

УДК 538.971+539.213+539.533

*А.В. Демидчик*

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ТОНКИХ ФОЛЬГ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Проведены рентгеноструктурный анализ и рентгеноспектральный микроанализ отожженных Fe-Ni сплавов в виде фольги. В исследуемом интервале температур отжига 200...800<sup>0</sup>С измерена микротвердость сплавов. Установлено, что до температуры отжига 400<sup>0</sup>С каких либо значительных изменений в структуре не происходит, при этом микротвердость до указанной температуры изменяется в пределах статистической погрешности. Более высокие температуры отжига (550...800<sup>0</sup>С) приводят к образованию совершенной (кристаллической) структуры и уменьшению микротвердости. До температур отжига 600<sup>0</sup>С сплавы сохраняют однородное распределение компонентов.

### **Введение. Постановка задачи**

Изучение структуры и свойств сплавов на основе железа актуально в силу их широкого применения [1; 2]. В учёт принимается весь комплекс характеристик: и особенности структуры, и прочностные свойства, и химические, и электрические, и магнитные [3]. В последнее время идут разработки альтернативных источников энергии, в частности, принципиально новых аккумуляторных батарей (АБ), в которых пока нашли применение тонкие алюминиевые ленты. Так как имеются всем известные железо-никелевые АБ, не исключается возможность создания новых с использованием в них сверхтонких (микронных толщин) фольг сплавов железа с целью миниатюризации.

Температура плавления железа около 1535<sup>0</sup>С, никеля 1453<sup>0</sup>С, молибдена 2617<sup>0</sup>С, кремния 1410<sup>0</sup>С [4]. Температура плавления их сплавов ограничена указанными температурами, что способствует «неуязвимости» по отношению к температурному воздействию на них в достаточно широком интервале. Необходимо только выяснить, какие структурные превращения и изменения вследствие этого физических свойств происходят при нагреве сплавов.

Ранее в работе [5] было установлено, что сплавы с повышенным содержанием Ni (50...90 ат. %, т.н. пермаллой) имеют на рентгенограмме лишь один дифракционный пик в области углов 2 $\theta$ , приходящийся на 40...50<sup>0</sup>, т.е. они аморфны. Эти сплавы обладают низкой коэрцитивной силой, высокими значениями магнитной проницаемости и малыми потерями на перемагничивание. Сплавы с повышенным содержанием железа (свыше 65 ат. %, т.н. инварные сплавы) имеют более совершенную структуру (два больших дифракционных пика, максимум одного из которых приходится на 65<sup>0</sup>, другого – 82<sup>0</sup>, и несколько более мелких пиков). В [6 – 8] отмечается, что для указанных сплавов характерно снижение намагниченности насыщения, имеет место аномальное поведение модуля упругости и удельной теплоёмкости в зависимости от температуры, появляется низкий или даже отрицательный коэффициент термического расширения и т.п. Указанные инварные свойства в основном исчезают при температурах выше температуры Кюри.

Исследованию железа и его сплавов ввиду уникальности свойств посвящено немало работ, при этом эксперименты проводятся как над сплавами, полученными традиционными способами (сплавление компонентов и т.п.), так и путём закалки, напыления и т.п. [9; 10]. Ставились задачи о влиянии различных внешних воздействий на изменение структуры и свойств. Так, например, в работе [9] при изучении сплава Fe<sub>58</sub>Ni<sub>20</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>, полученного спиннингованием, установлено, что структура остаётся

аморфной даже после продолжительного деформационного воздействия на образец, при этом на рентгенограмме наблюдается один характерный аморфности «размазанный» пик в области углов  $2\theta$ , приходящийся на  $52\dots 57^\circ$ . В [3] предпринята попытка объяснения влияния температуры на некоторые магнитные свойства сплавов системы железо-никель.

