

УДК 537.534

**СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ
ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ Fe—30,2%Ni И Fe—36%Ni****В.П. Иванов, С.Н. Трухан***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
E-mail: vpivanov@catalysis.ru*Статья поступила 9 марта 2014 г.*

Экспериментально в области температур 300—700 К методом вторичной ионной масс-спектрометрии исследованы температурные зависимости вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) для железоникелевых сплавов с содержанием никеля 30,2 и 36 %. Наблюдаемые изменения ВИЭ для ионов железа и никеля в окрестности точки Кюри вызваны магнитным переходом, который, как мы полагаем, является фазовым переходом первого рода. Влияние углерода, содержащегося в сплавах, проявляется в виде пиков ВИЭ при 530—630 К.

Ключевые слова: вторичная ионная эмиссия, железоникелевые инварные сплавы, фазовый магнитный переход.

ВВЕДЕНИЕ

Железоникелевые инварные сплавы (γ -Fe~28%—~45%Ni) являются предметом многочисленных исследований из-за их аномальных магнитных и дилатометрических свойств, причем до точки Кюри наблюдается аномально низкий температурный коэффициент линейного расширения [1]. Сплавы с содержанием никеля в области 30 % имеют температуру Кюри, близкую к комнатной, а сплавы с содержанием никеля 36 % — 260 °С [2]. Эти свойства несомненно представляют интерес для изучения адсорбционных и каталитических свойств таких сплавов. Тем не менее, исследований в этой области немного [3—5]. Это связано, по-видимому, с тем, что структура и свойства инваров сильно зависят от условий их обработки [6—8]. Наличие примесей, особенно углерода, также влияет на многие свойства инваров [9, 10]. О природе инварных аномалий нет единого мнения [1]. Наиболее распространенное мнение — такие свойства обусловлены наличием двух γ -фаз железа с высоким и низким магнитным моментом [11, 12], менее распространенное — имеет место магнитный фазовый переход первого рода [13, 14].

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) весьма чувствителен к химическому составу и электронным состояниям поверхностей различных материалов. Структурные эффекты во вторичной ионной эмиссии железоникелевых сплавов привлекают большое внимание исследователей [15—17]. Однако имеется ряд проблем, связанных с интерпретацией наблюдаемых эффектов, из-за особенностей вторичной ионной эмиссии и, как следствие, применения ВИМС для исследования структурных эффектов.

В данной работе для сплавов Fe—30,2%Ni и Fe—36%Ni методом ВИМС изучены температурные зависимости вторичной эмиссии ионов Fe^+ , Ni^+ , Fe_2^+ , Ni_2^+ , NiFe^+ , а также ионов примесей C^+ , Al^+ и Si^+ от комнатной температуры до 800 К. В этой же области выполнены измерения

температурных зависимостей намагничивания методом Фарадея и определены коэффициенты линейного расширения этих сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены на масс-спектрометре MS 7201, который оснащен разработанной в Институте катализа СО РАН автоматизированной системой управления и сбора данных. Комплекс программ управления обеспечивал обзорный анализ всего спектра масс в диапазоне 1—250 а.е.м. и измерение ионных токов 16 заданных масс в процессе бомбардировки с синхронной визуализацией формы пиков и временных диаграмм высот пиков [18]. Стандартный манипулятор для образцов был удален и масс-спектрометр был оборудован держателем образцов, позволяющим проводить их нагрев с измерением температуры. Полифениловый эфир 5Ф4Э был заменен на Santovac, что позволило получить давление остаточных газов в камере масс-спектрометра $\sim 2,10^{-7}$ Па, после 4 ч отжига установки при температуре не более 120 °С. Бомбардировку проводили ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ и плотностью тока 0,8 мкА/см². Диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом 45° к нормали поверхности держателя, был равен 2 мм, а площадь бомбардируемой поверхности — 5 мм².

Магнитометр (весы Фарадея) был изготовлен на базе электронных весов и позволял измерять температурные зависимости намагниченности образцов, помещенных в вакуумную систему. Измерение температурного коэффициента линейного расширения проводили с помощью dilatометра, изготовленного в лаборатории на базе электронных весов.

