

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ Sn-Fe ПРИ 550 °С

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  исследована слоистая система Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) после последовательного термического отжига при 550 °С. Установлено образование интерметаллида FeSn и твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ . Показано, что характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации олова в образце в процессе диффузии компонентов. Получена зависимость средней по образцу концентрации атомов олова в растворе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$  от времени отжига. Получена термически стабильная пространственно неоднородная система FeSn/ $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ .

При воздействии высоких температур на покрытия происходят процессы, обусловленные взаимной диффузией компонентов покрытия и материала основы [1, 2]. В этом случае в приповерхностных слоях обнаруживаются все фазы, характерные для данной бинарной системы.

Предложенный термодинамический подход [3] для решения проблемы химической совместимости жаростойких поверхностных слоев с жаропрочными сплавами предполагает определение состава и фазово-структурных состояний для подложки и покрытия, вследствие чего обеспечивается отсутствие градиентов химических потенциалов для всех компонентов сплава при данной температуре. В таком случае подложка и покрытие находятся в равновесном состоянии и обладают различными функциональными свойствами.

Данный подход был апробирован на слоистой системе Fe-Be [4]. Был получен термически стабильный поверхностный слой, состоящий из (b-FeBe<sub>2+d</sub>), а в объеме образца – предельный раствор бериллия в  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\alpha\text{-Fe}(\text{Be})$ ).

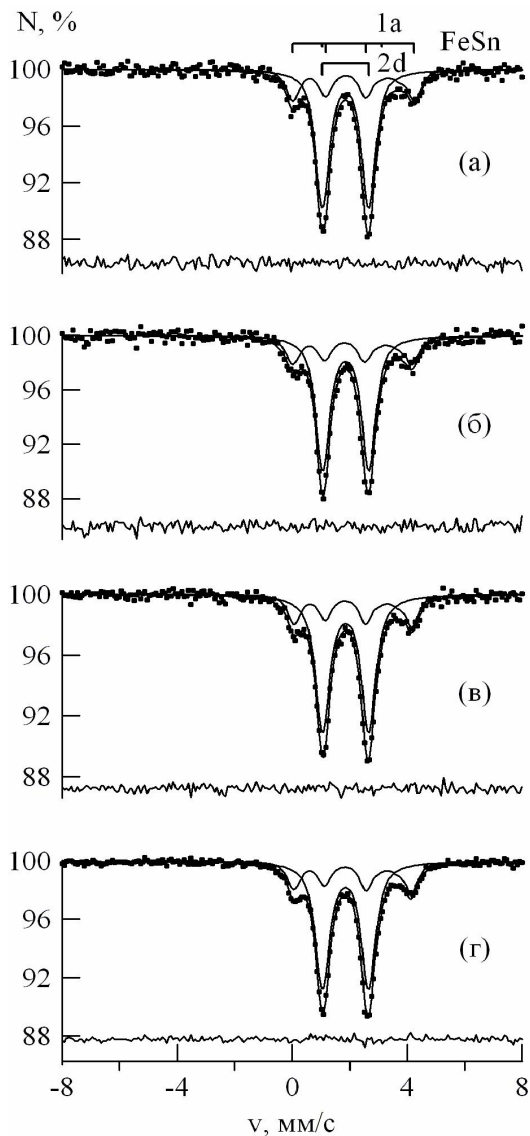
Для бинарной системы Fe-Sn характерным является факт, что на диаграмме состояния с повышением температуры наблюдается наличие областей существования твердого раствора олова в железе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$  с различными интерметаллическими соединениями [5]. В связи с этим Fe-Sn является одной из немногих систем, которую можно использовать как модельную для получения термически стабильного покрытия, состоящего из интерметаллида на подложке, представляющего собой твердый раствор. С другой стороны, оба компонента слоистой системы, Fe и Sn, являются мессбауэровскими атомами, что позволяет применить ЯГР-спектроскопию – мощ-

ный инструмент для исследования термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений.

В работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  проведены исследования термически индуцированных процессов фазообразования в двухслойных системах Sn-Fe.