В настоящей работе рентгеновскому исследованию были подвергнуты отожжённые в диапазоне температур  $200\dots 800^\circ\text{C}$  фольги как пермаллового, так и инварного составов, полученные сверхбыстрой закалкой, которая позволяет свести к минимуму последствия неравновесной кристаллизации и значительно повысить степень химической однородности распределения исходных компонентов [5, 11 – 13]. Получаемые при сверхбыстром охлаждении фольги имеют развитую поверхность, вполне достаточную для проведения исследований методами рентгеновской дифрактометрии и измерения микротвёрдости.

### **Методики измерения**

Объекты исследования – сплавы  $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{67}\text{Si}_2$  и  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_2\text{Si}_1$  в виде фольг толщиной  $10\dots 30$  мкм. Исследование структуры фольг проводилось на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP, микроанализ – при помощи рентгеновского микроанализатора фирмы RŌNTEC. Рентгеноструктурный анализ фольг проводился на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении при рабочем напряжении 30 кВ и токе через трубку 20 мА. Рентгеновское излучение отражали только те плоскости, которые были параллельны исследуемой поверхности образца (геометрия Брэгга–Брентано [14]). Во всех случаях рентгеновские исследования сплавов осуществлялись с обеих сторон фольги. Микротвёрдость фольг измерялась на твердомере ПМТ-3 с постоянной нагрузкой 100 г. Отжиг проводился в интервале температур  $200\dots 800^\circ\text{C}$  следующим образом: образцы помещались в печь, нагревались вместе с ней до необходимой температуры, отжигались 15 мин при этой температуре. Затем печь выключалась и образцы охлаждались вместе с ней до комнатной температуры. После этого проводилось исследование сплавов.

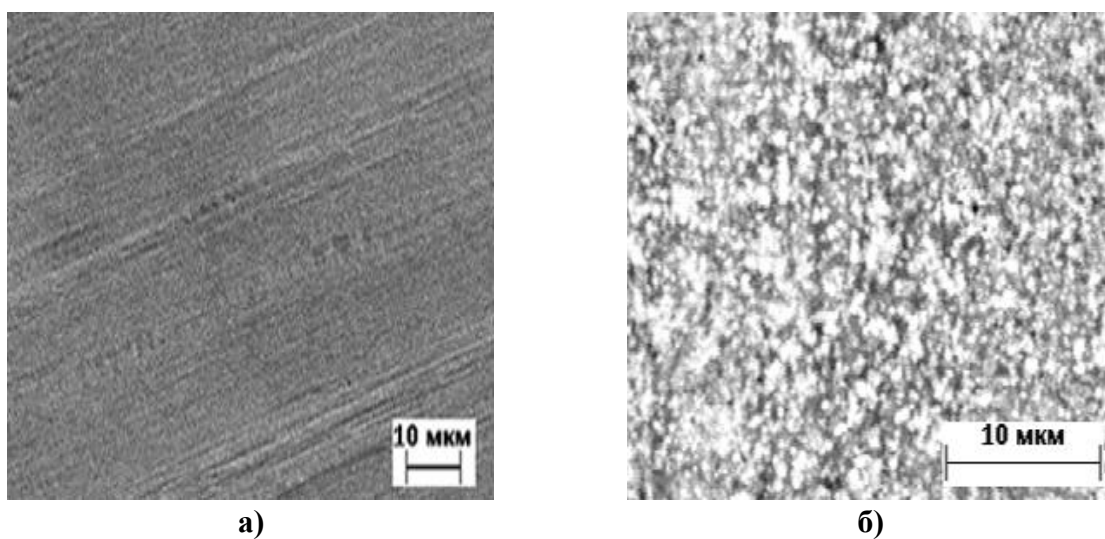
### **Результаты работы и их обсуждение**