Образцы сплавов инвара с содержанием никеля 30,2 % получали путем плавления порошков карбонильного железа (массовое содержание углерода 0,008 %) и никеля чистотой 99,99 % (марка никеля Н0) в вакууме в корундовых цилиндрических тиглях. Образцы приготавливали в виде плоских пластин размером 5×10×0,5 мм прессованием и прокаткой из цилиндрических заготовок. При этом обнаружилось значительное увеличение температуры Кюри от возникающих напряжений (на несколько сот градусов). Длительный отжиг (не менее 2 ч) при температуре не менее 1300 К и медленное охлаждение (3—4 ч) в вакууме снижает температуру Кюри до близкого к первоначальному значению. Образцы сплавов инвара с 36 % Ni были приготовлены из заводского бруска. Перед установкой в вакуумную камеру образцы подвергались электрополировке с тщательной промывкой в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектры ВИЭ образцов показали, что образец, приготовленный из чистых материалов, содержит в качестве примесей элементы С, Al, Si и Са в заметно меньших количествах, чем образец из технического сплава (рис. 1).

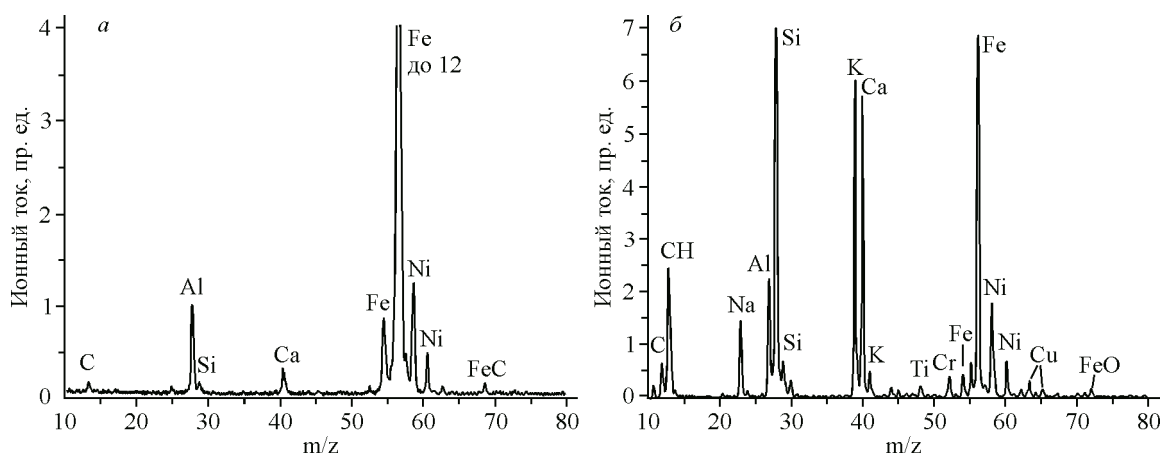


Рис. 1. Масс-спектры вторичной ионной эмиссии: образец Fe—30,2%Ni (а) и образец Fe—36%Ni (б)

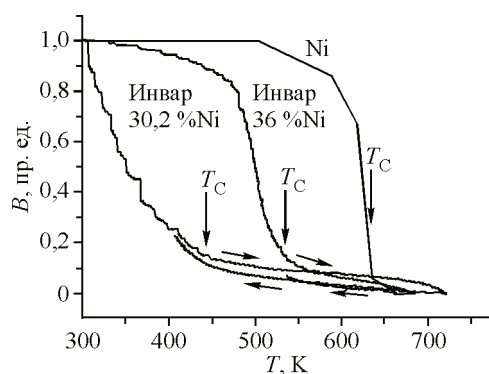


Рис. 2. Нормированные температурные зависимости намагничивания для образцов инвара и поликристаллического никеля в магнитном поле 150 мТ