**Эксперимент.** На одну из сторон специально подготовленных фольг  $\alpha\text{-Fe}$  методом магнетронного распыления были нанесены слои олова. Толщины слоев подбирались так, чтобы средняя по всему объему образца концентрация атомов олова находилась в двухфазной области фазовой диаграммы, которая состоит из раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$  и интерметаллида. Температура термических отжигов ( $T_{\text{отж}} = 550$  °С) была выбрана, опираясь на результаты ранее проведенных исследований [6] слоистой системы Sn(0,5 мкм)-Fe(8 мкм)-Sn(0,5 мкм), подвергавшейся изохронному термическому отжигу в широком интервале температур. В работе после каждого отжига снимались мессбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  в геометрии «на поглощение» при комнатной температуре. Обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводилась методами модельной расшифровки (для  $^{119}\text{Sn}$ ) и восстановления функций распределения сверхтонких параметров (для  $^{57}\text{Fe}$ ), реализованных в программном комплексе MSTools [7].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены мессбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$ , полученные после последовательных изотермических отжигов исследуемой слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм). Видно, что картина образующихся фаз после 5 ч отжига при 550 °С с увеличением времени отжига существенно не меняется. Модельная расшифровка экспери-



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$ , полученные после последовательных изотермических отжигов слоистой системы  $\text{Sn}(4 \text{ мкм})\text{-Fe}(10 \text{ мкм})$ ;

ментальных спектров показала наличие двух парциальных спектров – квадрупольного дублета и зеемановского секстета, которые соответствуют атомам олова в соединении  $\text{FeSn}$ , занимающим две кристаллографически неэквивалентные позиции – 1(a) и 2(d).

В работе [8] получены спектры на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  соединения  $\text{FeSn}$ . Было выявлено, что атомы олова занимают две позиции 1(a) и 2(d), заселенность которыми соотносится как 1:2. Атомам во второй позиции соответствует дублет с параметрами  $d=1,76\pm 0,15$  мм/с (относительно  $\text{SnO}_2$ ) и  $D=3,2\pm 0,5$  мм/с. Низкое качество полученных спектров и недостаточный математический ап-

парат обработки не позволили определить параметры секстета, который соответствует атомам олова в позиции 1(a). Было высказано предположение о наличии сверхтонкого магнитного поля малого значения (порядка 5 кЭ).

Соединение  $\text{FeSn}$  было исследовано в работе [9] и получены сверхтонкие параметры для дублета  $d=0,01\pm 0,04$  мм/с (относительно  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) и  $D=1,70\pm 0,10$  мм/с. Для секстета найдено только значение сверхтонкого магнитного поля  $H_n=28\pm 4$  кЭ. В результате подробных исследований [10] интерметаллида  $\text{FeSn}$  при различных температурах были получены значения сверхтонких параметров: для секстета  $d=2,14\pm 0,05$  мм/с (относительно  $\text{BaSnO}_3$ ),  $D=2,82\pm 0,10$  мм/с и  $H_n=14,4\pm 1,5$  кЭ; для дублета  $d=1,97\pm 0,05$  мм/с и  $D=1,72\pm 0,10$  мм/с.

При обработке наших экспериментальных спектров возникли затруднения. Модельная расшифровка спектров в виде суперпозиции дублета и секстета показала наличие неопределения. Поэтому для обработки экспериментальных спектров была использована программа HAMILTON программного комплекса MStools [7]. С помощью этой программы рассчитываются положения и интенсивности компонентов сверхтонкой структуры, а также моделируются спектры в случае комбинированного сверхтонкого взаимодействия, когда энергия квадрупольного электрического взаимодействия сравнима с энергией дипольного магнитного взаимодействия. При этом возможен расчет параметров и моделирование спектра любого мессбауэровского изотопа в общем случае комбинированного магнитного и электрического сверхтонких взаимодействий для поликристаллов и монокристаллов при заданной геометрии опыта.

Был смоделирован парциальный спектр атомов олова в позициях 1(a) соединения  $\text{FeSn}$  с учетом априорной информации о характеристиках (спин  $I$ , дипольный магнитный момент  $m$ , квадрупольный электрический момент  $Q$ ) основного и возбужденного состояний ядра  $^{119}\text{Sn}$ , характеристиках мессбауэровского перехода (энергия  $E_g$ , мультипольность  $L$ , тип излучения). Были использованы также данные о величинах и направлениях магнитного поля  $H_n$ , тензоре ГЭП  $\{V_{ij}\}$ , параметре асимметрии  $z$  и трех углах ( $a, b, g$ ), задающих ориентацию тензора относительно системы координат. На основе вычисленных зна-