#### **Морфология поверхности. Распределение компонентов**

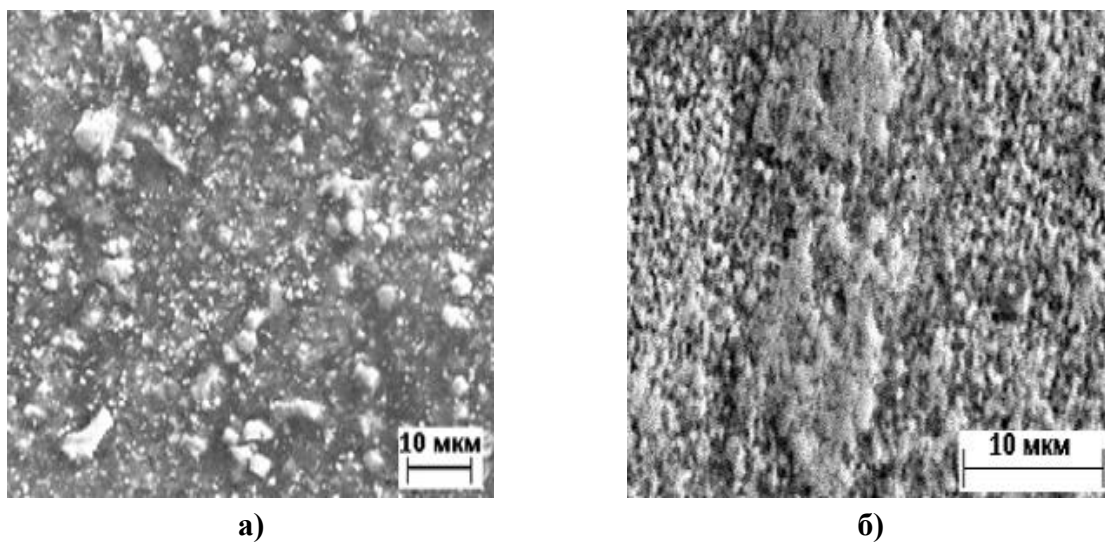
Как было установлено рентгеновской растровой микроскопией, отжиг фольг при температурах до  $600^\circ\text{C}$  не приводил к какому-либо заметному перераспределению основных компонентов. Однородность распределения легирующих компонентов сохранялась. Поверхность фольг была зеркально гладкой (рисунок 1).

При температурах отжига свыше  $400^\circ\text{C}$  на поверхности фольг можно наблюдать белые, как правило, округлой формы выступы размерами не более 5 мкм, причём с повышением температуры отжига для фольг обоих исследуемых типов плотность этих выступов, то есть их количество на единицу поверхности, увеличивается (рисунок 2). Размеры выходящих на поверхность фольги объектов с повышением температуры уменьшаются.

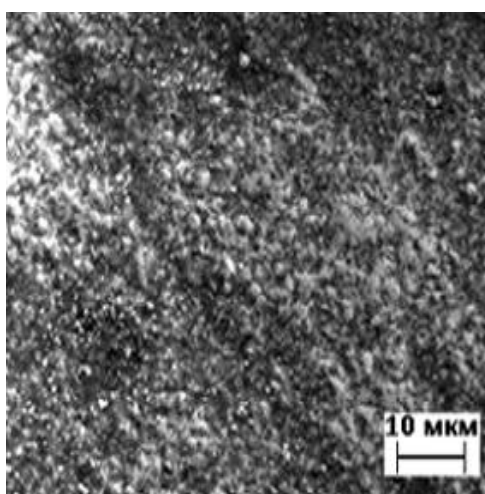
Результаты топографии поверхности отожжённых образцов сведены в таблицу 1 и для сплава  $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{67}\text{Si}_2$ , отожжённого при  $700^\circ\text{C}$ , распределение компонентов представлено на рисунке 3.