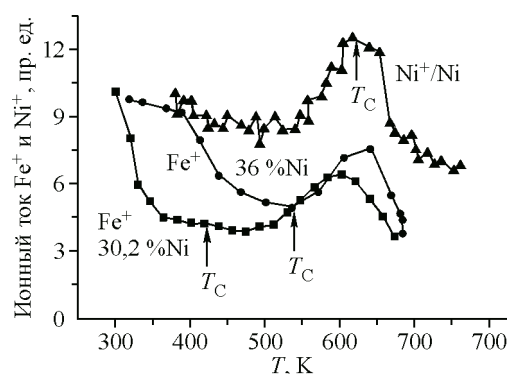


Рис. 3. Температурные зависимости ВИЭ: Ni^+ — для поликристаллического никеля, Fe^+ — для образцов инвара

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагничивания для образцов инвара и поликристаллического никеля (99,99 %). Из рис. 2 видно, что кривые намагничивания инваров и никеля отличаются. Для никеля наблюдается типичная кривая намагничивания с фазовым переходом ферро-парамагнетик второго рода при температуре 630 К. Для образцов инвара, во-первых, нет резкой границы фазового перехода и, во-вторых, наблюдается температурный гистерезис при охлаждении. Подобную аномалию наблюдали в работе [19], авторы которой объясняют ее деформационным наноструктурированием и появлением α -фазы с ОЦК решеткой в образцах инвара Fe—36 % Ni и, возможно, интерметаллидных фаз FeNi и Ni_3Fe при температуре ниже 500 °С.

На рис. 3 приведены температурные зависимости вторичных ионных токов для образцов инвара и поликристаллического никеля. Вид температурной зависимости ВИЭ для никеля имеет максимум в области магнитного фазового перехода и это согласуется с рядом работ [20, 21], в которых обсуждается и природа этого явления. Как видно из рисунка, вид температурных зависимостей ВИЭ от инварных сплавов характеризуется падением эмиссии при переходе из ферро- в парамагнитное состояние. Это согласуется с данными [22]. Однако следует отметить, что кривые ВИЭ от монокристаллов Fe—35 % Ni имеют максимум при температуре, близкой к точке Кюри [22, 23], т.е. как для Ni. В нашей работе для поликристаллических образцов инвара не наблюдается максимумов вблизи температур фазового перехода. Более того, температурные зависимости для ВИЭ подобны температурным кривым намагничивания (см. рис. 2 и 3). Мы полагаем, что такой фазовый переход ферро-парамагнетик можно отнести к магнитному переходу первого рода. Причиной тому может быть нанокристаллическая структура образцов, как это может вытекать из кривых намагничивания. Возможность магнитных фазовых переходов первого рода в инварных сплавах обсуждается давно [24]. Чаще всего магнитные переходы первого рода наблюдаются в веществах, в которых смещение температуры магнитного превращения с ростом давления велико [24]. Как отмечалось ранее, образец с 30,2 % Ni после получения подвергался сжатию, что приводило к росту температуры Кюри на несколько сот градусов. Эффект влияния давления на температуру фазового перехода в инварах изучен в ряде работ [8, 25]. Несмотря на то, что после обработки давлением этот образец отжигался при высокой температуре, как это отмечалось выше, могли сохраниться остаточные искажения кристаллической решетки.

На температурных кривых ВИЭ инваров в области температур 530—630 К наблюдаются пики Fe^+ , Ni^+ , FeC^+ , C^+ (см. рис. 3—5). На рис. 5 приведены температурные зависимости ВИЭ от инвара Fe—30,2 % Ni, полученные после последовательного нагрева до 800—1100 К. Найдено, что оксид углерода адсорбируется с частичным разложением преимущественно на атомах железа, а температурный отжиг образцов в вакууме при 800 К приводит к накоплению углерода