чений энергий и относительных интенсивностей переходов с помощью программы HAMILTON были рассчитаны параметры спектра – положения и амплитуды компонентов сверхтонкой структуры. В результате полученных данных были преобразованы матрица амплитуд  $T_A$  и матрица скоростей  $T_V$ , используемые при реализации «жестких» связей при поиске оптимальных значений параметров мессбауэровского спектра при обработке программой SPECTR. Необходимо отметить, что не была использована предусмотренная программой SPECTR возможность наложения «нежесткой» связи на соотношение интенсивностей дублета и секстета, которая, как известно, составляет 2:1. С учетом внесенных изменений была проведена обработка экспериментальных спектров. На рис. 1 приведены позиции пиков для парциальных спектров.

В результате модельной расшифровки всех экспериментальных мессбауэровских спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  была получена зависимость относительной интенсивности парциальных спектров для образующихся фаз от температуры отжига (рис. 2).

Известно, что интенсивность спектра для достаточно тонких образцов пропорциональна числу мессбауэровских ядер. Если предположить равенство вероятностей эффекта Мессбауэра для различных неэквивалентных позиций, то относительная интенсивность парциального спек-

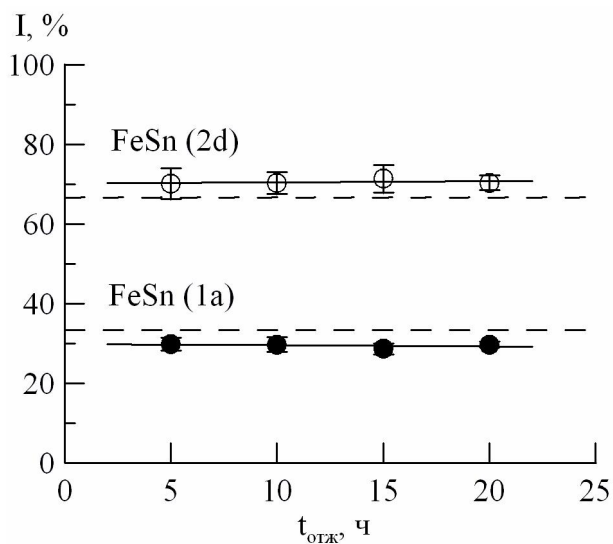


Рис. 2. Зависимости относительных интенсивностей  $I$  парциальных мессбауэровских спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в интерметаллиде FeSn от времени термического отжига  $t_{отж}$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$

ра равна относительной заселенности мессбауэровскими атомами этих позиций. Поэтому полученные зависимости можно интерпретировать как зависимости относительного содержания фаз в атомных единицах Sn.

Из рис. 2 видно, что после отжига в течение 5 ч относительное содержание атомов олова в позиции 1(a) составляет »30% и в результате последующих отжигов практически не меняется. Пунктирными линиями приведено относительное содержание атомов олова в различных позициях в FeSn [8].

Для атомов олова, находящихся в позициях 1(a), которым соответствует секстет, рассчитаны параметры  $d$ ,  $e$  и  $H_n$ . На рис. 3, а приведена зависимость эффективного магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  от времени отжига.

Отмечено незначительное уменьшение поля с  $H_n \sim 14$  до  $13$  кЭ. В то же время остальные параметры (изомерный сдвиг  $d$  и квадрупольное смещение  $e$ ) для парциальных спектров ядер  $^{119}\text{Sn}$  в соединении FeSn практически не меняются (см. рис. 3, б). Исходя из результатов исследований слоистой системы Sn-Fe, проведенных методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$ , можно говорить о термической стабилизации интерметаллида FeSn на поверхности образца.

Были проведены исследования данной слоистой системы с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . На рис. 4, а–г представлены спектры слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) после последовательных изотермических отжигов при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Видно (рис. 4, а), что после 5 ч отжига на фоне интенсивных 6 линий от  $\alpha\text{-Fe}$  появились парциальные спектры другой магнитоупорядоченной фазы. С увеличением продолжительности отжига картина практически не меняется (рис. 4, б–г).

В одних из первых работах [9, 11] по изучению соединения FeSn с помощью эффекта Мессбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  было показано, что спектр данного интерметаллида представляет собой одиночный зеемановский секстет с внутренним магнитным полем  $\sim 110$  кЭ. Полученные данные по изомерному сдвигу  $d$  и квадрупольному расщеплению  $D$  сильно различаются. Это обусловлено как качеством экспериментальных спектров, так и недостаточно развитым математическим аппаратом для обработки спектров.