а) б)  
Рисунок 1 – Поверхность фольги сплава  $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{67}\text{Si}_2$  до отжига (а) после отжига при температуре  $550^\circ\text{C}$  (б)



а) б)

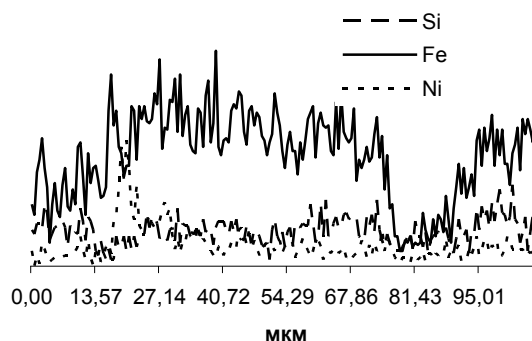
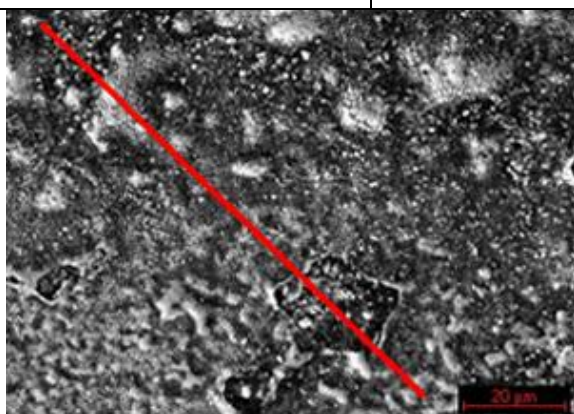


в)

Рисунок 2 – Поверхность фольги сплава  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_2\text{Si}_1$  после отжига при температурах  $550^\circ\text{C}$  (а),  $650^\circ\text{C}$  (б),  $700^\circ\text{C}$  (в)

Таблица 1 – Результаты исследования поверхности отожжённых фольг исследуемых сплавов

Температура отжига, °С	Сплав / результаты исследования	
	$Fe_{31}Ni_{67}Si_2$	$Fe_{78}Ni_{19}Mo_2Si_1$
550	Углерод, кремний, железо, никель и кислород распределены по поверхности однородно.	Молибден, кремний, железо, никель, кислород и углерод распределены по поверхности однородно.
650	----	В областях повышенного содержания железа наблюдается пониженное содержание молибдена и никеля, кремний равномерно распределён.
700	Белые выступы на поверхности фольги имеют повышенное содержание никеля, железо неоднородно распределено по её поверхности, в местах впадин наблюдается повышенное содержание углерода, кислород и кремний равномерно сосредоточены по поверхности.	Кислород равномерно распределён по поверхности, в некоторых локальных областях (до 1 мкм) наблюдается скачок концентрации кремния, при этом концентрация железа в них ниже, чем за пределами этих областей, никель однородно распределён. Пониженное содержание углерода наблюдается в местах выступов, повышенное – во впадинах фольги.

Рисунок 3 – Распределение компонентов по поверхности фольги сплава  $Fe_{31}Ni_{67}Si_2$ , отожжённой при температуре 700°С

### Рентгеноструктурный анализ

Как известно, железо и молибден имеют ОЦК-решётку, а никель и кремний – ГЦК-решётку [15].

На рисунке 4 представлены рентгенограммы исходного и отожжённых сплавов пермаллового состава  $Fe_{31}Ni_{67}Si_2$ . Заметим, что для исходного образца единственный дифракционный пик «размыт» в области углов  $2\theta$ , приходящихся на  $42...55^\circ$ .

Указанная область содержит в себе следующие фазы [16]: парамагнитная  $\gamma$ -фаза (угол  $2\Theta = 50,6^\circ$ ), фаза FeNi (угол  $2\Theta = 50,9^\circ$ ) и фаза FeNi<sub>3</sub> (угол  $2\Theta = 51,7^\circ$ ), а также ГЦК-фазу Ni с углом  $2\Theta = 51,8^\circ$  (вероятно, второй малый «зубец» в области пика). Рентгеноспектральный анализ данных исходных образцов не выявил никаких неоднородностей и включений на их поверхности [5], хотя, к примеру, сверхбыстрозакалённые сплавы на основе цинка с присадками олова, индия, алюминия, кадмия [17], и ряд других сплавов обнаруживают на поверхности выделения второй фазы.