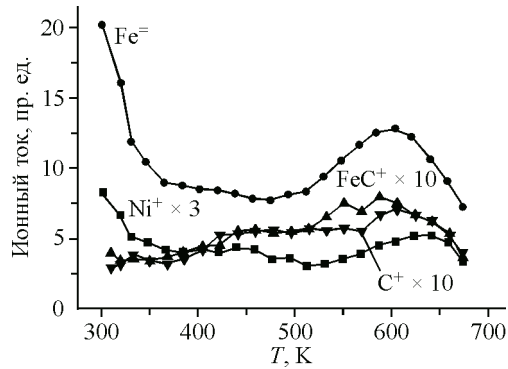


Рис. 4. Температурные зависимости ВИЭ Fe^+ , Ni^+ , FeC^+ и C^+ для образца инвара Fe—30,2 %Ni после отжига образца в вакууме 0,5 ч при 1100 К

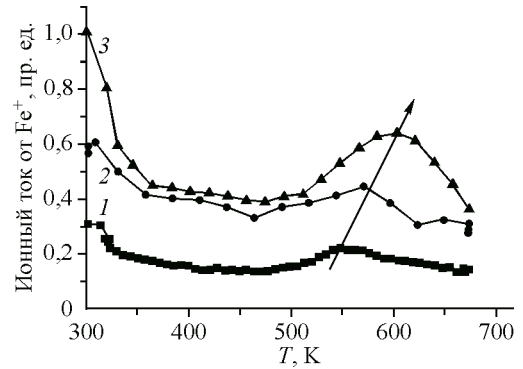
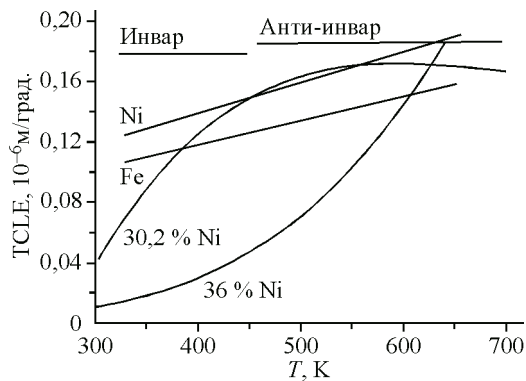


Рис. 5. Температурные зависимости ВИЭ Fe для образца инвара Fe—30,2 %Ni после следующей обработки: отжиг в вакууме 0,5 ч при 800 К + сутки в вакууме при комнатной температуре (1); повторение операции 1 (2); отжиг в вакууме 0,5 ч при 1100 К (3)

в объеме из-за наличия СО в газовой фазе. С ростом концентрации углерода в объеме происходит увеличение температурных пиков ионов Fe^+ , Ni^+ (см. рис. 5). Заметим, что пики ионов Fe^+ , Ni^+ , FeC^+ , C^+ наблюдаются в парамагнитной области при температурах выше T_c . Полагаем, что это связано с диффузией углерода на поверхность благодаря анти-инварному эффекту [12, 26], который характерен для инваров в парамагнитной области (рис. 6). Наблюдаемая нами диффузия углерода к поверхности коррелирует с проявлением релаксационных углеродных пиков при 530—550 К на температурной зависимости внутреннего трения для сплавов Fe—30%Ni—C и Fe—36 % Ni—C [27]. При охлаждении образцов во ВИЭ наблюдается температурный гистерезис для Fe^+ , Ni^+ , который зависит от скорости охлаждения. По-видимому, эффект появления пиков ВИЭ для Fe^+ , Ni^+ , FeC^+ , C^+ при 530—630 К вызван протеканием неравновесного фазового перехода $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{C}_z \rightarrow \text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{C}_{z-\delta} + \text{C}$.

ВЫВОДЫ

Наблюдаемые изменения ВИЭ для ионов железа и никеля в окрестности точки Кюри вызваны магнитным переходом, который, как мы полагаем, является фазовым переходом первого рода. Возможной причиной этого является наноструктурирование образцов. Оно может быть вызвано и остаточными деформациями при подготовке образцов, и влиянием углерода при температурном отжиге в вакууме благодаря прохождению через инварные и анти-инварные



области. Влияние углерода проявляется через изменения ВИЭ железа и никеля в области температур 530—630 К и обусловлено протеканием неравновесного фазового перехода $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{C}_z \rightarrow \text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{C}_{z-\delta} + \text{C}$. Углерод в процессе обработки накапливается благодаря диссоциативной адсорбции оксида углерода.

Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов линейного расширения (TCLF) армо-железа, поликристаллического никеля и образцов инвара

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоменко А.И. // Физика металлов и металловедение. – 2007. – **104**. – С. 155.
2. Калинин В.М., Дунаев Ф.Н., Корняков В.А. // Изв. высших учебных заведений. – 1970. – № 5. – С. 129.
3. Uhlman K., Bardehle C., Baunack St., Storbeck F. // Crystal. Res. & Technol. – 1985. – **20**, N 2. – P. 227.
4. Chenakin S.P. // Appl. Surface Sci. – 1995. – P. 1.
5. Brundle C.R. // AIP Conf. Production. – 1980. – **61**. – P. 57.
6. Dubovka G.T. // Phys. Stat. Sol. A. – 1980. – **59**. – P. k35.
7. Gallas M.R., da Jornada J.A.H. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – **3**. – P. 155.
8. Matsushita M., Endo S., Miura K., Ono F. // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – **265**. – P. 352.
9. Barabash L.V., Zacharov A.I., Zemskii S.V., Pokhmurskii V.I. // Fiz.-Khim. Mech. Mater. – 1978. – **18**, N 2. – P. 59.
10. Cadaville M.C., WohlFarth E.P. // Phys. Stat. Sol. A. – 1974. – **26**. – K157.
11. Weiss R.J. // Proc. Phys. Soc. – 1963. – **82**. – P. 281.
12. Wasserman E.F. Invar, anti-invar effect: finally understood after 100 yer? – A central symposium: The invar effect. / Ed. Wittenhauer. – California: TMS, 1997. – P. 53.
13. Баранов А.Н., Кацнельсон А.Л., Татарченко А.Ф. // ФММ. – 1998. – **85**, № 5. – С. 5.
14. Crisan V., Entel P., Ebert H. et al. // Phys. Rev. – 2002. – **66**. – P. 014116.
15. Юрасова В.Е., Черепин В.Т., Рыжов Ю.А. // Поверхность. – 2011. – № 5. – С. 63.
16. Yurasova V.E. // Vacuum. – 1986. – **36**. – P. 435.
17. Yurasova V.E. // Interaction of Charged Particles with Solids, Surfaces. – NY: Plenum Press, 1991.
18. Ivanov V.P., Trukhan S.N. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – **55**, N 1. – P. 111.
19. Мулюков Р.Р., Биткулов И.Х., Букреева К.А. // Письма о материалах. – 2011. – **1**. – С. 70.
20. Бачурин В.И., Черныш В.С., Ширков А.В., Шмелев А.Ю. // Поверхность. – 1982. – № 6. – С. 70.
21. Abramenko V.A., Andreev A.A., Dubsky G.A., Kuvakin M. V., Shelyakin L.B., Motaweh H., Yurasova V.E. // Nucl. Instrum. Methods. – 1986. – **B13**. – P. 609.
22. Еловиков С.С., Зыкова У.Ю., Конов Д.А., Шелякин Л.Б., Юрасова В.Е. // Поверхность. – 2006. – № 7. – С. 55.
23. Adamov G.V., Bukhanov V.M., Colligon J.S., Minnebaev K.F., Nasretdinov A.A., Shelyakin L.B., Yurasova V.E., Zyкова E.Y. // Vacuum. – 2004. – **73**. – P. 47.
24. Гражданкина Н.П. // УФН. – 1968. – **96**, № 2. – С. 291.
25. Gloria P., Martinez-Blanco D., Perez M.J., Blanco J.A. et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – **80**. – P. 06442.
26. Acet M., Schneider T., Zähres H., Wasserman E.F., Pepperhoff W. // J. Appl. Phys. – 1994. – **75**. – P. 7015.
27. Schneider T., Acet M., Rellinghaus B., Wasserman E.F., Pepperhoff W. // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**. – P. 8917.
28. Nadutov V.M., Golub T.V., Hymenyuk O.V. // Functional Mater. – 2004. – **11**, N 3. – P. 496.