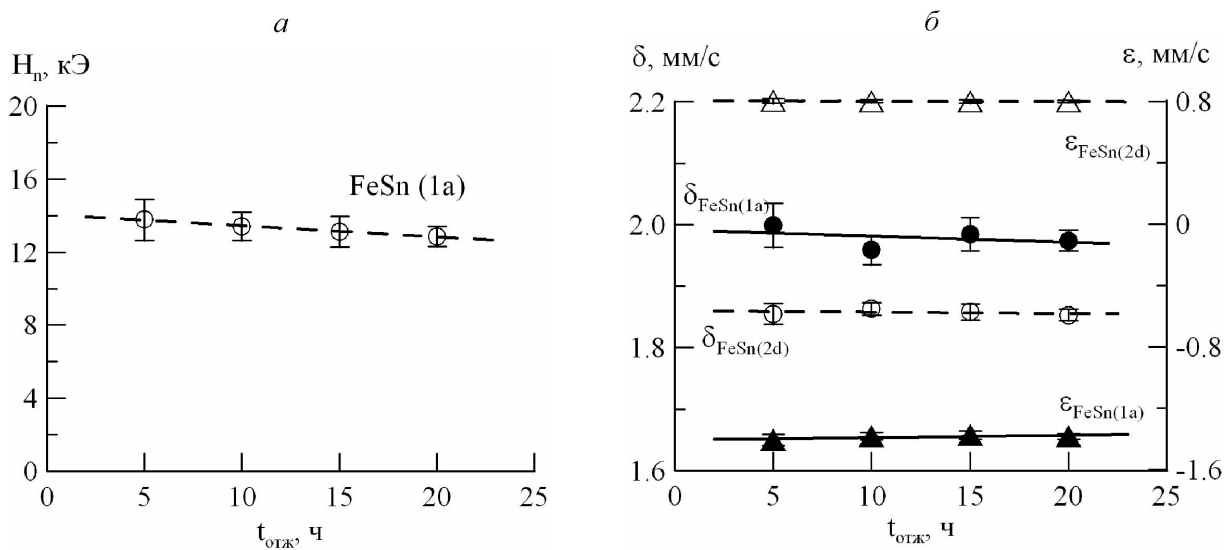


Рис. 3. Эффективное магнитное поле (а), изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное смещение  $\epsilon$  (б) для частичного спектра атомов Sn в позиции I(a) в интерметаллиде FeSn