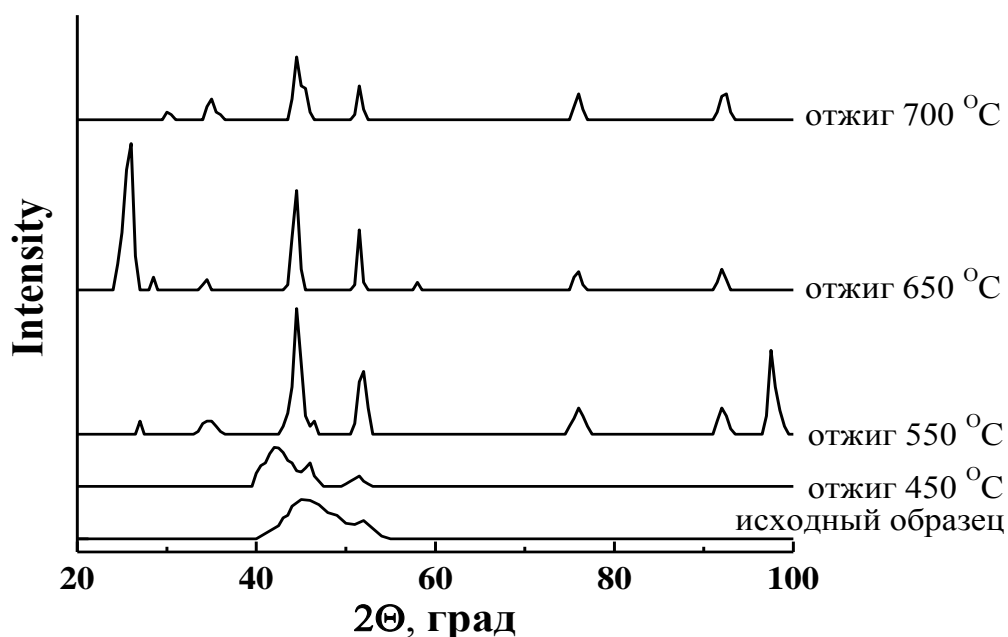


Рисунок 4 – Рентгенограммы исходного и отожжённого сплава Fe<sub>31</sub>Ni<sub>67</sub>Si<sub>2</sub>

Впоследствии при увеличении температуры отжига, как видно из рисунка, этот «зубец» отделяется от основного пика и присутствует в дальнейшем на всех других рентгенограммах. Кроме того, начиная с температуры отжига 550°C, наблюдается появление новых максимумов при других значениях углов  $2\Theta$ , что свидетельствует о наличии структурного упорядочения. Фазы FeNi и FeNi<sub>3</sub> являются стабильно ферромагнитными.

Для сплава Fe<sub>78</sub>Ni<sub>19</sub>Mo<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>, обогащённого железом, рентгенограмма исходного состояния имеет два больших дифракционных максимума (рисунок 5), один из которых, приходящийся на область  $2\Theta = 64...67^\circ$ , соответствует фазе  $\alpha$ -Fe ( $2\Theta = 65^\circ$ ). С увеличением температуры отжига интенсивность этого рефлекса уменьшается и он смещается в область более низких значений углов  $2\Theta$ ; при температуре 800°C он практически исчезает.

