

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Палачева Валерия Валерьевна

Влияние состава и режимов термической обработки сплавов на основе системы Fe-Ga на их структуру и функциональные свойства

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель профессор, д.ф.-м.н.
Головин Игорь Станиславович

Москва – 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы	10
1.1 <i>Функциональные сплавы с высокой магнитострикцией на основе железа</i>	10
1.2 <i>Анализ равновесной и метастабильной диаграмм состояния системы Fe-Ga</i>	14
1.2.1 <i>Равновесная диаграмма состояния Fe-Ga</i>	14
1.2.2 <i>Метастабильная диаграмма состояния Fe-Ga</i>	16
1.3 <i>Формирование упорядоченных фаз в системе Fe-Ga</i>	17
1.4 <i>Общее состояние исследований в сплавах на основе Fe-Ga</i>	18
1.4.1 <i>Состояние исследований процессов упорядочения в сплавах Fe-Ga</i>	18
1.4.2 <i>Текущее состояние дифракционных методов исследования</i>	21
1.4.3 <i>Состояние исследований в сплавах Fe-Ga, легированных редкоземельными металлами и карбидом ниобия</i>	23
Выводы по главе 1	28
Глава 2. Материалы и методики исследования	30
2.1 <i>Исследуемые материалы и технология их изготовления</i>	30
2.2 <i>Термическая обработка</i>	32
2.3 <i>Методы структурного исследования</i>	32
2.3.1 <i>Дифференциально сканирующая калориметрия</i>	32
2.3.2 <i>Дилатометрия</i>	33
2.3.3 <i>Оптическая микроскопия</i>	33
2.3.4 <i>Сканирующая электронная микроскопия</i>	34
2.3.5 <i>Просвечивающая электронная микроскопия</i>	34
2.4 <i>Дифракционные методы исследования структуры</i>	34
2.4.1 <i>Рентгеновская дифракция</i>	34

2.4.2	Нейтронная дифракция	35
2.4.3	Мессбауэрская спектроскопия.....	38
2.5	Физические методы исследования структуры	39
2.5.1	Измерение магнитострикции	39
2.5.2	Магнито-силовая микроскопия	41
2.5.3	Вибрационная магнитометрия.....	41
2.5.4	Внутреннее трение	43
2.5.5	Измерение микротвердости	46
Глава 3. Исследование сплавов системы Fe-Ga со структурой на основе ОЦК		
решетки и фазовыми превращениями II рода		
47		
3.1	Исследование микроструктуры сплавов в различных состояниях	47
3.1.1	Макро и микроструктура слитка в литом состоянии	47
3.1.2	Исследование фазовых превращений методом нейтронной дифракции.....	49
3.1.3	Исследование температуры упорядочения методами внутреннего трения и вибрационной магнитометрии	52
3.1.4	Исследование эффектов неупругости на температурной зависимости внутреннего трения и модуля упругости	56
3.1.5	Исследование структуры с помощью ПЭМ	58
3.2	Свойства Fe-Ga сплавов с фазовыми превращениями II рода	61
3.2.1	Магнитосиловая микроскопия и магнитострикция	61
3.2.2	Разработка метода выплавки и прокатки литых сплавов типа Fe-19Ga, легированных NbC	63
Выводы по главе 3.....		
66		
Глава 4. Исследование сплавов на основе системы Fe-Ga с фазовыми		
превращениями I и II рода		
68		
4.1	Структурные исследования Fe-Ga сплавов.....	68
4.1.1	Структурные исследования методом рентгеновской дифракции	68

4.1.2 <i>In situ</i> исследования фазовых превращений при нагреве методом нейтронной дифракции	69
4.1.3 Исследование фазовых превращений Fe-Ga сплавов с помощью метода внутреннего трения.....	72
4.1.4 Исследование структуры Fe-Ga сплавов при изотермических выдержках	79
4.1.5 Температурно-концентрационная карта фазовых превращений Fe-Ga сплавов	85
4.2 Свойства Fe-Ga сплавов с фазовыми превращениями I рода.....	87
4.2.1 Вибрационная магнитометрия и магнито-силовая микроскопия для Fe-Ga сплавов	87
4.2.2 Магнитострикция в сплавах системы Fe-Ga с фазовыми превращениями I рода	89
Выводы по главе 4	90
Глава 5. Сплавы на основе системы Fe-Ga легированные Tb, Er, Al	92
5.1 Fe-Ga сплавы, легированные редкоземельными металлами Tb и Er	92
5.1.1 Микроструктура Fe-Ga сплавов, легированных Tb и Er	92
5.1.2 Фазовые превращения в сплавах Fe-Ga, легированных РЗМ.....	95
5.1.3 Влияние РЗМ на функциональные свойства Fe-Ga сплавов.....	99
5.2 Структура Fe-Ga сплавов, легированных Al	101
5.2.1 Исследование структуры и фазовых превращений в Fe-Ga-Al сплавах методом нейтронной дифракции.....	101
5.2.2 Анализ неупругих эффектов в сплавах системы Fe-Ga-Al	102
Выводы по главе 5	107
Выводы по работе	109
Список использованных источников	111

Введение

Актуальность работы

Магнитострикционные материалы, к которым относятся Fe-Ga сплавы, представляют собой вид функциональных материалов, основной особенностью которых является взаимодействие магнитной и механической энергии при приложении внешнего магнитного поля или напряжения. Разработанные в начале 2000 годов в США [1] ферромагнитные сплавы на основе двойной системы Fe-Ga (Galfenol: аббревиатура образована от Gallium, Ferrum, NOL – The Naval Ordnance Laboratory) обладают рекордной магнитострикцией насыщения среди сплавов на основе железа (до 400 ppm в ориентированных монокристаллах). В ряде ситуаций они являются эффективной альтернативой сплаву Terfenol-D на основе редкоземельных элементов ($Tb_{0.7}Ga_{0.3}Fe_2$) с низкими механическими характеристиками. Сплавы системы Fe-Ga используются для изготовления датчиков давления, сенсоров и гидролокаторов, что обусловлено сочетанием функциональных и механических свойств.

Низкотемпературные диффузионно-контролируемые фазовые превращения в этой системе протекают медленно, что способствует сохранению при комнатной температуре неравновесных высокотемпературных фаз, образовавшихся при кристаллизации из расплава. Наилучшие функциональные свойства в галфенолах достигаются при содержании галлия около 19 или 27 ат. %. Однако, функциональные свойства галфенолов зависят не только от состава, но и от режимов обработки сплавов [2], и могут быть улучшены за счет легирования редкоземельными элементами [3]. По мере увеличения содержания Ga в Fe-Ga сплавах их структура становится более сложной и при термических воздействиях имеет место целый каскад фазовых превращений первого и второго рода [4], включая образование как неупорядоченных A1, A2 и A3, так и упорядоченных B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉ структур.

Хотя Fe-Ga сплавы с высокими значениями магнитострикции активно используются в промышленности, физические причины формирования их функциональных свойств остаются не до конца изученными и объясненными. Этот пробел связан с недостатком структурной и микроструктурной информации на атомном уровне, а также недостатком знаний о протекающих фазовых превращениях при нагреве, охлаждении и изотермических выдержках. Соответственно, для решения указанных проблем актуальным является привлечение экспериментальных методов, с помощью которых эти структурные данные могли бы быть получены. В настоящей работе значительный объем структурных данных был получен с помощью дифракции нейтронов,

которая практически не использовалась для изучения Fe-Ga сплавов ранее. Привлечение этого метода в совокупности с комплексом металловедческих методов, таких как сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ, ПЭМ), рентгеновская дифракция, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), вибрационная магнитометрия, магнито-силовая микроскопия, внутреннее трение и др., позволил существенно уточнить и расширить информацию о фазовых превращениях в сплавах на основе системы Fe-Ga.

Цель работы

Цель работы – установить температурно-временные условия, скорость и механизмы, протекания фазовых превращений первого и второго рода в сплавах на основе системы Fe-Ga при различных режимах термических воздействий для формирования фундаментальных представлений о взаимосвязи микроструктуры и функциональных свойств галфенолов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) проанализировать кинетику фазовых превращений I и II рода в сплавах системы Fe-Ga в интервале содержания Ga от 15 до 29 ат. % при нагреве, охлаждении и изотермических выдержках;
- 2) построить диаграммы распада метастабильных фаз в литых сплавах на основе системы Fe-Ga;
- 3) выявить механизм влияния дополнительного легирования (PЗМ (Tb, Er), Al, NbC) на функциональные свойства и фазовые превращения в тройных сплавах Fe-Ga-PЗМ и Fe-Ga-Al;
- 4) рекомендовать составы и режимы термической обработки сплавов системы Fe-Ga с целью получения сплавов (а) с повышенной магнитострикцией, (б) с переменной зависимостью магнитострикции от величины магнитного поля, (в) со стабильно высокой намагниченностью при температурах до 600°C.

Научная новизна

1) Изучен переход от метастабильной к равновесной фазовой диаграмме Fe-Ga в литых сплавах с концентрацией галлия от 15 до 29 ат. %. Выявлены температурно-временные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз при кристаллизации Fe-Ga сплавов.

2) Впервые для характеристики структуры объемных образцов сплавов системы Fe-(15-29)Ga использованы методы нейтронной дифракции в *in situ* режиме и механической спектроскопии в широком интервале температур. В литых и закаленных

сплавах типа Fe-27Ga установлены фазовые превращения при постоянном нагреве: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow A2$ (B2). Фазовые превращения сопровождаются изменением объема элементарной ячейки, возникновением внутренних напряжений, изменением магнитной структуры и характеризуются пиками внутреннего трения ($Q_m^{-1} \sim \dot{T}/f$). Температурно-временные интервалы фазовых превращений при различных режимах термического воздействия определены как в *in situ* режиме с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, вибрационной магнитометрии, дилатометрии, так и после длительных отжигов методами рентгеноструктурного и СЭМ, EBSD анализа, мессбауэрской спектроскопии, магнито-силовой микроскопии.

3) Установлено, что $D0_3$ (sp. gr. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow $L1_2$ (sp. gr. $Pm\bar{3}m$) превращение в сплавах Fe-Ga происходит через разупорядочение $D0_3$ фазы в $A2$ структуру, которое сопровождается $A2$ (sp. gr. $Im\bar{3}m$) \rightarrow $A1$ (sp. gr. $Fm\bar{3}m$) превращением и последующим упорядочением $A1$ фазы в $L1_2$ структуру. Выявлен температурно-временной интервал появления неупорядоченных фаз при непрерывном нагреве и изотермических выдержках в интервале температур 400-475°C.

Практическая значимость

1) Разработана карта фазовых превращений для сплавов с содержанием Ga от 15 до 29 ат. % для системы Fe-Ga, позволяющая установить степень распада неравновесных фаз и образования равновесных фаз и, таким образом, связать структурные превращения с функциональными свойствами фаз.

2) На основе изучения фазовых превращений при нагреве, изотермическом отжиге и охлаждении, предложены режимы термической обработки для формирования сплавов с регулируемой магнитострикцией и сплавов со стабильно высокой намагниченностью при нагреве и охлаждении.

3) Предложены составы и режимы термической обработки Fe-Ga сплавов, легированных Tb, для повышения функциональных свойств и стабильности структуры. Установлено, что добавка тербия в сплав состава Fe-27,0Ga приводит к замедлению зарождения и роста $L1_2$ фазы за счет конкурентного выделения обогащенной тербием и галлием фазы по границам зерен. Определен равновесный состав фазы, одновременно обогащенной Tb и Ga – $Fe_{44}Ga_{47}Tb_9$.

Положения, выносимые на защиту

1) Температурно-временные интервалы и механизмы образования упорядоченных и неупорядоченных фаз в широком диапазоне концентраций и температур сплавов системы Fe-Ga;

2) Процессы формирования функциональных свойств: повышенная магнитострикция, переменная зависимость магнитострикции в зависимости от величины магнитного поля, стабильная намагниченность вплоть до высоких температур исследуемых сплавов;

3) Механизмы влияния легирующих элементов (Tb, Er, Al, NbC) на фазовые переходы и функциональные свойства исследуемых Fe-Ga сплавов.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1) В.В. Палачева, А. Эмдади, И.С. Головин. Исследование процессов упорядочения в сплавах системы Fe-Ga. с.12. XXIII Международная научная конференция «Релаксационные явления в твердых телах». г. Воронеж 16-19 сентября 2015 г.

2) I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov. Phase transitions in metastable Fe-Ga-based alloys. 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), July 3-8, 2016, Nara, Japan.

3) I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov. Structure of Fe-Ga based alloys with giant magnetostriction. 6th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers. September 27-30, 2016, Athens, Greece.

4) I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A. Emdadi, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, F. Emeis, S.V. Divinski, G. Wilde. Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe-Ga composites. 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), June 18-23, 2017, San Sebastian, Spain.

5) V.V. Palacheva, A. Emdadi, F. Emeis, I.A. Bobrikov, S.V. Divinski, A.M. Balagurov, G. Wilde, I.S. Golovin. Diffusion-controlled phase transition as a tool for tailoring Fe-Ga functional properties. Diffusion Fundamentals VII. July 3-7, 2017, NUST MISiS Moscow, Russia.

6) I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A. Emdadi, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, A. Heintz, D. Mari. Anelasticity of phase transitions in Fe-Ga alloys. The 18th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-18), September 12-15, 2017, Foz do Iguaçu, Brazil.

7) V.V. Palacheva, A. Emdadi, V.V. Cheverikin, A.Yu. Churyumov, I.S. Golovin. Structure and magnetic properties of Fe-Ga alloys doped by Tb. The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2018), July 2-6, 2018, Rome, Italy.

8) I.S. Golovin, V.V. Palacheva, G. Vuilleme, D. Mari, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov. Mechanical spectroscopy as a tool to study first and second order transitions in metastable Fe-Ga alloys. The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2018), July 2-6, 2018, Rome, Italy.

9) В.В. Палачева, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров, И.С. Головин. Фазовые превращения в функциональных сплавах систем Fe-Ga и Fe-Ga-RE. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, Россия, 1-5 октября 2018.

10) В.В. Палачева, А. Карием К.М., И.С. Головин. «Механизмы неупругости в Fe-(8-33 %)Ga сплавах», с. 29. Школа молодых ученых «Молодежная конференция ФКС-2019» 11-16 марта 2019, Санкт-Петербург.

11) V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, V.V. Korovushkin, I.S. Golovin, The influence of microalloying and heat treatment on the structure and properties of Galfenol with high gallium concentration. 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, April 25-26, 2019, NUST MISiS Moscow, Russia.

Публикации

Результаты исследования изложены в 18 рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 8 выводов, библиографического списка из 109 наименований. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 58 иллюстраций и 14 таблиц.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 *Функциональные сплавы с высокой магнитострикцией на основе железа*

Явление магнитострикции, то есть изменение размеров кристаллического тела при намагничивании и размагничивании было открыто Джоулем в 1842 году [5]. Магнитострикция обусловлена изменением энергетического состояния кристаллической решетки материала в магнитном поле и, как следствие, расстояний между узлами решетки [5]. Магнитострикционные материалы – это материалы, способные значительно изменять свои линейные размеры и форму при намагничивании. Этот эффект позволяет преобразовывать электромагнитную энергию в механическую и наоборот. Обратное по отношению к магнитострикции явление известно как эффект Виллари [6]. Виллари эффект или магнитоупругий эффект – это изменения намагниченности тела при его деформации в упругой области нагружения.

Fe-Ga сплавы относятся к магнитомягким материалам. Магнитомягкие материалы – это материалы, обладающие свойствами ферромагнетика или ферримагнетика, причём их коэрцитивная сила по индукции составляет не более 4 кА/м [7]. Такие материалы также обладают высокой магнитной проницаемостью. Из-за высокой чувствительности магнитомягких ферромагнитных материалов к внешним магнитным полям и деформациям, они широко применяются в современных технологиях и высокотехнологичных отраслях промышленности: например, из них изготавливают мощные гидролокаторы, приводы для прецизионных станков, активные антивибрационные системы и другое [2, 8]. Магнитострикционные материалы являются стратегическим функциональным материалом и привлекают внимание исследователей в промышленно развитых странах [9-11]. В частности, для развития передовых технологий и систем защиты требуются интеллектуальные устройства небольших размеров с высокой магнитострикцией, что, в свою очередь, способствует появлению новых высокопроизводительных магнитострикционных материалов [1-9]. Для применения в качестве антивибрационных изделий магнитострикционные материалы должны обладать демпфирующей способностью и заданной механической прочностью.

Магнитостриксию принято разделять на продольную и поперечную: то есть $\lambda_{||}$ - продольная магнитострикция – напряженность поля совпадает с направлением измерения магнитострикции, λ_{\perp} - поперечная магнитострикция – эти направления взаимно перпендикулярны. Между собой продольная и поперечная магнитострикции связаны как [12, 13]:

$$\lambda_{\perp} = -\lambda_{\parallel}/2. \quad (1.1)$$

Различают изотропную и анизотропную магнитострикцию. В кубических кристаллах анизотропная магнитострикция обычно характеризуется двумя основными константами λ_{100} и λ_{111} , то есть относительное изменение размера кристалла в направлениях [100] и [111] при намагничивании идет в тех же направлениях. Константы λ_{100} , λ_{111} могут быть как положительными, так и отрицательными. Знак и величина магнитострикции зависят от состава вещества, температуры, кристаллографической текстуры, примесей, термической обработки и др. Магнитострикция насыщения в 3d-металлах, таких как Fe, Co и Ni, или в сплавах Fe-Ni и Fe-Co ограничена несколькими десятками ppm (10^{-6}), а поле насыщения составляет несколько сотен Эрстед (100 Эрстед \sim 7958 А/м).

В таблице 1.1 приведены магнитострикционные характеристики для некоторых сплавов: магнитная проницаемость (μ), магнитострикция насыщения (λ_s) и коэрцитивная сила (H_c). Сплав пермендюр, имеет сравнительно большие положительные значения магнитострикции насыщения и намагниченности, ферриты обладают высокими удельным электрическим сопротивлением и коррозионной стойкостью. Кроме того, эти материалы сравнительно дешевы. Однако сравнительно низкие величины магнитострикции таких материалов заметно сдерживают их широкое применение в технике.

Таблица 1.1. Магнитострикционные характеристики некоторых сплавов.

Материал, его марка	Химический состав	μ	$\lambda_s \times 10^{-6}$	$H_c \times 10^2, \text{ А/м}$
Никель, НП2Т	Ni > 98%	35	-37	1,7
Сплав пермендюр, 49КФ	49% Co, 2%V, ост. Fe	200	+70	1,4
Сплав алфер, 12Ю	12,5%Al, ост. Fe	30	+40	0,12
Сплав НИКОСИ	4%Co, 2%Si, ост. Ni	210	от -25 до -27	0,2-0,3
Керамические ферриты	Ni-, Co-, Cu-ферриты	15-25	от -26 до -30	2-4
Терфенол D	Tb _{0.3} Dy _{0.7} Fe ₂	2-10	1000	\sim 5000 (70 Э)

Из таблицы 1.1 видно, что значения магнитострикции для приведенных промышленных сплавов варьируются от -25 до +70 ppm. Для сплавов специального назначения (функциональных сплавов) желательно иметь величину магнитострикции выше, при меньших полях насыщения.

Такой системой с громадным магнитострикционным эффектом являются сплавы на основе редкоземельных сплавов со структурой типа $R_xR'_{1-x}Fe_2$ (например, $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ Terfenol-D) [14]. Они обладают большими, а точнее говоря, гигантскими значениями магнитострикции порядка 1000-2000 ppm [9, 15-17]. Однако, низкий комплекс механических свойств и большая собственная магнитокристаллическая анизотропия возникающая, в основном, из-за наличия редкоземельных ионов, приводит к тому, что для насыщения намагниченности требуется значительное магнитное поле ($H_s > 1000$ Э или ~ 80 кА/м). Эти особенности ограничивают применение сплавов на основе редкоземельных элементов.

Другой подход к достижению высокой магнитострикции насыщения заключается в переориентации мезоскопических мартенситных областей, образование которых стимулируется магнитным полем. Наиболее известной группой сплавов, основанной на этом эффекте, являются ферромагнитные сплавы с памятью формы (англоязычная аббревиатура - FSMA). Например, сплавы системы Ni-Mn-Ga, используются в производстве актуаторов с 1990-х годов [16, 17]. Основным их недостатком является жесткая температурная привязка к интервалу мартенситного превращения.

Таким образом, материалы с магнитострикционным эффектом можно условно разделить на ферромагнитные 3d-металлы и сплавы, сплавы на основе редкоземельных элементов, сплавы с памятью формы. Материалы первого и третьего типов являются механически прочными и достаточно пластичными, тогда как большинство материалов второго типа являются хрупкими, которые затруднительно применять в условиях механического нагружения.

С целью получения высоких значений магнитострикции в комплексе удовлетворительных механических свойств в начале 2000 годов открыты и разработаны ферромагнитные сплавы двойной системы Fe-Ga, Галфенолы [9-11], обладающие наивысшей среди сплавов на основе железа магнитострикцией насыщения (до 400 ppm для монокристаллов) при комнатной температуре. Галфенолы являются хорошей альтернативой сплаву Terfenol-D. Сплавы на основе системы Fe-Ga в настоящее время являются одними из наиболее перспективных материалов, что обусловлено удачным сочетанием их функциональных и механических свойств.

В диссертации объектами исследования являются сплавы на основе системы Fe-Ga с содержанием Ga от 8 до 29 ат. %. При концентрациях Ga менее 20 ат % в системе Fe-Ga наблюдаются фазовые превращения II рода $A2 \leftrightarrow D0_3$ при непрерывном нагреве. При концентрациях Ga более 20 ат % в системе Fe-Ga имеет место целый каскад, по определению Хачатуряна [4], фазовых превращений, как первого, так и второго рода.

Преобразования второго рода включают образование упорядоченных B2, D0₃, L1₂ и D0₁₉ структур на основе A2, A1 и A3.

Основным функциональным свойством Fe-Ga сплавов является магнитострикция, и она сильно зависит от структуры и фазового состава сплава. В работе [18] приводятся данные по магнитострикции для монокристаллов сплавов Fe-Al в сравнении с монокристаллами Fe-Ga. По оси y отложена суммарная магнитострикция насыщения ($3/2 \lambda_{100} = -\lambda_{\parallel} + \lambda_{\perp}$) в направлении [100] в ppm, по оси x концентрация Ga ат. %. Результаты для сплава Fe-Al согласуются с результатами работы [8]. Из рисунка 1.1 видно, что магнитострикция для монокристаллов Fe-Ga значительно превышает ту же величину для монокристаллов системы Fe-Al при содержании легирующего элемента до приблизительно ~ 20 ат. %.

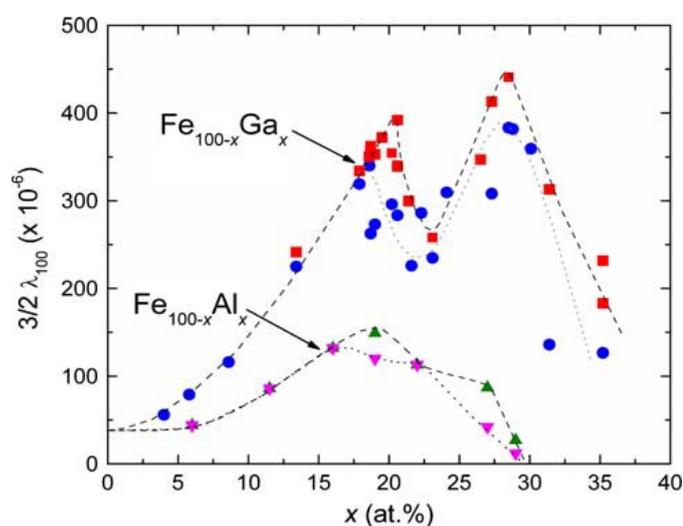


Рис. 1.1 Зависимость магнитострикции для сплавов Fe-Ga и Fe-Al [18].

На приведенном рисунке синие кружки для сплавов Fe-Ga и розовые треугольники для Fe-Al сплавов означают охлаждение образцов с печью (600°C/час). Красные квадраты для Fe-Ga и зеленые треугольники для Fe-Al – выдержка в печи 4 ч. с последующей закалкой в воду с 1000°C. На кривой зависимости магнитострикции от содержания галлия наблюдается два максимума. Первый максимум магнитострикции для сплава Fe-Al имеет место при содержании Al равным 18 %.

Магнитострикция для закаленного монокристалла Fe-20Ga достигает 400 ppm в направлении [100], а для закаленного Fe-18Al – 125 ppm. Последняя величина более чем в 2,5 раза уступает по своему значению в сравнении со сплавом Fe-20Ga.

Как видно из рисунка 1.1, максимальные функциональные свойства в Fe-Ga сплавах достигаются при содержании порядка 17-19 и 27-28% Ga. Магнитострикция

изменяется в зависимости от содержания Ga, достигая максимума вблизи предела его растворимости (Ga в α -Fe), где Ga находится в узлах ОЦК решетки α -Fe (фаза A2). Увеличение магнитострикции $3/2 \lambda_{100}$ ($3/2 \lambda_{100} = \lambda_{\perp} + (-\lambda_{\parallel})$), происходит при замещении даже небольшого количества Fe на Ga. Магнитострикция параболически увеличивается до 17 % Ga, независимо от предварительной термической обработки, однако при содержании Ga более 17 % термообработка существенно влияет на величину магнитострикции. Также выявлено, что магнитострикция параболически увеличивается до максимального значения $3/2 \lambda_{100}$ около (400×10^{-6}) при 19 % Ga в случае закалки с высоких температур, так как закалка способствует сохранению разупорядоченной A2 фазы при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении содержания Ga магнитострикция снижается. Это можно объяснить тем, что даже в случае закалки появляется метастабильная упорядоченная D0₃ структура [18]. Рост второго пика магнитострикции обнаружен при содержании Ga около 27 %, который является следствием значительного снижения модуля сдвига и упорядочением D0₃ структуры в этих сплавах. Затем, на зависимости наблюдается падение магнитострикции из-за образования упорядоченной равновесной L1₂ фазы, обладающей отрицательной магнитострикцией. Таким образом, термическая обработка может оказать значительное влияние на распределение фаз (A2, D0₃, L1₂), а значит и на магнитострикцию в Fe-Ga сплавах, при содержании Ga от 17 до 28 %.

1.2 Анализ равновесной и метастабильной диаграмм состояния системы Fe-Ga

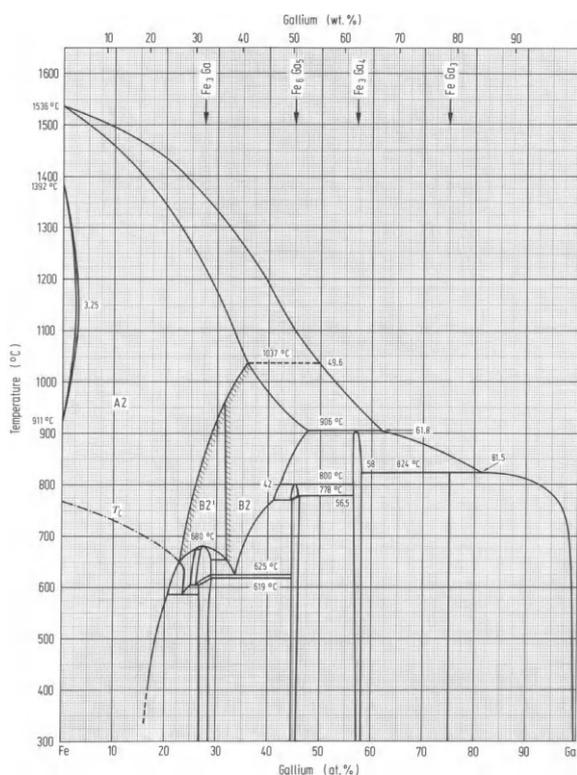
1.2.1 Равновесная диаграмма состояния Fe-Ga

Наиболее широко распространена и получила общее признание равновесная диаграмма состояния (РДС) системы Fe-Ga [19] Кубашевски. Эта ДС представлена на рисунке 1.2. а, хотя и она основана на результатах исследований Кёстера и Гёдека [20], но эти две диаграммы значительно отличаются между собой. Кёстер и Гёдеке в основе своих исследований использовали данные Дж. Браса [21], Дазарати и Юм-Роэри [22], Мейснера и Шуберта [23].

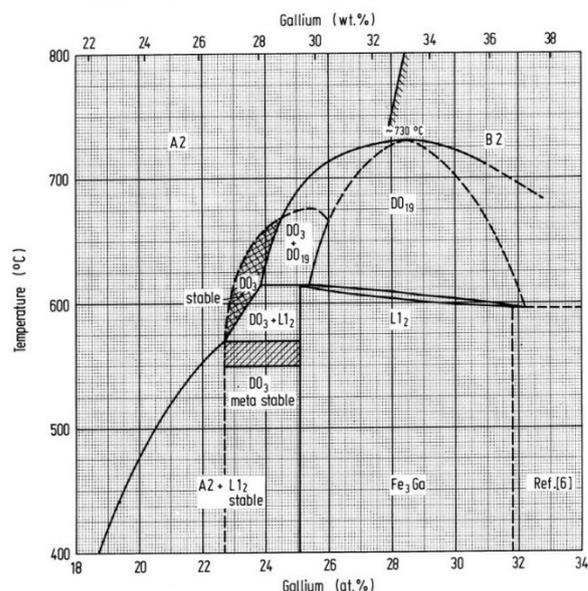
Разница между диаграммами, представленными на рисунке 1.2, состоит в том, что область существования упорядоченной фазы L1₂ при комнатной температуре шире на рис. 1.2 б, чем на 1.2 а ~ 26-29 ат. %. Более того, область сосуществования A2 и L1₂ фаз при комнатной температуре тоже шире. Наблюдаются несовпадения по температурам превращения. Например, по диаграмме Кубашевски, для сплава с содержанием Fe-25Ga формирование L1₂ фазы при охлаждении начинается уже при 620°C, в сравнении с температурой 610°C на диаграмме Дж. Браса.

РДС системы Fe-Ga относится к типу содержащих замкнутую область γ -фазы («петлю») и включает четыре стабильных соединения, а именно: Fe_3Ga , Fe_6Ga_5 (в двух модификациях); Fe_3Ga_4 и FeGa_3 . Из диаграммы состояния видно, что замкнутая область раствора Ga в (γ -Fe) существует в интервале температур 911-1392°C, при максимальной атомной доле Ga 3,25 % при 1140°C.

Диаграмма состояния характеризуется существованием большой области твердого раствора Ga в ОЦК Fe, являющегося стабильной фазой, как в разупорядоченном (A2), так и в упорядоченных (B2 и D0_3) состояниях. Максимальная растворимость Ga в (α -Fe) равна 35,1 %, при температуре перитектической реакции равной 1037°C



а



б

Рис. 1.2. Диаграмма состояния Fe-Ga по О. Кубашевски, 1982 г (а) [19] и по Дж. Брасу, 1977 г (б) [21].

По перитектической реакции образуются три фазы, а именно: при 1037°C — ОЦК упорядоченный (B2) твердый раствор, Fe_3Ga_4 (моноклинная и метамагнитная) и FeGa_3 - соединение постоянного состава, являющееся диамагнитным при 824°C. Фаза Fe_6Ga_5 образуется при 800°C по перитектоидной реакции и в температурном интервале 770-778°C. Соединение Fe_6Ga_5 образуется из твердого раствора и соединения Fe_3Ga_4 и претерпевает полиморфное превращение, температура которого со стороны Ga составляет 778 °C.

Соединения Fe_3Ga_4 и $FeGa_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 906 и 824°C. Растворимость Fe в Ga в твердом состоянии незначительна. Растворимость галлия в α -Fe при комнатной температуре составляет 17 %.

1.2.2 Метастабильная диаграмма состояния Fe-Ga

На практике условия кристаллизации галфенолов таковы, что обычно формируется метастабильное фазовое состояние. Это справедливо также для большинства видов термических обработок с охлаждением в воде, масле или на воздухе. Более того, даже охлаждение в печи не позволяет достигнуть равновесного состояния и в сплаве формируются фазы A2, D0₃ и L1₂. Для сплавов Fe-Ga наиболее востребованным является участок с содержанием Ga примерно до 35 % [4, 24]. Фрагмент этой части метастабильной диаграммы представлен на рисунке 1.3.

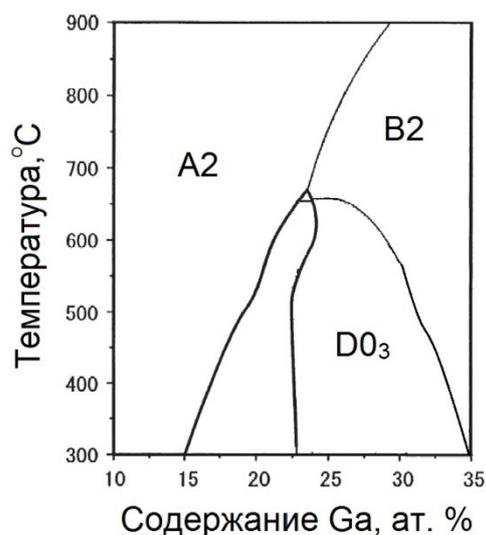


Рис. 1.3. Метастабильная диаграмма состояния Fe-Ga [24].

Согласно равновесной диаграмме Fe-Ga, неупорядоченная ОЦК (или A2) фаза находится в равновесии с упорядоченной ГЦК (или L1₂) фазой. Рисунок 1.3 иллюстрирует метастабильное равновесие между ОЦК-фазой и метастабильной упорядоченной фазой D0₃ на основе ОЦК, которая конкурирует с равновесной L1₂ при температурах ниже ~ 650°C. При комнатной температуре в широком интервале концентраций 23-35% существует метастабильная D0₃ фаза.

При определенных условиях кристаллизации в сплавах типа Fe-19Ga могут формироваться разупорядоченная A2 (тип α -Fe с атомами Fe и Ga, $Im\bar{3}m$) и D0₃ (BiF₃-тип, структура с атомами Fe и Ga частично упорядоченными, $Fm\bar{3}m$) фазы.

В сплавах типа Fe-27Ga могут формироваться три неупорядоченные структуры: A1 (тип γ -Fe с атомами Fe и Ga, $Fm\bar{3}m$), A2 и A3 (гексагональная плотноупакованная структура, $P6_3/mmc$). На основе трех вышеприведенных неупорядоченных структур могут формироваться четыре упорядоченных структуры: L1₂ (Cu₃Au-тип, $Pm\bar{3}m$) на основе гцк-фазы; B2 (CsCl-тип, $Pm\bar{3}m$) и D0₃ на основе оцк-фазы, и D0₁₉ (MgCd₃-тип, $P6_3/mmc$) на основе ГП фазы.

1.3 Формирование упорядоченных фаз в системе Fe-Ga

Об образовании сверхструктуры в сплавах на основе железа принято говорить в том случае, если атомное упорядочение распространяется более, чем на три координационные сферы или на несколько подрешеток [5, 25]. Температура перехода от неупорядоченного расположения атомов замещения в решетке к упорядоченному называется температурой Курнакова (T_0) [26]. Упорядочение возможно, если энергия смешения $W^{(1)}$ (упорядочения) оказывается меньше нуля, то есть:

$$W^{(i)} = W_{Fe-s}^{(i)} - 0,5(W_{Fe-Fe}^{(i)} - W_{s-s}^{(i)}) \quad (1.2)$$

где $W_{Fe-s}^{(i)}, W_{Fe-Fe}^{(i)}, W_{s-s}^{(i)}$ – энергии взаимодействия между атомами железа (Fe) и атомами замещения (s) в 1-й координационной сфере.

Типичные элементарные ячейки дальнего порядка (сверхструктур) в сплавах на основе железа, приведены на рисунке 1.4 [5, 25, 27].

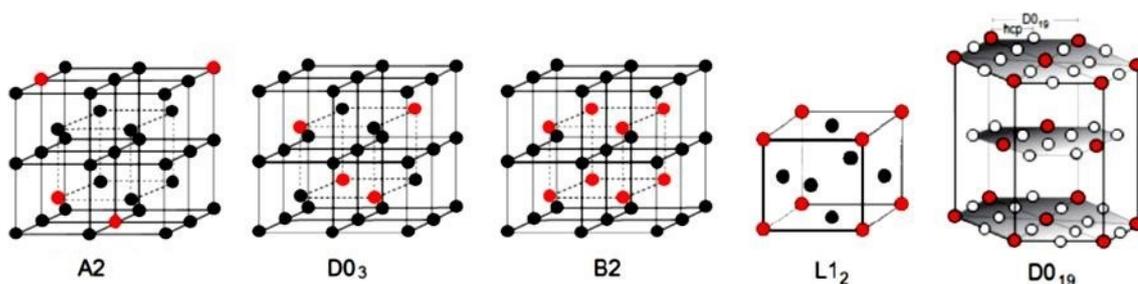


Рис. 1.4. Элементарные ячейки сверхструктур в сплавах на основе железа.

Сверхструктуры можно разделить на группы в зависимости от того, на базе какой структуры они сформированы. С этой точки зрения сверхструктуры типа B2 и D0₃ образованы в результате упорядочения ОЦК решетки (A2), сверхструктуры типа L1₂ – в результате упорядочения ГЦК решетки (A1), а сверхструктура типа D0₁₉ – в результате упорядочения ГП решетки (A3).

Наиболее распространенными типами дальнего порядка в сплавах на основе Fe являются сверхструктуры типа B2 и D0₃. Они образуются в сплавах железа с Al, Si, Ga, Ge. (B2 и D0₃) и, кроме того, с Co, Be, Rh (B2). Выборочно примеры упорядоченных сплавов на основе железа приведены в таблице 1.2 по данным работы [6]. В таблицу 1.2 нами добавлены структуры Fe-Ga сплавов.

Таблица 1.2. Общие характеристики упорядоченных структур на основе железа [6].

Сплав	Тип решетки	Состав	Симметрия	Пространственная группа	Базовая решетка
Fe-Al	B2	AB(FeAl)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
	D0 ₃	A ₃ B(Fe ₃ Al)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
Fe-Si	B2	AB(FeSi)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
	D0 ₃	A ₃ B(Fe ₃ Si)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
Fe-Co	B2	AB(FeCo)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
Fe-Ga	B2	AB(FeAl)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
	D0 ₃	A ₃ B(Fe ₃ Al)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ОЦК
	L1 ₂	A ₃ B (Cu ₃ Au)	Кубическая	<i>Pm3m</i>	ГЦК
	D0 ₁₉	AB ₃ (MgCd ₃)	Тетрагональная	<i>P6₃/mmc</i>	ГП
Fe-Ni	L1 ₀	AB(FeNi)	Тетрагональная	<i>F4/mmm</i>	ГЦК

Если энергия смешения ($W^{(1)}$) больше нуля, то возможно расслоение твердого раствора, то есть образование микрозон с повышенным содержанием или железа, или атомов замещения. Примером такой системы является система Fe-Cr.

1.4 Общее состояние исследований в сплавах на основе Fe-Ga

1.4.1 Состояние исследований процессов упорядочения в сплавах Fe-Ga

Наивысшими значениями магнитострикции среди сплавов на основе железа обладают галфенолы, которые представляют собой твердый раствор Ga в α -Fe, то есть имеющие A2 структуру и содержащие Ga 19 и 27 %. Значения магнитострикции в этих сплавах для монокристаллов могут достигать 400 ppm в малом поле насыщения ~ 100 Э [8]. Галфенолы имеют небольшой магнитный гистерезис и высокую прочность на разрыв (порядка 500 МПа). Сплавы Fe-Ga обладают высокой магнитной проницаемостью ($\mu_r > 100$), высокой температурой Кюри ($T_C > 650$ °C) и хорошими коррозионно-стойкими характеристиками [28, 29].

С момента открытия гигантской магнитострикции в Fe-Ga сплавах начались интенсивные исследования галфенолов во всем мире [3, 4, 30-37].

Диффузионно контролируемые фазовые превращения в этой системе затруднены, что приводит к сохранению при комнатной температуре высокотемпературных фаз после литья или закалки, в результате чего возникает возможность их распада при последующем нагреве или изотермическом старении [38]. Практически во всех работах отмечается, что максимальные функциональные свойства в Fe-Ga сплавах достигаются при содержании Ga около 19 и 27 ат.%. Функциональные свойства сильно зависят от режимов различной обработки сплавов, размера зерна и дополнительного легирования [1-3, 18, 39, 40].

Увеличение магнитострикции Fe при его легировании немагнитным Ga не нашло до настоящего времени исчерпывающего объяснения. Ряд авторов связывают повышение функциональности в присутствии тербия с усилением тетрагональных Ga-Ga наногетерогенных областей в A2 матрице [34].

Согласно двойной равновесной диаграмме Fe-Ga [19], сплавы с 13%Ga близки к границе растворимости Ga в α -Fe, то есть они относятся к A2 области - неупорядоченному твердому раствору на основе оцк железа. Сплавы с более высоким содержанием Ga принадлежат двухфазной области (A2+L₁₂). Сплавы, с более чем 19%Ga, не представляют значительного интереса из-за развития в них дальнего упорядочения, снижающего их основные функциональные свойства [18]. Образование равновесной упорядоченной L₁₂ фазы в Fe-Ga сплавах с 13-19%Ga ниже 650°C происходит столь медленно, что превращения протекают по метастабильной диаграмме: при климатических температурах структура сплавов с 13-19%Ga состоит из смеси A2 и D0₃ фаз [24]. Выделению D0₃ фазы могут предшествовать наноразмерные выделения переходной B2 фазы нестехиометрического состава [41]. Закалка подавляет формирование упорядоченных фаз, в то время как отжиг двойных Fe-Ga сплавов провоцирует формирование двухфазной A2 + D0₃ структуры при содержании 14-20%Ga [42].

Демпфирующая способность сплавов с магнитоупругим гистерезисом определяется целым рядом как физических механизмов, так и технологических факторов при изготовлении изделия [43]. Величина максимума на амплитудной зависимости ВТ ($Q_{h,max}^{-1}$) линейно связана с константой магнитострикции насыщения (λ_S), то есть: $Q_{h,max}^{-1} \sim \lambda_S$ [40]. По величине λ_S сплавы Fe-Al в несколько раз превосходят α -Fe (например, для Fe-16Al: $\lambda_{100} = 85 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -2 \times 10^{-6}$, $\lambda_{polycr} \approx 35 \times 10^{-6}$), но в свою очередь в несколько раз уступают по этой характеристике исследуемым сплавам системы Fe-Ga или галфенолам (например, для Fe-17Ga: $\lambda_{100} = 207 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -12 \times 10^{-6}$, $\lambda_{polycr} \approx 35 \times 10^{-6}$), нашедшим бурное

применение в последние годы в качестве электромагнитных датчиков различного назначения. Благодаря высоким стрикционным значениям сплавы системы Fe-Ga представляют несомненный интерес и в качестве высокодемпфирующих материалов [44]. Из-за относительно высокой стоимости Ga интерес представляют сплавы тройной системы Fe-Al-Ga, в которой некоторое количество атомов Al заменено на атомы Ga.

До определенной степени фазовые диаграммы систем Fe-Al, Fe-Ga подобны друг другу со стороны железа. Электронная конфигурация немагнитных элементов Al и Ga $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$, соответственно. Их внешние орбитали подобны до определенной степени. Оба элемента Al и Ga усиливают магнитострикцию ОЦК Fe, усиливая тем самым демпфирующую способность сплавов. Поэтому Fe-Al и Fe-Ga сплавы демонстрируют и много общих черт с точки зрения их неупругих свойств.

Высокое демпфирование в галфенолах было впервые отмечено в работе [45], после чего несколько статей было опубликовано китайской группой проф. Джу. Огромную роль в формировании функциональных свойств данных сплавов играет их структурное упорядочение. В галфенолах возможно формирование следующих упорядоченных фаз: B₂, D₀₃, D₀₁₉ и L₁₂. Согласно существующим фазовым диаграммам, дальнейшее упорядочение в Fe-Al и Fe-Ga сплавах при комнатной температуре соответствует концентрации 18-19%Al (в системе Fe-Al) и 12-15%Ga (в системе Fe-Ga). Тем не менее, эффект ближнего упорядочения, приводимый в настоящее время только на диаграмме Fe-Al в виде K₁ – области (начинается от ~11-12%Al), пока не исследован в сплавах Fe-Ga. Весьма перспективным является также возможность усиления функциональных свойств галфенолов за счет дополнительного легирования.

Для того, чтобы иметь уверенность в работоспособности новых функциональных материалов, необходимо понимание на атомном уровне природы структурно-фазовых превращений, приводящих к изменению эксплуатационных свойств. Развитие теоретического моделирования – один из важных факторов, способствующих расширению знаний о фундаментальных основах свойств веществ. Сейчас «первопринципные» методы – это весьма надежный инструмент для расчета свойств основного состояния и основа для прогнозирования макроскопических характеристик сложных систем. Важным является получение результата в виде общей закономерности или указания возможных причин того или иного явления или процесса. Поэтому, одновременное теоретическое прогнозирование и экспериментальное исследование структурного состояния и свойств материалов представляет значительный научный и практический интерес.

Исследования кристаллической структуры, электронных и магнитных свойств

сплавов Fe-Ga с помощью первопринципных расчетов проводились в работах [46-52] и исследования свойств Fe-Ga методом Монте-Карло в работе [53]. Работы [46-50] посвящены вопросам усиления магнитострикции в кристаллических структурах типа $D0_3$, $L1_2$ (полностью упорядоченные и с учетом эффекта беспорядка) в терминах расщепления электронной плотности d-состояний атомов Fe вблизи уровня Ферми. В работах [51-52] выполнены схожие расчеты энергий основного состояния, магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции для серии сплавов $Fe_{1-x}Ga_x$ ($x = 0-0,3$). В частности, было обнаружено, что магнитострикция λ_{100} квадратично возрастает с увеличением содержания Ga до $x \approx 20$ ат. % что хорошо сочетается с экспериментальными данными, представленными на рисунке 1.1. На основании результатов Монте-Карло моделирования сплава Fe-Ga, с использованием рассчитанных энергий эффективных парных взаимодействий, в работе [52] показано, что тип ближнего порядка изменяется в зависимости от магнитного состояния сплава Fe-Ga.

1.4.2 Текущее состояние дифракционных методов исследования

Структурная диагностика новых функциональных материалов является основой для понимания их необычных свойств, важных для практического использования. Наряду с классическими методами материаловедения (рентген, микроскопия, калориметрия) в диссертации привлечены следующие методики физики твердого тела: *in situ* дифракция нейтронов, магнитные измерения, измерения неупругих свойств материалов.

Экспериментальные данные о структуре галфенолов получены при помощи рентгеновской дифракции при комнатной температуре, которая не дает полной информации ни о кинетике протекания реакций, ни об объемной структуре образцов. Дифракция нейтронов во многих случаях позволяет получить структурную информацию, которую трудно или даже невозможно получить с помощью других методик. Это связано с особенностями взаимодействия тепловых нейтронов с веществом, радикально отличающимися их от рентгеновских лучей и синхротронного излучения, что и определяет области их применения. Традиционно к ним относят структурный анализ соединений с близкими по номеру элементами (сплавы, интерметаллиды) и анализ магнитной структуры кристаллов. Высокая проникающая способность нейтронов позволяет получать информацию об объемных свойствах материалов и использовать сравнительно сложные конструкции для задания определенных внешних воздействий на вещество, что необходимо при изучении фазовых превращений.

Метод нейтронографии имеет преимущества при исследовании Fe-Ga сплавов. В-первых, нейтронная дифракция может быть проведена в *in situ* режиме реального времени

с хорошим временным разрешением (при нагреве со скоростью 2 К/мин получается один спектр в течение 1 минуты). Во-вторых, высокая глубина проникновения тепловых нейтронов позволяет анализировать эффекты в объеме образцов, в отличие от рентгеновского анализа, который дает информацию только с поверхности образца. В-третьих, нейтронные эксперименты позволяют получить информацию полную структурную информацию о материале. Когерентные длины рассеяния нейтронов для Fe и Ga не сильно отличаются друг от друга: $b_{\text{Fe}} = 0,945$, $b_{\text{Ga}} = 0,772$ (и то и другое 10^{-12} см), но существующий контраст (~20%), является вполне достаточным для надежного наблюдения эффекта упорядочения. В литературе отсутствуют исследования фазовых превращений для системы Fe-Ga в режиме реального времени, что возможно реализовать только при помощи исследований на синхротроне или дифракции нейтронов в *in situ* режиме. Таким образом, в работе было решено использовать метод нейтронной дифракции наряду с другими материаловедческими методами по определению кинетики фазовых превращений в сплавах Fe-Ga во время нагрева и охлаждения.

Нейтронные дифракционные исследования структуры функциональных кристаллических материалов на современном уровне в настоящее время проводятся в нескольких центрах на базе стационарных ядерных реакторов (наиболее известным из них является ILL в Гренобле) и в четырех центрах с импульсными источниками нейтронов: ISIS (UK), SNS (USA), J-PARC (Japan) и ИБР-2 (Импульсный Быстрый Реактор, Дубна, Россия). Необходимым условием успешного проведения экспериментов в реальном времени является высокая светосила дифрактометра, которая определяется потоком нейтронов от источника и телесным углом детекторной системы. К другим важным условиям следует отнести достаточно большой интервал одновременно измеряемых межплоскостных расстояний (как минимум 0,7-15 Å), наличие регистрирующей аппаратуры, позволяющей работать в реальном времени, оснащение дифрактометра необходимыми устройствами для задания внешних условий. На зарубежных источниках нейтронов лучшее разрешение по времени достигнуто на специализированном дифрактометре D20 (ILL, Grenoble), где выполнены RT-эксперименты со временем регистрации одной нейтронограммы (t_s) в секундном диапазоне.

Первые *in situ* эксперименты в ЛНФ ОИЯИ были проведены еще в 1990-х годах [54, 55]. В них было показано, что на ИБР-2 (Импульсный Быстрый Реактор) возможно проведение экспериментов с временным разрешением на уровне 1 минуты, а в благоприятных случаях вплоть до одной секунды. Еще одним уникальным достоинством ИБР-2 является малая частота повторения импульсов по сравнению с частотой работы spallation-источников (5 Гц на ИБР-2, 50 – 100 Гц на spallation-источниках), что позволяет

проводить регистрацию спектров в исключительно широком диапазоне переданных импульсов.

Эффективное изучение особенностей микроструктуры кристаллических материалов возможно только на дифрактометрах, обладающих достаточно высокой разрешающей способностью. Регистрация уширения дифракционных пиков за счет эффектов микронапряжений и конечного размера кристаллитов или смещения пиков вследствие макронапряжений, или ошибок упаковки возможно, если разрешение дифрактометра по межплоскостному расстоянию составляет $\Delta d/d \approx 0,002$ или лучше. Дифрактометры с таким уровнем разрешения имеются как на стационарных (в ILL, PSI) источниках нейтронов, так и на импульсных (ISIS, SNS) источниках. Дифрактометры, действующие на импульсных источниках и использующие метод времени пролета для регистрации дифракционных спектров, имеют исключительно важное преимущество, с точки зрения функциональной зависимости разрешения от межплоскостного расстояния. Их функция разрешения $R(d)$ слабо или совсем не зависит от d , тогда как в случае монохроматического пучка в зависимости присутствует глубокий минимум. Эта особенность позволяет включать в анализ большое число дифракционных пиков с примерно одинаковым статистическим весом, что повышает надежность результатов. Результаты изучения микроструктурных эффектов в кристаллах и модельные расчеты показали, что разрешающая способность HRFD позволяет уверенно определять микронапряжения в кристаллитах на уровне $\varepsilon \approx 0,0008$ и больше, а также размеры когерентно рассеивающих доменов на уровне $L_{\text{coh}} \approx 350$ нм и меньше. Кроме того, уверенно определяются эффекты анизотропного и асимметричного уширения пиков.

Наличие сильной связи между микроструктурой кристаллического материала и протекающими в нем структурными процессами в принципе хорошо известно, но количественных исследований по системе Fe-Ga, выполненных современными ядерно-физическими методами, пока мало. Использование современных возможностей метода дифракции нейтронов в исследованиях сплавов позволяет получать новые результаты, имеющие принципиальное значение. Ключевым условием получения необходимых данных является возможность сочетания на HRFD дифракции нейтронов очень высокого разрешения и термо-дифрактометрического сканирования в реальном времени, с измерением дифрактограмм каждую минуту.

1.4.3 Состояние исследований в сплавах Fe-Ga, легированных редкоземельными металлами и карбидом ниобия

Легирование двойной системы Fe-Ga алюминием, цинком, кобальтом, а также

редкоземельными элементами (металлами, РЗМ) (Tb, Ce до 0.5%) существенно влияет на комплекс их свойств, в том числе на значения магнитострикции (до 1000×10^{-6} и более), но такие высокие значения магнитострикции не нашли подтверждения в других работах [56, 57]. Авторы [58] указывают, что магнитострикция в текстурированном (110) поликристаллическом сплаве $Fe_{81}Ga_{19}Tb_{0.3}$ на 250% больше, чем у двойного сплава $Fe_{81}Ga_{19}$, что представляется перспективным. Влияние легирования РЗМ на кинетику и последовательность фазовых превращений в системе Fe-Ga ранее не исследовалось, известно только о весьма ограниченной их растворимости в твердом растворе, после чего начинает выделяться эвтектика, содержащая редкоземельные металлы. Легирование Tb приводит к увеличению намагниченности и магнитострикции [59]. Небольшие добавки тербия повышают константу магнитострикции сплава при комнатной температуре.

Микроструктура и магнитострикция сплава $Fe_{83}Ga_{17}Dy_x$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) исследованы в работе [58]. Обнаружено значительное влияние легирования Dy на микроструктуру и магнитострикцию (300 ppm при напряженности магнитного поля 400 кА/м). Это выше, чем для сплава $Fe_{83}Ga_{17}$ (70 ppm при напряженности магнитного поля 400 кА/м). Для сплава этого же состава была изучена магнитострикция быстро охлажденных лент: $(Fe_{0.83}Ga_{0.17})_{100-x}Dy_x$ ($0 \leq x \leq 0,42$) [38]. Легирование сплава $Fe_{83}Ga_{17}$ диспрозием дает значительное повышение магнитострикции. Максимальные значения константы магнитострикции в направлении перпендикулярном длине ленты обнаружена равной 620 ppm при содержании Dy 0,25, что оказалось в три раза больше, чем в двойном сплаве $Fe_{83}Ga_{17}$.

В работе [56] было исследовано общее влияние Ce на свойства Fe-Ga сплавов. Обсуждается, что сплав $Fe_{83}Ga_{17}$ проявляет высокие магнитострикционные свойства. Для улучшения константы магнитострикции в поликристаллический Fe-Ga сплав был добавлен редкоземельный элемент – Ce. Результаты показали, что в литом состоянии сплав $Fe_{83}Ga_{17}$ состоит из твердого однородного Fe-Ga раствора с ОЦК структурой. Небольшая добавка Ce (0,8%) приводит к появлению фазы $CeGa_2$. В быстро охлажденных лентах сплава $Fe_{83}Ga_{17}Ce_{0.8}$ обнаружены следующие фазы: твердый раствор Ga в Fe, $CeGa_2$, $D0_3$. Магнитострикционные свойства значительно улучшены добавлением Ce в литом $Fe_{83}Ga_{17}$ сплаве, что связано с образованием фазы $CeGa_2$ и преимущественной ориентацией вдоль оси (100). При наложении магнитного поля напряженностью 557 кА/м, магнитострикция в быстро охлажденном сплаве $Fe_{83}Ga_{17}Ce_{0.8}$ равна 382 ppm. Это значение в 4,6 раза больше, чем в литом $Fe_{83}Ga_{17}$ сплаве.

Изложенные факты и уникальные свойства Fe-Ga сплавов [33] определяют целесообразность и перспективность более систематического изучения структуры этих

сплавов и свойств, которые ею определяются. Твердые растворы замещения в сплавах Fe-Ga-легирующий элемент, как и магнитострикционные и релаксационные свойства исследованы лишь для отдельных составов. Функциональные свойства, такие как магнитострикция и демпфирующая способность работают в разных частотных диапазонах: стрикция – это ультразвук, демпфирующая способность – герцевый диапазон. Дальнее упорядочение в сплавах этих систем сильно влияет на их функциональные свойства из-за изменения подвижности границ магнитных доменов, в результате их взаимодействия с границами антифазных доменов. Согласно существующим фазовым диаграммам, ближнее упорядочение в Fe-Ga и Fe-Al сплавах при комнатной температуре соответствует концентрации 18-19%Al (в системе Fe-Al) и 12-15%Ga (в системе Fe-Ga). Эффект ближнего упорядочения, приводимый в настоящее время только на диаграмме Fe-Al в виде K1 – области (начинается от ~11-12% Al), отсутствует на диаграммах Fe-Ga. В работе [60] K-область проведена расчетным путем до 4% Ga при комнатной температуре. Во всех упомянутых системах упорядочение существенно ограничивает демпфирующие свойства сплавов этих систем.

Для повышения эксплуатационных свойств можно использовать легирование. Основная цель добавления карбида ниобия в Fe-Ga сплавы – это улучшить механические свойства, пластичность, а также создать благоприятно ориентированную структуру Госсса. Достижение повышенных пластических свойств позволит совершать прокатку Fe-Ga сплавов и получать из данного материала листы и ленты. Улучшение пластических свойств при добавлении NbC происходит из-за того, что частицы NbC осаждаются в области границ зерен, тем самым, предотвращая зернограничное охрупчивание.

В процессе рекристаллизационного отжига полос прокатанного Fe-Ga сплава, частицы второй фазы карбида ниобия (NbC) играют роль новых центров кристаллизации и сдерживают аномальный рост зерен [61]. После вторичной рекристаллизации, идет образование так называемой структуры Госсса – текстуры в пластинах Fe-Ga сплава, что способствует улучшению магнитострикционных свойств.

Процесс легирования частицами NbC в Fe-Ga сплавах осуществляется посредством добавления в расплав лигатур: Nb-Fe и Fe-C (сталь). В процессе затвердевания, углерод легко соединяется с Nb и образует частицы второй фазы NbC. Вторым способом заключается в добавлении частиц NbC (~ 45 нм) непосредственно во время плавки Fe-Ga сплава.

В работе [62] исследовано влияние частиц NbC в количестве 0,5-4,0 %, на рост зерен и магнитострикцию листов Fe-Ga сплава, отожженного в атмосфере серы. Было доказано, что аномальный рост зерна зафиксирован в определенной концентрации NbC. Для образцов с содержанием NbC 1,0 и 2,5 % был обнаружен аномальный рост зерен, а в

образцах с содержанием NbC 0,5 и 4,0 % после рекристаллизации аномальный рост зерен не был зафиксирован.

Магнитострикционные свойства Fe-Ga сплавов зависят от кристаллографической ориентации, которая может быть использована для оценки текстуры. Направление $\langle 100 \rangle$ является направлением легкого намагничивания и наибольшего магнитострикционного насыщения ($(3/2)\lambda_{100} = 400$ ppm) в монокристаллах Fe-Ga [63]. Для получения максимальных значений магнитострикции в поликристаллических Fe-Ga сплавах, желательно получить ориентацию $\langle 100 \rangle$. Такую ориентацию $\langle 100 \rangle$ в слитках можно получить методом направленной кристаллизации [63-65]. Поскольку Fe-Ga сплавы имеют высокую электропроводность, то во избежание потерь от вихревых токов в области высоких частот, изделия из него должны быть как можно тоньше. Fe-Ga сплав с ориентацией $\langle 100 \rangle$ можно изготовить методом прокатки [66-68]. После прокатки наблюдается аномальный рост зерен в направлении $\{011\} \langle 100 \rangle$, который широко применяется для получения ориентации зерен в Fe-Si сталях, имеющей структуру, сходную с Fe-Ga сплавами - (ОЦК) α -Fe. Появление аномальных зерен Госса связывают с подавлением роста обычных зерен, в связи с воздействием таких мелкодисперсных частиц как: AlN и MnS в количестве менее 0.1 ат. %.

В двойных Fe-Ga сплавах наблюдается низкая текучесть и прокатываемость [67]. Повышение содержания Nb до 1 ат. %, улучшает обрабатываемость листов [69-71]. Высокое содержание NbC способствует образованию второй фазы по границам зерен [72]. Появляются некоторые неблагоприятные эффекты: высокая коэрцитивная сила (H_c) и ухудшение магнитных свойств. Во избежание неблагоприятного влияния Nb-обогащенных выделений, рекомендуется снизить содержание NbC до ($\sim 0,9$ ат. %), и вводить H_2 для устранения Nb-обогащенных выделений.

В работе [72] описаны результаты исследований микроструктуры и магнитных свойств композитных сплавов $(Fe_{83}Ga_{17})_{100-x}Y_x$ ($x=0,3$). Изготовленные композитные материалы состоят из частиц порошка состава $(Fe_{83}Ga_{17})_{100-x}Y_x$ ($x=0,3$) с двумя различными размерами: (50 и 75 мкм), которые связаны в эпоксидном связующем в массовом соотношении 3:1, затем ориентированы постоянным магнитным полем величиной 1 Тл. Наибольшее значение магнитострикции (~ 120 ppm) было обнаружено в ориентированных композитных материалах состава $(Fe_{83}Ga_{17})_{97}Y_3$ с размером частиц 75 мкм, это более чем в 4 раза больше, чем у неориентированных композитных материалов $Fe_{83}Ga_{17}$. Увеличение значений магнитострикции связано с приобретением

предпочтительной ориентировки кристаллов в направлении $\langle 001 \rangle$, вызванного проскальзыванием зерна и вращением доменов под приложенным магнитным полем. Вращение и другое расположение доменов, а также уменьшение модуля Юнга, обусловлено измельчением зерна.

Сплавы Fe-Ga нашли и другое применение. Магнитоотрицательные композиционные материалы – это материалы, состоящие из магнитоотрицательных порошков, диспергированные в полимерной матрице. Полимерная матрица создает изолирующий слой между частицами порошка, что увеличивает магнитную восприимчивость и снижает потери на вихревые токи при высоких частотах. Магнитоотрицательные композиционные материалы имеют большое преимущество перед магнитоотрицательными сплавами при использовании их в аддитивных технологиях (3D-печать) [73-76]. Магнитоотрицательные свойства композиционных материалов тесно связаны с собственной магнитоотрицательностью порошков данных сплавов. По сравнению с традиционными магнитоотрицательными сплавами, сплавы Fe-Ga интересны из-за их большой магнитоотрицательности насыщения в низких магнитных полях и из-за высокой механической прочности [1, 2, 8, 18, 29, 77-79]. В последние годы исследования по магнитоотрицательным композитным материалам из Fe-Ga получили большую популярность. Авторы [80] приготовили порошки сплава $Fe_{81}Ga_{19}$ с различным размером частиц путем распыления их газом, затем смешивали с эпоксидным связующим. Магнитоотрицательность насыщения этого композиционного материала составила 64 ppm. Авторы [81] получили сплавы составов $Fe_{80}Ga_{20}$ и $Fe_{73}Ga_{27}$ с мелкими частицами.

Максимум магнитоотрицательности таких образцов составил ~ 70 ppm. Уолтерс и соавторы [82] получили порошки состава $Fe_{80}Ga_{20}$. Затем смешали с эпоксидным связующим и обнаружили, что магнитоотрицательность композита составляет 360 ppm. В последние годы исследования Fe-Ga магнитоотрицательных композитных материалов в основном ориентированы на двойные сплавы Fe-Ga. Кроме того, магнитоотрицательные свойства композиционных материалов Fe-Ga зависят от размера частиц порошков Fe-Ga сплава. Поскольку двойные сплавы Fe-Ga имеют высокую прочность [83-87], то довольно затруднительно получить легированные порошки из них. Если использовать легированные редкоземельными элементами Fe-Ga сплавы, то легирование эффективно улучшает магнитоотрицательные свойства сплавов и будет легче приготовить легированные порошки [88-95].

Выводы по главе 1

Таким образом, аналитический обзор литературы показал, что сплавы системы Fe-Ga представляют несомненный интерес для исследований. Изделия из этих сплавов обладают высокими магнитострикционными характеристиками и хорошими механическими свойствами, что очень важно для современного приборостроения.

Проведен аналитический обзор по функциональным сплавам с высокой магнитострикцией на основе железа и обсуждено современное состояние исследований процессов упорядочения в сплавах на основе Fe-Ga. Проведен сравнительный анализ стабильной и метастабильной диаграмм состояния Fe-Ga, изучен вопрос легирования сплавов системы Fe-Ga редкоземельными металлами (Ce, Pr, Sm, Tb, Er, Dy, Yb) и другими добавками (Al, NbC) для улучшения функциональных и механических свойств. По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

1) Равновесная фазовая диаграмма [19], как и метастабильная диаграмма [24], не отражает реальную ситуацию со структурами сплавов после литья. Отсутствуют систематические сведения о кинетике протекания фазовых превращений в литых сплавах на основе системы Fe-Ga при различных режимах термических воздействий.

2) Основные экспериментальные данные о структуре галфенолов получены при помощи рентгеновской дифракции при комнатной температуре, которая не дает информации ни о кинетике протекания реакций, ни о структуре образцов при повышенных температурах. В литературе практически полностью отсутствуют исследования фазовых превращений в режиме реального времени. Эти данные возможно получить только при помощи исследований на синхротроне или дифракции нейтронов в *in situ* режимах.

3) Являясь перспективными функциональными материалами благодаря высокой магнитострикции, Fe-Ga сплавы обладают пониженной технологической пластичностью, вследствие чего плохо поддаются термомеханической обработке. Это затрудняет производство изделий на их основе.

Хочется обратить внимание, что в диссертационной работе использованы эффективные подходы к повышению функциональных свойств магнитострикционных сплавов на основе железа за счет модификации и оптимизации их структуры. Наряду с традиционными методами контроля и улучшения структуры (минимизация содержания примесей C, S, P; применение индукционной или электродуговой плавки); в работе исследованы возможности повышения функциональных свойств за счет микролегирования редкоземельными элементами (Tb, Er) и карбидами ниобия. Кроме

того, исследована возможность создания двухфазного магнитострикционного композита на основе системы Fe-Ga с переменной магнитострикцией не только по величине, но и знаку в зависимости от величины приложенного магнитного поля.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Исследуемые материалы и технология их изготовления

В качестве объектов исследования использовали сплавы на основе двойной системы Fe-Ga и сплавы системы Fe-Ga легированные: Tb, Er, Al, NbС. Состав исследованных сплавов двойной системы приведен в таблице 2.1, составы легированных сплавов приведены в таблице 2.2. Микрорентгеноспектральный анализ всех сплавов проводили на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega LMH с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtec Energy (включая INCA Energy 350)/X-max 50). Это система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент с активной площадью 50 мм²; разрешение на линии Mn K_α – 127 эВ). Метод микрорентгеноспектрального анализа использует возбуждение характеристического рентгеновского излучения пучком электронов – «электронный зонд». Этот зонд может быть сфокусирован с помощью электронных линз, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава. Глубина проникновения электронов в поверхность образца для металлов при напряжении 30 кВ составляет около 0,2-0,4 мкм. Ошибка измерения составляла ±0,1 % ат.

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и заложенных в анализатор длин волн характеристического излучения. Количественный анализ проводили на основе разностей интенсивности излучения наиболее сильной линии K- или L-серии характеристического излучения определяемого элемента.

Сплавы были приготовлены двумя методами: электродуговой и индукционной плавкой. В обоих случаях для приготовления сплавов железа с галлием были использованы Fe марки 008ЖР чистотой 99,99 % и Ga чистотой 99,999 %. Необходимая навеска указанных компонентов была взвешена с точностью до 0,002 г на аналитических весах фирмы Vibra. Перед плавкой была проведена чистка навески ультразвуком в среде ацетона в течение 5 мин.

Методом аргоно-дуговой плавки изготавливали слиток массой около 100 г (диаметр 12 мм и длина 60 мм). Перед началом плавки рабочее пространство печи вакуумировали до получения степени разрежения 10⁻⁴ Па, затем заполняли аргоном чистотой 99,995 % до получения давления около 0,5 атм.

Таблица 2.1. Состав основных исследованных сплавов на основе двойной системы Fe-Ga.

№ п/п	Сплав	Атомная доля Ga, %	Атомная доля Fe, %
1	Fe-8,0Ga	8,0	Ост.
2	Fe-13,0Ga	13,0	Ост.
3	Fe-15,5Ga	15,5	Ост.
4	Fe-16,5Ga	16,5	Ост.
5	Fe-17,5Ga	17,5	Ост.
6	Fe-18,6Ga	18,6	Ост.
7	Fe-19,5Ga	19,5	Ост.
8	Fe-20,7Ga	20,7	Ост.
9	Fe-23,8Ga	23,8	Ост.
10	Fe-24,5Ga	24,5	Ост.
11	Fe-25,5Ga	25,5	Ост.
12	Fe-26,1Ga	26,1	Ост.
13	Fe-26,9Ga	26,9	Ост.
14	Fe-27,0Ga	27,0	Ост.
15	Fe-27,2Ga	27,2	Ост.
16	Fe-27,4Ga	27,4	Ост.
17	Fe-27,8Ga	27,8	Ост.
18	Fe-28,0Ga	28,0	Ост.
19	Fe-28,9Ga	28,9	Ост.

Недостатком дуговой одноразовой плавки является получение слитка, неоднородного по химическому составу [96]. На практике, для устранения неоднородности слитка металл переплавляют несколько раз с обязательным переворачиванием слитка. В настоящей работе переплав с переворотом слитка проводили 5 раз.

Плавку в индукционной вакуумной печи в среде аргона проводили для получения образцов длиной 60 мм, шириной 4 мм, толщиной 16 мм и массой около 40 г. Рабочее пространство печи вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Па, затем оно было заполнено аргоном чистотой 99,9995 % до получения давления 0,5 атм.

Таблица 2.2. Состав исследованных тройных сплавов на основе системы Fe-Ga.

№ п/п	Сплав	Атомная доля Ga, %	Атомная доля Al, %	Атомная доля Tb, %	Атомная доля Er, %	Атомная доля Nb, %	Атомная доля Fe, %
20	Fe-18,4Ga-0,10Tb	18,4	-	0,10	-	-	Ост.
21	Fe-19,1Ga-0,15Tb	19,1	-	0,15	-	-	Ост.
22	Fe-19,6Ga-0,37Tb	19,6	-	0,37	-	-	Ост.
23	Fe-26,2Ga-0,15Tb	26,2	-	0,15	-	-	Ост.
24	Fe-27,4Ga-0,15Tb	27,4	-	0,15	-	-	Ост.
25	Fe-27,4Ga-0,30Tb	27,4	-	0,30	-	-	Ост.
26	Fe-27,4Ga-0,50Tb	27,4	-	0,50	-	-	Ост.
27	Fe-27,4Ga-0,24Er	27,4	-	-	0,24	-	Ост.
28	Fe-26,7Ga-0,50Er	26,7	-	-	0,50	-	Ост.
29	Fe-8,7Ga-9,5Al	8,7	9,5	-	-	-	Ост.
30	Fe-12,4Ga-5,3Al	12,4	5,3	-	-	-	Ост.
31	Fe-18,0Ga-8,2Al	18,0	8,2	-	-	-	Ост.
32	Fe-18,6Ga-1NbC	18,6	-	-	-	0,065	Ост.

Навеску плавил в кварцевой трубке. После расплавления металл выдерживали 20-30 с, образцы получали гравитационным литьем расплава в медную изложницу.

2.2 Термическая обработка

Термическую обработку сплавов осуществляли в печах электросопротивления марки СНОЛ 8,2/1100. Образцы помещали в печь, нагретую до необходимой температуры (от 150 до 1200°C), и выдерживали заданное время (от 20 мин до 300 ч), затем их охлаждали по разным режимам: закалка в воде; охлаждение на воздухе; охлаждение в печи. Максимальное отклонение температуры при отжиге не превышало $\pm 5^\circ\text{C}$.

2.3 Методы структурного исследования

2.3.1 Дифференциально сканирующая калориметрия

Определение температур фазовых превращений производили на калориметре Labsys фирмы Setaram. Калориметры этой фирмы работают по принципу Кальве, в основу которого положено измерение тепловой мощности процессов. Изготовленные как дифференциальные (измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном), эти калориметры имеют температурные датчики, которые полностью окружают образец и

эталон. Это дает возможность измерить весь тепловой поток, генерируемый во время термического процесса.

Прибор состоит из нагревательного устройства, измерительной ячейки с системой термопар и управляющего устройства. На выходе из системы определяется текущая температура образца и разность температур между образцом и эталоном, выраженная в микровольтах. Максимальные размеры образца (эталона) составляли: диаметр 3 мм, высота 5 мм, в качестве эталона использовали пустой тигель. Вывод показаний калориметра осуществляли через компьютер с использованием специального программного обеспечения. Образец промывали в спирте и взвешивали на аналитических весах, с точностью до десятитысячных долей грамма. Максимальная температура нагрева образцов составляла 1300°C. Скорости нагрева и охлаждения составляли 5, 10, 20, 30 °C/мин.

2.3.2 Дилатометрия

Измерение изменения длины образца при нагревании и охлаждении осуществлялся на дилатометре фирмы Linseis серии L75 с одинарным горизонтальным механическим толкателем. Диапазон рабочих температур от 20 до 900°C, скорость нагрева от 1 до 30 К/мин. Размер образцов составлял 5×5×10 мм. Выбранная скорость нагрева и охлаждения при измерении составляла 5 К/мин.

2.3.3 Оптическая микроскопия

Металлографические исследования сплавов проводили на световом микроскопе «Neophot-30». Объектами металлографических исследований служили шлифы сплавов в литом и термически обработанном состояниях. Шлифы готовили стандартным механическим способом и с помощью установки StruersLaboPol-5.

При приготовлении шлифов механическим способом поверхность образцов сначала шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости, а затем полировали на сукне, натянутом на полировальный круг и смоченным взвесью Cr_2O_3 в воде.

При приготовлении шлифов с помощью установки StruersLaboPol-5 образцы запрессовывали в полистироловый полимер, поверхность шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости (220, 500, 1000, 2400), затем полировали на водно-спиртовой суспензии SiO_2 . Для выявления зёрненной структуры поверхность шлифа травили 5 %-ным раствором HNO_3 в спирте.

2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия

Для анализа микроструктуры применяли сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan-Vega3 LMH, оборудованный энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (X-MAX80, Oxford Instruments) и EBSD-HKL детектором NordlysMaxEBSD, Oxford Instruments (НИТУ «МИСиС») и FEI Nova Nano SEM 230 с приставкой для EBSD анализа (University of Münster). Сканирование производили во вторичных и отраженных электронах. Рабочее напряжение составляло 20 кВ. Образцы для СЭМ изготавливали методом механического шлифования аналогично процедуре изготовления образцов для оптической микроскопии и дальнейшей полировкой с использованием водно-спиртовой суспензии SiO₂ суспензии.

2.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия

В рамках совместного проекта РФФИ №18-58-52007 исследования микроструктуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G2 F-20 TEM с рабочим напряжением 200 кВ (National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan). Образцы механически полировали до фольг толщиной примерно 80 мкм, затем вырезали диски диаметром 3 мм, и производили электролитическое утонение используя растворы электролита состава: 90% CH₃OH + 10% HClO₄. Затем фольги Fe-Ga образцов подвергали ионному утонению в ионной мельнице.

2.4 Дифракционные методы исследования структуры

2.4.1 Рентгеновская дифракция

Рентгеноструктурный анализ основан на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта. Эта картина определяется помимо атомной и электронной структуры изучаемого объекта еще двумя факторами: характеристикой рентгеновского излучения и способом регистрации дифракционной картины. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре марки Bruker D8 Advance с CuK_{α1} излучением и длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, в интервале 2θ от 20 до 120°, время экспозиции - 5 секунд. Шаг варьировался в зависимости от требования к разрешающей способности измерений от 0,02 до 0,1. Для расчетов параметров решетки сплавов применяли более мелкий шаг – 0,05 градуса.

Основой рентгеноструктурного анализа является уравнение Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, Å; θ – угол дифракции, рад.; n – порядок отражения (целое число); λ – длина волны, Å.

Из уравнения (1) определяли межплоскостные расстояния в кристалле. В данной работе рентгенофазовый анализ был использован для контроля образования упорядоченных фаз в широком диапазоне концентраций и температур сплавов системы Fe-Ga, а также для расчета параметров решеток. Сплавы, отожженные при температурах от 150 до 575°C в течение от 30 минут до 300 ч снимались в интервале 2θ от 20 до 120° с шагом 0,1 и в коротком интервале, характерном для основных отражений от $A2/D0_3$ и $L1_2$ фаз 2θ от 40 до 46° с шагом 0,02. Затем, по отношению интенсивностей делалась количественная оценка ОЦК/ГЦК фаз в сплавах.

2.4.2 Нейтронная дифракция

В рамках совместной работы с научной группой под руководством профессора А.М. Балагурова (Объединенный Исследовательский Ядерный Институт, Дубна, Россия) по трем грантам РФФИ № 18-58-53032, 18-58-52007, 14-03-00165 А и РНФ № 19-72-20080 получены основные результаты диссертации на установке ИБР-2 по сплавам Fe-Ga в интервале концентрации от 15 до 29 ат. %.

Исследовательский импульсный реактор ИБР-2 (Импульсный Быстрый Реактор) – это базовая установка Лаборатории нейтронной физики (ЛНФ) им. И.М. Франка, Дубна, Россия. Он является единственным в мире импульсным реактором периодического действия на быстрых нейтронах. Его главное отличие от других реакторов состоит в механической модуляции реактивности с помощью подвижного отражателя из никеля и стали. Подвижный отражатель является сложной механической системой, состоящей из двух частей, определяющих модуляцию реактивности: основного и дополнительного подвижных отражателей (ОПО и ДПО). Роторы ОПО и ДПО вращаются в противоположных направлениях с разными скоростями. В момент совмещения обоих роторов у зоны реактора генерируется импульс мощности. Отражатели вращаются с помощью асинхронного двигателя и размещены в тонкостенном герметичном кожухе, заполненном гелием. На ИБР-2 используется метод спектрометрии по времени пролета при исследованиях в области физики конденсированного состояния. Для проведения экспериментов реактор оборудован 14 горизонтальными каналами, на которых расположены нейтронные спектрометры.

Для исследований структуры и микроструктуры объемных металлических образцов и фазовых переходов в них наиболее эффективно сочетание методов дифракции очень высокого разрешения и термо-дифрактометрического сканирования *in situ* в реальном времени. На реакторе ИБР-2 такое сочетание возможно на установке Фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР), на которой и получены основные нейтронографические результаты. При использовании корреляционного режима набора данных уровень разрешающей способности ФДВР составляет $\Delta d/d \approx 0.0015$, что позволяет проводить прецизионный анализ атомной и магнитной структуры и определять характеристики микроструктуры материала. Без корреляционного анализа светосила ФДВР заметно возрастает, что позволяет измерять полную нейтронограмму за время $t_s \sim 1$ мин и вплоть до 1 сек [97].

Данные о микроструктуре получены путем анализа профилей дифракционных пиков, измеренных с высоким разрешением по межплоскостному расстоянию. Полученные на ФДВР данные хорошо поддаются обработке всеми практически важными методами, включая методы Шеррера, Вильямсона-Холла, Уоррена-Авербаха и Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) [98]. Моде высокой светосилы ФДВР позволяет провести количественный анализ фазовых переходов, а именно: получить данные по содержанию отдельных фаз, кинетике их превращений, изменению степени упорядочения сплава. Все эти данные могут быть получены в режиме нагрева и последующего охлаждения с заданной скоростью (обычно 1 или 2 К/мин), или при изотермических отжигах при фиксированной температуре.

Для расчётов внутренних напряжений был использован метод Вильямсона-Холла. Этот метод учитывает совместное влияние эффектов размера и деформаций на ширину дифракционных пиков. Реальные распределения кристаллов по размерам, а микродеформаций по величине, как правило, неизвестны. Принято считать, что распределению по размерам лучше соответствует функция Лоренца, а микродеформациям – функция Гаусса. Если соответствующие функции распределений являются лоренцианами, то их вклады в ширину пика должны складываться линейно (2.2 а), а для гауссовых распределений – квадратично (2.2 б), т.е.:

$$\beta_s \cdot \cos\theta = \lambda/L + 4\varepsilon \cdot \sin\theta, \quad (2.2 \text{ а})$$

или

$$\beta_s \cdot \cos\theta = \sqrt{((\lambda/L)^2 + (4\varepsilon \cdot \sin\theta)^2)}, \quad (2.2 \text{ б})$$

где β_s – интегральная ширина пика в шкале углов рассеяния 2θ , λ – длина волны излучения, L – усредненный по объему образца эффективный размер областей когерентного рассеяния в направлении, параллельном вектору рассеяния. Для кристаллов, имеющих форму куба с длиной ребра $L = Na$, где N – число элементарных ячеек с параметром a , ε – средняя микродеформация.

Метод Вильямсона-Холла осуществляется с помощью построения зависимостей $\beta_s \cdot \cos\theta$ или $(\beta_s \cdot \cos\theta)^2$ от $\sin\theta$ или от $(4\varepsilon \cdot \sin\theta)^2$, позволяющий найти коэффициенты линейных функций и, следовательно, ε и L .

Подставляя, как это сделано выше, вместо β_s величины Δd или ΔH , получаем для них:

$$\Delta d = (d^2/L) + 2\varepsilon d \quad \text{или} \quad (\Delta d)^2 = (d^2/L)^2 + (2\varepsilon d)^2 \quad (2.3 \text{ а})$$

и

$$\Delta H = 1/L + 2\varepsilon H \quad \text{или} \quad (\Delta H)^2 = (1/L)^2 + (2\varepsilon H)^2 \quad (2.3 \text{ б})$$

где Δd – уширение пиков из-за эффекта деформаций в шкале межплоскостных расстояний и ΔH – уширение пиков из-за эффекта деформаций длины вектора в обратной решетке, соответственно.

Для случаев линейного и квадратичного сложений в шкале межплоскостных расстояний и длины вектора в обратной решетке, соответственно.

Метод Вильямсона-Холла применяется для определения величин L и ε из данных нейтронограмм. Будем для простоты предполагать, что все функции распределения, включая функцию разрешения, являются гауссианами.

Переписывая формулу для функции разрешения дифрактометра в виде:

$$(\Delta d)^2 = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2] \cdot d^2, \quad (2.4)$$

что $t = 505,557 \cdot L \sin\theta$, получаем для “инструментальной” ширины пиков в d -шкале:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2, \quad (2.5)$$

где при фиксированном угле рассеяния $C_1 = (\Delta t_0/505,557 \cdot L \sin\theta)$ и $C_2 = (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2$ есть константы дифрактометра. Добавляя в (2.5) $(\Delta d)^2$ из (2.3 а), получаем, что полная ширина дифракционных пиков, учитывающая вклад функции разрешения, эффекты размера и микродеформаций, есть:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3) \cdot d^2 + C_4 \cdot d^4, \quad (2.6)$$

где $C_3 = (2\varepsilon)^2$, $C_4 = (1/L)^2$.

Отсюда следует, что в d -шкале квадрат ширины пиков есть линейная функция при отсутствии эффекта размера и парабола в общем случае, если в качестве переменной используется d^2 . Определяя величины $C_1 + C_2$ из измерений со стандартным поликристаллом типа Al_2O_3 , и описывая зависимость $(\Delta d)^2$ от d^2 полиномом 2-й степени можно определить ε и L .

Альтернативным вариантом является анализ уширения пиков в H -шкале. Из (2.6) можно получить:

$$(\Delta H)^2 = C_4 + (C_2 + C_3) \cdot H^2 + C_1 \cdot H^4, \quad (2.7)$$

где $C_3 = (2\varepsilon)^2$, $C_4 = (1/L)^2$, а C_1 и C_2 есть константы дифрактометра. Здесь учтена функция разрешения, то зависимость $(\Delta H)^2$ от H^2 линейная, причем отсечка по оси ординат сразу дает характерный размер когерентных областей.

2.4.3 Мессбауэрская спектроскопия

Измерения проводили на спектрометре Ms-1104 Em с источником γ -излучения Co^{57} в матрице хрома при комнатной температуре на порошковых пробах. Изомерный сдвиг определяли относительно α -Fe. Математическую обработку измеренных спектров проводили по программе «UnivemMs» (ЮФУ, Ростов-на-Дону). При проведении измерений учитывали визуальную оценку спектра, возможную минимальную и максимальную ширину резонансных линий в секстеттах (от 0,19 мм/с до 0,58 мм/с), наличие неэквивалентных положений атомов железа, с различным числом атомов Ga в ближайшем его окружении. Конечный результат обработки оценивали по минимальному значению χ^2 (среднеквадратичное отклонение модели от эксперимента). Структуру образцов устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа.

Мессбауэровская спектроскопия основана на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником. В данном методе образец-поглотитель просвечивается гамма-квантами, излучаемыми возбуждённым мёссбауэровским изотопом. За поглотителем располагается детектор, с помощью которого измеряется коэффициент поглощения γ -квантов образцом. Возбуждённые ядра в источнике создаются при распаде соответствующего радиоактивного изотопа (например, Co^{57} , превращающийся в возбуждённое состояние Fe^{57}).

В обычных условиях ядро, излучающее гамма-квант, приобретает импульс отдачи (что приводит к некоторому уменьшению энергии γ -кванта); поглощающее ядро, захватив гамма-квант, также приобретает импульс отдачи. Как следствие, взаимная «точная настройка» источника и поглотителя сбивается на сотые доли электронвольта, что очень мало по сравнению с типичной энергией гамма-кванта, но чрезвычайно много по сравнению с естественной шириной уровня (микроэлектронвольты). Импульс отдачи ядра воспринимается кристаллической решеткой образца и источника, в результате доплеровский сдвиг гамма-линий становится пренебрежимо малым (значительно меньшим, чем естественная ширина гамма-линии). Благодаря этому обстоятельству, небольшое изменение относительной скорости источника и поглотителя позволяет сканировать тонкую структуру уровней ядра, которая зависит от его химического окружения. Зависимость коэффициента поглощения образца от относительной скорости движения источника и образца (т. е. от энергии поглощаемого гамма-кванта) называется мёссбауэровским спектром поглощения. Этот спектр позволяет судить об электронной структуре атома в исследуемом веществе, окружающих группах и о характере их взаимодействий.

2.5 Физические методы исследования структуры

2.5.1 Измерение магнитострикции

В рамках научного сотрудничества измерение магнитострикции осуществляли на установках в Москве (МИРЭА) и Иране (Applied University of Science and Technology). На заключительном этапе выполнения работы, значения магнитострикции определяли на аппарате кафедры технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС» с 2019 года.

Прибор для измерения магнитострикции (МИРЭА, Москва). предназначена для оперативных измерений магнитострикционных параметров магнитных материалов, применяемых в электронике и микросистемной технике, в интервале температур от 15 до 80°С и полях до 1,7 кЭ. Установка позволяет также проводить измерения угловых зависимостей магнитострикции. Принцип действия заключается в том, что магнитострикция измеряется с помощью плёночных резистивных тензодатчиков. Измерительный тензодатчик включен в одно из плеч моста, в которое также включен компенсационный тензодатчик для уменьшения влияния теплового дрейфа. Сопротивление тензодатчика составляет 350 Ом. Относительному удлинению образца 10^{-6} соответствует изменение сопротивления 0.7 Ом. Размер изготавливаемых образцов для

измерения магнитострикции составил: $1 \times 4 \times 10$ мм. Технические параметры установки представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Технические параметры установки для измерения магнитострикции.

Параметры	Значение
Диапазон измерения пьезо- и магнитных модулей	$(1-2000) \times 10^{-6}$
Диапазон магнитных полей:	
а) без сердечника	0-280 Э
б) с сердечником	0-1,7 кЭ
Шаг изменения поля:	0,25 Э
Диапазон температур:	15-80°C
Потребляемая мощность	< 300 Вт
Диапазон изменения угла	0-180 град

Данная установка применяется для исследования магнитострикционных характеристик магнитных, диэлектрических и полупроводниковых материалов и структур; а также для исследования температурных характеристик магнитострикции элементов изделий нано- и микросистемной техники. Преимущества данного прибора заключаются в возможности быстрого проведения измерений магнитострикционных характеристик образцов типа ленты, диски, пластины; произвольный закон изменения температуры; автоматическая запись и обработка данных. Аппараты для измерения магнитострикции в Москве (МИРЭА) и в Иране, город Тегеран (Applied University of Science and Technology) являются аналогичными по принципу действия.

Измерения магнитострикции проводились в Иране в институте Applied University of Science and Technology (асп. А. Эмдади) на образцах размером $1 \times 5 \times 10$ мм до и после различных термических обработок. Тензодатчики, приклеенные к образцам, использовались для измерения магнитострикционной деформации. В основе измерения был использован метод полного моста с главным тензодатчиком, прикрепленным к образцу, и тремя контрольными тензодатчиками, прикрепленными к стержню V_i , который имеет коэффициент теплового расширения, аналогичный значению для Fe. Измерения тензодатчика дали значения деформации с шумом менее 2×10^{-6} . Катушка магнитного поля, окружающая образец, использовалась для приложения магнитного поля. Магнитные катушки, намотанные вокруг образцов, использовались для определения намагниченности и приложенного поля. Катушки были подключены к флюксметру Walker Scientific MF-50P. Сигналы, соответствующие приложенному магнитному полю, намагниченности и

магнитострикции, были обработаны с использованием системы сбора данных IUTECHADC 488/16A и мультиплексора формирования сигнала IUTECHMUX 488/16SC.

2.5.2 Магнито-силовая микроскопия

Для визуализации магнитных доменов был использован магнитно-силовой микроскоп Atomic Force Microscope Systems XE-100 (PARK) (University of Münster) и DualScope C26, MFM (DME Company, Иран). Магнито-силовая установка оснащена оптическим микроскопом с увеличением 300×, расположен перпендикулярно к поверхности образца. Микроскоп обладает отдельными сканерами по осям x, y и z, а также режимами высокого и низкого разрешения для визуализации доменной структуры и топографии образца. Для визуализации доменной структуры и топографии поверхность шлифа должна быть отполирована до зеркального блеска.

2.5.3 Вибрационная магнитометрия

Измерение намагниченности в зависимости от температуры, проводили на вибрационном магнетометре VSM-130. Фиксированная скорость нагрева и охлаждения при измерении составляла 6 К/мин. Нагрев и охлаждение образцов размерами 3×3×3 мм осуществляли в интервале температур от комнатной до 750°C и приложенном магнитном поле 400 кА/м. Петли гистерезиса снимали при комнатной температуре.

2.5.4 Аннигиляция позитронов

Измерения спектров времени жизни позитронов проводили в НИЯУ МИФИ (г. Москва) на установке фирмы ORTEC с пластиковыми сцинтилляционными детекторами и на спектрометре ИТЭФ (г. Москва) с детекторами BaF₂. Временное разрешение спектрометров, измеренное с помощью ⁶⁰Co, составляло 240-260 пс. В качестве источника позитронов использовались ⁴⁴Ti (⁴⁴Sc) и ²²Na.

Схема экспериментальной установки, с использованием пластиковых сцинтилляторов, представлена на рисунке 2.1. Как видно на схеме, образец вместе с источником зажимается непосредственно между детекторами. Зарегистрированный при данной геометрии эксперимента спектр складывается из спектров образца, источника и корпуса детекторов.

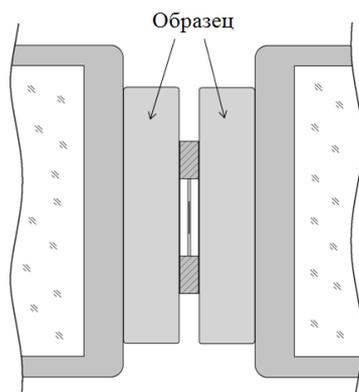


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки.

Математически экспериментальный спектр можно представить в виде аппаратной функции детектора $R(t, t')$ и суммы экспоненциальных компонент, которые можно разделить на три группы, соответствующие временам жизни позитрона в каждом из элементов измерительного блока

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_0^{\infty} R(t, t') \left(\sum_{i=1}^{n_1} a_i \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i^1}\right) + \sum_{i=1}^{n_2} b_i \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i^2}\right) + \sum_{i=1}^{n_3} c_i \exp\left(-\frac{t'}{\tau_i^3}\right) \right) dt' + Bg \quad (2.8)$$

где n_k — число экспоненциальных компонент, соответствующих различным временам жизни в спектрах исследуемого образца ($k = 1$), в спектре источника ($k = 2$), в спектре конструктивных элементов спектрометра ($k = 3$), a_i — интенсивность компонент образца, b_i соответствуют компонентам источника, а c_i — компонентам конструктивных элементов, Bg — фон. Таким образом, спектр состоит из трех аддитивных составляющих:

$$n(t) = A * n_{\text{образца}}(t) + B * n_{\text{источника}}(t) + C * n_{\text{спектрометра}}(t) \quad (2.9)$$

Здесь A — вклад исследуемого образца в суммарный спектр, B — вклад источника, C — вклад спектрометра, $n(t)$ — нормированный по площади временной спектр ($A + B + C = 1$).

Вклад источника зависит от толщины и материала фольги, от размеров оправки и от электронной плотности образца, определяющей его альбедо. Соотношение вкладов A и C зависит от геометрии эксперимента, и прежде всего от размеров образца. При достаточно большом объеме образца доля прошедших насквозь позитронов может быть сведена практически к нулю $C/A = 0$. Если толщину образца по каким-либо причинам нельзя увеличить, то вклад конструктивных элементов необходимо учитывать. Когда геометрия измерений не меняется, вклады B и C постоянны и могут быть объединены в одно слагаемое.

Для математической обработки экспериментальных спектров традиционно используются такие программы, как Positronfit (ее более современная модификация Palsfit) и LT10, которые с помощью метода наименьших квадратов аппроксимируют экспериментальные спектры времени жизни аналитической функцией в виде суммы экспонент. Эти программы позволяют учитывать обобщенный вклад источника и других элементов спектрометра. Для этого в программе необходимо задать общий процентный вклад источника в спектр, число временных компонент функции источника и их параметры – времена жизни и соответствующие им интенсивности. Расчет этих параметров осуществлялся с помощью математической модели распространения позитронов в измерительном блоке спектрометра на основе пакета моделирования GEANT4 и последующего уточнения с использованием реперных образцов.

При использовании спектрометра с детекторами BaF_2 , относительное расположение детекторов и образца несколько меняется, но принцип учета фоновых событий точно такой же.

2.5.4 Внутреннее трение

Исследования температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) до 600°C , частотных зависимостей внутреннего трения (ЧЗВТ) от 0,01 до 30 Гц и амплитудных зависимостей внутреннего трения (АЗВТ) от 5×10^{-6} до 8×10^{-4} проводили на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 TA Instruments, в режиме вынужденных изгибных колебаний с использованием одно- и двух-плечевых (рычажных) образцов размером $(30) \times (3-4) \times (1-2)$ и $(60) \times (3-4) \times (1-2)$ мм, соответственно. Высокотемпературные измерения в ряде отдельных случаев проводились на крутильном маятнике в университете EPLF в лаборатории Д. Мари. Температурный интервал измерений был от комнатной температуры до 800°C . Измерения проводились в вакууме 5×10^{-5} мбар. Измерение температуры напрямую с образца с помощью термопары, точность измерения ± 2 К. Измерялись образцы размером $1 \times 4 \times 40$ мм. Частоты варьировались от 1 Гц до 2×10^{-2} Гц. Амплитуда деформации составляла 5×10^{-5} , скорость нагрева и охлаждения составляла 1 К/мин.

Динамический механический анализатор (ДМА) представляет собой научно-исследовательский прибор способный работать при различных режимах деформации. Технические характеристики представлены в таблице 2.4.

Интерфейс программирования методики анализа позволяет задавать различные температурные программы (нагревы, выдержки, охлаждения) в сочетании с разными вариантами нагружения (динамический многочастотный, одночастотный, статический) с

возможностью редактирования метода измерения в процессе его выполнения. В настоящей работе использовали двойной и одинарный зажим (Dual/Single Cantilever). При использовании такого зажима образец зажимается с обеих сторон и подвергается деформации изгибом посередине (двойной) или за край (одинарный).

Таблица 2.4. Технические характеристики DMA Q800 TA Instruments.

Характеристика	Интервал
Точность измерения модуля, %	± 1
Чувствительность по $\text{tg } \delta$	0,0001
Диапазон частот, Гц	от 0,01 до 200
Диапазон динамической деформации образца, мкм	от 0,5 до 10000
Диапазон температур, °C	от -150 до 600
Скорость нагревания, °C/мин	от 0,1 до 20
Скорость охлаждения, °C/мин	от 0,1 до 10
Стабильность температуры, °C	$\pm 0,1$

Важной конструктивной особенностью является одновременное измерение ТЗВТ на нескольких частотах, что позволяет по результатам одного теста построить аррениусовские диаграммы и рассчитать активационные параметры, такие как: энергия активации и время релаксации. Для измерения ТЗВТ использовали следующие параметры: частота измерения: 0,1; 0,3; 1; 3; 10; 30 Гц, скорость нагрева и охлаждения и время изотермической выдержки:

- 1) Нагрев со скоростью 2 К/мин до 600°C;
- 2) Охлаждение со скоростью 2 К/мин до комнатной температуры.

Для измерения АЗВТ использовали следующие параметры:

- 1) Деформации образцов составляли ϵ_0 от 5×10^{-6} до 8×10^{-4} ;
- 2) Температура измерения от 30 до 600°C;
- 3) Частота измерения 3 Гц.

В ходе проведения испытаний были получены экспериментальные данные по ТЗВТ и АЗВТ, позволяющие идентифицировать механизмы неупругости, действующие в сплавах на основе системы Fe-Ga.

На основе проведенных измерений были построены графики зависимостей Q^{-1} от T (ТЗВТ) и Q^{-1} от ϵ (АЗВТ) с использованием программных пакетов Origin 8.1 и Microsoft Excel 2016. Анализ зависимостей ТЗВТ проводили с использованием программных

пакетов Origin 8.1, Microsoft Excel 2016 и оригинальной программы для обработки температурной зависимости внутреннего трения [99]. Для анализа активационных параметров релаксационных процессов строили аррениусовские зависимости вида $\ln(2\pi f)$ от $1000/T$, где f – частота измерения в Гц, на основе которых рассчитывали энергию активации (H), характеристическое время релаксации в уравнении Аррениуса τ_0 .

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{kT}}, \quad (2.10)$$

где τ – время релаксации, с, H – эффективная энергия активации, эВ, k – константа Больцмана ($8,62 \times 10^{-5}$ эВ·К⁻¹), T – температура термически активированного процесса, К.

Пики ВТ могут быть существенно уширены по отношению к дебаевскому пику с одним временем релаксации, описываемым известным выражением (2.11):

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.11)$$

где Δ – степень релаксации (при условии релаксационного максимума $\omega\tau = 1$, $\Delta = 2Q_m^{-1}$ где Q_m^{-1} – высота максимума), $\omega = 2\pi f$ – круговая частота колебаний, f – частота, τ – время релаксации.

На практике чаще проводятся исследования релаксационных процессов по измерениям ТЗВТ при постоянной частоте, хотя с физической точки зрения более целесообразно использовать частотные зависимости ВТ при постоянной температуре, исключая тем самым возможность атомной перестройки под действием температуры. Температурная зависимость внутреннего трения для стандартного неупругого тела при постоянной частоте в предположении об аррениусовской зависимости времени релаксации может быть получена в явном виде подстановкой уравнения 2.10 в 2.11:

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} ch^{-1} \left\{ \frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right\}. \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) справедливо для стандартного неупругого твердого тела, то есть для описания простых релаксационных пиков при относительно низких температурах. В более общем случае следует учитывать целый ряд факторов, таких как температурную зависимость степени релаксации напряжений от обратной температуры ($\Delta \sim 1/T$), температурную зависимость модуля упругости (ТЗМУ), температурную зависимость времени релаксации и проч.

В принципе, время релаксации (τ) в сложном объекте может принимать любые значения, а спектр релаксации можно описать функцией непрерывно изменяющейся переменной τ . Известно большое число различных функций распределения, перечень

которых дан Гроссом (1953), однако большее распространение получило нормальное (Гауссовское) распределение. Впервые оно было использовано Вихертом еще в 1893 г. при интерпретации эффекта упругого последействия.

Для сложных релаксационных процессов с непрерывным распределением времен релаксации $\ln(\tau)$ ВТ определяется как:

$$Q^{-1} = \Delta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \cdot \psi(\lg \tau) d(\lg \tau), \quad (2.13)$$

причем функция распределения времен релаксации должна соответствовать критерию нормализации: $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\lg \tau) d(\lg \tau) = 1$. При непрерывном нормальном (Гауссовском) распределении времен релаксации ТЗВТ вблизи релаксационного максимума ВТ описывается с помощью параметра формы β и относительного уширения пика $r_2(\beta)$ как:

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \text{ch}^{-1} \left\{ \frac{H}{r_2(\beta) \cdot k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right\}. \quad (2.14)$$

Значения параметра нормального распределения β зависят как от характера распределения частотного множителя (τ_0), так и от характера распределения энергии активации. β_τ – параметр распределения времен релаксации, являющийся мерой ширины пика. Распределение времен релаксации термически активируемого релаксационного процесса определяется из уравнения Аррениуса (2.10).

Распределение времен релаксации может быть обусловлено распределением как по энергии активации β_H , так и по частотному фактору β_τ [100]:

$$\beta_\tau = |\beta_{\tau_0} \pm \beta_H/kT| \quad (2.15)$$

2.5.5 Измерение микротвердости

Измерение микротвердости по Виккерсу проводили на лабораторном микротвердомере 930N фирмы Wolpert с алмазным индентором в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине α равным 136° . После снятия нагрузки P равной 500 г, действовавшей в течение 10 с, измеряли диагональ отпечатка d , оставшегося на поверхности образца. Число микротвердости HV определяли как среднее арифметическое из десяти замеров для литых, закаленных и отожженных образцов, делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка:

$$HV = 2 \cdot P \cdot \frac{\sin(0,5\alpha)}{d^2} = \frac{1,8544P}{d^2}. \quad (2.16)$$

Глава 3. Исследование сплавов системы Fe-Ga со структурой на основе ОЦК решетки и фазовыми превращениями II рода

В данной главе обсуждаются результаты исследования сплавов системы Fe-Ga со структурой на основе ОЦК решетки (A2 структура) и фазовым превращением II рода (A2 ↔ D0₃) при нагреве и охлаждении. К этой группе относятся Fe-Ga сплавы с содержанием Ga до ~ 20 ат. %.

3.1 Исследование микроструктуры сплавов в различных состояниях

3.1.1 Макро и микроструктура слитка в литом состоянии

Слитки сплавов этой группы получены методом индукционной плавки с кристаллизацией в медную изложницу. Слиток имеет зону столбчатых кристаллов, растущих от стенки медной изложницы к центру слитка вдоль направления теплоотвода с предпочтительной кристаллографической ориентировкой [100] (текстуру кристаллизации). В поперечном сечении слиток имеет крупные равноосные зерна со средним размером порядка 60 мкм. Для изучения макроструктуры слитка были сделаны шлифы с верхней и внутренней поверхности образца. На рисунке 3.1 а-в схематично показан слиток, где красной штриховкой указана часть образца, представленная на рисунках ниже соответствующей схемы. На рисунках 3.1 г-е показана макроструктура сплава Fe-19Ga, полученная с помощью оптической микроскопии.

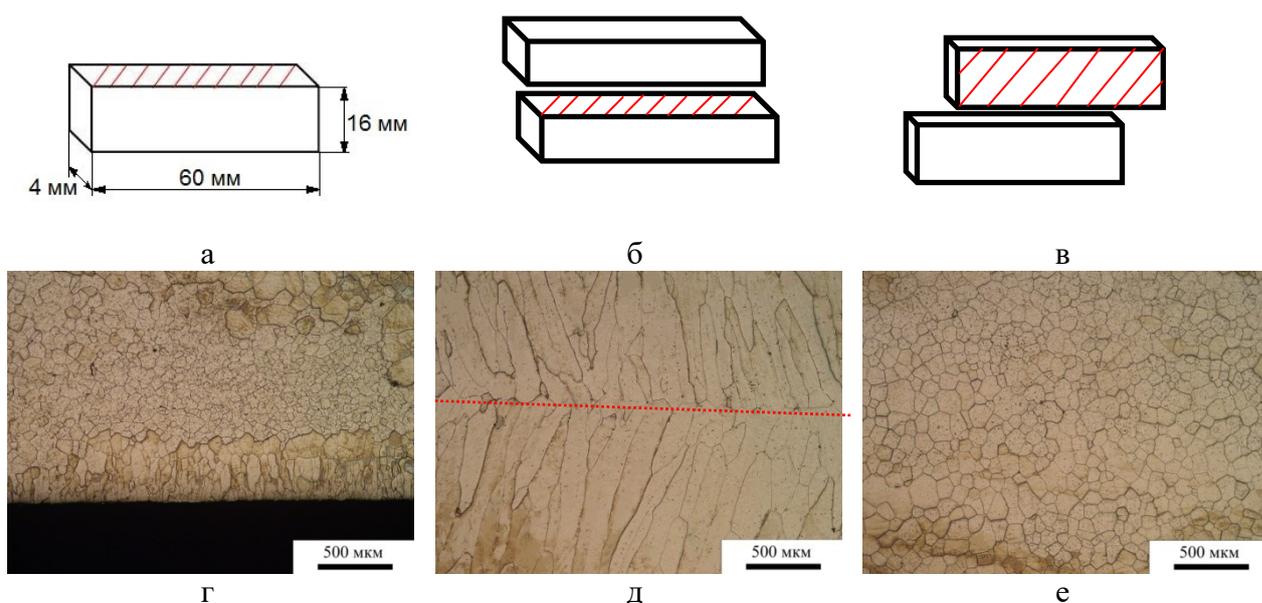


Рис. 3.1. Схемы слитка сплава Fe-19Ga (а), (б) и (в). Макроструктура слитка: (г) – верхняя часть образца, (д, е) – виды внутренней части образца.

В рентгеновском спектре литых сплавов этой группы имеются только дифракционные пики, принадлежащие A2 структуре (рис. 3.2 а) в согласии с равновесной диаграммой. Анализ рентгеновских спектров показал, что пики характеризуются асимметричностью и уширением. Для провоцирования упорядочения атомов замещения в решетке α -Fe в литом сплаве была выбрана термическая обработка по следующему режиму: отжиг при температурах выше 300°C с продолжительной выдержкой. Анализ интенсивности отражения от плоскости (310), представленный на рис. 3.2 б, выявил закономерность между его формой (раздвоение) и режимом термической обработки после 400°C , 300 ч.

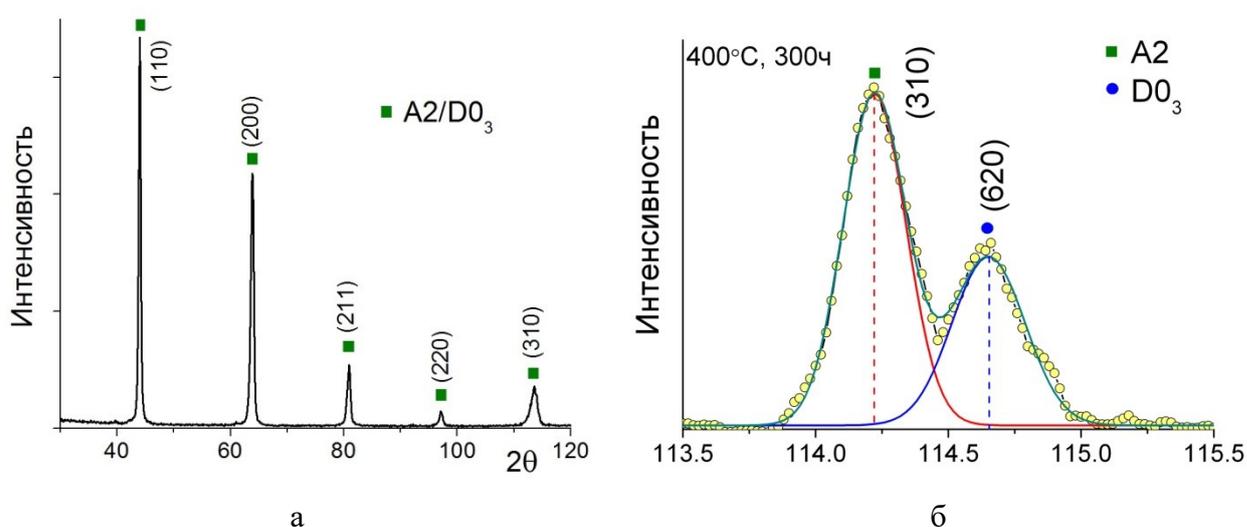


Рис. 3.2. Рентгеновская дифракция для образцов типа Fe-19Ga в литом состоянии (а) и после отжига 400°C в течение 300 ч (б).

Красной и синей линиями показано Гауссово распределение интенсивности с индексами (310) и (620) от фазы A2 и D0₃ соответственно. Зеленая линия представляет собой сумму красной и синей линий (рис. 3.2 б). Данные рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии при отжиге 400°C в течение 300 часов, указывают на возможность упорядочения структуры литого сплава по типу D0₃ (рис. 3.2 б). Посчитаны параметры решетки для отражений от A2 фазы – $a = 2,8989 \text{ \AA}$ и от D0₃ фазы – $a = 2,8916 \text{ \AA}$. Эти результаты согласуются с литературными данными.

Рассмотренный пример с раздвоением пика на рентгенограмме характерен для сплавов этой группы с содержанием от 18 до 20 ат. % Ga после отжига, провоцирующего образование упорядоченных фаз в Fe-Ga сплавах.

3.1.2 Исследование фазовых превращений методом нейтронной дифракции

Для литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga менее 20 ат. % характерно формирование неупорядоченного твердого раствора атомов Ga в α -Fe (A2). Дифракционный спектр таких образцов содержит основные пики, соответствующие решетке α -Fe ($Im\bar{3}m$, $a_{Fe} \approx 2,90 \text{ \AA}$). В составах Fe-Ga литых сплавов, содержащих более 20 ат. % Ga атомы Fe и Ga упорядочиваются (возникает фаза $D0_3$), что приводит к появлению в дифракционных спектрах дополнительных сверхструктурных пиков малой интенсивности, соответствующих решетке $Fm\bar{3}m$ с $a \approx 2a_{Fe} \approx 5,80 \text{ \AA}$. В сплавах менее 20 ат. % Ga отжиг литых сплавов также может приводить к частичному упорядочению.

Интенсивности основных, I_f , и сверхструктурных, I_s , дифракционных пиков зависят от температуры измерения следующим образом [101]:

$$I_f \sim V_f(T) \cdot |F_f|^2 \cdot \exp[-W(T)], \quad I_s \sim V_s(T) \cdot \xi^2(T) \cdot |F_s|^2 \cdot \exp[-W(T)], \quad (3.1)$$

где $V_f(T)$ и $V_s(T)$ – объемная доля образца, занимаемая фазой, ответственной за появление основных или сверхструктурных пиков, F_f и F_s – структурные факторы основных и сверхструктурных пиков, $\xi(T)$ – фактор, характеризующий степень упорядочения атомов, $0 \leq \xi \leq 1$, $\exp[-W(T)]$ – фактор Дебая-Валлера. В (3.1) указана зависимость интенсивности основных, I_f , и сверхструктурных, I_s , дифракционных пиков от температуры, но объемные доли, структурные факторы и фактор упорядочения зависят и от содержания Ga. Вследствие того, что интенсивность сверхструктурных пиков определяется произведением $V_s \cdot \xi^2$, определить пики порознь только из дифракционных данных невозможно. То есть для определения пиков нужны какие-то предположения или данные других методов, например, ПЭМ.

Для стехиометрического состава Fe-25Ga (Fe_3Ga): $F_f \approx (3b_{Fe} + b_{Ga}) = 3,564$, $F_s \approx (b_{Fe} - b_{Ga}) = 0,216$, где $b_{Fe} = 0,945$ и $b_{Ga} = 0,729$ (в единицах 10^{-12} см) – когерентные длины рассеяния нейтронов ядрами железа и галлия ($b \rightarrow f(Q)$ - атомные формфакторы). Отсюда следует, что при полном упорядочении, т.е. при $\xi = 1$, квадрат интенсивности основных пиков в ≈ 270 раз больше, чем сверхструктурных (для рентгеновской дифракции в ≈ 470 раз).

Упорядочение A2 фазы в Fe-Ga сплавах изучалось с использованием метода дифракции нейтронов, поскольку он обеспечивает лучшие возможности для наблюдения сверхструктурных пиков вследствие более высокого контраста в рассеивающих способностях атомов Fe и Ga, чем в случае дифракции рентгеновских лучей как было сказано выше. Данные нейтронной дифракции (рис. 3.3) не подтверждают эффектов

расщепления пиков A2 решетки при ее упорядочении, которые наблюдались в рентгеновских спектрах. По этой причине основное внимание в этой работе было уделено именно анализу сверхструктурных пиков в нейтронных спектрах и лишь в отдельных случаях анализировали на расщепление рентгеновские пики (рис. 3.2. б). На рисунках 3.3 а-г в качестве примера появления сверхструктурных рефлексов приведены спектры дифракции нейтронов, полученные на образцах сплава Fe-18,6Ga (Таблица 2.1, сплав № 6) при различных скоростях охлаждения и после отжига. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в литом и закаленном состоянии в сплавах группы до 20 ат. % фиксируются только пики от A2 структуры.

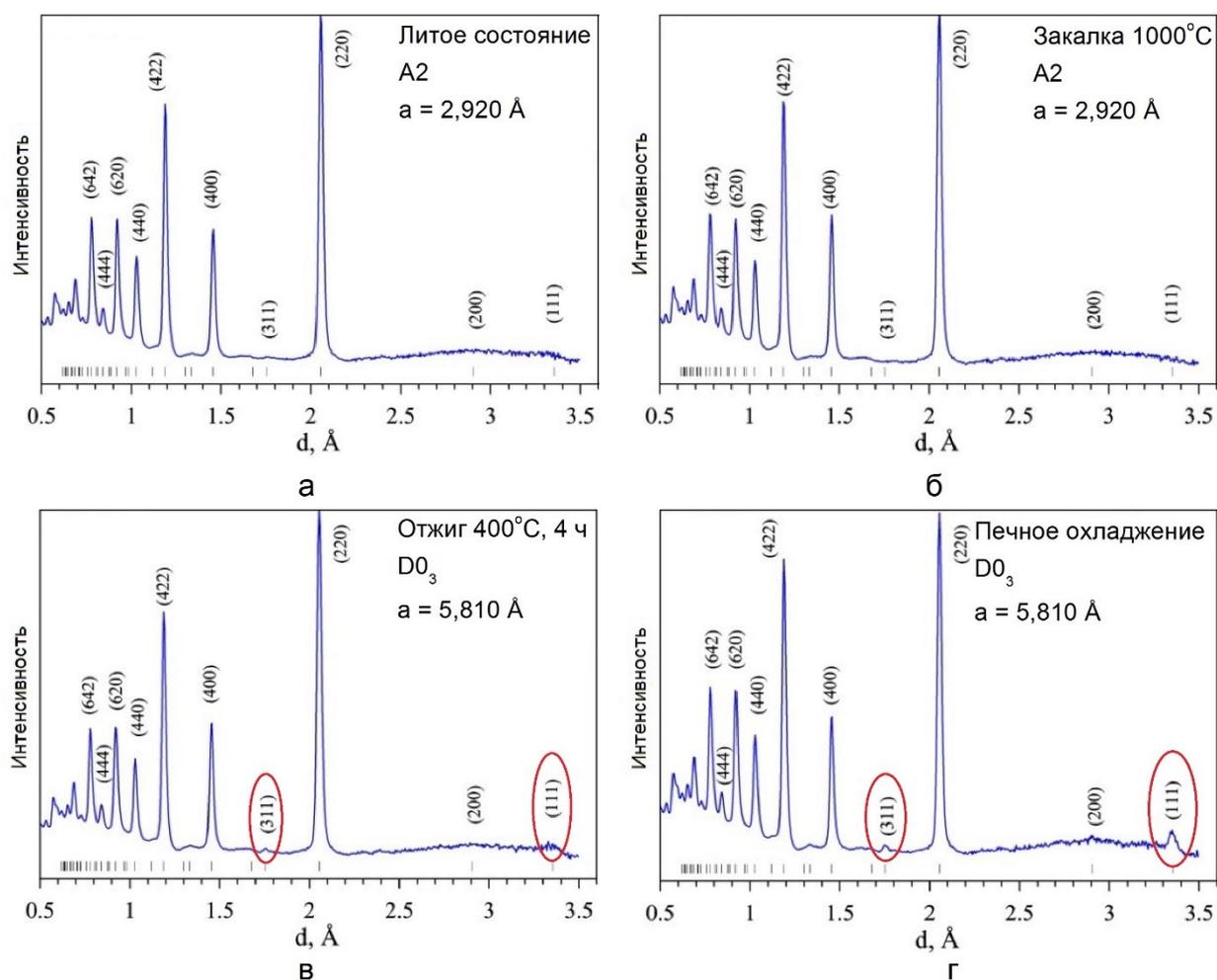


Рис. 3.3. Нейтронные дифракционные спектры для сплава Fe-18,6Ga: A2 структура с параметром решетки $a = 2,920 \text{ \AA}$ в литом состоянии (а); A2 структура в закаленном состоянии с 1000°C , 30 мин (б); D0_3 структура после отжига при 400°C , 4 ч, $a = 5,810 \text{ \AA}$ (в) и D0_3 структура после печного охлаждения с температуры 1000°C , 30 мин (г).

Напротив, при печном охлаждении со скоростью 1 К/мин до температуры 60°C или в результате низкотемпературного отжига формируется упорядоченная D0₃ структура, что подтверждается появлением сверхструктурных пиков с нечетными индексами Миллера, а именно, (311) и (111).

Согласно данным нейтронографии при высоком и среднем разрешении в литых сплавах Fe-Ga с содержанием Ga до 20 ат. % формируется разупорядоченная A2 фаза. Параметр решетки растет практически линейно от 2,868 (в чистом железе) до 2,905 Å с увеличением содержания Ga до 18,5% в литом состоянии. В сплавах при концентрации выше 18,5 ат. % Ga обнаруживается отклонение от линейного роста параметра решетки, связанное с развитием ближнего упорядочения. В сплавах Fe-Ga с содержанием Ga более 18,5 ат. % параметр решетки уменьшается и наблюдается D0₃ упорядочение при медленном охлаждении или при низкотемпературном отжиге. Сплавы с содержанием Ga > 20 ат. % имеют дальний порядок D0₃ структуры уже в литом состоянии и будут обсуждены в следующей главе.

Процесс разупорядочения при нагреве и упорядочения при охлаждении литых сплавов данной группы исследовали с помощью дифракции нейтронов в *in situ* режиме со скоростью ± 2 К/мин, то есть фазовые превращения отслеживались с шагом в 2 градуса. Как видно из результатов для литого сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb при нагреве интенсивность от основных сверхструктурных рефлексов снижается и происходит разупорядочение сплава, которое наблюдается ниже приблизительно 540°C (рис. 3.4 а), при охлаждении образование сверхструктуры фиксируется в районе 500°C (рис. 3.4 б).

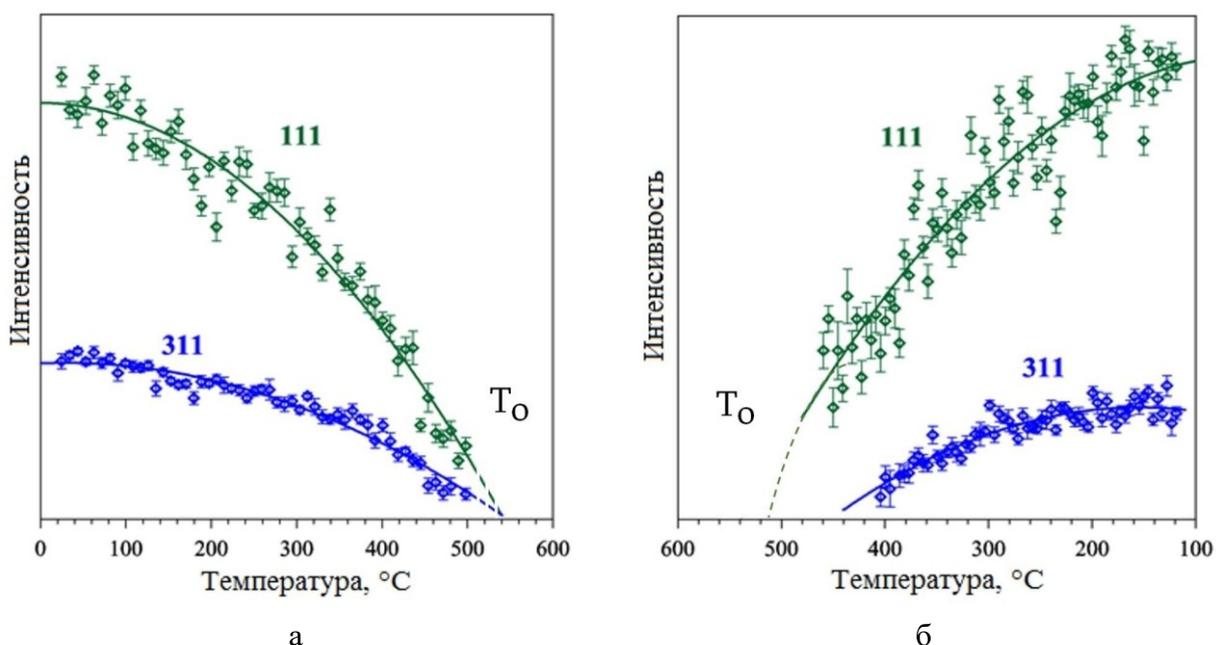


Рис. 3.4. Температурная зависимость интенсивностей, сверхструктурных рефлексов (111) и (311) при нагреве (а) и охлаждении (б) для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb.

Учитывая отмеченную выше значительную разницу в интенсивности отражений сверхструктурных рефлексов (111) и (311) и основными (фундаментальными) отражениями A2 решетки, регистрация появления сверхструктурных пиков при малых содержаниях упорядоченной фазы затруднена, а, следовательно, точность определения температуры упорядочения и разупорядочения путем экстраполяции может оказаться недостаточно высокой.

Поэтому, для уточнения температуры упорядочения (температура Курнакова, T_0), которое имеет место по данным нейтронной дифракции, были применены методы вибрационной магнитометрии и внутреннего трения, отличающиеся высокой чувствительностью к фазовым и магнитным превращениям.

3.1.3 Исследование температуры упорядочения методами внутреннего трения и вибрационной магнитометрии

На температурных зависимостях внутреннего трения (ТЗВТ) для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb как при нагреве (рис. 3.5 а), так и при охлаждении (рис. 3.5 б) имеется два неупругих эффекта различной природы, обозначенных P2 и P_{Tr}. Для термически активированного (частотно-зависимого) пика ВТ (P2) с помощью аррениусовских зависимостей рассчитаны активационные параметры (рис. 3.6): эффективные энергия активации (H) и характеристическое время релаксации (τ_0) как при нагреве ($H = 2,41 \pm 0,06$ эВ, $\tau_0 = 1 \times 10^{-17}$ с), так и при охлаждении ($H = 2,24 \pm 0,06$ эВ, $\tau_0 = 6 \times 10^{-17}$ с). Значения активационных параметров при охлаждении воспроизводятся при повторных нагревах-охлаждениях, то есть являются стабильными. При первом нагреве образцов, вырезанных из литого сплава, значения энергии активации и характеристического времени релаксации испытывают влияние перестройки структуры и аннигиляции различных неравновесных дефектов, так как материал находится в неравновесном состоянии. Согласно определенным активационным параметрам, эффект, обозначенный как P2 на рис. 3.5 а и б, является релаксацией Зинера [102]. Релаксация Зинера обусловлена переориентацией пар Ga-Ga в твердом растворе замещения в поле приложенных циклических напряжений.

Температурное положение так называемого переходного или фазового пика (P_{Tr}) (Tr – transient effect в англоязычной литературе) при 560°C при нагреве является частотно независимым. Его положение согласно экстраполяции данных нейтронной дифракции соответствует фазовому превращению D0₃ → A2 при нагреве. Скорости нагрева при измерениях методами внутреннего трения и нейтронной дифракции были одинаковы и составляли 2 К/мин. Однако, размеры образцов отличаются. В методе нейтронной дифракции используются более массивные образцы, в 4 раза превосходящие в сечении

образцы для внутреннего трения ($4 \times 16 \times 30$ мм) и при их нагреве существует разница в температурах внутри образца и на его поверхности, что приводит к неодновременному переходу всего образца из упорядоченного в неупорядоченное состояние.

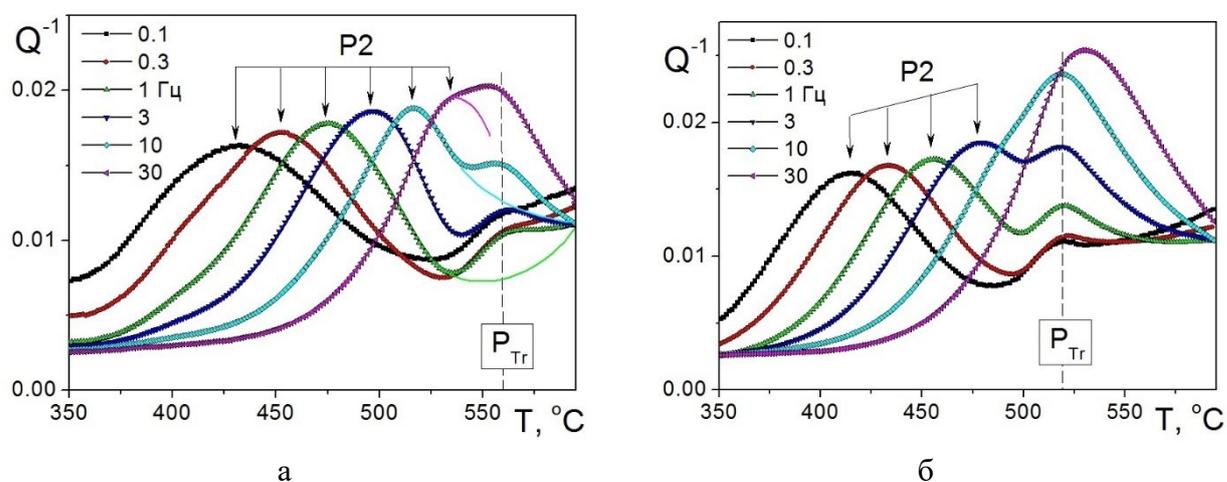


Рис. 3.5. Кривые внутреннего трения при нагреве (а) и при охлаждении (б) для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb скорость ~ 2 К/мин, частоты: 0,1; 0,3; 1; 3; 10 и 30 Гц.

Образец для внутреннего трения значительно меньше ($1 \times 4 \times 30$ мм) и, следовательно, объем образца прогревается быстрее, а разница в температурах между поверхностью и центром значительно уменьшается, что позволяет более точно определить температуру фазового превращения. Аналогичный неупругий эффект, P_{Tr} , наблюдается также при охлаждении (рис. 3.5 б) при температуре 520°C вследствие реакции упорядочения A2 решетки по $D0_3$ типу.

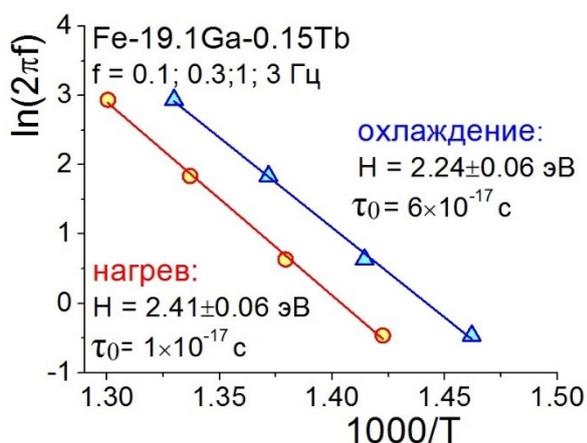


Рис. 3.6. Аррениусовские зависимости для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb при нагреве (кружки) и при охлаждении (треугольники) для определения значений активационных параметров.

Результаты вибрационной магнитометрии при скорости нагрева и охлаждения 6 К/мин, представленные на рис. 3.7, показывают переход из A2 в D0₃ структуру при нагреве – 555°С и при охлаждении – 520°С по смене интенсивности наклона кривой от температуры. Так как размер образца был 3×3×3 мм, то условия эксперимента позволяют считать, что весь объем образца претерпевает фазовое превращение практически одновременно.

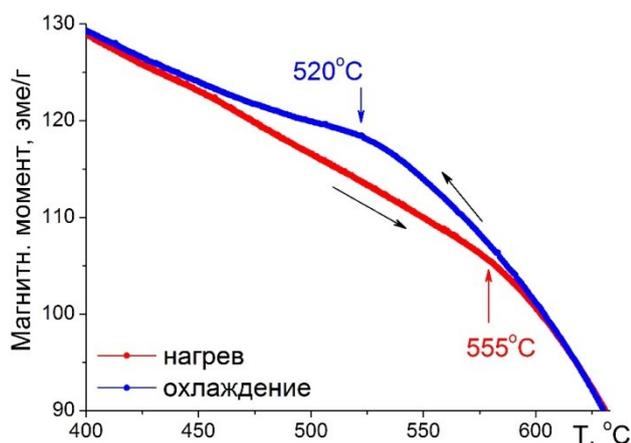


Рис. 3.7. Зависимость намагниченности от температуры при охлаждении, измеренная при скорости 6 К/мин при магнитном поле 800 кА/м для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb в литом состоянии.

Анализ расхождения по температурам в трех использованных методах по отношению к скорости нагрева и массе образца (таблица 3.1) показал, что при нагреве нейтронная дифракция, внутреннее трение и вибрационная магнитометрия дают одинаковые температуры с расхождением в 10-15°С. При охлаждении определить температурный интервал с помощью дифракции нейтронов сложно из-за большой разницы в высоте интенсивностей между фундаментальными и сверхструктурными рефлексами. Внутреннее трение и вибрационная магнитометрия показывают практически одинаковый результат по температурам превращения, как при нагреве, так и при охлаждении.

Таблица 3.1. Сравнение определения температур фазовых превращений различными методами.

Метод	Температура превращения при нагреве, °С	Температура превращения при охлаждении, °С	Скорость нагрева, К/мин	Размеры образцов, мм
Нейтронная дифракция	540	~ 500	2	4×16×30
Внутреннее трение	560	520	2	1×4×30
Вибрационная магнитометрия	555	520	6	3×3×3

Для того чтобы оценить относятся ли Fe-Ga сплавы с содержанием галлия 15-20 % к сплавам высокого демпфирования были измерены амплитудные зависимости внутреннего трения (АЗВТ) и модуля упругости (МУ) (рис. 3.8). МУ представлен в относительных единицах, поскольку установка (ДМА Q800 TA Instruments), на которой проводились измерения, обладает недостаточной жесткостью для определения абсолютных значений МУ металлических материалов. На всех экспериментальных кривых АЗВТ есть пик, обусловленный магнитомеханическим затуханием.

Магнитомеханическую природу пика на АЗВТ подтверждают эксперименты с наложением магнитного поля. Данные опыты будут рассмотрены более подробно ниже в главе 5. На рисунке 3.8 приведена амплитудная зависимость для сплава Fe-18,6Ga закаленного с 1000°С. Амплитуда пика равна 4×10^{-4} . Из формулы $\sigma_i = K \cdot \sigma_m$, где K константа и равна 0,8, следовательно, можно рассчитать внутренние напряжения в материале $\sigma_i = 3,2 \times 10^{-4}$ [6].

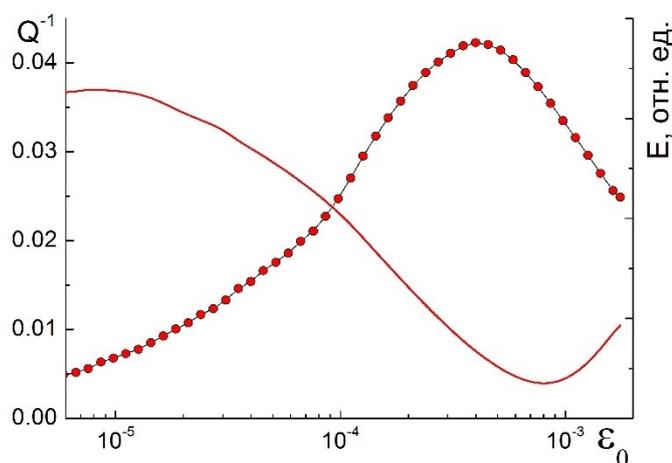


Рис. 3.8. Амплитудная зависимость внутреннего трения и модуля упругости для сплава Fe-18,6Ga, закаленного с 1000°С.

Индекс демпфирования или относительное рассеяние энергии за цикл колебаний (Ψ), рассчитанный на основе данных по вынужденным колебаниям в сплаве Fe-18,6Ga на основе оценочного соотношения $\Psi \approx 2\pi Q^{-1}$, составляет 25 %. Следовательно, данный сплав при нагружении в герцевом диапазоне, относится к сплавам высокого демпфирования (Ψ больше 10 % по классификации [25, 102]).

3.1.4 Исследование эффектов неупругости на температурной зависимости внутреннего трения и модуля упругости

В предыдущем разделе показано, что фазовые превращения II рода могут накладываться на термически-активированные эффекты неупругости. Для их исследования были проведены систематические исследования Fe-Ga сплавов в интервале температур 0-600°C и частот 0,1-30 Гц. Для литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 8 до 20% Ga были измерены температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости, как при нагреве, так и при охлаждении. Все зависимости для сплавов с содержанием до 20 % Ga имеют один и тот же характер (рис. 3.9). На кривых ТЗВТ наблюдаются два термически активированных эффекта P1 и P2. В ходе первого нагрева в области температур 300-400°C происходят изменения структуры, которые не воспроизводятся ни при охлаждении, ни при повторных нагревах. В таблице 3.2 приведены расчеты активационных параметров для сплавов этой группы. Обращает на себя внимание, изменение модуля упругости в интервале 200-300°C. Рост модуля при увеличении температуры связан с необратимыми структурными превращениями, происходящими в закаленном или литом сплаве в этом температурном интервале. Согласно данным аннигиляции позитронов [103] именно в этом интервале отмечается интенсивная аннигиляция закалочных вакансий, что дает вполне удовлетворительную интерпретацию роста МУ в том же интервале (максимальное увеличение МУ, соответствующее этому интервалу, и составило ~ 6 %).

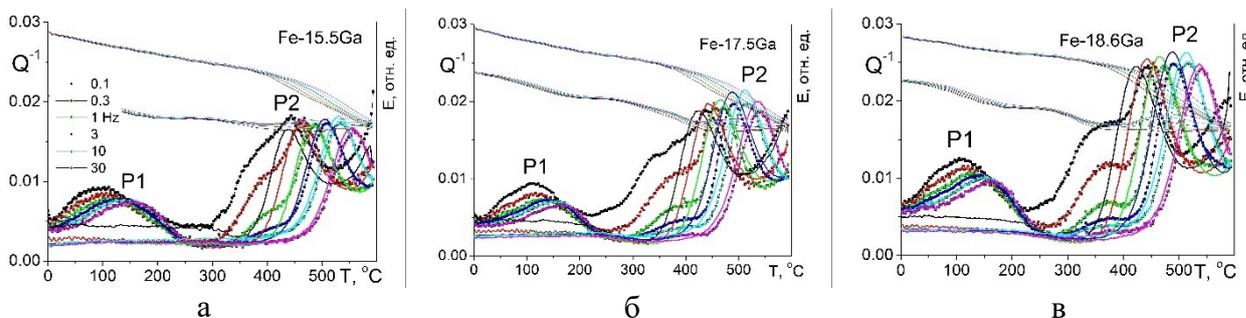


Рис. 3.9. Температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости при нагреве для сплавов Fe-15,5Ga (а), Fe-17,5Ga (б) и Fe-18,6Ga (в), в литом состоянии.

Как было показано выше, по активационным параметрам пика P2 (таблица 3.2) можно сделать заключение, что, согласно литературным данным [102], этот эффект относится к релаксации Зинера и вызывается в материале переориентацией пар Ga-Ga атомов в поле циклических напряжений. С увеличением содержания Ga в сплавах высота P2 эффекта растет.

Результаты расчетов активационных параметров представлены в таблице 3.2. Полученные экспериментальные данные позволяют идентифицировать механизмы неупругости, действующие в сплавах на основе системы Fe-Ga.

Таблица 3.2. Активационные параметры для сплавов с содержанием Fe-(8-20) %Ga.

Состав	Режим измерения	P1		P2	
		H, эВ	τ_0 , с	H, эВ	τ_0 , с
Fe-8,0Ga	Нагрев	0,95±0,06	4×10^{-15}	3,19±0,09	2×10^{-20}
Fe-13,0Ga	Нагрев	0,93±0,06	8×10^{-15}	2,53±0,05	8×10^{-18}
Fe-15,5Ga	Нагрев	1,51±0,01	4×10^{-21}	2,55±0,03	2×10^{-18}
	Охлаждение			2,49±0,05	4×10^{-18}
Fe-16,5Ga	Нагрев	1,78±0,04	2×10^{-24}	2,52±0,05	2×10^{-18}
	Охлаждение			2,56±0,02	8×10^{-19}
Fe-17,5Ga	Нагрев	1,52±0,05	8×10^{-21}	2,67±0,06	1×10^{-19}
	Охлаждение			2,39±0,05	8×10^{-18}
Fe-18,6Ga	Нагрев	1,62±0,04	4×10^{-22}	2,81±0,03	2×10^{-20}
	Охлаждение			2,56±0,02	6×10^{-19}
Fe-19,5Ga	Нагрев	1,38±0,08	3×10^{-19}	3,12±0,1	1×10^{-22}
	Охлаждение			2,67±0,05	8×10^{-20}

Однако в ряде случаев, оценки характеристического времени релаксации τ_0 порядка 10^{-24} - 10^{-20} с на основе аррениусовской зависимости (в особенности для закаленных сплавов при первом нагреве) свидетельствуют о наложении на термически-активированные процессы структурных превращений, искажающих истинные величины активационных параметров. Прежде всего, к таким структурным превращениям можно

отнести отмеченную выше аннигиляцию закалочных вакансий в близком интервале температур (200-300°C). Гипотеза о влиянии структурных превращений входе первого нагрева подтверждается экспериментом с несколькими последовательными нагревами и охлаждениями образца. Для анализа активационных параметров релаксационных процессов строили аррениусовские зависимости вида $\ln(2\pi f)$ от $1/T$ (рис. 3.6), на основе которых рассчитывали эффективные (средние) экспериментальные значения энергии релаксации (H), характеристическое время релаксации в уравнении Аррениуса (τ_0).

Анализ предэкспоненциального фактора времени релаксации, τ_0 , дает информацию о природе пика. Значения τ_0 , находящиеся между 10^{-15} и 10^{-18} с, могут быть связаны с релаксацией за счет точечных дефектов. Время релаксации, быстрее, чем 10^{-18} с, вряд ли можно объяснить простым релаксационным процессом и, скорее всего, эти значения являются результатом наложения термически активированного пика P1 с некоторыми структурными превращениями (аннигиляция вакансий, упорядочение).

В сплавах Fe-(15-20)Ga эффект P1 имеет асимметричную форму. Пик P1, обусловлен термически активированным эффектом – температура пика зависит от изменения частоты в соответствии с аррениусовской зависимостью. P1 пик внутреннего трения имеет значительное уширение по сравнению с дебаевским пиком с одним временем релаксации. Типичное распределение времен релаксации при частоте 1 Гц оказалось равным $\beta \approx 3$. Изменение ширины P1 пика при изменении частоты свидетельствует о том, что основным является распределение по энергиям активации (β_H). Дополнительно следует отметить, что в отличие от низкотемпературной ветви пика, его высокотемпературная часть значительно меньше зависит от частоты из-за того, что в близком температурном интервале происходят структурные превращения, прежде всего это интенсивная аннигиляция закалочных вакансий.

Для дополнительной проверки природы пика P1, и, прежде всего, возможности вклада в этот эффект дислокационной неупругости (с характерным временем релаксации 10^{-9} - 10^{-13}), отдельные сплавы этой группы (Fe-16,5Ga, Fe-18,6Ga) перед измерением ТЗВТ были подвержены деформации с различной степенью 10 и 15 %.

Деформация не привела к росту P1 эффекта, что могло бы быть, если бы определенный вклад в него давали бы эффекты Хазигути [102] или γ -релаксация [102], обусловленные подвижностью дислокаций или перегибов на них.

3.1.5 Исследование структуры с помощью ПЭМ

Результаты исследований сплава Fe-19,2Ga в различных состояниях с помощью просвечивающей электронной микроскопии показаны на рисунке 3.10. Для сплава в

закаленном состоянии не обнаружено сверхструктурных отражений от $D0_3$ фазы. А2 является единственной фазой, присутствующей в данном образце (рис. 3.10 а) – это подтверждается данными рентгеновской и нейтронной дифракции, приведенными выше в разделах 3.1.1 и 3.1.2. Дополнительные отражения, кроме тех, которые появляются от А2 фазы, связаны с оксидным слоем на поверхности образца. В образце, охлажденном с печью, наблюдаются сверхструктурные отражения (020) от решетки $D0_3$ фазы рис. 3.10 б.

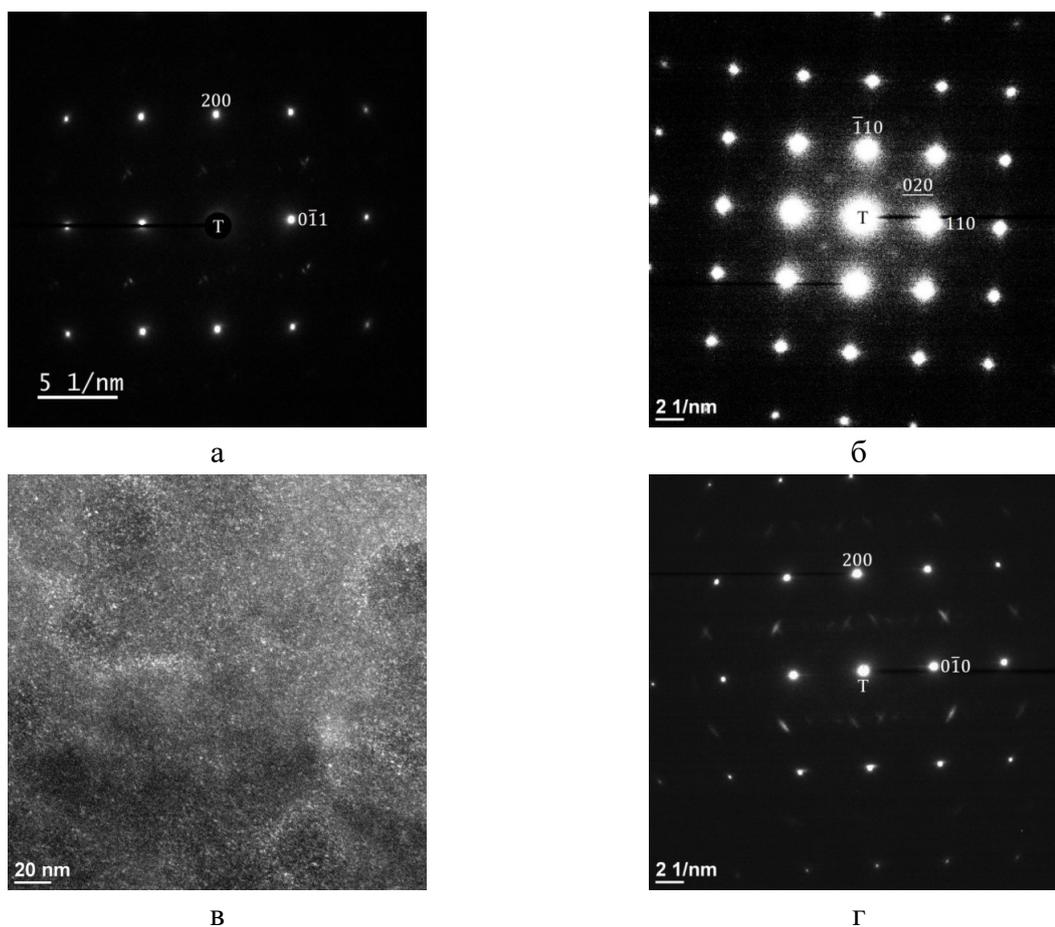


Рис. 3.10. ПЭМ для Fe-19,2Ga образцов с А2 структурой в различных состояниях: после закалки (а) охлаждение в печи от 1000°С – дифракция (б) изображение в темном поле (в), после отжига при 600°С в течение 3 ч (г).

На рисунке 3.10 в показана структура в темном поле, полученная от сверхрешетки (200) в образце после печного охлаждения. В структуре видны нано-включения фазы $D0_3$ в виде распределения мелких белых частиц в однородной матрице А2 темного цвета. Полученные результаты коррелируют с расщеплением пика (310) по результатам рентгеновской дифракции после отжига при 400°С, 300 ч (рис. 3.2. б), а на спектрах нейтронной дифракции для образца, охлажденного вместе с печью, присутствуют

сверхструктурные отражения от $D0_3$ решетки (рис 3.3 г). Для сплава Fe-19,2Ga после отжига при 600°C в течение 3 ч отражений от $D0_3$ фазы не наблюдается (рис. 3.10 г).

По вышеприведенным результатам нельзя сделать однозначного заключения о том, что в сплавах исследуемой группы при изотермическом отжиге может формироваться равновесная $L1_2$ фаза. Однако, при увеличении времени выдержки до 300 ч помимо фазовых превращений II рода в данных сплавах имеют место фазовые превращения I рода, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа при изотермических выдержках до 300 ч при температурах от 300 до 575°C , для сплавов с содержанием Ga менее 20 ат. %.

Сделана количественная оценка объемной доли фаз с помощью рентгенофазового анализа в исследованных сплавах двумя методами. Сплавы, отоженные при температурах от 150 до 575°C в течение от 30 минут до 300 ч, снимались в коротком интервале, характерном для основных отражений от $A2/D0_3$ и $L1_2$ фаз 2θ от 40 до 46° с шагом 0,02. Расчеты проводились по основным отражениям от $D0_3$ решетки с индексами Миллера (110) и от $L1_2$ решетки (111), которые выборочно были проверены методами (1) по отношению площадей всех пиков и (2) по отношению высот интенсивностей для двух фаз. Разница в полученных результатах 2-3%, поэтому основные расчеты были проведены методом соотношения высот интенсивностей для двух фаз. Выявлены температурно-концентрационные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз и нанесены на равновесную ДС (рис. 3.11).

Результаты расчета количества $L1_2$ фазы по отношению (110) и (111) отражений от $D0_3$ и $L1_2$ фаз подтверждают появление отражений $L1_2$ фазы там, где на равновесной диаграмме состояния она не предполагается.

Например, при изотермической выдержке при 500°C количество $L1_2$ фазы для сплавов с содержанием Ga 17,5; 18,5; 18,6; 19,5 ат. % составило соответственно 7, 3, 4 и 12%. Наличие $L1_2$ фазы фиксируется при более высокой температуре – 575°C для составов 18,5 и 19,5 ат. % Ga, а также при более низкой температуре – 450°C для состава Fe-17,5 ат. % Ga.

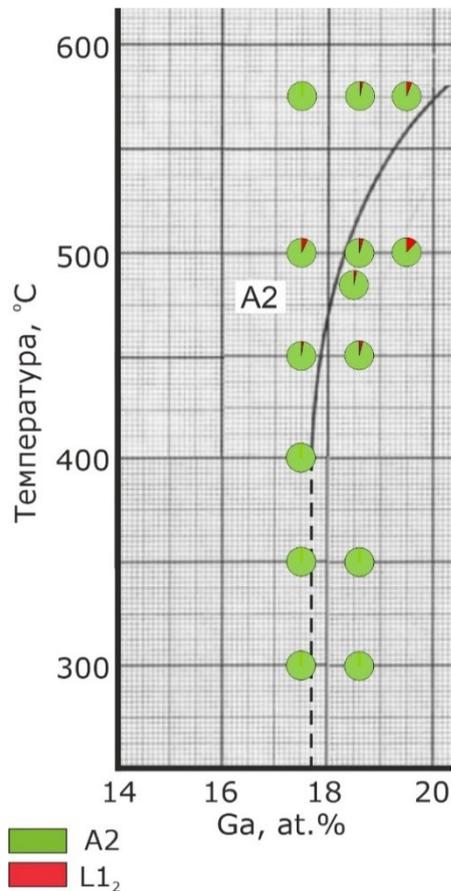


Рис. 3.11 Участок равновесной диаграммы Fe-Ga [19] с содержанием Ga от 14 до 20 ат. % в температурном интервале 200-650°C. Кругами показано соотношение фаз при изотермических выдержках в течение 300 ч: зеленый цвет – A2 фаза, красный цвет – L1₂ фаза.

Установлено, что область предельной растворимости Ga в твердом растворе α -Fe (A2 фаза) уже, чем указано на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga [19, 20] (рис. 3.11).

3.2 Свойства Fe-Ga сплавов с фазовыми превращениями II рода

3.2.1 Магнитосиловая микроскопия и магнитострикция

Для сравнения магнитной структуры после различных термических обработок была визуализирована структура магнитных доменов в сплавах исследуемой группы. В закаленном от температуры 900°C образце состава Fe-18,6Ga (рис. 3.12 а) с A2 структурой наблюдаются полосообразные магнитные домены. Средняя ширина магнитного домена составляет 0,5 мкм, а его длина около 10 мкм. В образцах после печного охлаждения (рис. 3.12 б) и после отжига 350°C, 3 ч (рис. 3.12. в) обнаружены домены лабиринтной структуры зигзагообразной формы типичные [104] для упорядоченной атомной структуры по типу D0₃.

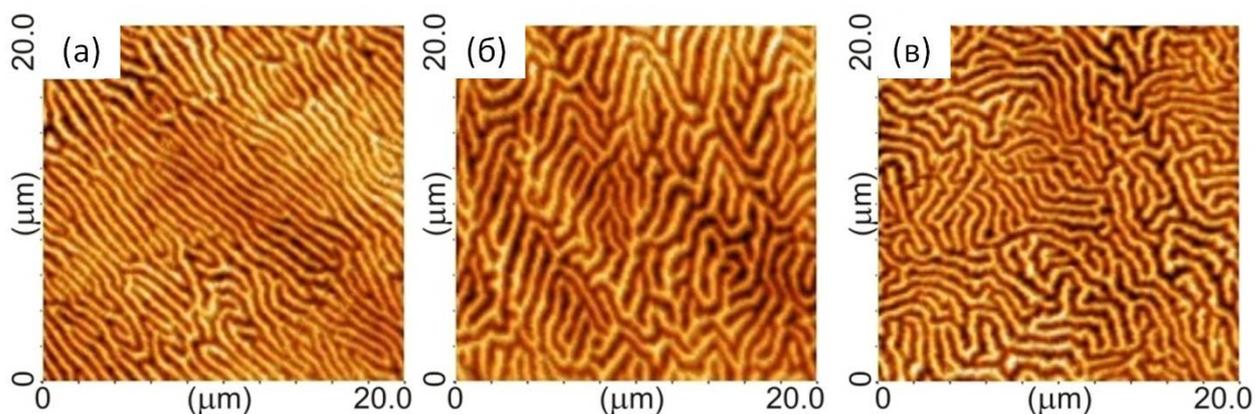


Рис. 3.12. Визуализация магнитных доменов в образцах состава Fe-18,6Ga (а) закаленный с 900°C, (б) охлажденный с печью 900°C и (в) отожженный при 350°C после закалки¹.

В образцах после охлаждения с печью с высокой температуры (900°C) и после отжига при 350°C, 3 ч происходит упорядочение (по данным рентгеновской дифракции), которое противодействует движению магнитных стенок и дислокаций, и, следовательно, приводит к снижению магнитострикции насыщения λ_s с 300 до 220 ppm, снижение намагниченности M_s от 155 до 144 эме/г (рис. 3.13), и коэрцитивная сила и твердость увеличиваются H_c (с 240 до 560 А/м, с 250 до 272-281 НV).

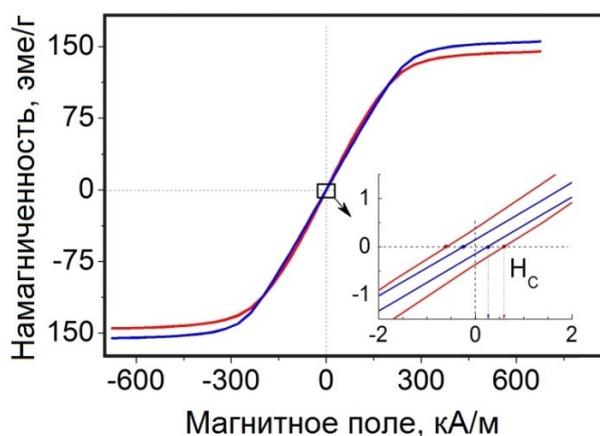


Рис. 3.13. Изменение намагниченности в зависимости от магнитного поля для сплава Fe-18,6Ga в двух состояниях: после закалки с 900°C (синяя кривая) и после печного охлаждения с 900°C (красная кривая).

¹ Данные по визуализации магнитных доменов получены на установке в Иране при участии А. Эмдади.

Таким образом, была выявлена корреляция между кристаллической и магнитной структурами в сплавах Fe-Ga с содержанием Ga до 20 ат. % в закаленном, отожженном и охлажденным вместе с печью состояниях.

3.2.2 Разработка метода выплавки и прокатки литых сплавов типа Fe-19Ga, легированных NbC

Как показано выше, литые Fe-Ga сплавы с содержанием Ga до 20 % обладают хорошими функциональными и удовлетворительными механическими свойствами. В ряде случаев для изготовления изделий или устранения дефектов, возникших при литье, требуется пластическая деформация образцов Fe-Ga сплавов. Наиболее распространенным методом деформации Fe-Ga сплавов является прокатка [105]. Для улучшения свойств Fe-Ga слитка при прокатке используют легирование карбидом ниобия. Чтобы выплавить такой сплав потребовалось разработать технологию плавки многокомпонентного сплава Fe с Ga, которая проходила в два этапа. На первом этапе электродуговой плавкой были выплавлены два слитка по 20 грамм лигатуры состава Fe-21,0%Nb и Fe-4,1%C (процентное содержание компонентов в лигатуре указано в массовых %). На втором этапе путем сплавления в электродуговой печи лигатур и чистого Fe и Ga был получен сплав состава Fe-18,6Ga-1NbC. Масса легирующих элементов приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Шихтовка конечного сплава Fe-18,6Ga-1NbC на 100 грамм.

Легирующий элемент / лигатура	Масса, гр
Fe-21,0Nb	0,4
Fe-4,1C	0,3
Ga	23,0
Fe	76,3

Прокатка образцов Fe-Ga-NbC осуществлялась на кафедре обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС» на установке Chinetti LM120 А.Н. Кошминым (рис. 3.14). Установка представляет собой электромеханические вальцы с длиной валков 120 мм; и диаметром валков: 65 мм. Скорость прокатки –18 об./мин.

Литые образцы разрезали на диски толщиной 3 мм и подвергли холодной прокатке с высокой степенью обжатия (более 30%), которая привела к появлению двойников деформации в структуре и растрескиванию образца (рис. 3.15).



Рис. 3.14. Вид установки Chinetti LM120 для прокатки образцов.

Частично решение задачи с низкой прокатываемостью Fe-Ga-NbC образцов при комнатной температуре оказалось возможным с применением метода гидроэкструзии. Материалы этой работы получены в сотрудничестве с В.А. Милютиним (Институт физики металлов - УрО РАН, г. Екатеринбург) и не входят в диссертационную работу.

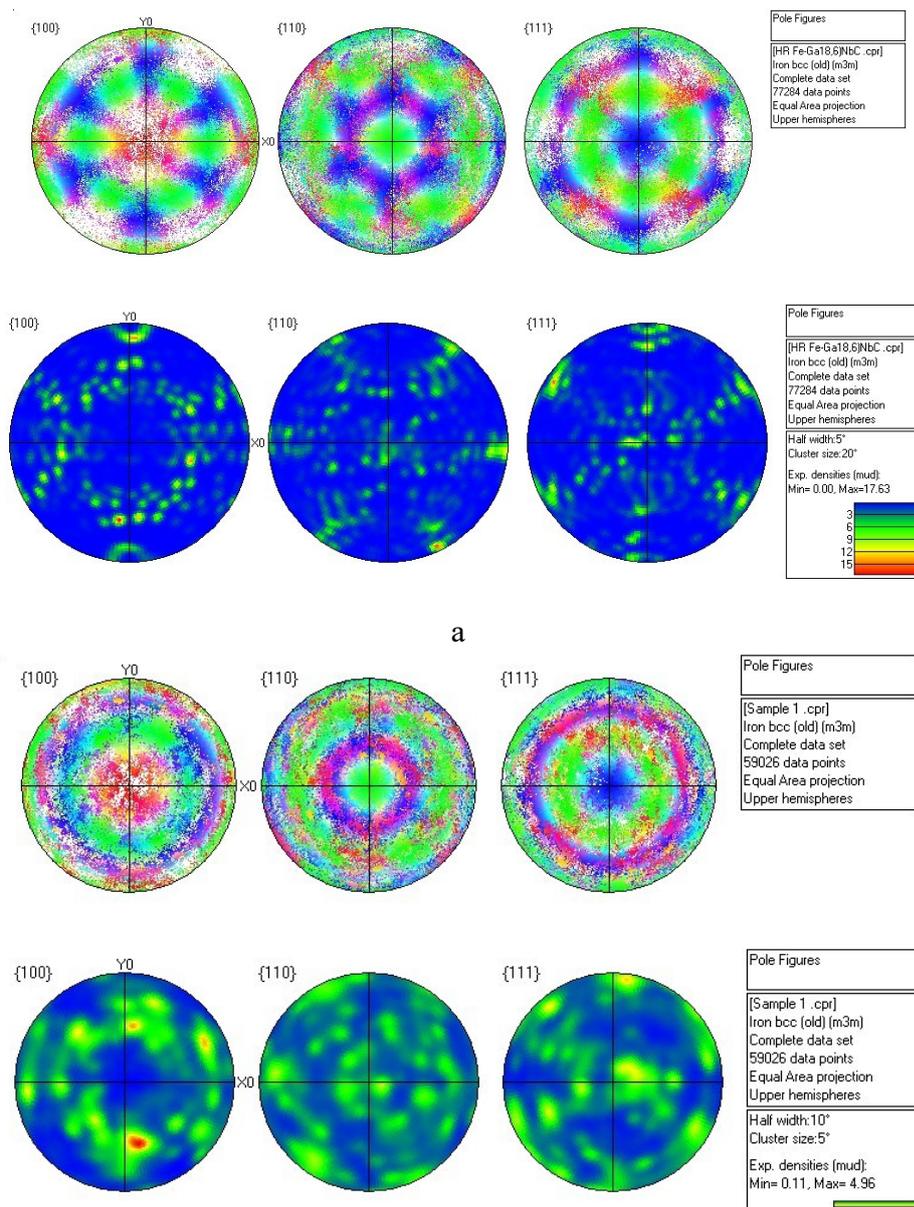


Рис. 3.15. Появление трещин и двойников после холодной деформации.

Поскольку холодная прокатка приводит к разрушению образцов, в дальнейшем диски литого сплава Fe-18,6Ga-NbC толщиной 3 мм подвергали горячей прокатке. В таблице 3.4 приведен режим горячей прокатки, по которому осуществлялась пластическая деформация литых образцов. Каждый проход соответствовал уменьшению толщины на 50 мкм.

Температуры начала и конца рекристаллизации ($T_p^H \approx 500^\circ\text{C}$, $T_p^K \approx 600^\circ\text{C}$) были определены путем измерения твердости (HV) в серии отжигов.

После выбранного режима прокатки с суммарной степенью деформации около 80 % был проведен 50-минутный отжиг при 900°C , который был использован для создания благоприятной ориентировки кристаллов $\{110\} \langle 100 \rangle$ и повышения λ_S . EBSD анализ (рис. 3.16) установил, что при отжиге горячекатаного сплава Fe-18,6Ga-NbC формируется текстура Госсса с предпочтительной плоскостью ориентировки $\{110\}$.



б

Рис. 3.16. EBSD анализ сплава Fe-18,6Ga-NbC в горячекатаном состоянии (а) и после отжига при 900°C в течение 50 мин для формирования структуры Госсса $\{110\} \langle 100 \rangle$ (б).

Таблица 3.4. Режим горячей прокатки для литого сплава Fe-18,6Ga-NbC.

Начальная толщина, мм	Конечная толщина, мм	Количество проходов, шт	Цикл
3,00	2,20	16	3 минуты нагрев - 2 прохода
2,20	1,60	12	2 минуты нагрев - 2 прохода
1,60	0,9	14	1,5 минуты нагрев - 2 прохода
0,9	0,5	8	1 минута нагрев - 1 проход

В результате горячей прокатки магнитострикция насыщения λ_S литого сплава снизилась в 1,8 раз, а дополнительная термическая обработка по специальному режиму (при 900°C в течение 50 мин) повышает значение λ_S в 1,5 раза по отношению к литому сплаву этого состава.

Выводы по главе 3

1) Методом дифракции нейтронов высокого и среднего разрешения установлено, что в литых сплавах системы Fe-Ga с содержанием Ga до ~20 ат. % формируется A2 структура. Параметр решетки растет практически линейно от 2,868 (в чистом железе) до 2,905 Å с увеличением содержания Ga до 18,5% в литом состоянии. В сплавах при концентрации выше 18,5% Ga обнаруживается отклонение от линейного роста параметра решетки, связанное с процессами ближнего упорядочения. При медленном охлаждении (охлаждение вместе с печью с 1000°C) или при низкотемпературном отжиге (400°C, 4 ч) в сплавах Fe-Ga с содержанием Ga более 18,5 ат. % наблюдается D0₃ упорядочение, и как следствие, уменьшается параметр решетки.

2) Впервые в сплавах типа Fe-19Ga в *in situ* режиме методом дифракции нейтронов зарегистрировано фазовое превращение второго рода (D0₃ ↔ A2) при нагреве и охлаждении в районе 500°C. Превращение D0₃ ↔ A2 сопровождается переходными пиками внутреннего трения. На основе совокупности данных нейтронной, рентгеновской дифракции, внутреннего трения и магнитометрии определен интервал температур упорядочения и разупорядочения при непрерывном нагреве – 540-560°C и охлаждении – 500-520°C (температура сильно зависит от % Ga в сплаве). Получены данные о возможности D0₃ ↔ A2 превращения при содержании Ga ниже, чем 17 ат. %. Совокупность полученных результатов предполагает необходимость изменения существующей диаграммы Fe-Ga в сторону сужения области существования A2 области.

- 3) Определены температурно-концентрационные интервалы формирования равновесной L_{12} фазы для литых Fe-(8-20)Ga сплавов. Уточнены области предельной растворимости (линия сольвуса) Ga в твердом растворе α -Fe (A2 фаза). С использованием 300-часовых изотермических отжигов установлено, что область растворения атомов Ga в A2 фазе на основе α -Fe уже, чем указано на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga [19, 20]
- 4) Установлено, что в образцах типа Fe-19Ga после охлаждения с печью (с температуры 900°C) или после отжига (400°C, 4 ч) происходит упорядочение по типу D0₃. Упорядочение атомов в кристаллической решетке затрудняет движение стенок магнитных доменов и дислокаций, приводя к снижению магнитострикции насыщения λ_S от 300 до 220 ppm, Снижение намагниченности M_S от 155 до 144 эме/г и демпфирующей способности, и увеличению коэрцитивной силы H_C (с 240 до 560 А/м) и твердости (с 250 до 272-281 HV)
- 5) Разработаны методики выплавки и прокатки многокомпонентного сплава Fe-18,6Ga-1NbC. Определены температуры начала и конца рекристаллизации ($T_p^H \approx 500^\circ\text{C}$, $T_p^K \approx 600^\circ\text{C}$). 50-минутный отжиг при 900°C после горячей прокатки со степенью деформации 80 % был использован для создания благоприятной ориентировки кристаллов $\{110\} \langle 100 \rangle$ (текстура Госсса) и повышения λ_S . Горячая прокатка снижает магнитострикцию насыщения λ_S литого сплава в 1,8 раз, а дополнительная термическая обработка по специальному режиму (при 900°C в течение 50 мин) повышает значение λ_S в 1,5 раза по отношению к литому сплаву.

Глава 4. Исследование сплавов на основе системы Fe-Ga с фазовыми превращениями I и II рода

В этой исследовательской главе излагаются результаты исследования сплавов на основе системы Fe-Ga с фазовыми превращениями как I, так и II рода. В таких сплавах содержание Ga более 20 ат. %. В работе представлены результаты исследований сплавов с ~20-29 ат. % Ga (сплавы № 8-19 в таблице 1.1). На зависимости магнитострикции от содержания Ga имеется два максимума при (17-19) и (27-28) ат. % Ga. Формирование первого максимума в результате образования упорядоченной $D0_3$ структуры рассмотрено в главе 3, поэтому основное внимание в этой исследовательской главе уделено составам, соответствующим второму максимуму на кривой «состав – магнитострикция».

4.1 Структурные исследования Fe-Ga сплавов

4.1.1 Структурные исследования методом рентгеновской дифракции

Слитки сплавов с ~20-29 ат. % Ga имеют текстуру кристаллизации с предпочтительной кристаллографической ориентировкой [100], а в поперечном сечении – крупные равноосные зерна, так же, как и группа сплавов, рассмотренная в главе 3 раздел 3.1.1. Структура сплавов с содержанием Ga более 20 ат. % уже в литом состоянии представляет собой упорядоченный твердый раствор A2 фазы по типу $D0_3$.

При отжиге литых образцов с ~20-29 ат. % Ga при температурах до 300°C и выдержке длительностью до 300 часов наблюдается фазовое превращение II рода, т.е. дополнительное упорядочение по типу $D0_3$ в структуре сплавов. Об этом свидетельствуют данные рентгеновской дифракции, полученные в серии отжигов сплава состава Fe-27,0Ga при температуре 150°C в течение от 1,5 до 20 часов. С увеличением времени выдержки на рентгенограммах наблюдается рост интенсивности отражения от $D0_3$. Этот эффект показан на примере разложения пика от отражения (310) и зафиксирован рост компоненты фазы $D0_3$ в сравнении с компонентой A2 (рис. 4.1 а).

Пример разложения отражения (310) образца после 10 часов выдержки на составляющие пики по Гауссиану показаны на рисунке 4.1 а на образце Fe-27,0Ga после отжига 150°C. Красная линия моделирует отражение (310) от фазы A2, зеленая линия – отражение (620) от фазы $D0_3$, голубая кривая – это сумма этих двух отражений, полученных от $K_{\alpha 1}$ излучения. Синяя кривая моделирует небольшой пик от фазы $D0_3$, зафиксированный от излучения $K_{\alpha 2}$ при $2\theta = 114,3^\circ$.

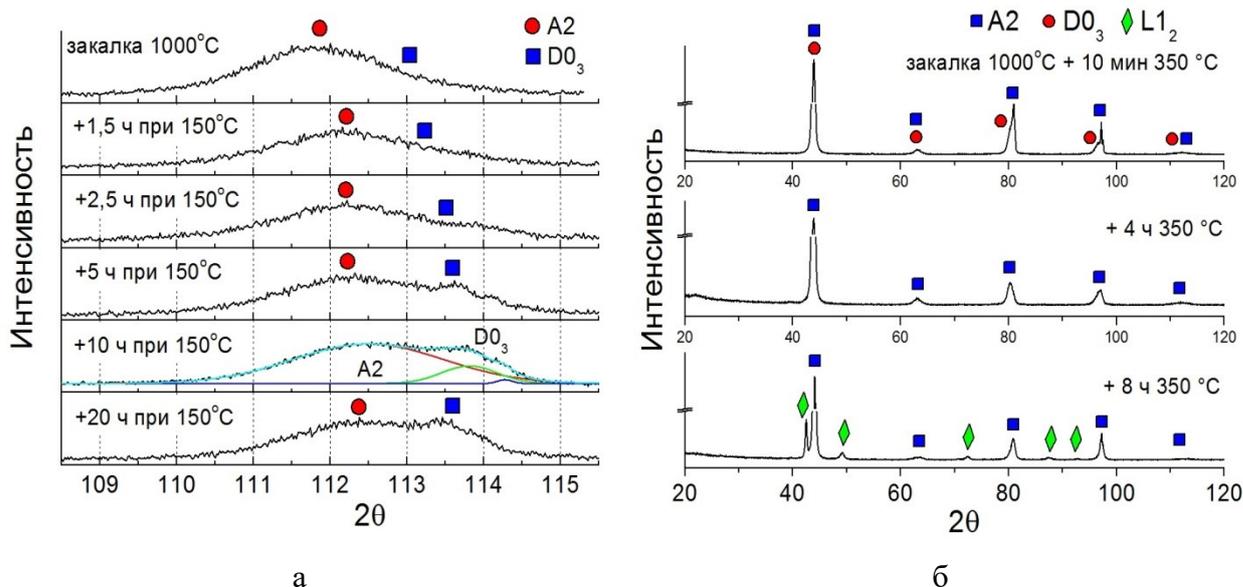


Рис. 4.1. Рентгенофазовый анализ для сплава Fe-27,0Ga в закаленном состоянии и после отжига при 150 °С в течение 1,5; 2,5; 5; 10 и 20 часов (а). Результаты рентгенофазового анализа для сплава Fe-27Ga при изотермическом отжиге 350°С (б). Синие квадраты – D0₃ структура, красные круги – A2 структура и зеленые ромбы – L1₂ структура.

При увеличении температуры отжига до 350°С (рис. 4.1 б) в сплавах с содержанием 27,0 ат. % Ga появляются пики, соответствующие образованию новой равновесной фазы с решеткой L1₂, количество которой зависит от времени выдержки. L1₂ фаза формируется по механизму зарождения и роста по границам зерен с D0₃ структурой. Зарождение и рост новой фазы соответствует фазовому превращению I рода.

4.1.2 *In situ* исследования фазовых превращений при нагреве методом нейтронной дифракции

Метод нейтронографии имеет преимущества перед рентгеновской дифракцией при исследовании Fe-Ga сплавов. Во-первых, нейтронная дифракция может быть проведена в *in situ* режиме реального времени с достаточно хорошим временным разрешением. Полный спектр записывается в течение 1 минуты при нагреве со скоростью 2 К/мин. Во-вторых, высокая степень проникновения тепловых нейтронов позволяет анализировать эффекты в объеме образцов, в отличие от рентгеновского анализа, который дает информацию только с поверхности образца. В-третьих, нейтронные эксперименты позволяют получить полную информацию о структуре образцов. Когерентные длины рассеяния нейтронов для Fe и Ga не сильно отличаются друг от друга: $b_{\text{Fe}} = 0.945$, $b_{\text{Ga}} = 0.772$ (и то и другое 10^{-12} см), но существующий контраст (~20%), является вполне достаточным для надежного наблюдения эффекта упорядочения. Таким образом, было

решено использовать метод нейтронной дифракции наряду с другими материаловедческими методами по определению кинетики фазовых превращений в направленно закристаллизованных сплавах Fe-Ga во время нагрева и охлаждения.

Результаты дифракции нейтронов высокого разрешения для сплавов от 20 до 29 ат. % Ga. На рисунке 4.2 в качестве примера рассмотрен сплав состава Fe-27,2Ga в литом состоянии (рис. 4.2 а) и после охлаждения на воздухе (рис. 4.2 б) показали, что в данных сплавах имеет место упорядочение метастабильной при комнатной температуре $D0_3$ фазы по типу $D0_3$.

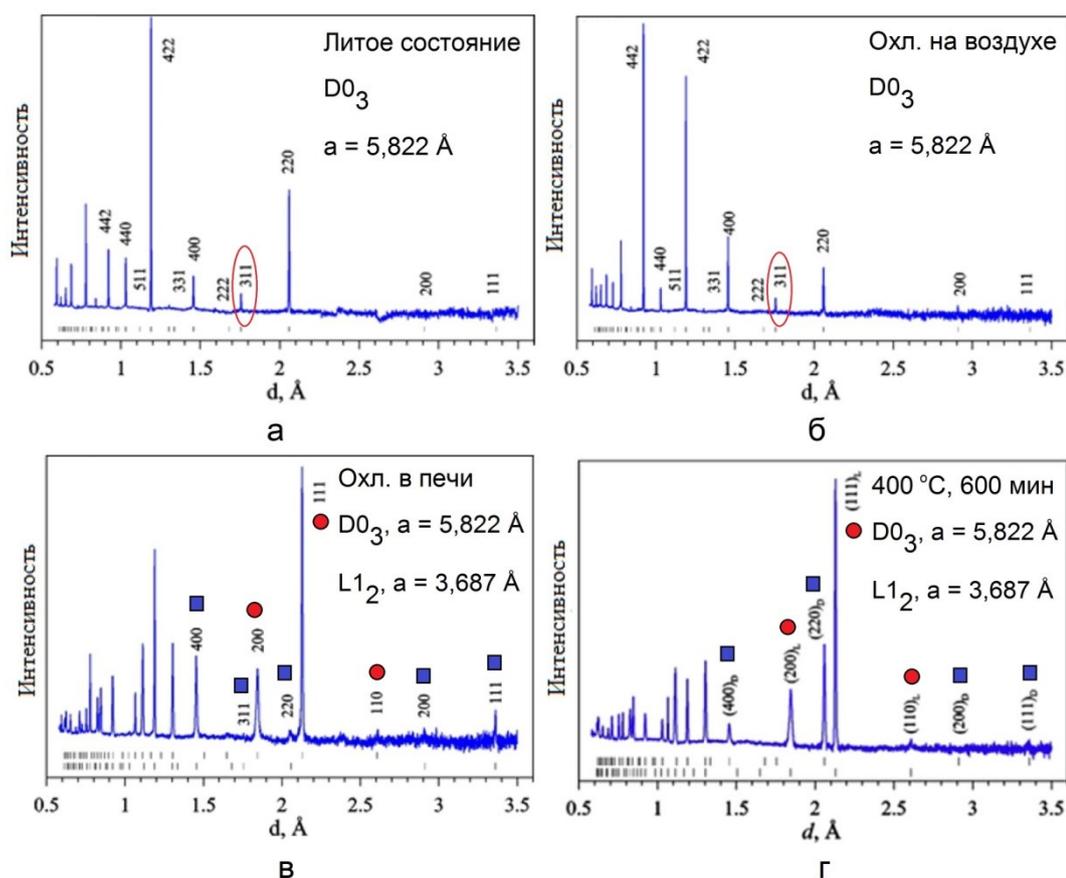


Рис. 4.2. Спектры нейтронной дифракции для сплава Fe-27,2Ga в литом состоянии $D0_3$ $a = 5,822 \text{ \AA}$ (а), после охлаждения на воздухе $D0_3$ $a = 5,822 \text{ \AA}$ (б), в печи $D0_3$ $a = 5,822 \text{ \AA}$ и $L1_2$ $a = 3,687 \text{ \AA}$ (в), и отжига при 400°C , 600 мин ($D0_3+L1_2$) (г). Синие квадраты – $D0_3$ структура, красные круги – $L1_2$ структура.

При охлаждении с печью (рис. 4.2 в) или при отжиге при температуре выше 300°C (рис. 4.5 г) появляется равновесная упорядоченная $L1_2$ фаза, ее магнитные свойства отличны от метастабильной $D0_3$ фазы (раздел 4.2.1).

На рисунке 4.3 представлена 3D визуализация фазовых превращений для сплава Fe-27,0Ga при нагреве от комнатной температуры до 950°C со скоростью 2 K/мин . Фазовые

превращения проходят по следующей схеме: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow (B2) \rightarrow A2$. Появление сверхструктурных отражений от частично упорядоченной B2 структуры в этой реакции фиксируется при скорости нагрева 1 К/мин и отсутствует при 2 К/мин, что видимо связано с недостатком времени в первом случае для реакции упорядочения. Характеристики структурных, обнаруженных фаз приведены ниже:

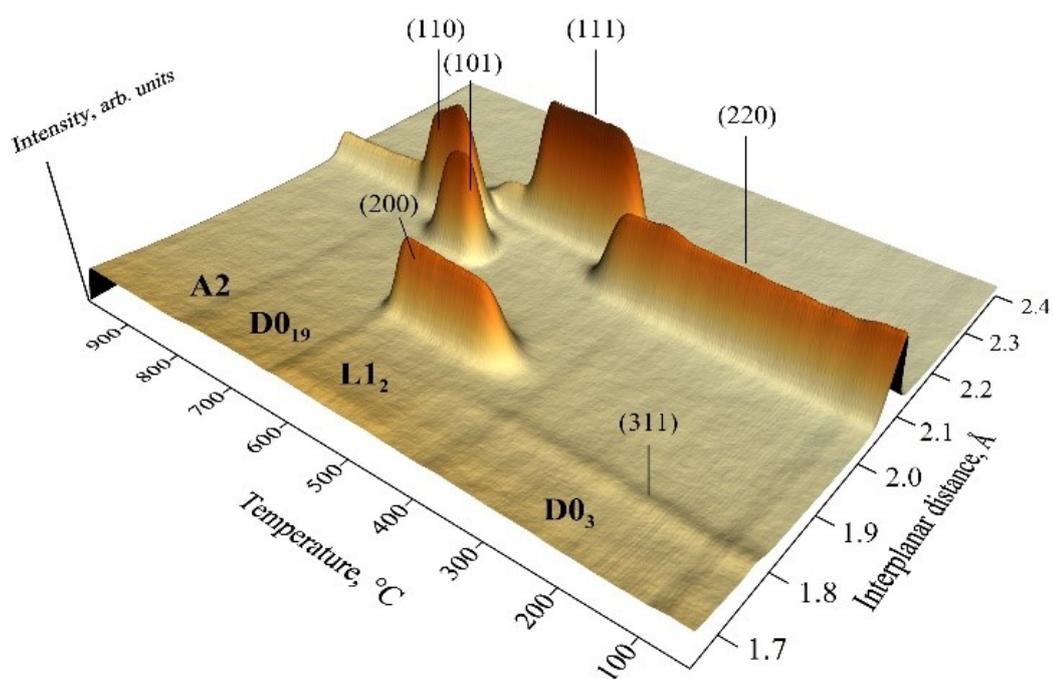


Рис. 4.3. 3D изображение дифракционных пиков для сплава Fe-27,0Ga при нагреве.

Показан участок $d = 1,7-2,4 \text{ \AA}$.

- A2 фаза имеет структуру α -Fe типа с атомами Fe и Ga случайно распределенными в элементарной ячейке, sp. gr. $Im\bar{3}m$, $a \approx 2,92 \text{ \AA}$;
- B2 фаза имеет структуру CsCl типа, sp. gr. $Pm\bar{3}m$, $a \approx 2,92 \text{ \AA}$;
- $D0_3$ фаза имеет структуру BiF_3 типа, sp. gr. $Fm\bar{3}m$, $a \approx 5,83 \text{ \AA}$;
- $D0_{19}$ фаза имеет структуру $MgCd_3$ типа, sp. gr. $P6_3/mmc$, $a \approx 2,64 \text{ \AA}$, $c \approx 4,28 \text{ \AA}$;
- $L1_2$ фаза имеет структуру Cu_3Au типа, sp. gr. $Pm\bar{3}m$, $a \approx 3,72 \text{ \AA}$.

Данные о фазовых превращениях для скоростей нагрева 1 и 2 К/мин сплава Fe-27,0Ga представлены на рисунке 4.4 (а) в координатах объемной доли фаз $D0_3$, $L1_2$, $D0_{19}$ и A2 от температуры. На рис. 4.4 б для экспериментальной оценки приведена скорость превращений при непрерывном нагреве. Интервалы фазовых превращений смещаются на 20-25°C и растягиваются по температурной шкале с увеличением скорости нагрева от 1 до 2 К/мин.

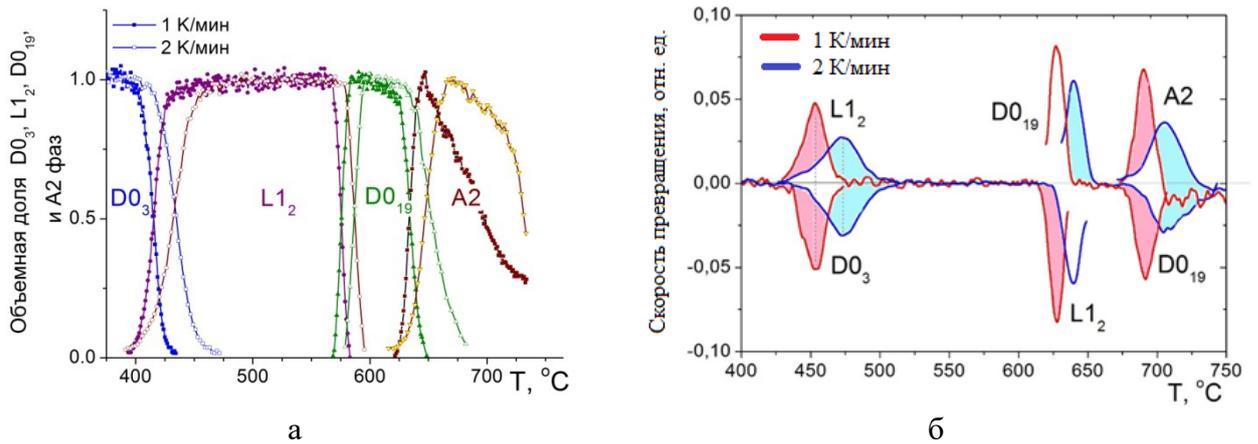


Рис. 4.4. Объемная доля $D0_3$, $L1_2$, $D0_{19}$, $A2$ фаз в зависимости от температуры для сплава Fe-27,0Ga (а). Скорость превращения в зависимости от температуры для Fe-27,0Ga (б).

4.1.3 Исследование фазовых превращений Fe-Ga сплавов с помощью метода внутреннего трения

В результате фазового превращения из ОЦК в ГЦК и затем в ГП решетку при увеличении температуры наблюдаются изменения атомного объема (рис. 4.5 а), сопровождающиеся появлением внутренних напряжений в сплаве, что приводит к формированию пиков внутреннего трения и размягчению модуля сдвига (рис. 4.5 б). На кривой температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) в интервале температур 400-800°C наблюдаются эффекты P_{Tr1} , P_{Tr2} и P_{Tr3} , соответствующие фазовым превращениям в данном материале, при температурах около 500°C ($D0_3 \rightarrow L1_2$), 625°C ($L1_2 \rightarrow D0_{19}$) и 670°C ($D0_{19} \rightarrow B2/A2$) (рис. 4.5 б).

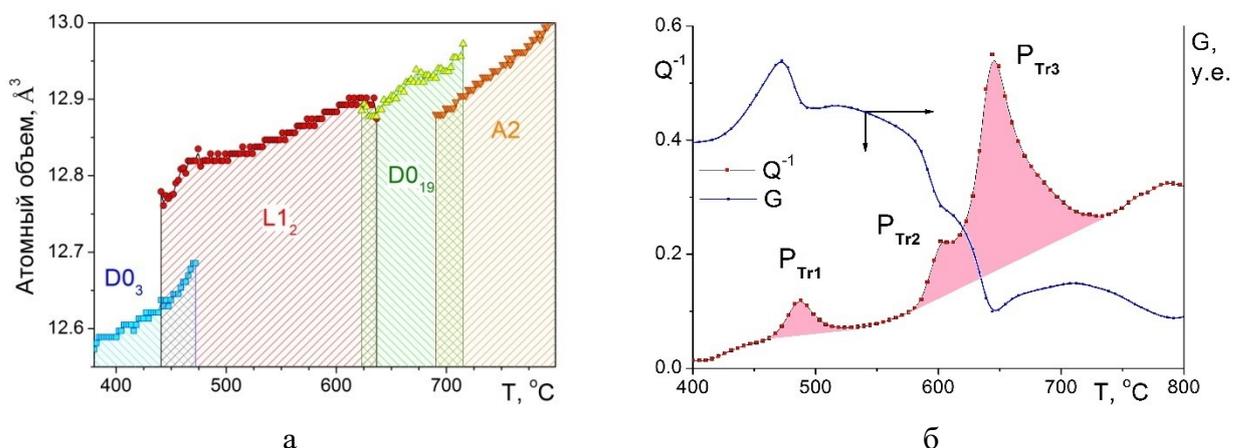


Рис. 4.5. Температурная зависимость атомного объема ячейки в различных структурных состояниях для сплава Fe-27,0Ga (а) и температурная зависимость внутреннего трения и модуля упругости для сплава Fe-27,8Ga при нагреве со скоростью 1 К/мин и частоте 0,02 Гц (крутильный маятник) (б).

Широкая область перехода $D0_3 \rightarrow L1_2$ может быть связана с заметным различием в их коэффициентах линейного термического расширения (КЛТР) при нагреве. На рисунке 4.6 показано как изменяются параметры кристаллической решетки для $D0_3$ и $L1_2$ фаз при нагреве. При этом скорость роста $a_{(D0_3)}$ возрастает с температурой до значения $7,4 \times 10^{-5} \text{ \AA}/\text{K}$, в то время как скорость роста $a_{(L1_2)}$ возрастает на величину $3,9 \times 10^{-5} \text{ \AA}/\text{K}$. Эти значения отличаются почти в 2 раза, в результате чего возникают большие внутренние микронапряжения, которые препятствуют переходу из $D0_3$ в $L1_2$ фазу. Напротив, КЛТР для фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ практически один и тот же (разница составляет около 4%) и переход идет быстрее.

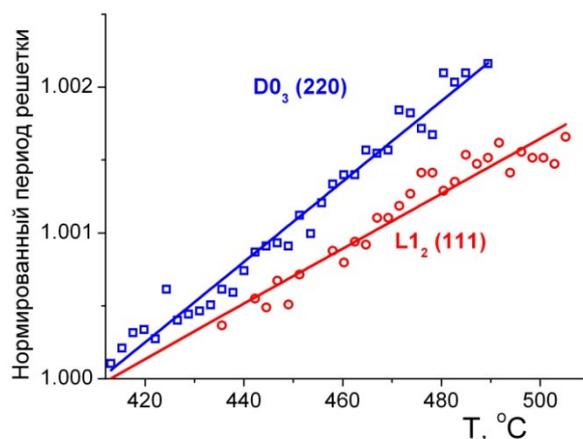


Рисунок 4.6. Увеличение нормированного параметра решетки в зависимости от температуры для $a_{(D0_3)}$ и $a_{(L1_2)}$, в случае их совместного сосуществования.

Для исследования эффектов неупругости в интервале температур до 600°C , то есть там, где сплавы претерпевают превращения и достигают равновесного состояния, был использован динамический механический анализатор Q800. Основное преимущество ДМА Q800 перед крутильным маятником заключается в том, что он позволяет в ходе относительного измерения использовать набор частот вынужденных колебаний, что в свою очередь позволяет в полной мере проанализировать природу и параметры эффектов неупругости материалов. На рис. 4.7 представлены температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) и модуля упругости (ТЗМУ) для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 20 до 29 ат. % в литом состоянии.

На кривых выявлено два термически активированных (P1 и P2) пика внутреннего трения, положение которых зависит от частоты, и пик фазового превращения P_T , положение которого не меняется от частоты, в то время как его высота уменьшается с ростом частоты по зависимости типа: $Q_m^{-1} \sim 1/f^n$ [102]. Эффективная энергия активации

(Н) и характеристическое время релаксации (τ_0) для P1 и P2 пиков приведены в таблице 4.1. Здесь мы понимаем под эффективной энергией активации – значения, рассчитанные по максимуму пика ВТ на кривой ТЗВТ. Так как пики ВТ уширены по отношению к дебаевскому пику с одним временем релаксации (см уравнение (2.11)) (анализ уширения приводится ниже), то данный термически-активированный эффект неупругости характеризуется определенным распределением времен релаксации.

P1-эффект (рис. 4.7 а-е). Частотный фактор ($\gamma_0 = 1/\tau_0$), рассчитанный с помощью аррениусовских зависимостей приведенный в таблице 4.1, соответствует релаксации за счет точечных дефектов. Энергия активации пика также близка к энергии активации диффузии углерода в сплавах на основе α -Fe с карбидо-необразующими элементами. [102].

P1 пик присутствует во всех сплавах Fe-Ga в интервале концентраций от 9 до 29 ат. % Ga. Температурное положение пика сдвигается вправо при частотах измерений от 0,1 до 30 Гц. Пик существует в литом или закаленном состоянии. Отжиг приводит к снижению и исчезновению пика. Данные по P1 эффекту в сплавах с содержанием Ga менее 20 ат. % приведен в главе 3.

В этом частотно-температурном интервале в сплавах на основе железа возможны три вида релаксационных процессов [102]: релаксация Снуковского типа, релаксация Хазигути и γ -релаксация. Первый эффект обусловлен диффузией под напряжением атомов внедрения (С или N), второй и третий – связаны с релаксацией за счет движения дислокаций в поле собственных точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы) или перегибов (кинков) на винтовых дислокациях в деформированных сплавах. Рассчитанные нами на основе экспериментальных данных характеристические времена релаксации (τ_0) (таблицы 3.2, 4.1) свидетельствуют в пользу релаксации, обусловленной точечными дефектами. Кроме того, эксперименты с дополнительной пластической деформацией, описанные в главе 3 раздел 3.1.2, не привели к увеличению P1 пиков, что должно было бы случиться, если бы их природа была обусловлена дислокационным механизмом.

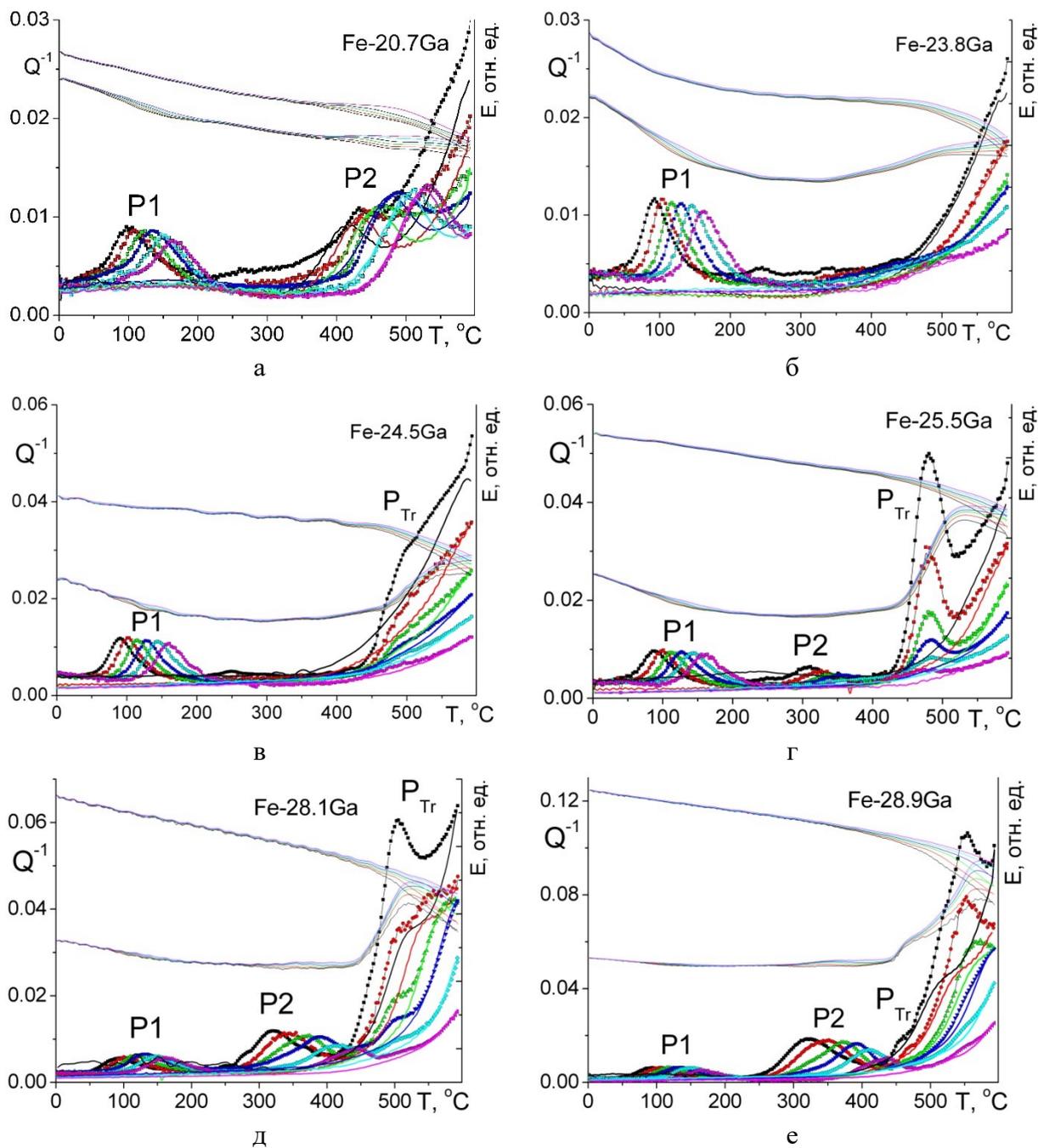


Рис. 4.7. Температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) и модуля упругости (МУ) для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 20 до 29 ат. % в литом состоянии: Fe-20,7Ga (а), Fe-23,8Ga (б), Fe-24,5Ga (в), Fe-25,5Ga (г), Fe-28,1Ga (д), Fe-28,9Ga (е).

Полученные экспериментальные и расчетные данные, зависимость параметров P1 эффекта от исходного состояния образца (литой, закалка, отжиг, деформация) свидетельствуют в пользу Снуковской релаксации для эффекта P1. Однако, имеется контраргумент этой точке зрения. По нашим оценкам, при расчетном содержании углерода в сплаве P1 пики должны быть вдвое меньше экспериментально наблюдаемых.

Поэтому, нельзя полностью исключить факта наложения нескольких релаксационных эффектов наряду с релаксацией Снуковского типа.

Таблица 4.1. Параметры термически активированных пиков внутреннего трения P1 и P2, рассчитанные с помощью аррениусовских зависимостей для составов от 20 до 29 ат. % Ga.

№	Состав	P1		P2	
		H, эВ	τ_0 , с	H, эВ	τ_0 , с
1	Fe-20,7Ga				
	Нагрев	1,26±0,02	$1,66 \times 10^{-17}$	2,77±0,06	$1,89 \times 10^{-20}$
	Охлаждение			2,38±0,02	$4,59 \times 10^{-18}$
2	Fe-23,1Ga				
	Нагрев	1,13±0,01	$6,16 \times 10^{-16}$	2,16±0,09	$6,83 \times 10^{-17}$
	Охлаждение			1,85±0,09	$5,13 \times 10^{-15}$
3	Fe-23,8Ga			-	-
	Нагрев	1,12±0,004	$7,39 \times 10^{-16}$		
4	Fe-24,5Ga			-	-
	Нагрев	1,12±0,007	$6,51 \times 10^{-16}$		
5	Fe-25,5Ga				
	Нагрев	1,08±0,01	$1,88 \times 10^{-15}$	2,25±0,11	$5,35 \times 10^{-20}$
6	Fe-26,1Ga				
	Нагрев	1,08±0,01	$1,43 \times 10^{-15}$	2,43±0,11	$2,75 \times 10^{-21}$
7	Fe-26,9Ga				
	Нагрев	1,11±0,02	$7,44 \times 10^{-16}$	1,72±0,15	$2,55 \times 10^{-15}$
8	Fe-28,1Ga				
	Нагрев	1,16±0,01	$2,35 \times 10^{-16}$	1,79±0,04	$1,29 \times 10^{-15}$
9	Fe-28,9Ga				
	Нагрев	1,07±0,03	$2,92 \times 10^{-15}$	1,61±0,08	$2,88 \times 10^{-14}$

Из приведенных на рис. 4.7 данных следует что P1 пик ВТ существенно уширен по отношению к дебаевскому пику с одним временем релаксации, описываемым известным выражением (2.11).

На рис. 4.8 а показано изменение параметра распределения времен релаксации β_τ в зависимости от температуры пика, которая варьировалась путем изменения частоты колебаний согласно условию $\omega\tau = 1$ в диапазоне 0.01–30 Гц для сплава Fe-25,5Ga. Для

кривой ТЗВТ, измеренной при частоте 0,3 Гц, распределение времен релаксации, обеспечивающее уширение пика, оказалось равным $\beta\tau = 1,85$.

В сплавах с содержанием Ga от 8,0 до 20,7 ат. % можно наблюдать тенденцию к формированию экспериментального P1 пика, состоящего из двух пиков. Согласно [102] эта ситуация хорошо соответствует диффузионным прыжкам атомов внедрения по октаэдрическим междоузлиям типа Fe-C-Fe (атом внедрения окружен только атомами Fe) и Fe-C-Me (атом внедрения окружен как атомами Fe, так и атомами замещения (Ga)), причем с увеличением процентного содержания Ga второй, высоко-температурный пик становится основным [105, 106]. Междоузлие типа Fe-C-Ga подразумевает, что атом углерода, находящийся в нем, испытывает дополнительное упругое взаимодействие с атомом замещения (Ga) по крайней мере, в первой координационной сфере. Как было показано выше методом дифракции нейтронов высокого разрешения, при содержании Ga более 17,5 ат. % происходит упорядочение твердого раствора Fe-Ga. Упорядочению соответствует выраженное сужение P1 пика (β изменяется от 1,8 до 1,4), которое обусловлено снижением числа возможных позиций для атомов внедрения в упорядоченном твердом растворе по сравнению с неупорядоченным. Анализ эффекта сужения пика Снука в сплавах системы Fe-Al приведен в работе [107]. На рисунке 4.8 б приведено суммарное уширение P1 пика (в предположении о его моделировании одним уширенным дебаевским пиком) от процентного содержания Ga в Fe-Ga литых сплавах.

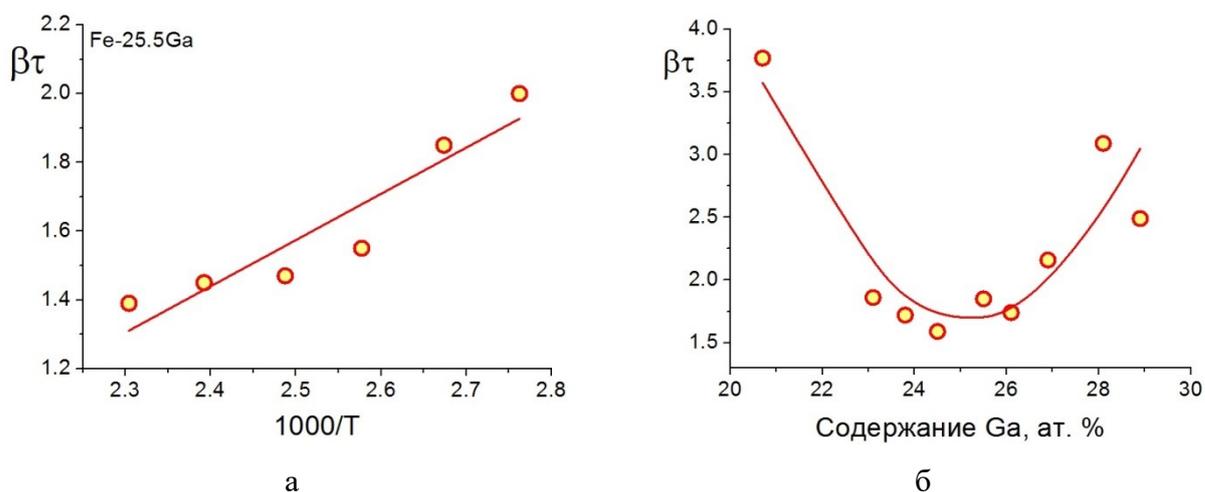


Рис. 4.8. Зависимость параметра распределения времен релаксации $\beta\tau$, построенные для измерений при 0,01, 0,3, 1, 3, 10 и 30 Гц (а). Уширение P1 пика от процентного содержания Ga при частоте 0,3 Гц (б).

Анализ зависимости уширения пика от его температуры показывает наличие изменения его ширины от температуры, свидетельствуя, таким образом, о том, что уширение пика формируется в основном за счет распределения по энергиям активации. Стехиометрическому составу при 25 ат. % Ga соответствует минимальное уширение, что согласуется с классической теорией Зинера.

Таким образом, перечисленные факторы: энергия активации, время релаксации, выраженная зависимость параметров пика от %Ga, исчезновение пика при отжиге и зависимость уширения пика от упорядочения являются характерными чертами релаксации Снуковского типа в сплавах на основе железа. Примечательно, что в тройных сплавах Fe-Ga-Al (рассмотрены в главе 5) при суммарном содержании легирующего элемента 23% наблюдается выраженное расщепление P1 пика на два (рис 5.17 а и 5.18). В двойных Fe-Ga сплавах оно отсутствует в этой концентрационной области. Это расщепление, связанное с образованием для атомов углерода двух типов позиций в зависимости от наличия разных атомов замещения в ближайшем окружении атома внедрения: Fe-C-Ga и Fe-C-Al, также косвенно свидетельствует о Снуковской природе P1 пика в тройных сплавах на основе железа.

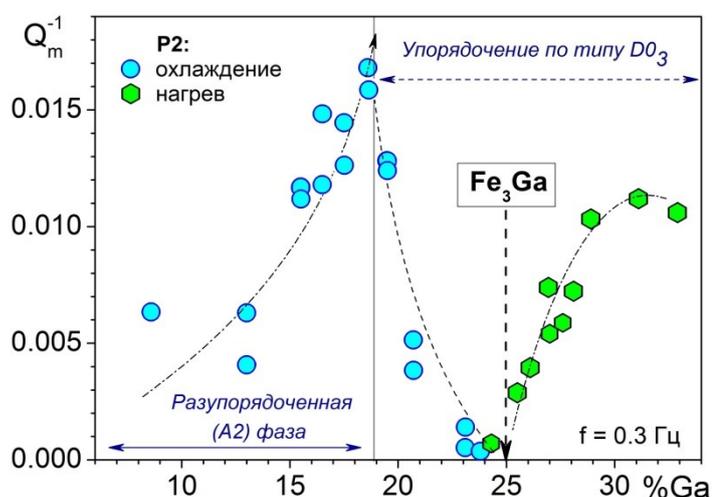


Рис. 4.9. Зависимость максимума Q_m^{-1} от содержания галлия.

P2-эффект (рис. 4.7 г, д, е). Судя по характеристическому времени релаксации, соответствующему релаксации за счет точечных дефектов, и эффективной энергии активации (~1,8 эВ), сопоставимой с энергией диффузии атомов замещения, данный эффект является релаксацией Зинера [102, 109]. Природа этого эффекта неупругости обусловлена диффузионно-контролируемой переориентацией пар атомов замещения (Ga) в поле циклических напряжений. На рисунке 4.9 видно, что степень релаксации пиков ВТ

растет по параболической зависимости ($Q_m^{-1} \sim C_{Ga}^2$) для сплавов до 19 ат. % Ga и, затем резко падает практически до нуля вблизи стехиометрического состава (25 ат. % Ga) из-за упорядочения по типу D0₃. Выше 25 ат. % Ga вновь наблюдается рост степени релаксации в связи с отклонением от стехиометрического состава и максимального упорядочения.

P_{Tr} – эффект (рис. 4.7 в, г, д, е). Температурное положение P_{Tr} пика не зависит от частоты колебаний образца. Данный эффект неупругости является результатом фазового превращения материала из неравновесного состояния с D0₃ структурой в равновесное состояние с L1₂ структурой. P_{Tr} сопровождается ростом модуля упругости, что соответствует переходу D0₃ → L1₂. В этом же температурном интервале наблюдаются эффекты на кривых тепловыделения при калориметрических измерениях и эффект изменения линейных размеров на дилатометрических кривых.

4.1.4 Исследование структуры Fe-Ga сплавов при изотермических выдержках

Совокупность вышеприведенных результатов выявила целесообразность проведения дополнительных структурных исследований при изотермических выдержках с помощью различных методов: аннигиляции позитронов и мессбауэровской спектроскопии. Аннигиляция позитронов показала резкое снижение плотности вакансий при 200-300°C. В работе изучены кинетики формирования равновесной структуры при изотермическом отжиге. При отжиге литых образцов сплавов с содержанием Ga от 20 до 29 ат. % при температурах до 300°C и выдержке длительностью до 300 часов имеет место фазовое превращение II рода в структуре сплавов.

По данным мессбауэровской спектроскопии для сплава Fe-27,0Ga увеличивается количество связей Fe-Ga по сравнению со случайным распределением атомов Ga в решетке Fe при изотермическом отжиге, свидетельствуя об упорядочении твердого раствора Fe-Ga. На рисунке 4.10 приведены мессбауэровские спектры образцов закаленного с 1000°C, выдержка 30 мин (рис. 4.10 а) и отожженного при 300°C (рис. 4.10 б).

Мессбауэровский спектр закаленного сплава разложен на 6 секстетов, обеспечивающих минимальное значение χ^2 . Мессбауэровский спектр образца, отожженного при 300°C, разложен на 4 секстета, также с минимальным значением χ^2 . Полученные параметры спектров приведены в таблице 4.2.

Согласно рисунку 4.10 а и приведенным параметрам (таблица 4.2), 6 секстетов в спектре закаленного образца объясняется возникновением неэквивалентными положениями атомов железа, в ближайшей координационной сфере которых находится различное число атомов Ga, образовавшееся при закалке. При этом происходит обрыв

прямых обменных магнитных связей, приводящих к уменьшению магнитных полей на ядрах Fe^{57} (таблица 4.2) и увеличению изомерного сдвига, вследствие уменьшения величины металлической связи между атомами в структуре сплава (таблица 4.2).

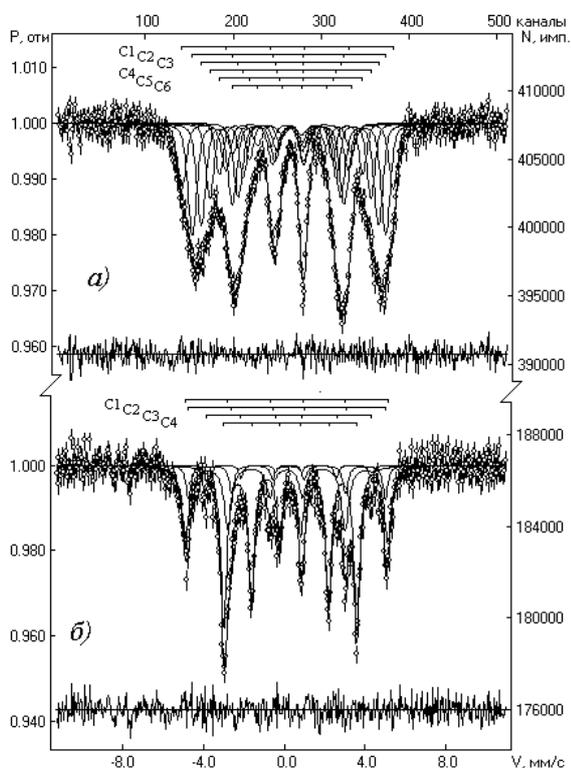


Рис. 4.10. Мессбауэровские спектры для сплава Fe-27,0Ga закаленного с 1000°C, 30мин (а) и отожженного при 300°C, 5 часов (б).

Площади под секстетами позволяют количественно оценить концентрацию атомов железа, соответствующую неэквивалентным положениям атомов Fe. Линейность как зависимости магнитного поля на ядрах Fe^{57} от числа оборванных связей Fe-Fe, так и изомерного химического сдвига указывает на статистическое распределение атомов в сплаве Fe-Ga. Практически равные интервалы между значениями магнитных полей и изомерного химического сдвига на их линейных зависимостях указывают на последовательное увеличение немагнитных атомов Ga в координационной сфере атомов Fe.

Мессбауэровский спектр образца, отожженного при 300°C (рис. 4.10 б), разложенный на 4 секстета показывает, что в структуре при медленном охлаждении произошло упорядочение атомов Ga. При этом секстет 1 относится к атомам с координационным числом 8, в окружении которых отсутствуют атомы Ga. Слабо разрешенные секстеты 2 и 3 от атомов Fe имеют в своем окружении соответственно 1 и 2 атома Ga, а секстет 4 имеет в своем окружении 4 атома Ga. Зависимости магнитного поля

на ядрах Fe^{57} и изомерного сдвига также линейны, как и при статистическом распределении в структуре атомов Ga в закаленном образце. Наличие секстетов 2 и 3 с площадями 3 и 3,2 отн. % указывают на то, что 100% упорядочения не произошло, однако степень упорядочения сплава довольно высока.

Таблица 4.2. Мессбауэровские параметры для закаленного и отожженного образцов сплава Fe-27,0Ga.

Состав и термическая обработка образца Fe-Ga сплава	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление, Δ , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} H, кЭ	Площади компонент S, %	Ширина резонансной линии Г, мм/с
Fe-27,0Ga, закаленный с 1000°C и выдержке 30 мин	C1	0,08	0,02	325,9	15,4	0,52
	C2	0,14	0,04	297,6	27,0	0,53
	C3	0,20	0,02	272,5	24,3	0,53
	C4	0,22	0,04	247,5	16,0	0,47
	C5	0,27	0,00	220,2	10,1	0,44
	C6	0,31	0,01	182,3	7,2	0,53
Fe-27,0Ga, отожженный при 300°C в течение 5 ч	C1	0,12	-0,01	327,6	36,0	0,38
	C2	0,18	0,04	309,3	3,0	0,22
	C3	0,21	0,01	288,1	3,2	0,21
	C4	0,28	0,00	253,9	57,8	0,36

Таким образом, по данным аннигиляции позитронов и мессбауэрской спектроскопии можно сделать вывод о значительном снижении плотности закалочных вакансий и увеличении количества связей Fe-Ga по сравнению со случайным распределением атомов Ga в решетке Fe во второй и третьей координационных сферах при температурах до 300°C. Последнее свидетельствует об упорядочении α -Fe-Ga твердого раствора.

Для визуализации микроструктуры был выбран интервал температур изотермического отжига от 400 до 500°C на основе вышеприведенных результатов фазовых превращений в этих сплавах при нагреве методом *in situ* дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, который позволяет надежно варьировать, контролировать и исследовать структуру сплавов в течение до 10 часов.

Для исследования выбрано сечение, перпендикулярное направлению роста столбчатых кристаллов. После отжига при 400°C в течение 200 мин структура сплава Fe-27,8Ga состоит в основном из равноосных зерен $D0_3$ фазы (рис. 4.11 а). Твердый раствор атомов Ga в решетке α -Fe, полученный в результате затвердевания слитков в

медной изложнице, не является полностью хаотическим (т. е. не является A2 структурой), а имеет признаки $D0_3$ упорядочения – имеются сверхструктурные отражения в дифракционных спектрах. На границе исходных зерен можно заметить зародыши фазы с $L1_2$ решеткой (рис. 4.11 б). С увеличением времени отжига до 350 и 600 мин, количество $L1_2$ фазы растет приблизительно до 10 % и 74 %, соответственно (рис. 4.11 г, е, таблица 4.3).

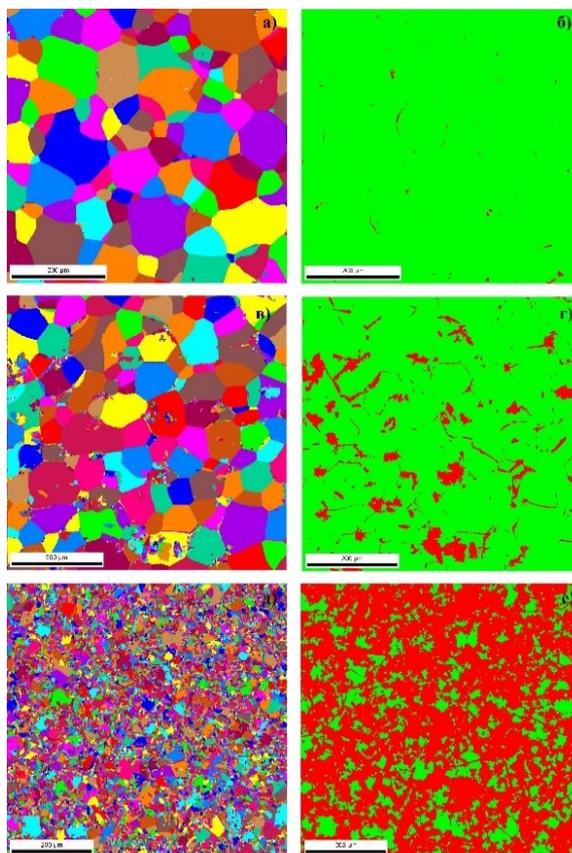


Рис. 4.11. EBSD анализ структуры сплава Fe-27Ga после отжига 400°C, 200 мин (а, б); 350 мин (в, г) и 600 мин (д, е). Левый столбец – зёрненная структура (а, в, д); правый столбец - фазовое распределение: красный цвет – фаза с $L1_2$ решеткой, зеленый – фаза с $D0_3$ решеткой (б, г, е).

Помимо результатов EBSD анализа в таблице 4.3 представлены оценки количества $L1_2$ фазы, по данным нейтронной и рентгеновской дифракций. При отжиге средний размер зерен $D0_3$ фазы (100 мкм) уменьшается за счет роста $L1_2$, а средний размер $L1_2$ фазы остается практически неизменным (10 мкм), увеличение доли $L1_2$ фазы происходит в основном не за счет укрупнения сильно фрагментированных зерен, а за счет образования новых, что видно при большем увеличении.

Таблица 4.3. Количество L₁₂ (ГЦК) фазы в сплаве Fe-27Ga отожжённых при 400°С в течение 200, 350 и 600 мин, полученное с помощью EBSD анализа, рентгеновской (XRD) и нейтронной дифракции (ND).

Время отжига, мин	EBSD-анализ. Количество L ₁₂ фазы, %	XRD-анализ. Количество L ₁₂ фазы, %	ND-анализ. Количество L ₁₂ фазы, %
200	0,4	1,3	4,0
350	9,9	6,7	18,0
600	73,4	65,2	69,0

В литературе нет единого мнения относительно механизма превращения между D0₃ в L₁₂ упорядоченными структурами. В работе [4] полагается, что превращение идет через образование новой тетрагональной D0₂₂ решетки. Авторы работы [109] связывают переход с образованием промежуточной тетрагональной фазы – мартенсит со структурой L1₀.

Методом *in situ* нейтронной дифракции на примере сплавов с 27-28%Ga впервые установлено, что D0₃ → L₁₂ превращение реализуется через формирование двух разупорядоченных фаз по схеме: D0₃ → A2 → A1 → L₁₂ (рис. 4.12).

На первом стадии реакции наблюдается превращение второго рода: упорядоченная D0₃ фаза переходит в A2 фазу. Затем A2 фаза с ОЦК решеткой превращается в A1 фазу с ГЦК решеткой и, наконец, происходит упорядочивание A1 решетки по L₁₂ типу – превращение второго рода. Кристаллические решетки, соответствующие этой последовательности фазовых превращений проиллюстрированы на рисунке 4.13. Показано, что превращение I рода из A2 в A1 структуру идет при помощи деформации Бейна, т.е. изменение формы элементарной ячейки и сопровождается возникновением локальных деформаций. На рис. 4.13. A1 структура представляет собой две соседние кубические элементарные ячейки с ГЦК решеткой. Атомы железа и галлия, отмеченные сине-желтыми кружками, расположены в вершинах кубов и центрах их граней. В ГЦК решетке можно мысленно выделить не только кубическую, но и тетрагональную элементарную ячейку (на рисунке 4.13 она показана жирными красными линиями).

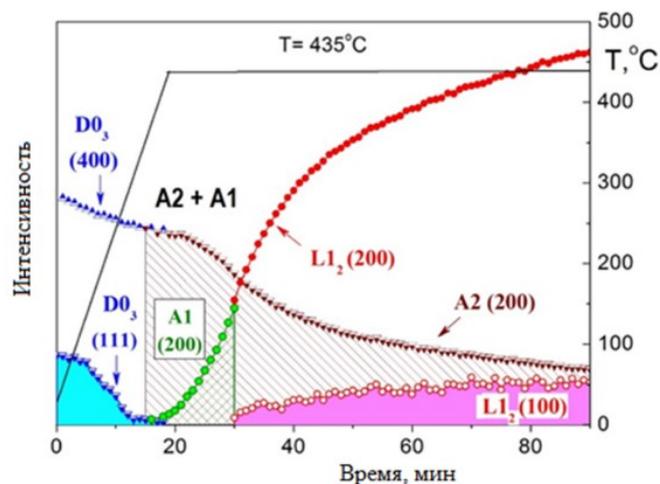


Рис. 4.12. Фазовые превращения при изотермической выдержке в сплаве Fe-27Ga

Деформация Бейна, простейшим способом превращающая решетку A2 в решетку L1₂, состоит в сжатии тетрагональной ячейки вдоль ее оси z и одновременном увеличении размеров вдоль осей x и y. Для каждой из реакций, соответствующих превращениям первого и второго рода, сделаны оценки степени деформации решетки. Для первой и последней реакции степень деформации равна менее 0,001. При перестроении из структуры A2 в A1 период решетки по направлениям x и y уменьшается на величину 0,105, а по направлению z увеличивается на величину 0,266.

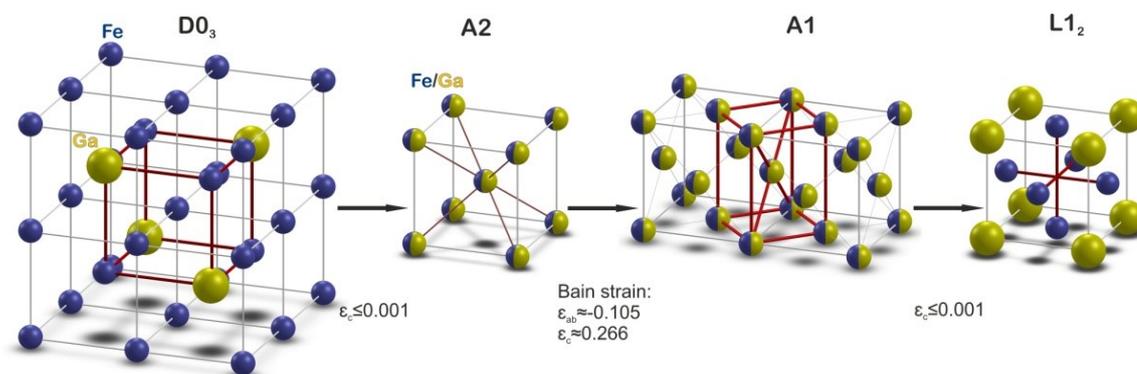


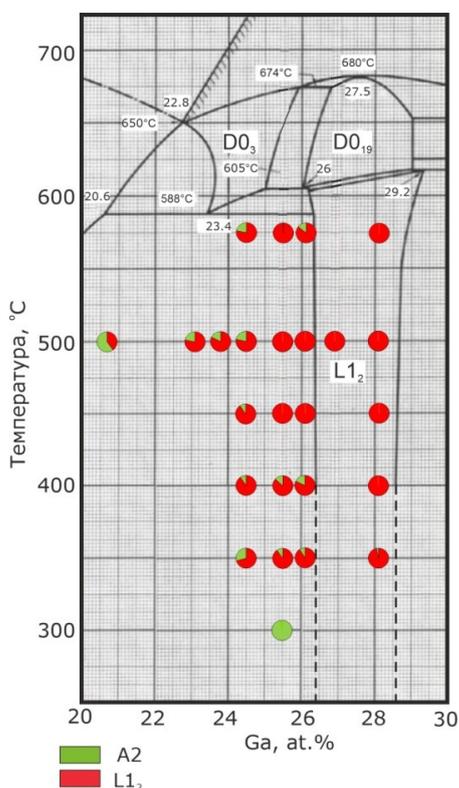
Рис. 4.13. Фазовые превращения в сплавах типа Fe-27Ga

Октаэдрические пустоты находятся на серединах ребер и в центре объемов кубических ячеек. Атомы Ga растворенного в железе по способу внедрения, статистически равномерно занимают часть октаэдрических пустот L1₂ решетки. В L1₂ решетке атомы галлия статистически равномерно распределены по октаэдрическим пустотам вдоль направлений трех ребер куба [100], [010] и [001].

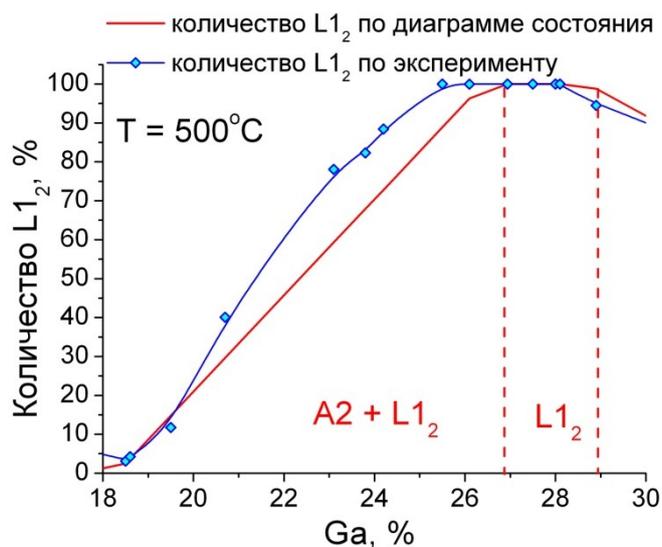
4.1.5 Температурно-концентрационная карта фазовых превращений Fe-Ga сплавов

С применением комплекса методов физического анализа разработана температурно-концентрационная карта фазовых превращений I и II рода, характеризующая переход от метастабильной к равновесной фазовой структуре при изотермических выдержках до 300 ч при температурах от 150 до 575°C.

Были выбраны следующие составы Fe-24,5Ga, Fe-25,5Ga, Fe-26,1Ga и Fe-28,1Ga и проведены термические обработки при температурах 300, 350, 400, 450, 500 и 575°C в течение 300 часов. По результатам рентгенофазового анализа по соотношению основных интенсивностей от фазы $L1_2$ и $D0_3$ рассчитано количество каждой из фаз. На рисунке 4.14 показан участок равновесной диаграммы состояния Fe-Ga [19], на котором уже для сплавов состава Fe-25,5Ga и Fe-26,1Ga при температурах 450 и 500°C наблюдается полное превращение в $L1_2$ фазу.



а



б

Рис. 4.14. Участок равновесной диаграммы Fe-Ga с содержанием Ga от 20 до 30 ат. % в температурном интервале 250-750°C (а). Кружками показано соотношение фаз при изотермических выдержках в течение 300 ч: зеленый цвет – A2 фаза, красный цвет – $L1_2$ фаза. Количество $L1_2$ фазы от содержания Ga при температуре 500°C (б). Красная кривая – количество $L1_2$ фазы, соответствующее равновесной ДС, синяя кривая – рассчитанное количество $L1_2$ фазы по результатам эксперимента.

По равновесной диаграмме состояния рассчитано количество L_{12} фазы в сплавах Fe-(20,7-28,9) ат. % Ga при 500°C. На рисунке 4.14 б красной линией показано количество L_{12} фазы в зависимости от содержания галлия. Синяя кривая – соответствует нашим экспериментальным данным, по которым видно, что однофазная область со 100% содержанием L_{12} фазы при 500°C начинается уже с состава 25,5 % Ga. Таким образом установлено, что однофазная область существования L_{12} фазы шире, чем на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga [19].

При увеличении температуры отжига в сплавах с содержанием Ga от 20 до 29 ат. % наблюдается появление равновесной L_{12} фазы, количество которой зависит от времени выдержки. Образование L_{12} фазы соответствует фазовому превращению I рода, и она формируется по механизму зарождения и роста по границам зерен с $D0_3$ структурой, как показано на рисунке 4.15 а-в.

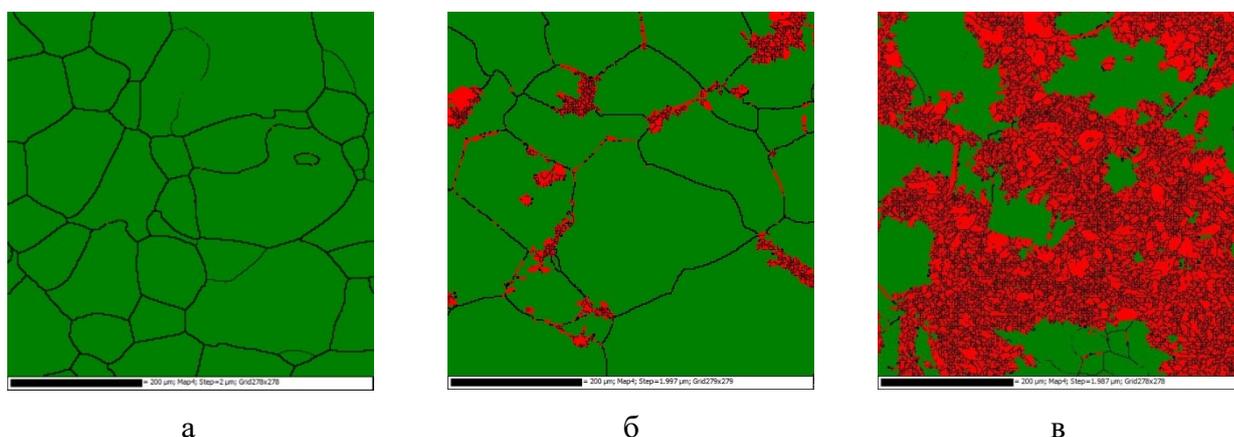


Рис. 4.15. EBSD анализ для сплава Fe-27,4Ga в литом состоянии (а), отожженном при 475°C, 20 мин (б) и отожженном при 475°C, 40 мин (в). Зеленый цвет – A_2 фаза, красный цвет – L_{12} фаза.

Многочисленные центры образования L_{12} фазы начинают расти при изотермическом отжиге, образуя равновесную фазу с высокоугловыми границами зерен (угол разориентировки более 15°). На рис. 4.4 б и 4.4 в высокоугловые границы представлены черными линиями внутри ГЦК фазы, имеющей красный цвет.

На рисунке 4.16 приведена структура, полученная в результате ПЭМ исследований на сплаве типа Fe-27Ga, отожженного при 300°C в течение 300 часов. Видно, что на границе зерна формируется пластина L_{12} фазы. Полученные дифрактограммы (вставки) (ось зоны 100) подтверждают появление L_{12} фазы между двумя зернами с $D0_3$ структурой.

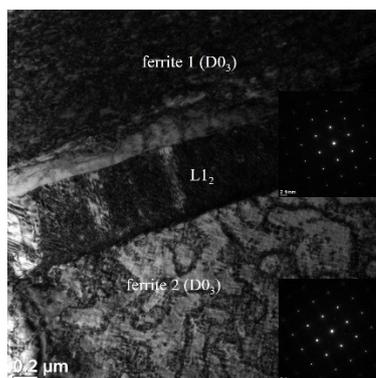


Рис. 4.16. ПЭМ структура на сплаве типа Fe-27Ga, отожженного при 300°C в течение 300 часов (совместно с проф. W-C. Cheng грант РФФИ №18-58-52007).

На основании приведенных результатов в этом разделе можно сделать вывод о том, что $L1_2$ фаза формируется по гетерогенному механизму зарождения, сопровождается возникновением внутренних напряжений, обусловленных эффектами неупругости и область ее существования значительно шире, чем на равновесной диаграмме состояния [19]. В главе 1 на рисунке 1.2 б приведена диаграмма состояния Дж. Браса [21], которая лучше соответствует нашим экспериментальным данным.

4.2 Свойства Fe-Ga сплавов с фазовыми превращениями I рода

4.2.1 Вибрационная магнитометрия и магнито-силовая микроскопия для Fe-Ga сплавов

Структурные исследования позволяют объяснить изменение магнитных свойств при нагреве и охлаждении Fe-Ga сплавов. На рис. 4.17 приведена характерная температурная зависимость намагниченности для литого и отожженного сплавов Fe-27,0Ga.

В литом сплаве Fe-27,0Ga намагниченность сначала плавно падает до температуры $\sim 460^\circ\text{C}$, что связано с потерей ферромагнетизма в $D0_3$ фазе по мере приближения к точке Кюри, а затем наблюдается резкий рост намагниченности из-за образования равновесной ферромагнитной $L1_2$ фазы. Затем снова происходит падение намагниченности при температуре 620°C из-за образования парамагнитной фазы $D0_{19}$. В двойном сплаве с $L1_2$ структурой наблюдается эффект сохранения достаточно высокой намагниченности до высоких температур – вплоть до 620°C . При этой температуре начинается образование парамагнитной фазы $D0_{19}$.

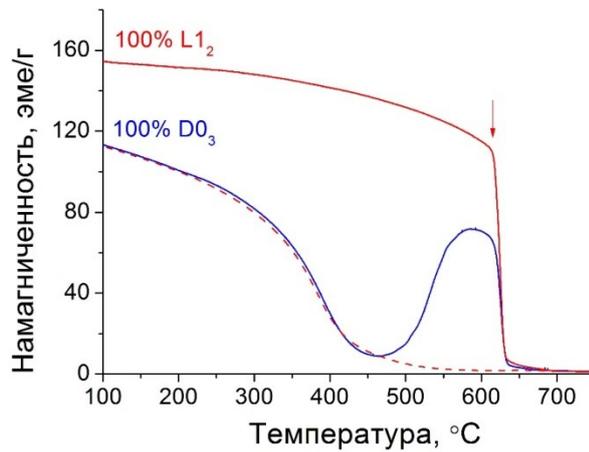


Рис. 4.17. Намагниченность в зависимости от температуры со скоростью нагрева/охлаждения 6 К/мин для Fe-27,0Ga для отожженного образца с 100 % L1₂ структурой (красная кривая) и в литом состоянии с 100 % D0₃ (синяя кривая).

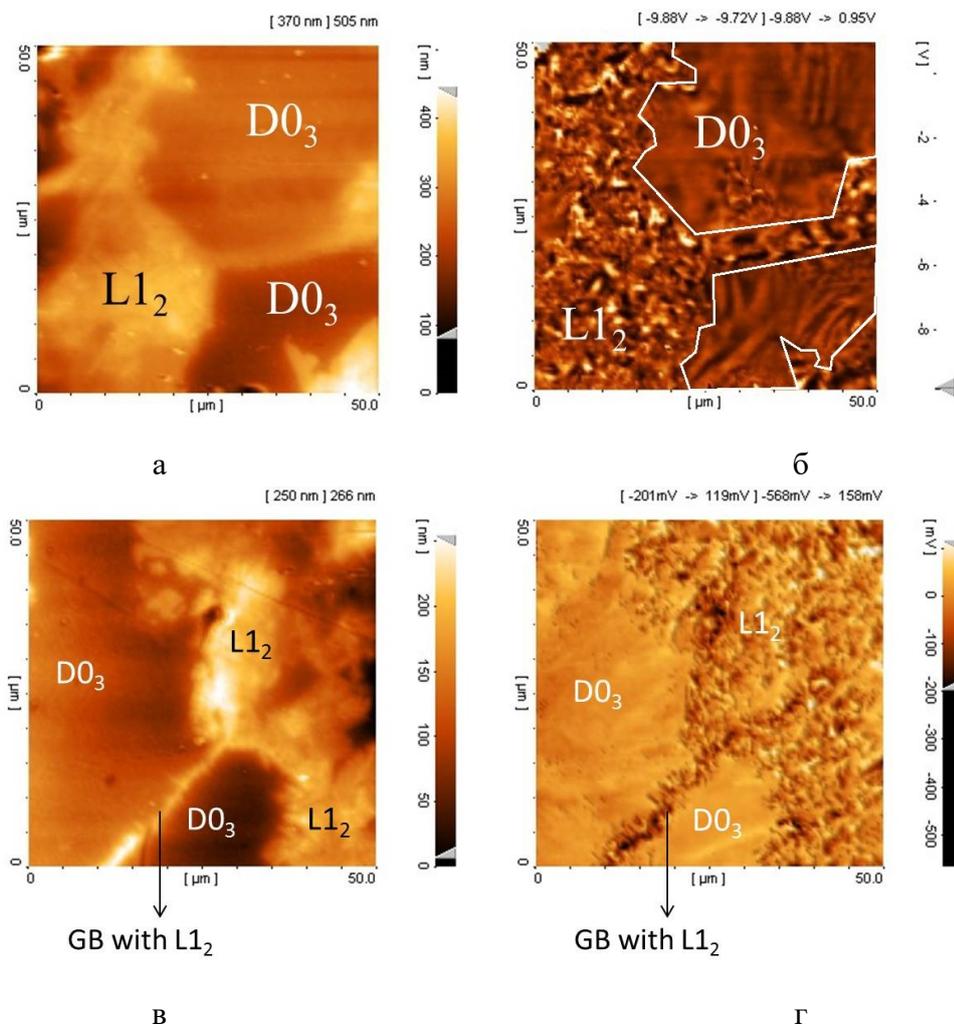


Рис. 4.18. Топография (а, в) и магнитно-силовая микроскопия (б, г) образца Fe-27,8Ga, отожженного при 400°C в течение 600 минут

Вибрационная магнитометрия показала разницу в магнитных свойствах между $D0_3$ и $L1_2$ фазами, поэтому далее была применена магнито-силовая микроскопия для визуализации магнитных доменов этих фаз. На рисунке 4.18 показана топография (слева) и изображение магнито-силовой микроскопии (справа) образца Fe-27Ga, отожженного при 400 °C в течение 600 мин. Топографический анализ показал, что фаза с ОЦК решеткой ($A2$ или $D0_3$) имеет более темный цвет, чем фаза с ГЦК решеткой ($A1$ или $L1_2$).

Магнитная доменная структура для фаз $D0_3$ и $L1_2$ весьма различна (рис. 4.18 б): фаза $L1_2$ содержит случайные и нерегулярные магнитные домены размером $\sim 4,15$ нм, тогда как фаза $D0_3$ имеет вытянутые магнитные домены с отчетливой магнитной структурой размером $\sim 12,5$ нм. Более сильный магнитный контраст фазовых областей $L1_2$ в силовом магнитном изображении, можно объяснить большей намагниченностью фазы $L1_2$ по сравнению с матрицей $D0_3$.

4.2.2 Магнитострикция в сплавах системы Fe-Ga с фазовыми превращениями I рода

Результаты структурных исследований позволяют формировать основное функциональное свойство Fe-Ga сплавов – магнитострикцию. Предложены составы и термическая обработка для сплавов Fe-(27-28)%Ga, в которых при отжиге при 400°C, 350 мин, формируется структура типа «естественный композит» (рис.4.19).

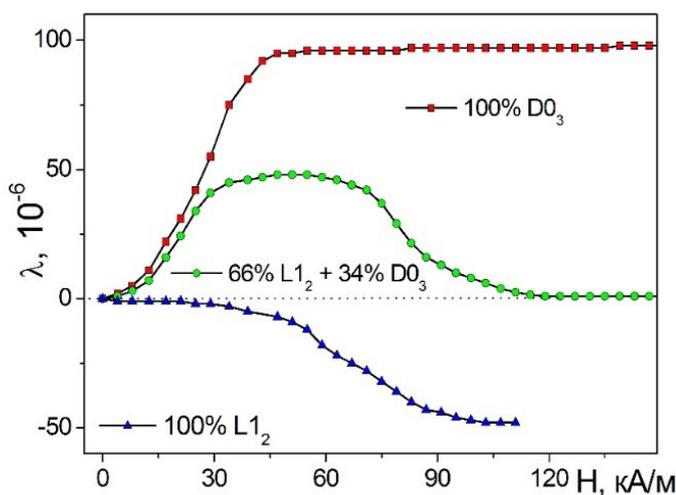


Рис. 4.19. Магнитострикция в зависимости от напряженности магнитного поля для сплава Fe-27,8Ga.

В такой структуре одновременно присутствуют две ферромагнитные фазы $D0_3$ и $L1_2$ с противоположными знаками константы магнитострикции, за счет которых зависимость магнитострикции имеет немонотонный характер в зависимости от

напряженности магнитного поля. Образец сплава Fe-27,8Ga с $D0_3$ структурой обладает положительной магнитострикцией ≈ 100 ppm магнитное поле насыщения равно приблизительно ($H_{S(D0_3)} = 45$ кА/м). Тот же образец с $L1_2$ структурой имеет отрицательную магнитострикцию ≈ 50 ppm с более высоким насыщающим полем $H_{S(L1_2)} = 90$ кА/м (рис. 4.19).

Переменный уровень магнитострикции (зеленая кривая на рис. 4.19) достигается за счет изотермического отжига литого образца при 400°C , в результате которого формируется микроструктура с метастабильной $D0_3$ и равновесной $L1_2$ фазами в соотношении 66% к 34%, имеющими разные магнитные свойства при комнатной температуре и при нагреве (рис 4.19).

Выводы по главе 4

- 1) С применением комплекса методов физического анализа исследованы литые сплавы двойной системы Fe-Ga в интервале концентраций от 20 до 29 ат. % Ga при изотермическом отжиге при температурах от 150 до 575°C и времени выдержки до 300 ч. Построена температурно-концентрационная карта фазовых превращений I рода, характеризующая переход от метастабильной к равновесной фазовой структуре.
- 2) Определены температурно-временные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз при изотермическом отжиге с длительными выдержками Fe-Ga сплавов. Уточнена граница существования однофазной области $L1_2$ фазы. С использованием 300-часовых отжигов установлено, что однофазная область существования $L1_2$ фазы шире, чем указано на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga.
- 3) Методом нейтронной дифракции в *in-situ* режиме впервые доказано, что переход из упорядоченной фазы $D0_3$ в упорядоченную $L1_2$ фазу идет через формирование двух разупорядоченных фаз, реализуемый по схеме: $D0_3 \rightarrow A2 \rightarrow A1 \rightarrow L1_2$ на примере сплавов Fe-(27-28)Ga.
- 4) Предложен состав и режим термической обработки для сплавов Fe-(27-28)%Ga, в которых при отжиге, недостаточном для завершения $D0_3 \rightarrow L1_2$ реакции, формируется структура с одновременно сосуществующими двумя ферромагнитными фазами с противоположными знаками константы магнитострикции. За счет присутствия двух фаз зависимость магнитострикции имеет немонотонный характер в зависимости от напряженности магнитного поля. Константа магнитострикции в сплаве может регулироваться магнитным полем от положительных значений ($\lambda_S = +100$ ppm) до отрицательных значений ($\lambda_S = -50$ ppm), включая нулевую магнитострикцию ($\lambda_S = 0$) в

магнитном поле 120 кА/м и более. Переменный уровень магнитострикции достигается за счет изотермического отжига литого образца при 400°C, вследствие чего формируется микроструктура с метастабильной $D0_3$ и равновесной $L1_2$ фазами в соотношении 66% к 34%.

5) Предложена термическая обработка и состав сплава, который сохраняет высокие значения намагниченности не менее 155 эме/г. Для образца состава типа Fe-27Ga с ГЦК структурой (100% $L1_2$ фазы) наблюдается эффект сохранения ферромагнетизма до 620°C. При этой температуре начинается образование парамагнитной фазы $D0_{19}$ из ферромагнитной $L1_2$. Для формирования 100% $L1_2$ фазы выбрана термообработка при 500°C в течение 10 часов.

Глава 5. Сплавы на основе системы Fe-Ga легированные Tb, Er, Al

Глава посвящена изучению сплавов на основе системы Fe-Ga, дополнительно легированных Tb, Er или Al. Легирование редкоземельными элементами используется для повышения функциональных свойств, прежде всего, магнитострикции, алюминием – для стабилизации $D0_3$ фазы и повышения комплекса механических свойств, а также для улучшения свойств слитка при прокатке низколегированных галфенолов.

5.1 Fe-Ga сплавы, легированные редкоземельными металлами Tb и Er

5.1.1 Микроструктура Fe-Ga сплавов, легированных Tb и Er

В литом состоянии слитки тройных сплавов Fe-Ga-Tb и Fe-Ga-Er имеют дендритную микроструктуру. В ходе кристаллизации на границах дендритных ячеек и по границам зерен в сплавах типа Fe-27Ga-xPЗМ ($x = 0,15$ и $0,50$ ат. % Tb; $0,24$ и $0,50$ ат. % Er) образуется фаза, одновременно обогащенная Tb и Ga в Fe-Ga-Tb или Er и Ga в Fe-Ga-Er. На СЭМ микрофотографиях (рис. 5.1 а-в) фаза, одновременно обогащенная галлием и PЗМ элементами, является более светлой из-за присутствия в ее составе более тяжелых элементов.

Гомогенизация сплавов затруднена, так как при гомогенизационном отжиге сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb по режиму: 1200°C , 3 часа в вакууме с последующим охлаждением в кварцевой ампуле происходит образование $L1_2$ фазы, из-за невозможности быстрого охлаждения образцов в кварцевой ампуле и, как следствие, к формированию равновесных фаз при охлаждении и коагуляции выделений, обогащенных Tb и Ga (рис. 5.1 г).

Результаты калориметрического анализа на примере сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb в литом состоянии со скоростью нагрева и охлаждения 20 К/мин свидетельствуют о возникновении и растворении фазы, обогащенной PЗМ и Ga, в интервале температур $1100-1200^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.2). Эти эффекты на кривых тепловыделения в двойном сплаве отсутствуют. При охлаждении тройного сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb наблюдается экзотермический эффект при температуре 1116°C , связанный с образованием фазы с высоким содержанием Tb и Ga (Таблица 5.1). Аналогично при нагреве при температуре 1173°C регистрируется растворение этой фазы.

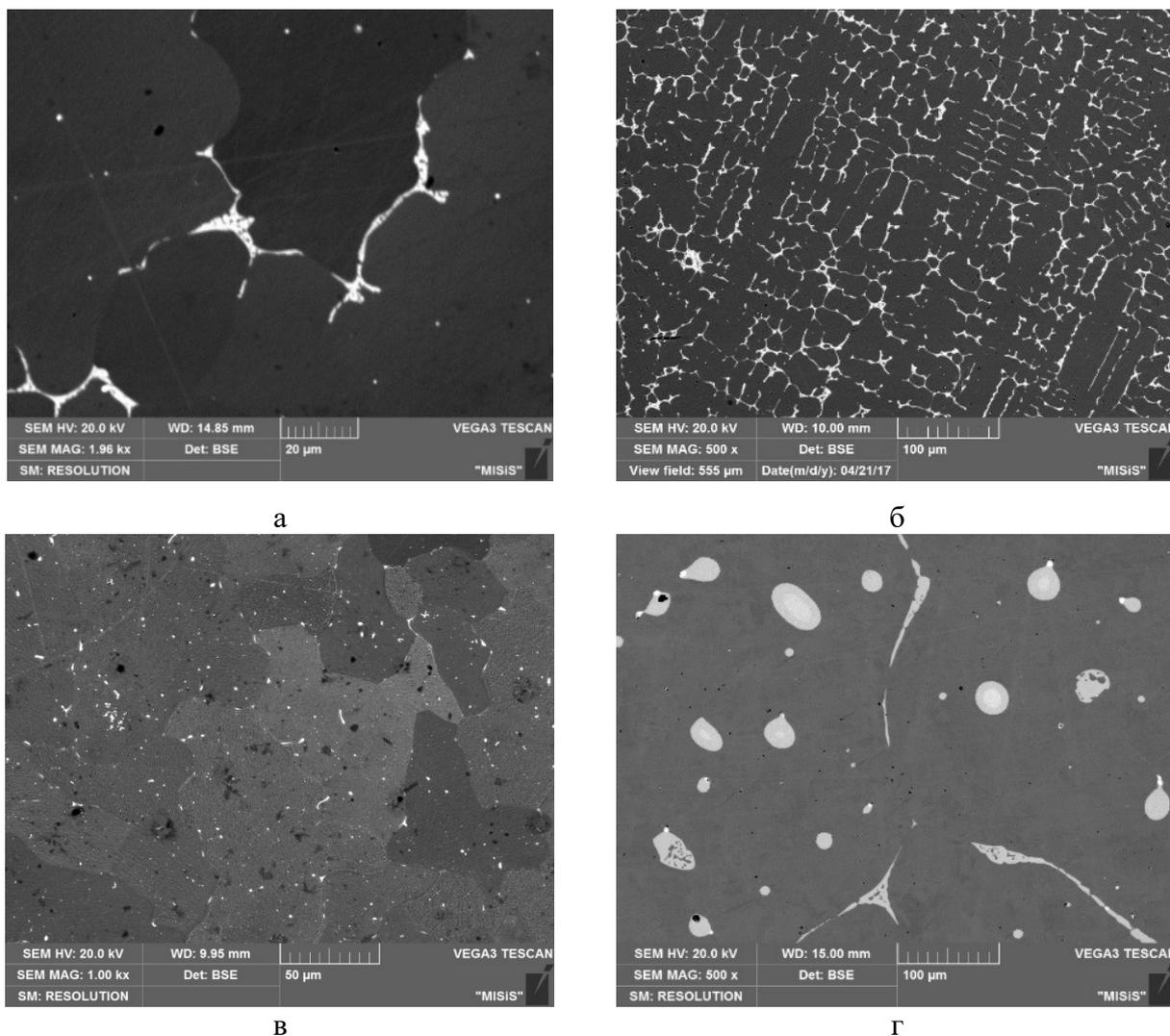


Рис. 5.1. Микроструктура слитка в литом состоянии составов: Fe-27,4Ga-0,15Tb (а) и Fe-27,4Ga-0,5Tb (б) светлые участки – фаза, одновременно обогащенная Tb и Ga. Микроструктура слитка в литом состоянии состава Fe-27,4Ga-0,24Er (в). Микроструктура гомогенизированного сплава Fe-27,4Ga-0,5Tb (г) при 1200°C, 3 ч (г).

Измерение распределения элементов в сплаве Fe-27,4Ga-0,50Tb в литом состоянии показало, что (Tb+Ga)-фаза имеет переменный состав и обогащается Ga до ~41 ат. % и Tb до ~7 ат. % по мере удаления от межфазной границы (таблица 5.1). Поперечное сечение (Tb+Ga)-фазы в литом состоянии не превышает 10 мкм, концентрация Tb и Ga плавно растет по мере удаления от границы. Формирование (Tb+Ga)-фазы приводит к обеднению матрицы по этим элементам, в частности, наблюдается уменьшение содержания галлия в твердом растворе Fe-Ga тройного сплава почти на 1 % (с 27,4 до 26,4 ат. %). Аналогичные выделения (Tb+Ga)-фаза также присутствуют в тройном сплаве с 0,15Tb, но в меньшем количестве, что позволяет оценить растворимость Tb в Fe-Ga твердом растворе как 0,05-0,1 ат. %.

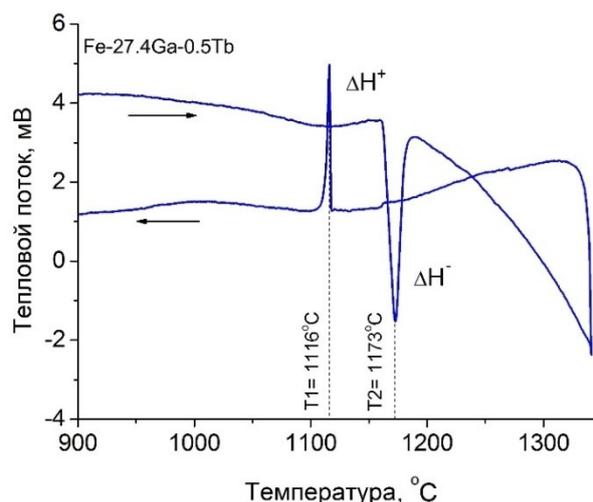


Рис. 5.2. Калориметрический анализ сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb в литом состоянии со скоростью нагрева и охлаждения 20 К/мин.

Таблица 5.1. Максимальное содержание Ga и Tb в литом сплаве Fe-27,4Ga-0,5Tb.

Литое состояние				
Матрица (D0 ₃)		(Tb+Ga) выделения		
Fe, ат. %	Ga, ат. %	Fe, ат. %	Ga, ат. %	Tb, ат. %
~73,6	~26,4	~52	~41	~7

На рисунке 5.3 приведено распределение элементов (Ga, Tb, Fe) в матрице и фазе обогащенной Ga и Tb в тройном сплаве Fe-27,4Ga-0,5Tb в литом состоянии (рис. 5.3 а) и после гомогенизации при 1200°C, 3 ч (рис. 5.3 б). В отличие от литого состояния, в гомогенизированном состоянии, выделения обогащенной Tb и Ga фазы, заметно крупнее (более 60 мкм) и имеют в результате процессов коалесценции и коагуляции преимущественно овальную форму. По профилю концентраций можно оценить равновесный состав фазы, обогащенной Tb и Ga, который достигается по мере удаления от границы фазы на 10 мкм и более, как – Fe₄₄Ga₄₇Tb₉ (таблица 5.1). Выявить тип кристаллической решетки этой фазы не удалось.

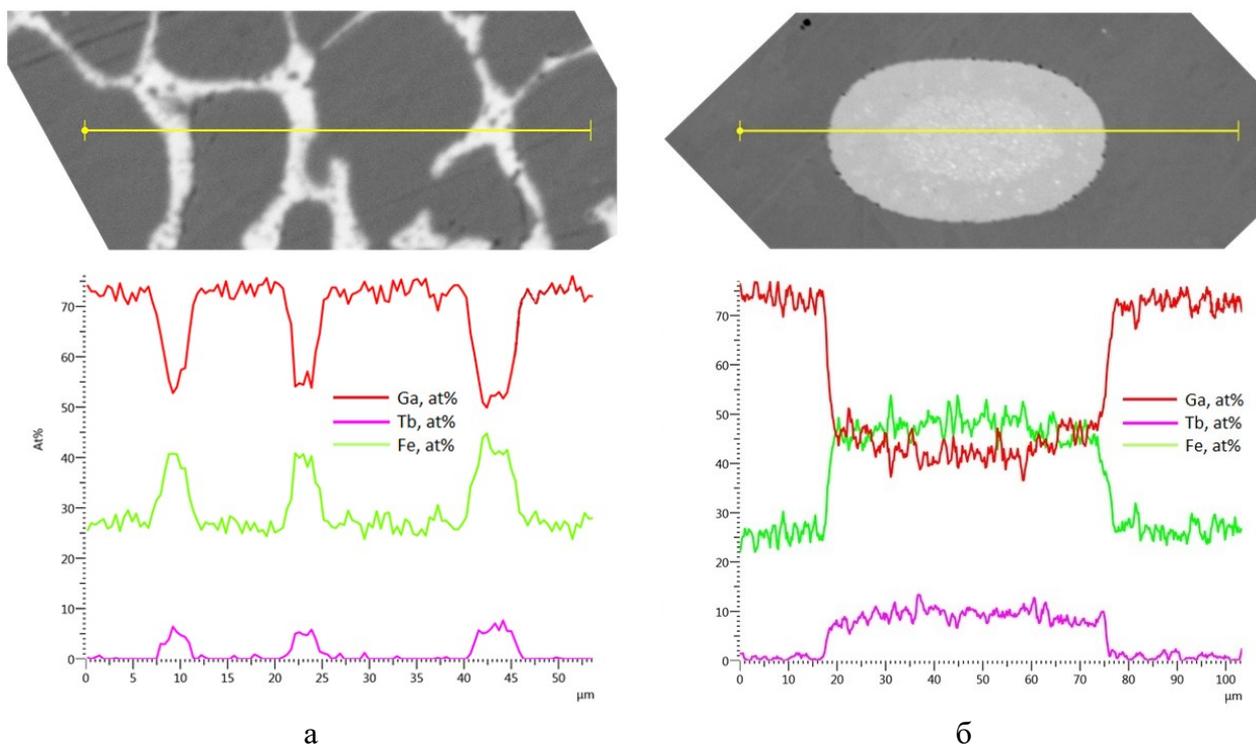


Рис. 5.3 Распределение элементов (Ga, Tb, Fe) по дендритной ячейке для тройного сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb в литом состоянии (а) и распределение элементов (Ga, Tb, Fe) по матрице и фазе обогащенной Ga и Tb для тройного сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb после гомогенизации при 1200 °С, 3 ч (б).

Исследование сплавов с различным содержанием тербия позволяет сделать вывод, что растворимость Tb в Fe-Ga матрице с $D0_3$ структурой составляет менее 0,1%, т. к. в этом сплаве с 0,15%Tb обогащенная Ga и Tb фаза уже отчетливо наблюдается в литом состоянии сплава (рис. 5.1 а).

5.1.2 Фазовые превращения в сплавах Fe-Ga, легированных РЗМ

Фазовые превращения, происходящие при нагреве и охлаждении в литых сплавах, легированных РЗМ рассмотрены на примере результатов *in situ* дифракции нейтронов в сплаве Fe-27,4Ga-0,30Tb. Сплав был нагрет до 850°C и охлажден со скоростью 2 К/мин. 3D визуализация фазовых превращений в сплаве, легированном 0,30 ат. % Tb представлена на рисунке 5.4 а при нагреве и 5.4 б при охлаждении. При комнатной температуре зафиксированы сверхструктурные отражения только от $D0_3$ структуры. Фазовые превращения в данном сплаве при нагреве идут по следующей схеме: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2$ (рис. 5.4). Структурные рефлексы от плотноупакованных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ начинают появляться при температурах 470 и 650°C, соответственно. После охлаждения

при комнатной температуре в сплаве преимущественно наблюдается только $D0_3$ структура.

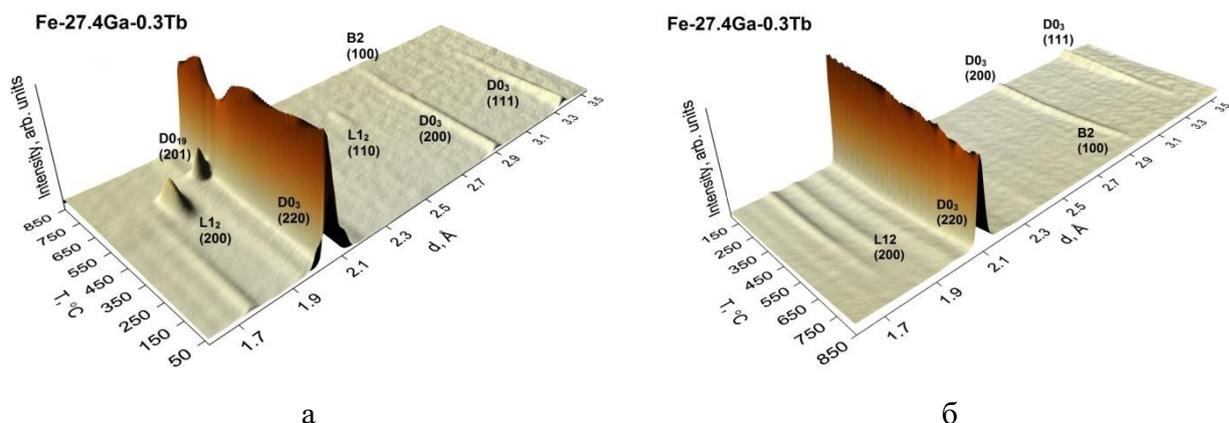


Рис. 5.4. 3D визуализация фазовых превращений на примере сплава Fe-27,4Ga-0,30Tb в литом состоянии при нагреве (а) и охлаждении (б) со скоростью 2 К/мин.

В сплавах дополнительно легированных РЗМ (Tb, Er) с содержанием 0,15-0,50 ат. %) методом *in situ* нейтронной дифракции при нагреве (рис. 5.5 а, в, д) и охлаждении (рис. 5.5 б, г, е) выявлено, что образование (Ga+РЗМ)-фазы по границам зерен на стадии кристаллизации существенно влияет на микроструктуру сплава и замедляет рост равновесной $L1_2$ и $D0_{19}$ фазы на тех же дефектах кристаллической решетки (рис. 5.5 в, д). При охлаждении в сплаве с 0,30 ат. % Tb (рис. 5.5 е) количество $L1_2$ в сплаве составляет менее 10 % в отличие от двойного сплава, где она преобладает при таких же условиях охлаждения (рис. 5.5 б).

Зависимость количества $L1_2$ фазы, полученной при нагреве со скоростью 2 К/мин, в зависимости от содержания тербия приведено на рисунке 5.6. Как видно из зависимости ее количество снижается при увеличении процентного содержания РЗМ.

$L1_2$ фаза в двойном сплаве зарождается на границе исходных зерен $D0_3$ и растет в тело зерна, что подтверждается EBSD анализом целого ряда образцов. На рисунке 5.7 а этот факт показан на примере состава Fe-27,6Ga отожжённого при 475°C в течение 20 мин. Для сравнения приведен EBSD анализ трехфазной структуры сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb на рисунке 5.7 б.

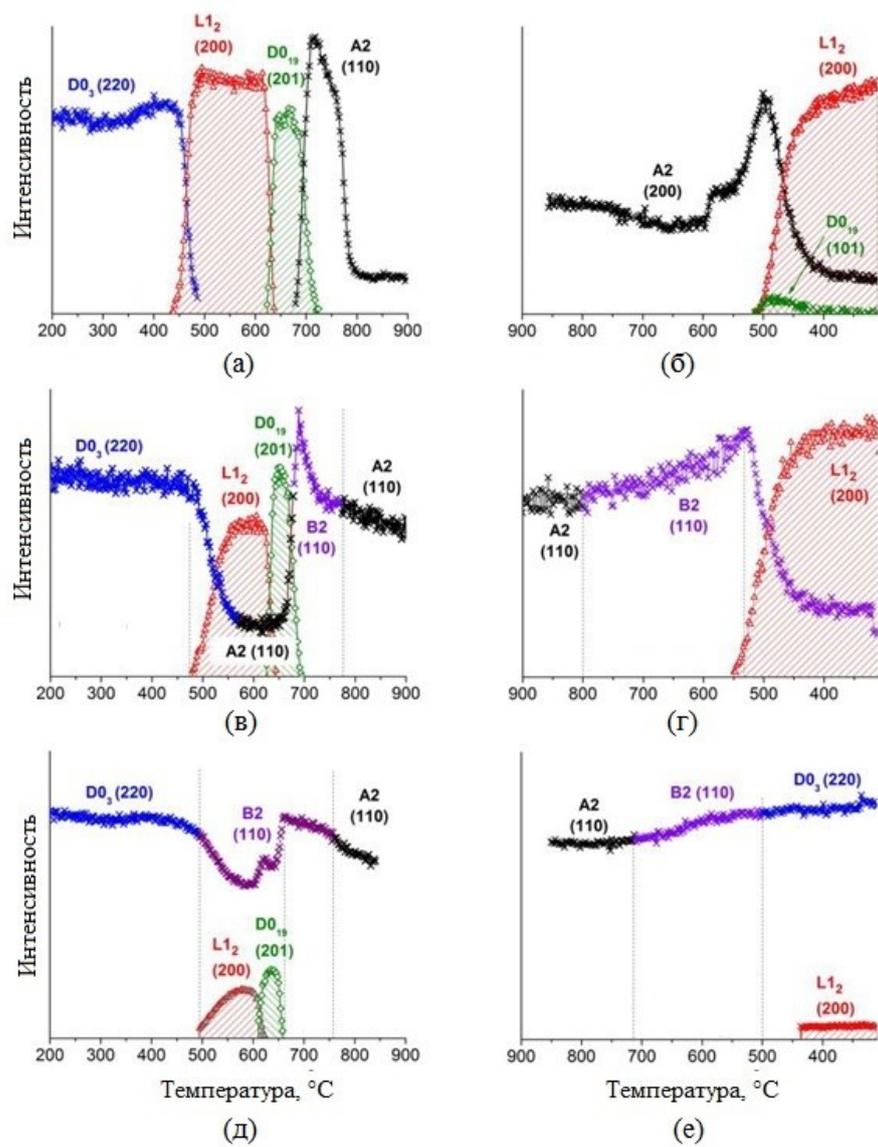


Рис. 5.5. Объемная доля $D0_3$, $L1_2$, $D0_{19}$, $B2$, $A2$ фаз в зависимости от температуры для сплава Fe-27,0Ga (а, б) для сплава Fe-27,4Ga-0,15Tb (в, г), для сплава Fe-27,4Ga-0,30Tb (д, е).

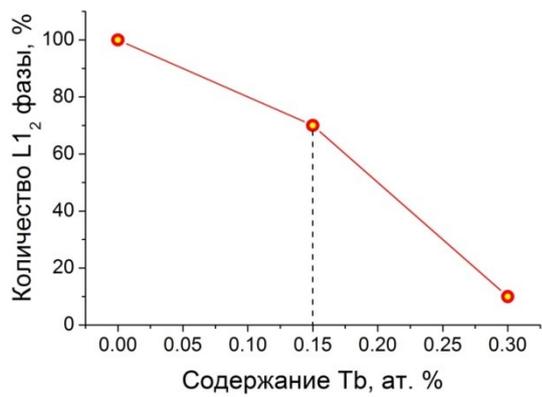


Рис. 5.6. Количество $L1_2$ фазы в зависимости от содержания Tb.

Центры образования $L1_2$ фазы начинают расти при изотермическом отжиге по границам зерен в двойном сплаве (рис. 5.7а), однако в тройном сплаве, легированном РЗМ элементами из-за ранее выделившейся (Ga+РЗМ)-фазы, мест для зарождения $L1_2$ меньше, поэтому на границах зерен наблюдается конкуренция между этими двумя фазами (рис.5.7б), в результате чего, скорость зарождения и роста $L1_2$ фазы оказывается существенно ниже, чем в двойном сплаве. На рисунке 5.7 а высокоугловые границы представлены черными линиями внутри $L1_2$ фазы, имеющей красный цвет. Согласно спектральному анализу, состав (Tb+Ga) фазы, обогащенной и окруженной $L1_2$ фазой, составляет около 7 ат.% Tb и 37 ат.% Ga (желтый цвет на рис. 5.7 б).

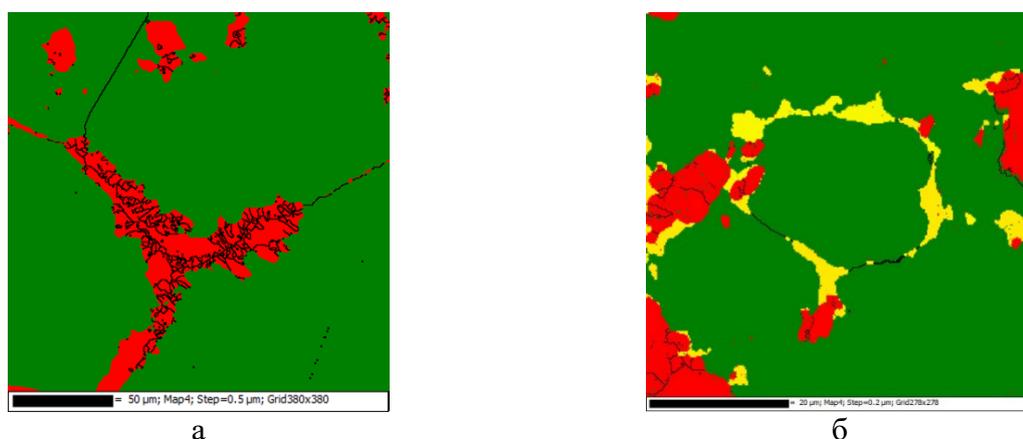


Рис. 5.7. SEM-EBSD анализ: сплава Fe-27,6Ga отожжённый при 475°C, 20 мин (а), сплава Fe-27,4Ga-0,50Tb в отожженном состоянии при 475°C, 60 мин и 500°C, 60 мин (б). Фазовое распределение: $L1_2$ фаза – красный цвет, $D0_3$ фаза – зеленый цвет, (Ga+Tb) фаза – желтый цвет.

Для литого сплава состава Fe-27,4Ga-0,50Er при комнатной температуре были сняты спектры нейтронной дифракции до нагрева (рис. 5.8 а) и после нагрева и охлаждения образца (рис.5.8 б). В литом состоянии в спектрах наблюдаются сверхструктурные рефлексы (311) и (111) от $D0_3$ решетки. После нагрева и охлаждения сплава состава Fe-27,4Ga-0,50Er структура практически не меняется и остается $D0_3$ типа. Параметр решетки в присутствии атомов эрбия увеличивается по сравнению с аналогичным двойным сплавом и равен $a = 5,814 \text{ \AA}$.

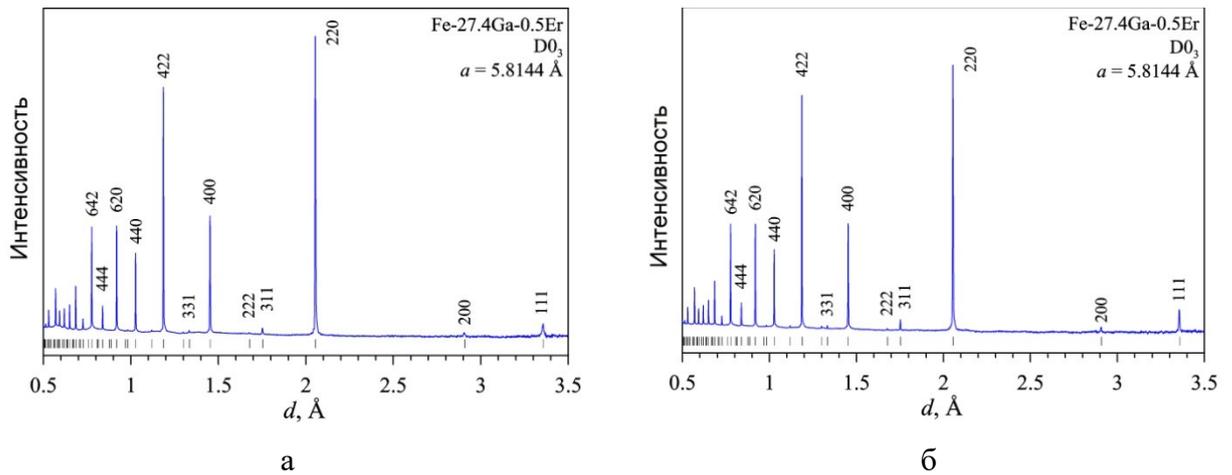


Рис. 5.8. Нейтронные дифракционные спектры для литого сплава Fe-27,4Ga-0,50Er до нагрева образца (а), после нагрева и охлаждения образца (б).

При непрерывном нагреве в *in situ* режиме нейтронной дифракции образца со скоростью 2 К/мин до температуры 850°C в литом сплаве состава Fe-27,4Ga-0,50Er фиксируются следующие превращения: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow A2$. Эти результаты подтверждают факт о том, что РЗМ, в том числе и Er, сдерживают рост $L1_2$ фазы при нагреве.

На температурных зависимостях внутреннего трения для сплавов состава Fe-27,4Ga-0,50Er (рис. 5.9 а) и Fe-27,4Ga-0,50Tb (рис. 5.9 б) при нагреве и охлаждении не наблюдается эффекта P_{Tr} соответствующего фазовому превращению из $D0_3$ в $L1_2$ решетку в районе 550°C, что также свидетельствует о том, что дополнительное легирование РЗМ подавляет образование $L1_2$ фазы (рис. 5.9).

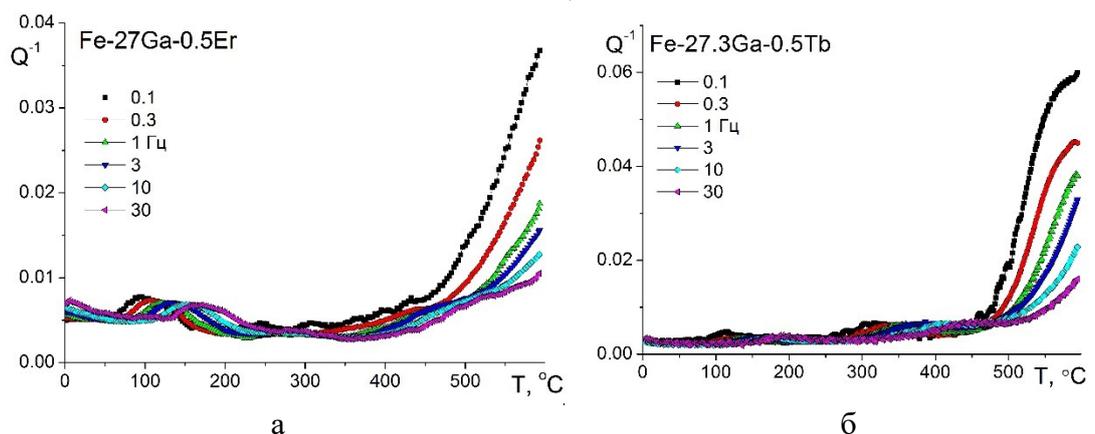


Рис. 5.9. ТЗВТ для Fe-27,4Ga-0,50Er (а) и Fe-27,4Ga-0,50Tb (б) в литом состоянии.

5.1.3 Влияние РЗМ на функциональные свойства Fe-Ga сплавов

Влияние тербия на повышение магнитострикции в галфенолах принято связывать с тем, что атомы тербия участвуют в формировании наногетерогенных неоднородностей и

усиливают создаваемые ими упругие искажения решетки, которые в свою очередь вносят вклад в деформацию решетки в магнитном поле [3, 33].

Природа наногетерогенностей до конца не исследована, однако она так или иначе связана с образованием пар атомов Ga-Ga в решетке ОЦК железа, то есть с образованием ближнего упорядочения или кластеров с модифицированной $D0_3$ структурой. Проведенные измерения магнитострикции для сплавов Fe-19Ga и Fe-27Ga с 0,1 и 0,3 ат. % Tb соответственно подтвердили, что легирование тербием двойных Fe-Ga сплавов приводит к заметному увеличению значений магнитострикции (рис. 5.10). Для закаленного сплава Fe-27Ga значение магнитострикции насыщения составило 130 ppm; дополнительное легирование (0,3 ат. %) тербием привело к увеличению магнитострикции до 240 ppm. Для двойного сплава Fe-19Ga в закаленном состоянии магнитострикция составила 120 ppm, при легировании 0,1 ат. % Tb значение магнитострикции насыщения возросло до 210 ppm.

В ходе работы установлено, что для повышения уровня магнитострикции в двойных сплавах типа Fe-19Ga достаточно 0,15 ат. % Tb, а для формирования высоких значений магнитострикции в сплавах типа Fe-27Ga требуется ~0,30 ат. % тербия.

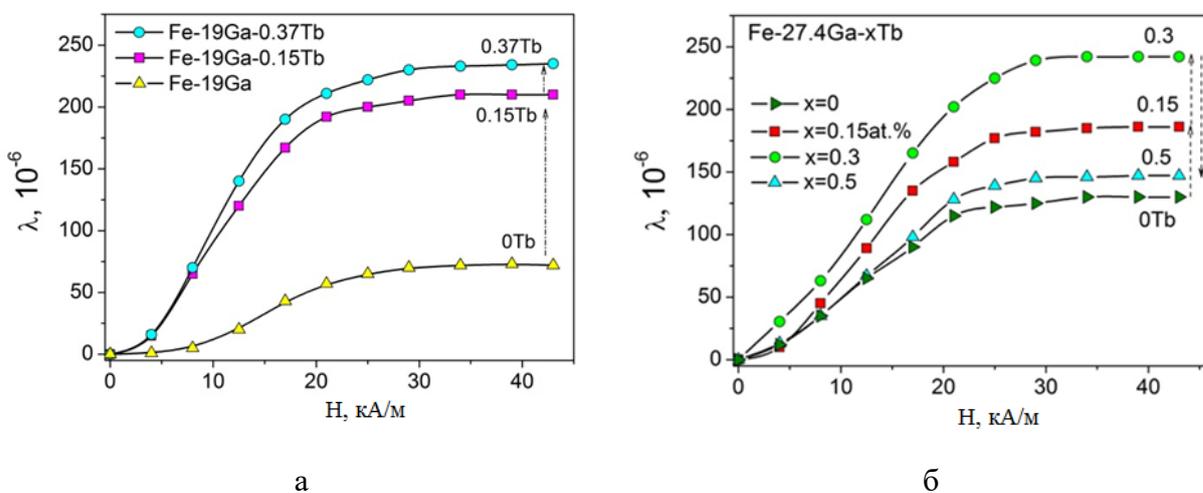


Рис. 5.10. Влияние различных добавок Tb в сплавах типа Fe-19Ga (а) и Fe-27Ga (б) на магнитостриксию насыщения.

Присутствие Tb (0,15-0,30 ат. %) существенно замедляет образование плотноупакованных $D0_{19}$ и $L1_2$ фаз как при нагреве, так и при охлаждении, повышая устойчивость метастабильной $D0_3$ фазы с положительной магнитостриксией. В сплаве Fe-27,0Ga с повышением концентрации Tb выше оптимального (0,5%Tb) наблюдается снижение значений λ_s .

5.2 Структура Fe-Ga сплавов, легированных Al

5.2.1 Исследование структуры и фазовых превращений в Fe-Ga-Al сплавах методом нейтронной дифракции

Помимо легирования редкоземельными металлами были получены данные о фазовых превращениях для тройного сплава Fe-18,0Ga-8,2Al (сплав получен частичной заменой атомов Ga на атомы Al в составе типа Fe₃Ga) при скорости нагрева и охлаждения 2 К/мин с помощью нейтронной дифракции в *in situ* режиме.

Данные о фазовых превращениях для сплава Fe-18,0Ga-8,2Al представлены на рис. 5.11 а и б в координатах интенсивности отражений фаз D0₃, B2 и A2 от температуры нагрева и охлаждения. При комнатной температуре после литья сплав Fe-18,0Ga-8,2Al имеет D0₃ структуру, которая вследствие непрерывного нагрева со скоростью 2 К/мин превращается в B2 структуру при ~ 550°C.

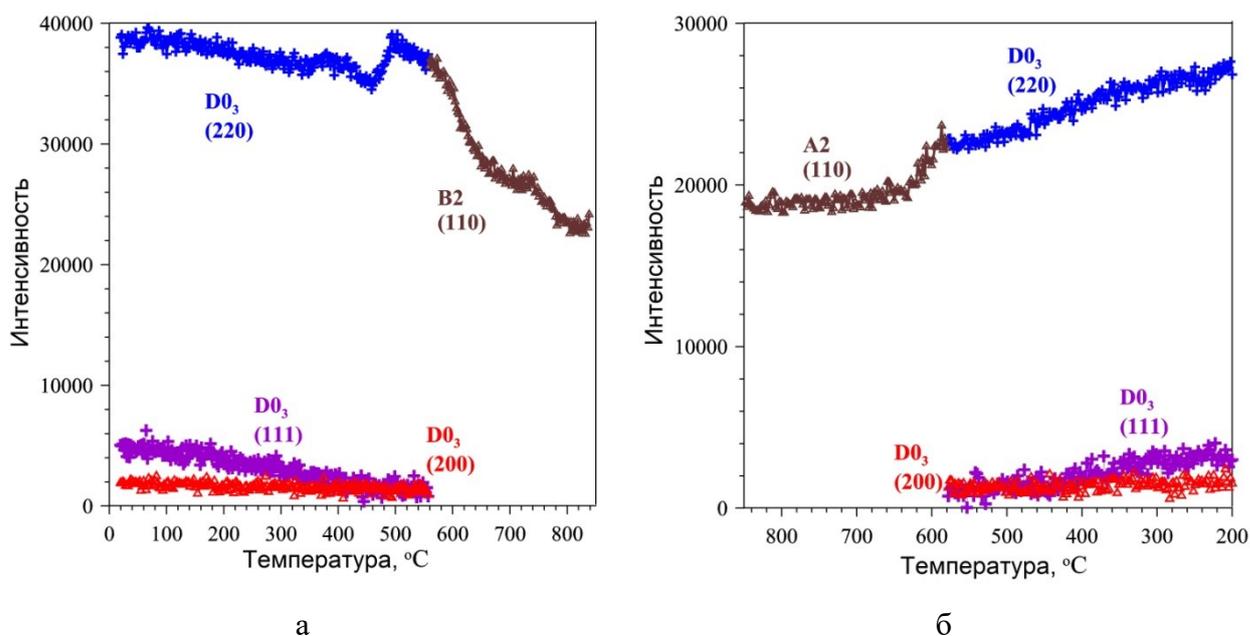


Рис. 5.11. Фазовые превращения в сплаве Fe-18Ga-8Al при нагреве (а) и охлаждении (б) со скоростью 2 К/мин.

При нагреве упорядоченной L1₂ фазы не появляется вплоть до 850°C, несмотря на то что суммарное содержание легирующих элементов (Ga+Al) в сплаве около 26 ат. %. В сплавах с таким содержанием Ga в качестве легирующего элемента (без его замещения на Al) при нагреве формируется равновесная L1₂ фаза. Замена около трети атомов Ga на атомы Al привела к подавлению образования L1₂ фазы, и стабилизации D0₃ структуры. Аналогичные результаты, то есть отсутствие L1₂ фазы в структуре, были получены для сплава Fe-12Ga-5Al, имеющего D0₃ структуру в литом состоянии.

При легировании Fe-Ga сплавов алюминием магнитострикция насыщения снижается приблизительно пропорционально доле замененного галлия на алюминий (рис. 5.12).

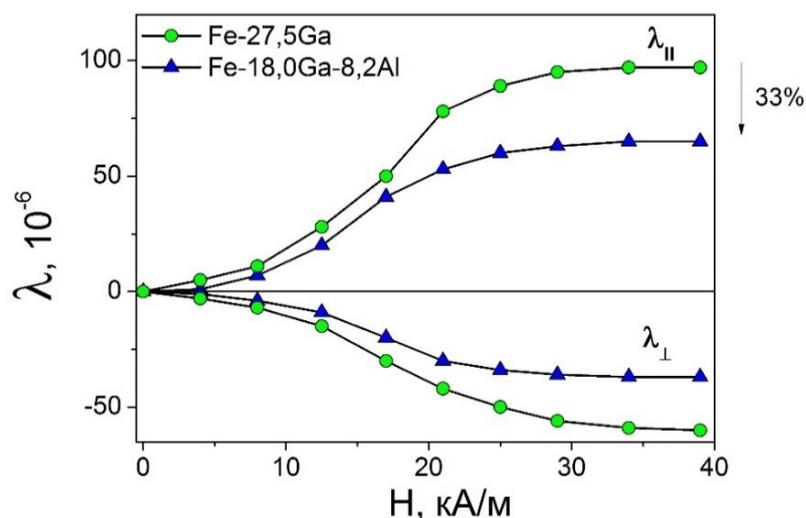


Рис. 5.12. Зависимость магнитострикции в параллельном и перпендикулярном направлении от магнитного поля в сплавах Fe-27,5Ga и Fe-18,0Ga-8Al в литом состоянии.

На примере двойного сплава Fe-27,5Ga и тройного Fe-18,0Ga-8,2Al в литом состоянии показано, что магнитострикция в параллельном и перпендикулярном направлении в зависимости от магнитного поля снизилась на 33 %.

5.2.2 Анализ неупругих эффектов в сплавах системы Fe-Ga-Al

Рассмотрим сначала амплитудо-зависимое демпфирование в сплавах системы Fe-12Ga-5Al при комнатной температуре (рис. 5.13). Данный сплав находился в закаленном состоянии (1000°C, 30 мин). На приведенных кривых в закаленном состоянии наблюдается максимум рассеянной энергии, типичный для материалов с магнитомеханическим механизмом демпфирования колебаний. При наложении постоянного ненасыщающего магнитного поля (при использовании магнитов Nd-Sm-Co в конструкции захватов образца в установке ДМА) наблюдается снижение механических потерь, за счет выстраивания магнитных доменов вдоль приложенного поля.

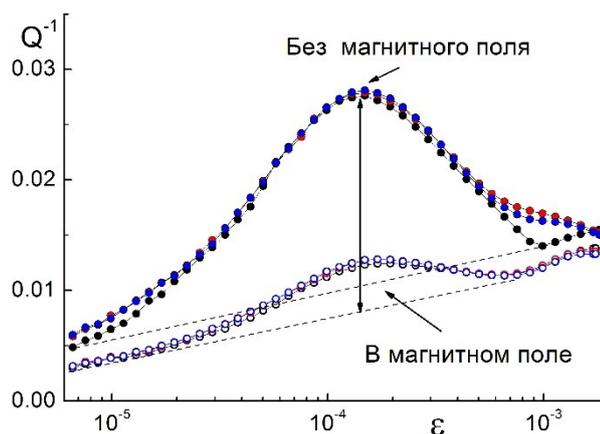


Рис. 5.13. АЗВТ для сплава Fe-12Ga-5Al в закаленном состоянии.

На рисунке 5.14 представлены амплитудные зависимости внутреннего трения для сплава состава Fe-12Ga-5Al. Демпфирующая способность сплавов в разных состояниях неодинакова. Она сильно зависит от структурного состояния. При различных температурах закалки (1000 и 730°C) существенной разницы между значениями демпфирующей способности не обнаружено. Однако, отжиг при 400°C, приводит к резкому снижению уровня демпфирования, как это показано на рисунке 5.14, поскольку в структуре формируется упорядоченная D0₃ фаза.

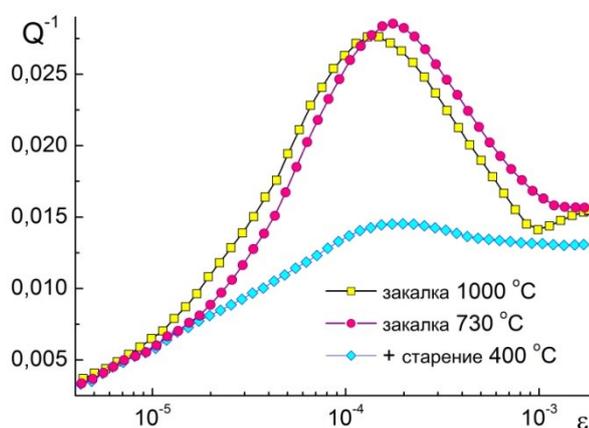


Рис. 5.14. АЗВТ при различных термообработках для сплава состава Fe-12Ga-5Al.

Чтобы измерить демпфирующую способность в нагруженном состоянии, так как в реальных условиях материал испытывает асимметричную нагрузку состоящую из статической и динамической нагрузки, была применена другая схема нагружения – «трехточечный изгиб». То есть изначально задается прогиб, относительно которого образец никогда не выпрямится полностью. Было применено асимметричное нагружение –

комбинации статической нагрузки и колебательной. При «трехточечном изгибе» были получены кривые, которые приведены на рисунке 5.15 а и б. Были измерены 2 вида АЗВТ кривых: 1) образцов, закаленных с 1000°C и 2) после закалки отожженных до 600 °С. Из рисунка 5.15 а видно, отжиг существенно снижает уровень демпфирования.

По результатам анализа кривых, приведенных на рисунке 5.15 а, построен график зависимости внутреннего трения и максимального напряжения от статической нагрузки (рис. 5.15 б). Из данной зависимости можно сделать вывод, что при повышении статической нагрузки уменьшается демпфирующая способность образцов, как в закаленном, так и в отожженном состоянии. Демпфирующая способность уменьшается, поскольку магнитные домены при приложении статической нагрузки выстраиваются в поле механических напряжений определенным образом.

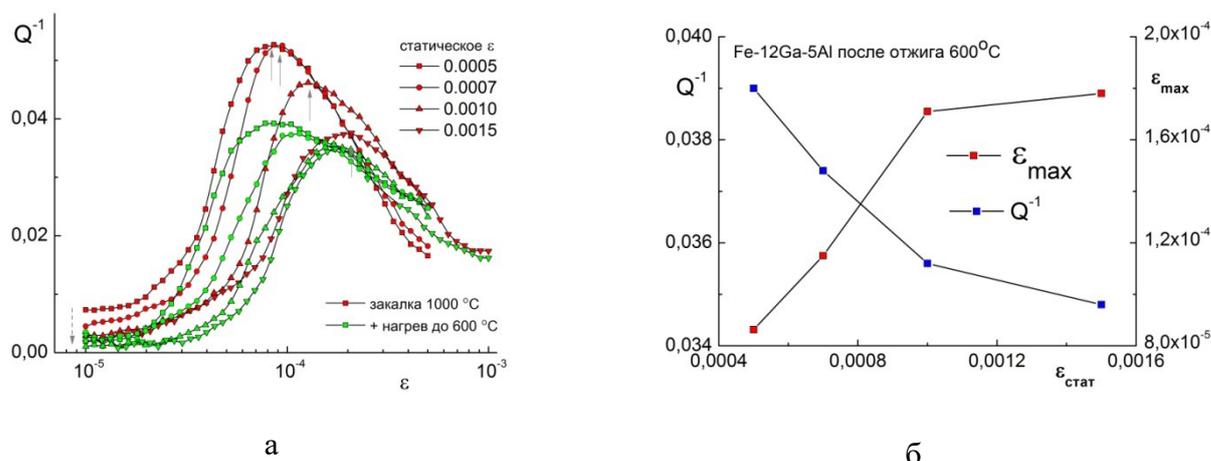


Рис. 5.15. АЗВТ для сплава Fe-12Ga-5Al при статических нагрузках при разных термообработках: при статическом напряжении после разных режимов термической обработки (а); график зависимости внутреннего трения и максимального напряжения от статической нагрузки (б).

Для сплавов типа Fe-18(Ga+Al) были померены температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости при нагреве (рис. 5.16). На ТЗВТ наблюдается изменение модуля упругости в интервале 200-300°C. Рост модуля связан с необратимыми структурными превращениями – аннигиляцией вакансий.

На температурной зависимости внутреннего трения имеется два термически-активированных пика – P1 и P2. Для всех термически-активированных эффектов неупругости по соответствующим температурным положениям пиков внутреннего трения рассчитаны активационные параметры с использованием построения аррениусовских зависимостей. P1 эффект обусловлен ‘диффузией под напряжением’ атомов углерода по

октаэдрическим междоузлиям типа Fe-C-Fe и Fe-C-Ga. P2-эффект судя по характеристическому времени релаксации ($2 \cdot 10^{-20}$ с), соответствующему релаксации за счет точечных дефектов и является релаксацией Зинера, то есть он обусловлен диффузионно-контролируемой переориентацией пар атомов замещения (Ga) в поле циклических напряжений.

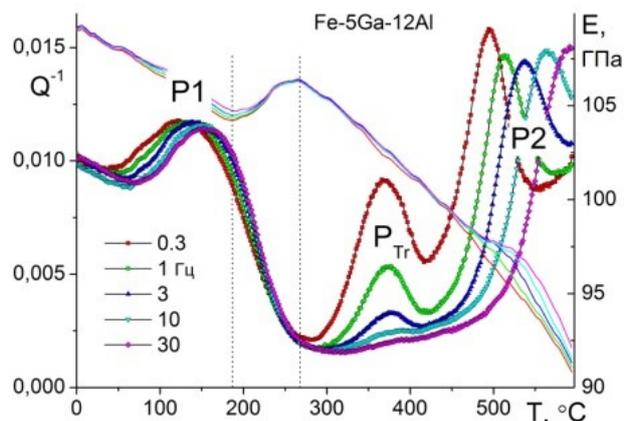


Рис. 5.16. ТЗВТ и МУ при нагреве для сплава Fe-5Ga-12Al.

На примере состава Fe-18Ga-5Al измерения внутреннего трения были проведены при низких температурах до 300°C. Был обнаружен пик внутреннего трения в диапазоне температур 100-200 °C в двойных Fe-27Ga и тройных Fe-18Ga-5Al сплавах, как показано на рисунке 5.17.

На рисунке 5.17 а представлен эффект неупругости Снуковского типа, обусловленный взаимодействием атомов внедрения – замещения (Ga/Al) с углеродом в Fe-Ga-Al сплавах. Известно, что небольшие добавки углерода не уменьшают константу магнитострикции Fe-Ga сплавов, поскольку Ga не является карбидообразующим элементом в сплавах железа, а значит атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия в решетках A2 и D0₃. Для усиления эффекта Снука в тройной сплав преднамеренно добавили небольшое количество углерода 0,05 %. На рисунке 5.18 показана кривая температурной зависимости внутреннего трения для сплава Fe-18Ga-5Al, где термически активированный двойной пик внутреннего трения – P1₁ и P1₂, фиксируется в диапазоне температур 100-200°C.

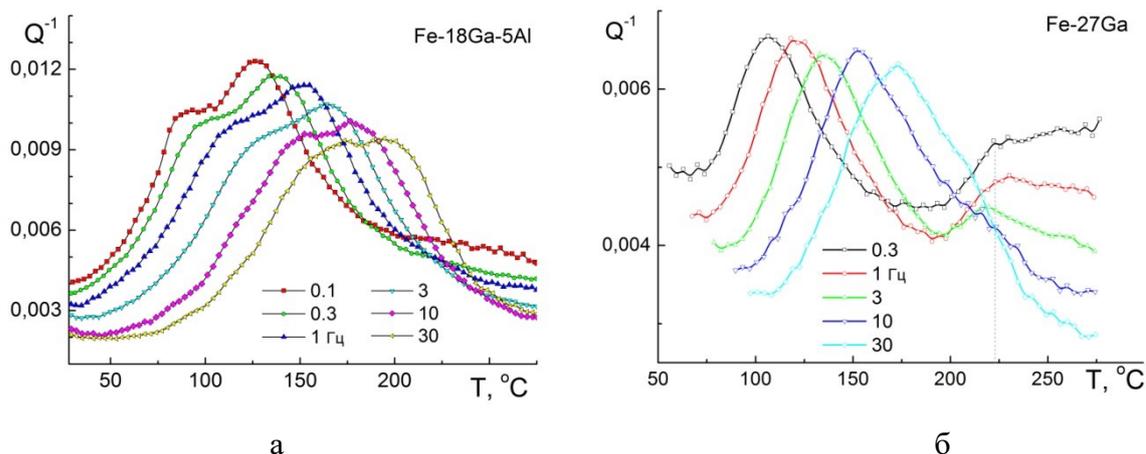


Рис. 5.17. Кривые температурной зависимости внутреннего трения для сплавов Fe-18Ga-5Al и Fe-27Ga, закаленных в воде с 1000°C: ТЗВТ для сплава Fe-18Ga-5Al (а); ТЗВТ для сплава Fe-27Ga (б).

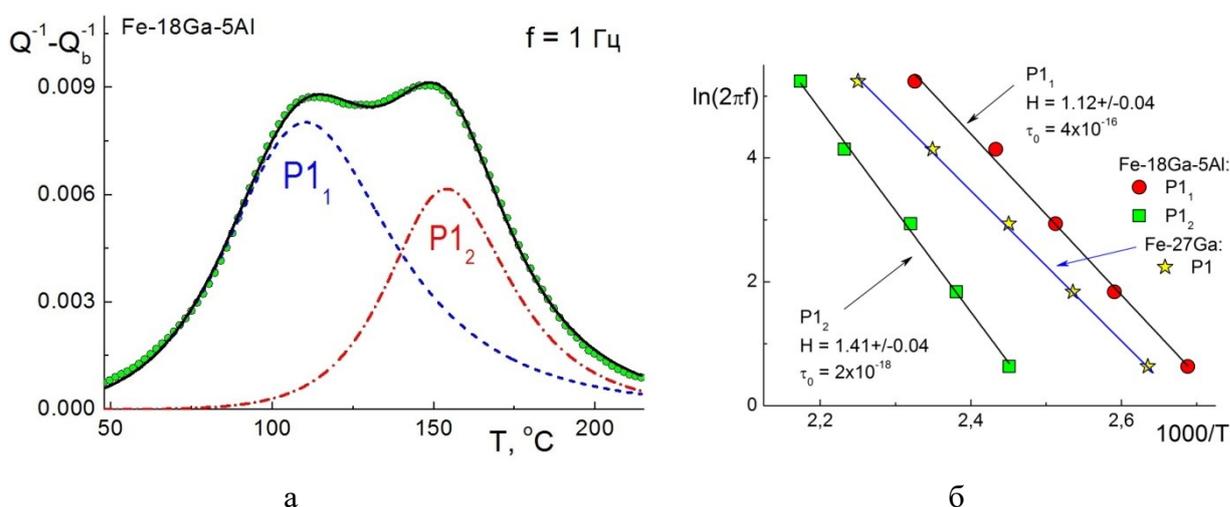


Рис. 5.18. Двойной пик в сплаве Fe-18Ga-5Al (а), энергия активации обнаруженных пиков (б).

Двойной пик в сплаве Fe-18Ga-5Al может быть разложен на два дебаевских пика. Энергия активации (H) и предэкспоненциальный фактор (τ_0) были определены по графику Аррениуса (рис 5.18 б), где энергия активации пика $P1_1$ (H_1) равна $1,12 \pm 0,04$ эВ, и время релаксации (τ_0) равно $4 \cdot 10^{-16}$ с, и для пика $P1_2$ (H_2) равна $1,41 \pm 0,04$ эВ, время релаксации – $2 \cdot 10^{-18}$ с. Значения активационных параметров соответствуют релаксации за счет точечных дефектов. Частичная замена Ga на Al привела к более выраженному разделению пика Снука ($P1$) на две компоненты. На основе рассчитанных активационных параметров, мы связываем это с образованием энергетически различных позиций для атомов внедрения в октаэдрических междоузлиях типа Fe-C-Ga и Fe-C-Al.

Диффузионные скачки атомов углерода по октаэдрическим междуузлиям в структуре A2 для сплавов Fe-18Ga-5Al и Fe-27Ga, всегда обусловлены взаимодействием атомов углерода с атомами Ga и Al в кристаллической решетке, что увеличивает энергию активации углерода (энергия активации углерода в чистом α -Fe 0,84 эВ).

Раздвоенный пик внутреннего трения в тройном сплаве является результатом присутствия двух типов атомов замещения: Ga и Al – в твердом растворе. Сравнение активационных параметров пиков (рис. 5.18 б) дает возможность предположить, что пик P₁ в тройном сплаве, параметры которого аналогичны пику P1 в двойном сплаве, связан с прыжками атомов углерода около атомов Ga (Fe-C-Ga). Пик P₂ связан с прыжками атомов углерода около близлежащих атомов Al (Fe-C-Al). Это предположение вполне правдоподобно, если учесть размер атомов алюминия – эффективный атомный радиус Гольдшмидта равен 0,143 нм, и это больше чем для атомов Fe (0,128 нм), и атомов галлия (0,135 нм). Атомы Al и Ga провоцируют сжимающие напряжения в решетке, поскольку их атомные радиусы больше, чем у чистого железа.

Выводы по главе 5

- 1) С помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием EBSD анализа, вибрационной магнитометрии изучены фазовые переходы и структура литых сплавов Fe-(27-28) ат. %Ga с и без дополнительного легирования PЗМ (до 0,5 ат. %).
- 2) Установлено, что для повышения уровня магнитострикции в двойных сплавах типа Fe-19Ga достаточно 0,15 ат. % Tb (λ_S повышается от 75 до 210 ppm). Для формирования высоких значений магнитострикции в сплавах типа Fe-27Ga требуется ~0,30 ат. % тербия. Для закаленного сплава типа Fe-27,0Ga $\lambda_S = 130$ ppm, для сплава Fe-27,4Ga-0,30Tb величина λ_S достигает 240 ppm. Присутствие Tb (0,15-0,30 ат. %) существенно замедляет образование плотноупакованных D0₁₉ и L1₂ фаз как при нагреве, так и при охлаждении, повышая устойчивость метастабильной D0₃ фазы с положительной магнитострикцией. В сплаве Fe-27,0Ga с повышением концентрации Tb выше оптимального наблюдается снижение значений λ_S .
- 3) Установлен механизм влияния редкоземельных элементов на примере Tb и Er в Fe-Ga сплавах на стабилизацию метастабильной D0₃ фазы за счет легирования тербием (0,15-0,50 ат. %) и эрбием (0,24-0,60 ат. %). Фаза, обогащенная Tb и Ga, формируется при кристаллизации слитка при температуре ~1120°C. Установлено, что выделения обогащенной тербием и галлием фазы по границам зерен существенно замедляет скорость зарождения и роста L1₂ фазы по тем же границам при отжиге литых сплавов. Равновесный

состав фазы определен в гомогенизированных образцах как $Fe_{44}Ga_{47}Tb_9$. Легирование эрбием оказывает аналогичный, но менее выраженный эффект.

4) Выявлено, что в сплавах дополнительно легированных РЗМ (Tb, Er) с содержанием 0,15-0,50 ат. %) методом *in situ* нейтронной дифракции при нагреве и охлаждении идет образование (Ga+РЗМ)-фазы по границам зерен на стадии кристаллизации. (Ga+РЗМ)-фаза существенно влияет на микроструктуру сплава и замедляет рост равновесной $L1_2$ и $D0_{19}$ фаз на тех же дефектах кристаллической решетки. При охлаждении в сплаве с 0,30 ат. % Tb количество $L1_2$ в сплаве составляет менее 10 % в отличие от двойного сплава, где она преобладает при таких же условиях охлаждения.

5) Частичная замена атомов Ga на атомы Al при постоянном суммарном содержании 27 % (Ga+Al) приводит к стабилизации $D0_3$ фазы за счет подавления превращения в $L1_2$ фазу, а также к существенным изменениям профиля термически активированной релаксации (P1) за счет различной энергии активации диффузии под напряжением атомов углерода в окрестности атомов Ga и Al. Присутствие РЗМ привело к снижению или исчезновению пика фазового перехода $D0_3 \rightarrow L1_2$.

Выводы по работе

- 1) Методом дифракции нейтронов высокого разрешения установлено, что в литых сплавах системы Fe-Ga с содержанием Ga до ~ 20 ат. % формируется A2 фаза. В литых сплавах с содержанием Ga более 23 ат. % Ga наблюдаются сверхструктурные дифракционные пики, соответствующие упорядоченной по D0₃ типу структуре. В сплавах состава от 19 до 23 ат. % обнаруживается уменьшение параметра решетки, связанное с ближним упорядочением. В сплавах типа Fe-19Ga различными методами выявлена возможность D0₃ упорядочения при медленном охлаждении или низкотемпературном отжиге. Дифракция нейтронов в *in situ* режиме подтверждает присутствие фазового превращения второго рода (D0₃ ↔ A2) в сплавах типа Fe-19Ga при нагреве и охлаждении со скоростью 2 К/мин в районе 500°C. На основе данных дифракционных методов, внутреннего трения и магнитометрии определен интервал температур упорядочения и разупорядочения при непрерывном нагреве – 540-560°C и охлаждении – 520-500°C (зависит от Ga%).
- 2) С применением комплекса методов физического анализа исследованы литые сплавы двойной системы Fe-Ga в интервале концентраций от 15 до 29 ат. % Ga при изотермических выдержках до 300 ч и температурах от 150 до 575°C. Получена температурно-временная карта фазовых превращений, характеризующая переход от метастабильной к равновесной фазовой структуре.
- 3) Определены температурно-временные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз при изотермическом отжиге с длительными выдержками Fe-Ga сплавов. Уточнены области предельной растворимости (линия сольвуса) Ga в твердом растворе α-Fe (A2 фаза) и границы однофазной области существования L1₂ фазы. Установлено, что область существования A2 фазы уже, а однофазная область существования L1₂ фазы шире, чем указано на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga.
- 4) Впервые методом нейтронной дифракции в *in situ* режиме доказано, что переход из упорядоченной метастабильной D0₃ фазы в упорядоченную равновесную L1₂ фазу в сплавах Fe-(27-28)Ga идет через формирование двух разупорядоченных фаз и реализуется по схеме: D0₃ → A2 → A1 → L1₂. Сначала упорядоченная фаза D0₃ разупорядочивается с образованием A2 фазы (превращение второго рода), затем A2 фаза с ОЦК решеткой переходит в A1 с ГЦК решеткой (превращение первого рода) и, наконец, A1 фаза упорядочивается с образованием L1₂ структуры (превращение второго рода).

5) Установлено, что для значительного повышения уровня магнитострикции в двойных сплавах типа Fe-19Ga достаточно дополнительно легировать 0,15 ат. % Tb (λ_S повышается от 75 до 210 ppm). Для формирования высоких значений магнитострикции в сплавах типа Fe-27Ga и стабилизации $D0_3$ структуры требуется ~0,30 ат. % тербия. Присутствие Tb (0,15-0,30 ат. %) существенно замедляет образование плотноупакованных $D0_{19}$ и $L1_2$ фаз как при нагреве, так и при охлаждении, повышая устойчивость метастабильной $D0_3$ фазы с положительной магнитострикцией. В сплаве Fe-27,0Ga с повышением концентрации Tb выше оптимального наблюдается снижение значений λ_S .

6) Установлен механизм влияния редкоземельных элементов на примере Tb и Er в Fe-Ga сплавах на стабилизацию метастабильной $D0_3$ фазы за счет легирования тербием (0,15-0,50 ат. %) и эрбием (0,24-0,60 ат. %). Фаза, обогащенная РЗМ и Ga, образуется в сплавах типа Fe-27Ga-xРЗМ ($x = 0,15$ и $0,50$ ат. % Tb; $0,24$ и $0,50$ ат. % Er) в интервале температур 1100-1200°C. Выделения обогащенной тербием и галлием фазы по границам зерен существенно замедляет скорость зарождения и роста $L1_2$ фазы по тем же границам при отжиге литых сплавов. Равновесный состав фазы определен в гомогенизированных образцах как $Fe_{44}Ga_{47}Tb_9$. Легирование эрбием оказывает аналогичный, но менее выраженный эффект.

7) Предложен состав и режим термической обработки для сплавов Fe-(27-28)%Ga, в которых при отжиге, недостаточном для завершения $D0_3 \rightarrow L1_2$ реакции, формируется структура, состоящая из двух ферромагнитных фаз с противоположными знаками магнитострикции. В такой структуре зависимость магнитострикции имеет немонотонный характер в зависимости от напряженности магнитного поля. Константа магнитострикции в сплаве может регулироваться магнитным полем от положительных значений ($\lambda_S = +100$ ppm) до негативных значений ($\lambda_S = -50$ ppm), включая нулевую магнитострикцию ($\lambda_S = 0$) в полях насыщения более 120 кА/м. Нулевая магнитострикция достигается за счет изотермического отжига (400°C, 350 мин) литого образца при соотношении метастабильной $D0_3$ и равновесной $L1_2$ фаз – 66% к 34%.

8) Предложена термическая обработка и состав сплава, который сохраняет высокие значения намагниченности (не менее 155 эме/г) в зависимости от температуры нагрева. Для образца состава типа Fe-27Ga с $L1_2$ структурой наблюдается эффект сохранения ферромагнетизма до 620°C. При этой температуре начинается образование парамагнитной фазы $D0_{19}$ из ферромагнитной $L1_2$. Для формирования 100% $L1_2$ фазы в структуре образца выбран режим отжига при 500°C в течение 10 часов.

Автор благодарит сотрудников кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС» и научную группу ОИЯИ (г. Дубна, Россия) под руководством профессора А.М. Балагурова за помощь в проведении экспериментов и анализе полученных данных.

Список использованных источников

- [1] A.E. Clark J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel // Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys / IEEE Trans. Magn. Vol. 36. – 2000. – P. 3238.
- [2] A. E. Clark // Magnetostrictive Rare Earth-Fe₂ Compounds. Ferromagnetic Materials / In. E. P. Wohlfarth, Ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, – Vol. 1, Chapter 7, – 1980. –P. 531-589.
- [3] W. Wu, J. H. Liu, C. B. Jiang, H. B. Xu // Giant magnetostriction in Tb-doped Fe₈₃Ga₁₇ melt-spun ribbons / Appl. Phys. Lett. – Vol. 103. – 2007. – P. 262403.
- [4] A.G. Khachatryan, D. Viehland // Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar. Magnetic Alloys: Part I. Decomposition and Confined Displacive Transformation / Metallurgical and materials Transaction A. – 2007. – Vol. 38. – P. 2308-2316.
- [5] А.М. Глезер, Б.В. Молотилев. Упорядочение и деформация сплавов железа: Учеб. – М.: Металлургия, 1984.
- [6] И.С. Головин. Внутреннее трение и механическая спектроскопия металлических материалов: Учеб. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012.
- [7] J.M. Borrego, J.S. Blarquez, C.F. Conde // Structural ordering and magnetic properties of arc – melted Fe – Ga alloys / Intermetallic. – 2007. – Vol. 15. P.193-200.
- [8] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. // Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys / J. Appl. Phys., Vol. 93 (No. 10). – 2003. – P. 8621.
- [9] US 8823221 B1 The United States Of America As Represented By The Secretary Of The Navy. Optimized galfenol-type magnetostrictive actuator, 2014.
- [10] US20090039714 A1 The University of Utan Research Foundation, Utan, Magnetostrictive FeGa Alloys, 2006.
- [11] E. du Trumolet de Lacheisserie, Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity, CRC Press, Florida, 1993.
- [12] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987.

- [13] К.П. Белов. Магнитные превращения. М.: Государственное Издательство Физико-Математической Литературы, 1959.
- [14] U. Atzmony, M. P. Dariel, and G. Dublon // Spin-orientation diagram of the pseudobinary $TbxDy_{1-x}Fe_2$ Laves compounds / Phys. Rev. B Vol. 15. – 1972. – P. 3565.
- [15] J.H. Liu, C.B. Jiang, H.B. Xu // Giant magnetostrictive materials / Sci. China, Ser. E: Technol. Sci. Vol. 55. – 2012. – P. 1319.
- [16] J. P. Joule // On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars / Philos. Mag. Vol. 30. – 1847. – P. 76.
- [17] U. Atzmony, M. P. Dariel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer // Magnetic anisotropy and spin rotations in $Ho_xTb_{1-x}Fe_2$ cubic Laves compounds / Phys. Rev. Lett. Vol. 28. – 1972. – P. 244.
- [18] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle // Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys / Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 9582-9594.
- [19] O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982.
- [20] W. Köster, T. Gödecke //Uber den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. -% Ga und dessen Abhandidkeit von der Warmebehandlung / Z. Metallkd. Vol. 68. – 1977. – P. 582.
- [21] J. Bras, J. Couderc, M. Fagot, J. Ferre // Transformation ordered-disordered solution in Fe-Ga / J. Acta Metall. Vol. 25. – 1977. – P. 1077.
- [22] W. Dasarathy, W. Hume-Rothery // The system iron-gallium / Proc. R. Soc. London A Vol. 268. – 1965. – P. 141.
- [23] H.-G. Meissner, R. Schubert // Aufbau einiger zu T5-Ga homologer und quasihomologer Systeme. II. Die Systeme Chrom-Gallium, Mangan-Gallium und Eisen-Gallium sowie einige Bemerkungen zum Aufbau der Systeme Vanadium-Antimon und Vanadium-Arsen / Z. Metallkd. – Vol. 56. – 1965. – P. 523-530.
- [24] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohinuma // Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system / Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 347. – P. 198 – 205.
- [25] Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях: Справочное издание / под редакцией Блантер М.С., Пигузов Ю.В. – М.: Metallurgy, 1991.
- [26] Н.С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Издание четвертое дополненное. М. – Л.: Издательство АН СССР, 1940.
- [27] С.Ф. Солодовников. Основные термины и понятия структурной кристаллографии: Словарь-пособие. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005.

- [28] R.A. Kellogg, A.M. Russell, T.A. Lograsso, A.B. Flatau, A.E. Clark, M. Wun-Fogle // Tensile properties of magnetostrictive iron-gallium alloys / *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – P. 5043.
- [29] T.V. Jayaraman, N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy, M.L. Free // Corrosion studies of single crystals of iron-gallium alloys in aqueous environments / *Corros. Sci.* – 2007. – Vol. 49. – P. 4015.
- [30] H.D. Chopra, and M. Wutting // Non-Joulian magnetostriction / *Nature.* – 2015. – Vol. 521. – P. 340.
- [31] M.P. Ruffoni, S. Pascarelli, R. Grossinger, R. S. Turtelli, C. Bormio-Nunes, R. F. Pettifer // Direct measurement of intrinsic atomic scale magnetostriction / *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 147202.
- [32] M. Laver, C. Mudivarthi, J.R. Cullen, A. B. Flatau, W.-C. Chen, S. M. Watson, M. Wuttig // Magnetostriction and magnetic heterogeneities in iron-gallium / *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105. – P. 027202.
- [33] T.Y. Ma, S.S. Hu, G.H. Bai, M. Yan, Y.H. Lu, H.Y. Li, X.L. Peng, and X.B. Ren // Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe-Ga-Tb: Tetragonal nanoparticles / *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – P. 112401.
- [34] Y. K. He, C. B. Jiang, W. Wu, B. Wang, H. P. Duan, H. Wang, T. L. Zhang, J. M. Wang, J. H. Liu, Z. L. Zhang, P. Stamenov, J. M. D. Coey, H. B. Xu // Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: Effect of trace element doping / *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 109. – P. 177.
- [35] C. Meng, C.B. Jiang // Magnetostriction of a Fe₈₃Ga₁₇ single crystal slightly doped with Tb / *Scripta Mater.* – 2016. – Vol. 114. – P. 9.
- [36] C. Meng, Y. Wu, C.B. Jiang // Design of high ductility Fe-Ga magnetostrictive alloys: Tb doping and directional solidification / *Mater. Des.* – 2017. – Vol. 130. – P. 183.
- [37] T.Y. Ma, J. Gou, S. Hu, X. Liu, C. Wu, S. Ren, H. Zhao, A. Xiao, C. Jiang, X.B. Ren, M. Yan // Highly thermal-stable ferromagnetism by a natural composite / *Nature Comm.* – 2017. – Vol. 8. – P. 13937.
- [38] Q. Z. Chen, A. H. W. Ngan, B. J. Duggan // The L1₂ ↔ D0₁₉ transformation in the intermetallic compound Fe₃Ge / *Journal of Materials Science.* – 1998. – Vol. 33. – P. 5405-5414.
- [39] A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, J.R. Cullen // Effect of quenching on the magnetostriction on Fe/sub 1-x/Ga/sub x/ (0.13x<0.21) / *IEEE Trans Magn.* – 2001. – Vol. 37(4). – P. 2678.

- [40] G.W. Smith, J.R. Birchak // Internal Stress Distribution Theory of Magnetomechanical Hysteresis-An Extension to Include Effects of Magnetic Field and Applied Stress / J Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39(5). – P. 2311-5.
- [41] J. Boisse, H. Zapolsky, A.G. Khachatryan // Atomic-scale modeling of nanostructure formation in Fe-Ga alloys with giant magnetostriction: Cascade ordering and decomposition / Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. № 7. – P. 2656-2668.
- [42] H. Cao et. all. // Structural studies of decomposition in Fe-xat.%Ga alloys / J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 465. № 1–2. P. 244-249.
- [43] V.A. Udovenko, S.I. Tishaev, I.B. Chudakov // The Special Features of Structure and Properties of High Damping Alloys on the base of α -Fe / Metalli. – 1994. – Vol. 1 – P. 98-105.
- [44] I.S. Golovin, J. Cifre // Structural mechanisms of anelasticity in Fe–Ga-based alloys / Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 584. – P. 322-326.
- [45] M. Ishimoto, H. Numakura, M. Wuttig // Magnetoelastic damping in Fe–Ga solid-solution alloys / Materials Science and Engineering. – 2006. – Vol. 54. – P. 240-244.
- [46] R. Wu // Origin of large magnetostriction in FeGa alloys / J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 7358.
- [47] T. Khmelevska, S. Khmelevskiy, P. Mohn // Magnetism and structural ordering on a bcc lattice for highly magnetostrictive Fe–Ga alloys: A coherent potential approximation study / J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103. – P. 073911.
- [48] C. Paduani, C. Bormio-Nunes // Density functional theory study of Fe₃Ga / J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 033705.
- [49] H. Wang, Y.N. Zhang, T. Yang et al. // Ab initio studies of the effect of nanoclusters on magnetostriction of Fe_{1-x}Ga_x alloys / Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97. – P. 262505.
- [50] H. Wang, Y.N. Zhang, R.Q. Wu et al. // Understanding strong magnetostriction in Fe_{100-x}Ga_x alloys / Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. – P. 3521.
- [51] Y. N. Zhang, R. Q. Wu // Large magnetostriction in Fe-based alloys predicted by density functional theory / Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 224415.
- [52] Y. Zhang, H. Wang, R. Wu // Domain wall motion induced by the magnonic spin current / Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 224410.
- [53] М. В. Петрик, О. И. Горбатов, Ю. Н. Горностырев, Письма в ЖЭТФ 98 (2013) 912.
- [54] А.М. Balagurov // The application of the neutron TOF technique for real-time diffraction studies / J. Appl. Cryst. – 1991. – Vol. 24. P. 1009.
- [55] В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия. УФН. – 1996. – № 166. – С. 955-986.

- [56] Z. Yao, X. Tian, L. Jiang et al. // Influences of rare earth element Ce-doping and melt-spinning on microstructure and magnetostriction of Fe₈₃Ga₁₇ alloy / Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 637. – P. 431–435.
- [57] W. Wu, J. Liu, C. Jiang // Tb solid solution and enhanced magnetostriction in Fe₈₃Ga₁₇ alloys / Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 622 – P. 379–383.
- [58] T. Ma, S. Hu, G. Bai // Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe-Ga-Tb: Tetragonal nanoparticles / Applied Physics Letters. – 2015. –Vol. 106. P. 112401.
- [59] S. Guruswamy, P. Mungsantisuk, R. Corson, N. Srisukhumbowornchai / Trans. Indian Inst. Met. – 2004. – V. 57, 4. – P. 315-323.
- [60] H. Warlimont, G. Thomas // Two-Phase Microstructures of α -Fe–Al Alloys in the K-State / Met. Sci. J. – 1970. – Vol. 4. – P. 47–52.
- [61] J. Li, X. Gao, J. Zhu, C. He, J. Qiao, M. Zhang. Journal of Alloys and Compounds –Vol. 476. – 2009. – P. 529-533
- [62] S.-M. Na, K. Atwater, A. Flatau // Particle pinning force thresholds for promoting abnormal grain growth in magnetostrictive Fe–Ga alloy sheets / Scripta Materialia – 2015. – V. 100. – P. 1–4.
- [63] N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy // Large magnetostriction in directionally solidified FeGa and FeGaAl alloys / J.Appl.Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 5680–5688.
- [64] C. Li, J.H. Liu, Z.B. Wang, C.B. Jiang // Crystal growth of high magnetostrictive polycrystalline Fe₈₁Ga₁₉ alloys / J.Magn.Magn.Mater. – 2012. – V. 324 – P. 1177-1181.
- [65] J.H. Li, X.X. Gao, X.M. Xiao, X.Q. Bao, M.C. Zhang // Magnetostriction of $\langle 100 \rangle$ oriented Fe-Ga rods with large diameter / Rare Met. – 2015. – Vol. 34, Issue 7. – P. 472-476.
- [66] E.M. Summers, R. Meloy, S.M. Na, J.Appl.Phys. – 2009. –V. 105. – P. 07A922.
- [67] J.H. Li, X.X. Gao, J. Zhu, X.Q. Bao, T. Xia, M.C. Zhang, Scr.Mater., – 2010. – V. 63 – P. 246-249.
- [68] S.-M. Na, J.H. Yoo, A.B. Flatau, IEEE Trans. Magn. – 2009. –V. 45. – P. 4132-4135.
- [69] S.-M. Na, A.B. Flatau // Global Goss grain growth and grain boundary characteristics in magnetostrictive Galfenol sheets / Smart Mater. Struct. – 2013. – V. 22. – P. 125026.
- [70] C. Yuan, J.H. Li, X.Q. Bao, X.X. Gao, J. Magn. Magn. Mater. – 2014. – V. 362. – P. 154-158.
- [71] C. Yuan, J. Li, W. Zhang, X. Bao, X. Gao // Sharp Goss orientation and large magnetostriction in the rolled columnar-grained Fe–Ga alloys /Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 374. – P. 459-462.

- [72] X. Zhao, L. Zhao, R. Wang, J. Yan, X. Tian, Z. Yao, Tegus O // The microstructure, preferred orientation and magnetostriction of Y doped Fe-Ga magnetostrictive composite materials / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2019. – V. 491. – P. 165568
- [73] S.-M. Na, J. Galuardi, A. B. Flatau // Consolidation of (001)-oriented Fe-Ga flakes for 3-D printing of magnetostrictive powder materials / *IEEE Trans. Magn.* – 2017. – V. 53. – P. 11.
- [74] J.M. Gaudet, T.D. Hatchard, S.P. Farrell, R.A. Dunlap // Properties of Fe-Ga based powders prepared by mechanical alloying / *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. 821-829.
- [75] B. Yoo, S.-M. Na, D. J. Pines // Influence of particle size and filling factor of galfenol flakes on sensing performance of magnetostrictive composite transducers / *IEEE Trans. Magn.* – 2015. – V. 51. – P. 2442247.
- [76] P. Taheri, R. Barua, J. Hsu, M. Zamanpour, Y. Chen, V.G. Harris // Structure, magnetism, and magnetostrictive properties of mechanically alloyed Fe₈₁Ga₁₉, *J. Alloy. Compd.* – 2016. – V. 661. – P. 306–311.
- [77] S. Guruswamy, N. Srisukhumbowornchai, A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle // Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga / *Scripta Mater.* – 2000. – V. 43. – P. 239-244.
- [78] Y. He, Y. Han, P. Stamenov, B. Kundys, J.M.D. Coey, C. Jiang, X. Huibin // Investigating non-Joulian magnetostriction / *Nature.* – 2018. – V. 556. – E5–E7.
- [79] H. D. Chopra, M. Wutting // Non-Joulian magnetostriction / *Nature.* – 2015. – V. 521 – P. 340–343.
- [80] J. Li, X. Gao, J. Zhu, J. Jia, M. Zhang // The microstructure of Fe-Ga powders and magnetostriction of bonded composites / *Scr. Mater.* – 2009. – Vol. 61. – P. 557–560.
- [81] S.-M. Na, J.-J. Park, S. Lee, S.-Y. Jeong, A.B. Flatau // Magnetic and structural anisotropic properties of magnetostrictive Fe-Ga flake particles and their epoxy-bonded composites / *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 213. P. 326-330.
- [82] K. Walters, S. Busbridge, S. Walters // Magnetic properties of epoxy-bonded iron gallium particulate composites / *Smart Mater. Struct.* – 2013, Vol. 22 – P. 025009.
- [83] C.J. Quinn, P.J. Grundy, N.J. Mellors // The structural and magnetic properties of rapidly solidified Fe_{100-x}Ga_x alloys, for 12.8≤x≤27.5 / *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 361. – P. 74–80.
- [84] X. Li, X. Bao, Y. Xin, X. Gao // Magnetostriction enhancement of Fe₇₃Ga₂₇ alloy by magnetic field annealing / *Scr. Mater.* – 2018. – Vol. 147. – P. 64–68.

- [85] C. Yuan, J. Li, X. Bao, X. Gao // Influence of annealing process on texture evolution and magnetostriction in rolled Fe-Ga based alloys / *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 362. – P. 154-158.
- [86] P. G. Evans, M. J. Dapino // Measurement and modeling of magnetic hysteresis under field and stress application in iron-gallium alloys / *J. Magn. Magn. Mater.* – 2013. – Vol. 330. – P. 37–48.
- [87] I.S. Golovin // Anelasticity of Fe-Ga based alloys / *Mater. Des.* – V. 88. – 2015. – P. 577-587.
- [88] Y. He, X. He, C. Jiang, N. Miao, H. Wang, J. Michael, D. Coey, Y. Wang, X. Huibin // Interaction of trace rare-earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe-Ga alloys / *Adv. Funct. Mater.* – 2018, P. 1800858.
- [89] Y. He, C. Jiang, W. Wei, B. Wang, H. Duan, H. Wang, T. Zhang, J. Wang, J. Liu, Z. Zhang, P. Stamenov, J.M.D. Coey, Xu Huibin // Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: effect of trace element doping / *Acta Mater.* – 2016. – V. 109. P. 177–186.
- [90] Yu.T. Zhou, D.L. Zhang, Q. Cai // Effect of cerium on structure, magnetism and magnetostriction of Fe₈₁Ga₁₉ alloy / *J. Rare Earths.* 2018. – Vol. 36. – P. 721–724.
- [91] K. Nouri, M. Jemmali, S. Walha, A. Ben Salah, E. Dhahri, L. Bessais // Experimental investigation of the Y-Fe-Ga ternary phase diagram: phase equilibria and new isothermal section at 800°C / *J. Alloy. Compd.* – 2017. – V. 719. – P. 256–263.
- [92] R. Barua, P. Taheri, Y. Chen, A. Koblishka-Veneva, M.R. