точность проведенных рентгеновских измерений исследованных образцов инвара не позволяет достоверно подтвердить присутствие этих фаз, хотя и не исключается их наличие.

Таким образом, отжиг НК инвара приводит к появлению ОЦК фазы и, возможно, интерметаллидных фаз FeNi и FeNi<sub>3</sub>, которые не наблюдаются в крупнокристаллическом инваре. Объёмная доля этой фазы (или, возможно, фаз) увеличивается с ростом температуры, достигая максимума при 420 °C. После отжига при 480 °C она растворяется.

Из фазовых диаграмм равновесных состояний [5,6] системы Fe-Ni следует, что при температуре ниже 420 °C происходит эвтектидный распад  $\gamma$  - твердого раствора в  $\alpha$  - твердый раствор на основе ОЦК железа и интерметаллид FeNi<sub>3</sub>. Однако, в крупнокристаллическом состоянии последние фазы, как правило, не реализуется из-за подавленной диффузии в сплавах системы при температуре ниже 500 °C. Появление ОЦК фазы в НК инваре и, возможно, интерметаллидных фаз обусловлено, скорее всего существенно повышенной диффузией в нём [2]. Повышенная диффузия способствует переходу структуры в равновесное состояние с выделением при этом ОЦК фазы и интерметаллидных фаз.

Исчезновение ОЦК фазы после нагрева на 480 - 500 °C, по-видимому, связано с ростом зёрен и переходом структуры и, в частности, границ зёрен в равновесное состояние. При последующем охлаждении поведение материала аналогично поведению крупнокристаллического сплава. Он сохраняет ГЦК решетку



**Рис. 2.** Дифрактограмма сплава Fe-36%Ni, подвергнутого интенсивной пластической деформации (а) и последующим отжигам (по 60 минут). После отжигов при температурах 350, 400 и 420 °C (б, в, г) наблюдается появление линий ОЦК фазы. После отжига при 480 °C ОЦК фаза растворяется (д). По оси ординат относительная интенсивность  $I/I_0$ . Где  $I_0$  - интенсивность пика (111) ГЦК  $\gamma$  - твёрдого раствора железа.

$\gamma$  – твердого раствора, ОЦК решетка в нём не образуется. Такая аналогия обусловлена подавлением диффузии.

Проанализируем обнаруженные ранее аномалии в поведении температурной зависимости намагниченности насыщения, исходя из полученных данных об эволюции фазового состава НК инвара. Согласно фазовым диаграммам равновесных состояний системы Fe-Ni при температуре ниже 420 °C  $\gamma$  - фаза эвтектоидно распадается на ферромагнитные ОЦК  $\alpha$  - фазу и интерметаллидные фазы FeNi<sub>3</sub> и FeNi [5,6]. Температура Кюри чистого железа составляет 768 °C. Ферромагнитный переход для ОЦК железо-никелевой фазы, имеет более низкую температуру, зависящую от содержания никеля в сплаве, и будет соответствовать переходу в  $\gamma$  - твердый раствор при нагреве [5,6,7]. Для инвара Fe-36%Ni эта температура составляет около 430 °C [5]. Температура Кюри интерметаллидных фаз FeNi<sub>3</sub> и FeNi равны 611 и 500 °C, соответственно. Следовательно, уменьшение и последующее растворение высокотемпературной намагниченности при температуре выше 420 °C можно объяснить переходом ферромагнитных ОЦК и интерметаллидных фаз в равновесную при высокой температуре парамагнитную ГЦК фазу.

Магнитометрические измерения показали [3,4,8] появление в НК инваре фаз, обладающих высокотемпературным ферромагнетизмом, при температуре не ниже 260 °C. Возможно эти фазы выделяется сразу после деформационного формирования НК структуры в инваре, однако из-за большой дисперсности они не регистрируются рентгеновским методом. Коагуляция мелких частиц ОЦК фазы позволяет её фиксировать после нагрева сплава при 350 °C и выше.

## 5. Выводы

Деформационное наноструктурирование приводит к появлению  $\alpha$  - фазы с ОЦК решеткой и, возможно, интерметаллидных фаз FeNi и FeNi<sub>3</sub> в инваре Fe-36%Ni при температуре ниже 500 °C. Их появление обусловлено повышенной диффузией в НК материалах. В обычном крупнокристаллическом состоянии инвара эти фазы не реализуются из-за подавленной диффузии при этих температурах. Появление этих фаз, имеющих температуру ферромагнитного перехода выше температуры Кюри крупнокристаллического инвара равной 260 °C, приводит к высокотемпературному, до 500 °C, ферромагнитному состоянию нанокристаллического инвара Fe-36%Ni.

## Литература

1. A.I. Zakharov, Physics of precision alloy with specific thermal properties (Metallurgy, Moscow, 1986), in Russian. 239 p.
2. A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov Nanostructured Materials / In: Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Ed. Goddard W., Brenner D., Lyschek S., Iafraite G. // CRC Press. 2002. – 22-1-22-41.
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. Z. Sharipov, K. A. Bukreeva, I. Kh. Bitkulov. The Physics of Metals and Metallography. 109(3), 234 (2010).
5. O. A. Bannykh, P. B. Budberg, S. P. Alisova, et al., Phase Diagrams for Binary and Multicomponent Iron-Based Systems, Ed. by O. A. Bannykh and M. E. Drits (Metallurgiya, Moscow, 1986). (in Russian)
6. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system (Phase Diagrams of Binary Metallic Systems), Lyakishev, N.P., Ed., Moscow: Mashinostroenie, 1997, vol. 2, pp. 104–105.
7. S. S. Shteinberg, Physical Metallurgy. Vol. 3: Special Steels (ONTI–NKTP–SSSR, Sverdlovsk, 1935). (in Russian)
8. Kh.Ya.Mulyukov, I.Z. Sharipov, S.S. Absalyamov. Instruments and Experimental Techniques. 41, 433 (1998).