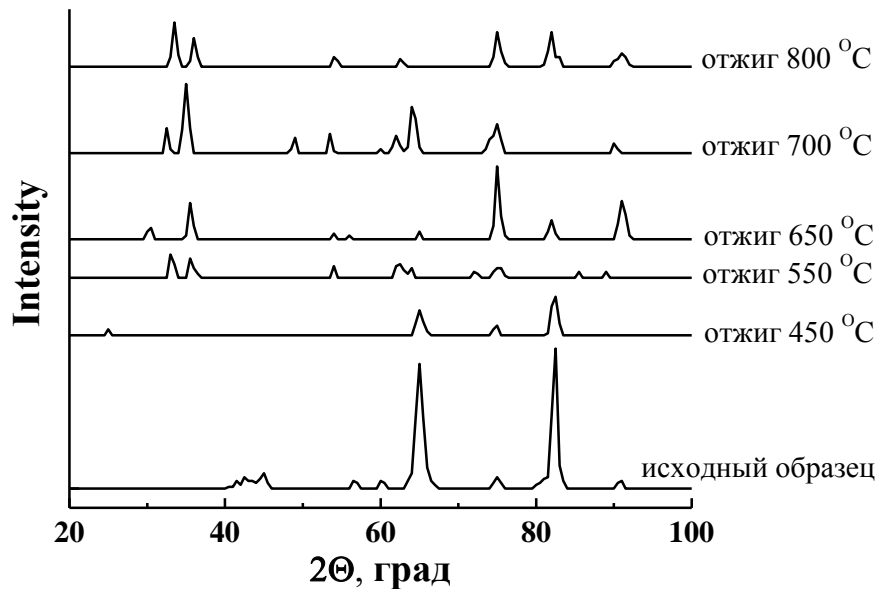


Рисунок 5 – Рентгенограммы исходного и отожжённого сплава  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_2\text{Si}_1$

### Микротвёрдость

Как видно из рисунка 6, микротвёрдость фольг исследуемых сплавов до температуры отжига  $450^\circ\text{C}$  изменяется незначительно (в пределах погрешности). Более высокие температуры приводят к уменьшению микротвёрдости. На данный факт указывает, в частности, работа [18]. Необходимо отметить, что в соответствии с результатами работы [2, с. 236] по изучению аморфных сплавов на основе железа с никелем, молибденом, бором и другими легирующими добавками микротвёрдость фольг, полученных сверхбыстрым спиннингованием, увеличивалась с ростом температуры.

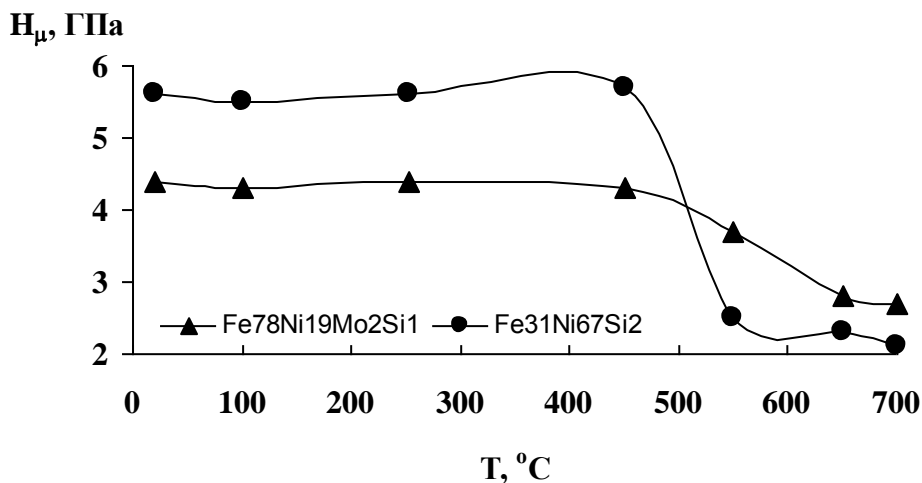


Рисунок 6 – Зависимость микротвёрдости от температуры изохронного отжига

При температурах выше  $400^\circ\text{C}$  начинается процесс диффузии атомов железа, которые дискретно расширяют решётку никеля с последовательным формированием соответствующих фаз, что приводит к уменьшению микротвёрдости.

Как следует из результатов работы [3], в процессе отжига образцов, близких по химическому составу к исследуемым сплавам, интервал температур 350...450<sup>0</sup>С является «критическим»: именно на нём происходит резкое изменение магнитных свойств. Так, например, для плёнок инварного состава наблюдается резкое уменьшение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

### Выводы

Фольги сплавов Fe<sub>31</sub>Ni<sub>67</sub>Si<sub>2</sub> и Fe<sub>78</sub>Ni<sub>19</sub>Mo<sub>2</sub>Si<sub>1</sub> имеют свойство сохранения химически однородной по всему объёму структуры в процессе отжига в диапазоне температур до 600<sup>0</sup>С. Аморфность наблюдается лишь до температуры около 500<sup>0</sup>С, затем образуется устойчивая кристаллическая структура. Микротвёрдость фольг до температуры 550<sup>0</sup>С изменяется в пределах статистической погрешности, а при более высоких температурах отжига уменьшается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аморфные сплавы / А. И. Манохин [и др.]. – М. : Металлургия, 1984. – 160 с.
2. Ульянин, Е. А. Высоколегированные сплавы на основе железа и никеля / Е. А. Ульянин, Т. В. Свистунова. М. : Металлургия, 1986. – 350 с.
3. Жигалов, В. С. Твёрдотельный синтез железо-никелевых плёнок пермаллового и инварного составов / В. С. Жигалов [и др.] // Вестник Красноярского государственного университета. Сер. физико-математических наук. – 2005. – № 4 – С. 54–62.
4. Физика. Большой энциклопедический словарь. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1998. – 945 с.
5. Демидчик, А. В. Структура и микротвёрдость железо-никелевых сплавов, полученных высокоскоростным затвердеванием / А. В. Демидчик // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. прыродазнаўчых навук. – 2007. – № 1. – С. 46–50.
6. Седов, В. Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара. / В. Л. Седов. – М. : Наука, 1987. – 288 с.
7. Ab Initio Spin Dynamics in Magnets / V. P. Antropov [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 729–732.
8. Spin dynamics in magnets : Equation of motion and finite temperature effects / V. P. Antropov [et al.] // Phys. Rev. – 1996. – V. B54. – P. 1019–1035.
9. Нанопористость и магнитные характеристики аморфного металлического сплава Fe<sub>58</sub>Ni<sub>20</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> / А. И. Слуцкер [и др.] // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 12. – С. 57–60.
10. Бетехтин, В. И. Врождённая субмикropористость и кристаллизация аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, О. В. Толочко // Физика твёрдого тела. – 2001. – Т. 43, № 10. – С. 1815–1820.
11. Герман, Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Г. Герман. – М. : Металлургия, 1986. – 375 с.
12. Высокоскоростное затвердевание расплава / В. А. Васильев [и др.] ; под научн. ред. Б. С. Митина. – М. : Интермет Инжиниринг, 1998. – 400 с.
13. Глазов, В. М. Получение полупроводниковых материалов методом сверхбыстрого охлаждения расплава / В. М. Глазов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 7. – С. 1238–1243.
14. Анищик, В. М. Дифракционный анализ / В. М. Анищик, В. В. Понарядов, В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2002. – 171 с.

- 
15. Ансельм, А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М. : Наука, 1978. – 616 с.
16. Phase transformations into alloys on the basis of iron / J. Danon [et al.] // Nature. – 1980. – V. 284. – P. 537-538.
17. Лозенко, В. В. Быстрозатвердевшие фольги бинарных сплавов цинка с кадмием, алюминием, оловом и индием / В. В. Лозенко, В. Г. Шепелевич // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 67–72.
18. Верещагин, М. Н. Негомогенная пластическая деформация аморфных сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин, В. Г. Шепелевич, О. М. Остриков. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2004. – 134 с.

**A. Demidchik. Thermal Stability of Structure and Microhardness of Thin Foils Iron - Nickel Alloys**

X-ray structure analysis and X-ray microanalysis of heated up Fe-Ni alloys as a foilare conducted. Microhardness of alloys is measured in a researched interval of temperatures 200...800<sup>0</sup>C. It is established, that up to temperature of 400<sup>0</sup>C there are no significant changes in structure, thus microhardness up to the specified temperature also does not change. High temperatures heating (550...800<sup>0</sup>C) results in formation of more perfect (crystal) structure and reduction of microhardness. Up to temperatures 600<sup>0</sup>C alloys keep homogeneous distribution of components.