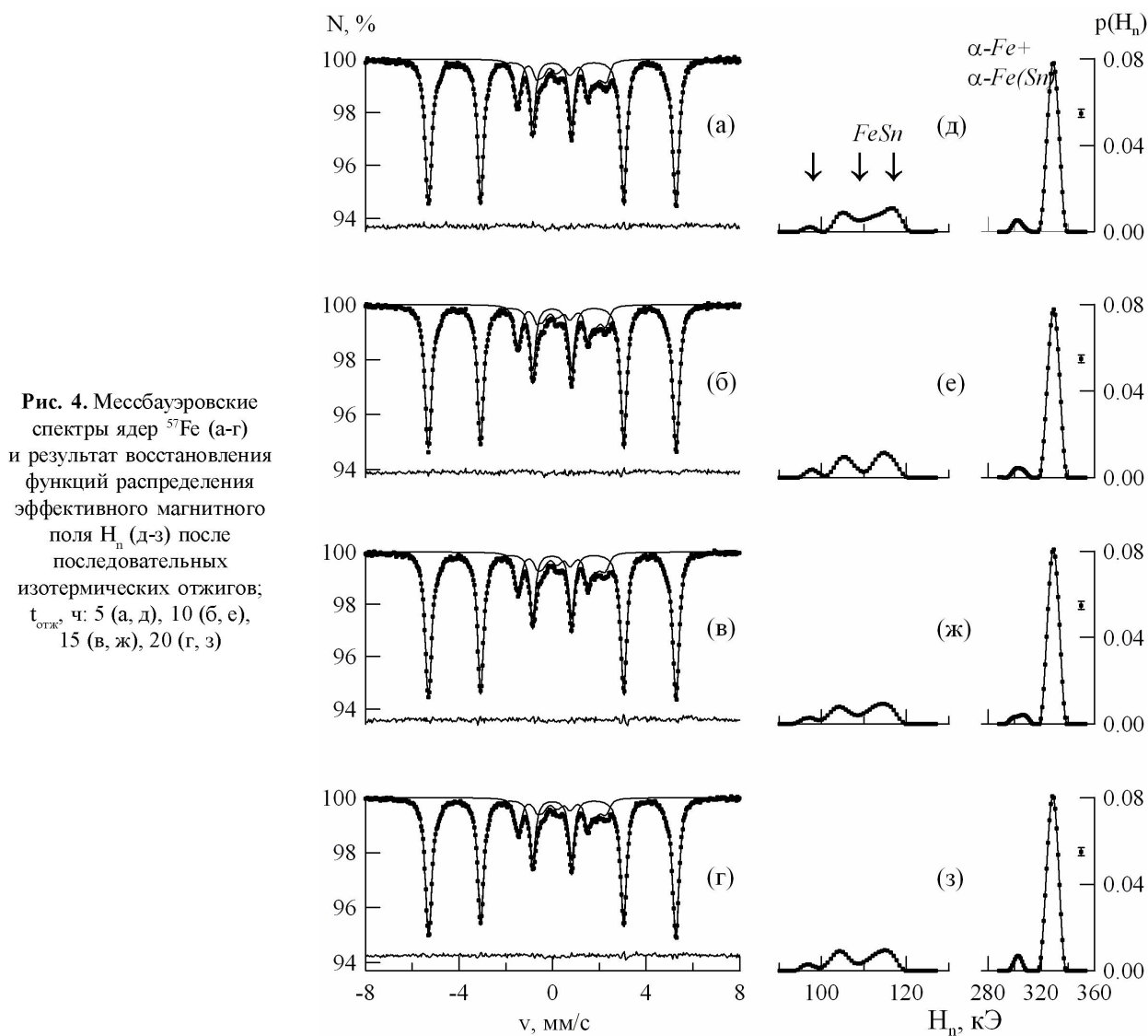


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  (а-г) и результат восстановления функций распределения эффективного магнитного поля  $H_n$  (д-з) после последовательных изотермических отжигов;  $t_{отж}$ , ч: 5 (а, д), 10 (б, е), 15 (в, ж), 20 (г, з)

Однако в работе [10] было отмечено, что атомы железа в соединении FeSn занимают три эквивалентные позиции ( $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$ ), которым соответствуют зеемановские секстеты с  $d=0,68\pm 0,02$  мм/с (относительно нитропрусида натрия),  $D=-0,45\pm 0,02$  мм/с и внутренними полями на ядре  $H_1=120,9\pm 1,5$  кЭ,  $H_2=113,6\pm 1,5$  кЭ и  $H_3=101,4\pm 1,5$  кЭ соответственно.

С учетом вида экспериментальных спектров обработка была проведена методом восстановления двух функций распределения магнитного поля  $H_n$  в интервалах  $90$  кЭ  $\ominus$   $H_n$   $\ominus$   $130$  кЭ и  $280$  кЭ  $\ominus$   $H_n$   $\ominus$   $360$  кЭ. На рис. 4, д видно, что восстановленная первая функция распределения для слоистой системы Sn-Fe после 5 ч отжига имеет трехмодальный вид. С увеличением времени отжига вид распределения существенных изменений не претерпевает (рис. 4, е-з). Стрелками показаны значения полей, характерных для FeSn [10]. Очевидно, что вновь образовавшаяся фаза является интерметаллидом FeSn.

Второе распределение в интервале полей  $280\text{--}360$  кЭ имеет двухмодальный вид с локальными максимумами  $\sim 302$  и  $\sim 330$  кЭ, которые отвечают атомам Fe в твердом растворе a-Fe(Sn) и атомам Fe в a-Fe соответственно. Согласно фазовой диаграмме [5] бинарной системы Fe-Sn растворимость олова в железе при  $550^\circ\text{C}$  достигает  $\sim 1,2$  ат. %.

На основании результатов обработки мессбауэровских спектров была получена зависимость относительных интенсивностей фаз

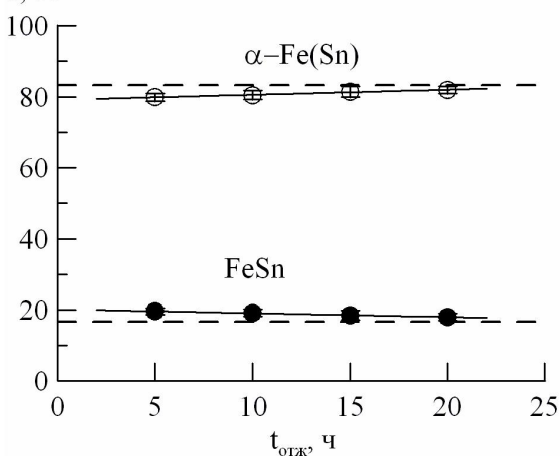


Рис. 5. Зависимости относительных интенсивностей  $I$  парциальных мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образующихся фазах от времени термического отжига при  $550^\circ\text{C}$

ных спектров образцов различных фаз от времени отжига (рис. 5).

Для достаточно тонких образцов интенсивность спектра пропорциональна числу мессбауэровских ядер. Тогда из предположения равенства вероятности эффекта Мессбауэра для различных фаз следует, что на рис. 5 представлена зависимость относительного содержания фаз в атомных единицах железа.

Из рис. 5 видно, что после 5 ч отжига относительное содержание интерметаллида FeSn составляет  $\gg 20\%$  и в дальнейшем мало изменяется. Из соотношения толщин покрытия и подложки с учетом молярных масс и плотностей олова и железа была рассчитана концентрация олова ( $14,8\%$  для слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм)) при условии полного растворения нанесенного олова в матрице железа. С использованием фазовой диаграммы бинарной системы Fe-Sn и «правила рычага» были определены относительные вклады FeSn и a-Fe(Sn) при рассчитанной концентрации олова. В дальнейшем было определено количество атомов железа, связанных с атомами олова в твердом растворе и интерметаллиде. На рис. 5 штриховыми линиями приведены результаты расчетов. Видно, что экспериментально полученные относительные вклады фаз хорошо согласуются с расчетными данными.

В результате обработки мессбауэровских спектров были получены зависимости параметров сверхтонкой структуры для твердого раствора и интерметаллида FeSn (рис. 6) от времени отжига. Видно, что средние значения сверхтонкого поля  $H_n$ , изомерного сдвига  $d_{a\text{-Fe(Sn)}}$  и квадрупольного смещения  $e_{a\text{-Fe(Sn)}}$  для твердого раствора a-Fe(Sn), так же как и средние значения изомерного сдвига  $d_{\text{FeSn}}$  и квадрупольного смещения  $e_{\text{FeSn}}$ , остаются неизменными на протяжении всего эксперимента.

Был проведен расчет вероятности появления  $m$  атомов Sn в ближайшем окружении атома Fe с использованием биномиального распределения:

$$P(m; C_{\text{Sn}}) = \frac{8!}{m!(8-m)!} C_{\text{Sn}}^m (1-C_{\text{Sn}})^{8-m}. \quad (1)$$

Для этого с учетом наличия 8 соседних атомов у атома Fe в растворе a-Fe(Sn) была пред-

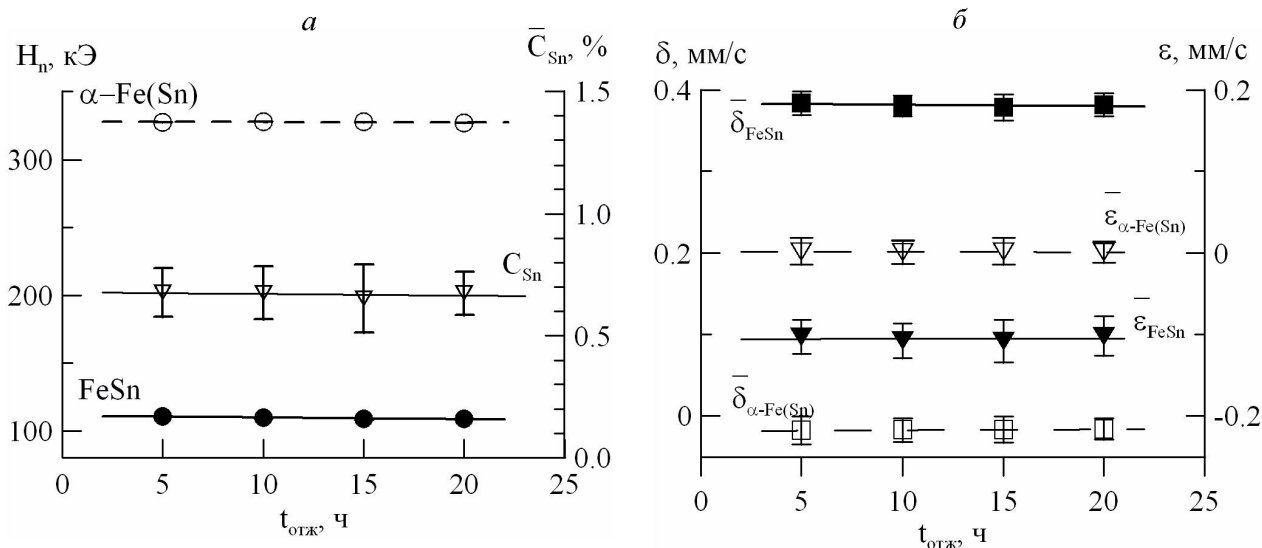


Рис. 6. Эффективное магнитное поле  $H_n$  (а), изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное смещение  $\epsilon$  (б) для парциальных спектров атомов ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образующихся фазах

положена равная вероятность замещения атомами Sn позиций атомов Fe из ближайшего окружения.

Если допустить равенство вероятностей эффекта для различных конфигураций ближайшего окружения, то отношение интенсивностей парциальных спектров будет равно отношению вероятностей реализации соответствующих конфигураций. В наших экспериментальных спектрах ядер  $^{57}\text{Fe}$  хорошо определяются два парциальных спектра с относительными интенсивностями  $I_0$  и  $I_1$ , соответствующими наиболее вероятным конфигурациям, когда в ближайшем окружении атома Fe не находятся атомы Sn ( $m=0$ ) и находится один атом Sn ( $m=1$ ), соответственно. Зная число атомов олова в каждой конфигурации ближайшего окружения и применив (1), можно рассчитать зависимость отношения интенсивностей парциальных спектров в различных конфигурациях от средней концентрации атомов олова в растворе  $\alpha\text{-Fe(Sn)}$ :

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{P(1; C_{Sn})}{P(0; C_{Sn})} = \frac{8C_{Sn}}{100 - C_{Sn}}, \quad (2)$$

откуда получаем

$$C_{Sn} = \frac{100 \cdot I_1}{8 \cdot I_0 + I_1}. \quad (3)$$

На рис. 6, а приведена зависимость средней концентрации атомов олова в твердом растворе  $\alpha\text{-Fe(Sn)}$ . Видно, что после первого отжига кон-

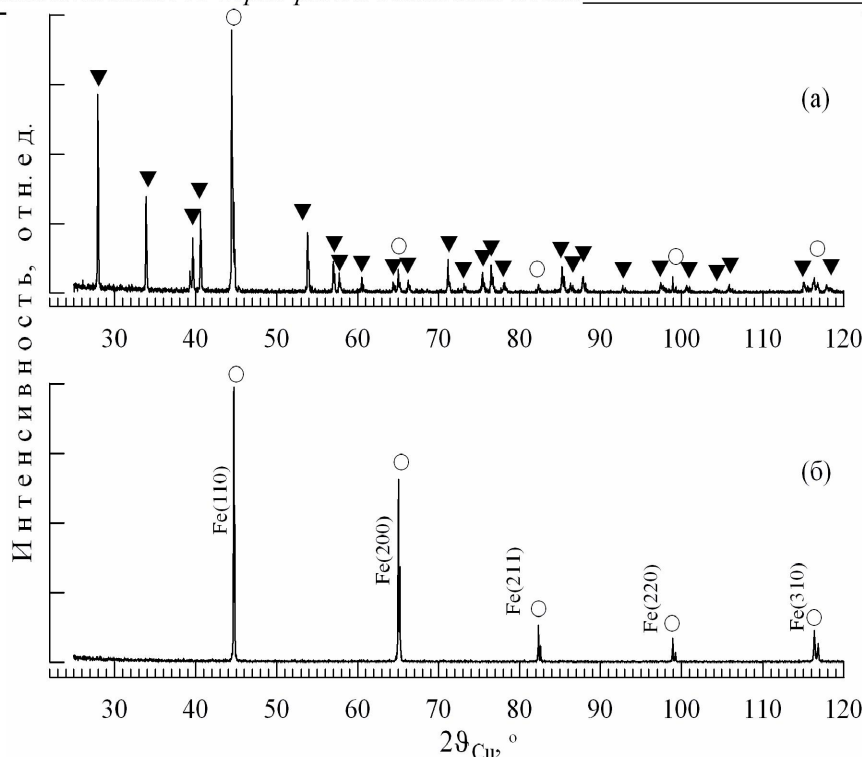
центрация олова в железе достигла  $\sim 0,7\%$ . С последующими отжигами атомы олова в образовавшемся твердом растворе не растворяются.

Таким образом, после изотермических отжигов слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) при  $550^\circ\text{C}$  вначале в результате взаимной диффузии атомы олова в матрице железа растворяются и образуются интерметаллическое соединение FeSn, затем, несмотря на достаточную концентрацию олова, дальнейшего растворения олова не происходит.

Поскольку использованный нами метод месбауэровской спектроскопии в геометрии «на поглощение» дает информацию о фазовых превращениях в объеме образца, были проведены рентгенофазовые исследования с обеих сторон образца (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что после 20 ч отжига со стороны покрытия преобладающей фазой является интерметаллид FeSn, тогда как с обратной стороны фиксируются рефлексы только твердого раствора  $\alpha\text{-Fe(Sn)}$ . Данный факт свидетельствует о неоднородности по глубине структурно-фазового состояния слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм), подвергнутой термическим отжигам при  $550^\circ\text{C}$ .

В результате исследования методами месбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) после последовательного термического отжига уста-



**Рис. 7.** Рентгеновские дифрактограммы слонстой системы Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) после отжига при 550°C в течение 20 ч: а – со стороны олова; б – со стороны железа.  
○ – α-Fe(Sn), ▼ – FeSn

новлено образование интерметаллида FeSn и твердого раствора α-Fe(Sn). Показано, что характер фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации олова в образце в процессе диффузии компонентов. Найдена зависимость средней по образцу концентрации атомов олова в растворе α-Fe(Sn) от времени отжига. Получена термически стабильная пространственно неоднородная система FeSn/α-Fe(Sn).

Автор выражает глубокую признательность профессорам К. К. Кадыржанову и В. С. Русакову за всестороннюю поддержку при проведении исследований и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта К-1198 МНТЦ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
2. Коломьцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991. 240 с.
3. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических материалов. Алматы, 2001. 315 с.
4. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S. et al // Hyperfine Interactions. 2002. V. 141/142. P. 453.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева.

М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.

6. Русаков В.С., Кадыржанов К.К. и др. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. №1. С. 60.

7. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 431 с.

8. Djega-Mariadassou C., Lecocq P. et al // Nuovo Cimento. 1966. V. 46B, N 1. P. 35.

9. Ligenza S. // Phys. Stat. sol. 1972. V. 50B. P. 379.

10. Kulshreshtha S.K., Raj P. // J. Phys. F: Metal Phys. 1981. V. 11. P. 281.

11. Yamamoto H. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 1058.

#### Резюме

Ион-плазма тозаңдату әдісімен жасалған Sn(4 мкм)-Fe(10 мкм) қабат-қабат жүйесі 550°C температурада изотермиялық өңдеулерден кейін  $^{119}\text{Sn}$  және  $^{57}\text{Fe}$  ядроларында мессбауэрлік спектроскопия әдісімен зерттелді. FeSn металларалық қоспасы және α-Fe(Sn) қатты ерітіндісі пайда болатындары анықталды. Фазалық түрленулердің өзгешелігі үлгілердің көлемінде қалайы атомдардың жергілікті концентрациясымен айқындалатыны көрсетілді. Үлгілердің көлемінде қалайы атомдардың α-Fe(Sn) қатты ерітіндісіндегі орташа концентрациясы термиялық өңдеудің ұзақтылығына байланыстылығы анықталды. Термиялық тұрақты және кеңісті әр текті FeSn/α-Fe(Sn) жүйесі пайда болатыны көрсетілген.

#### Summary

The lamellar system Sn(4 μm)-Fe(10 μm), obtained by ion-plasma scattering and subjected consequent isothermal annealing at 550°C temperature was investigated by the methods of Mossbauer spectroscopy on  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{57}\text{Fe}$  nuclei. The formation of FeSn intermetalloid and α-Fe(Sn) solid solution was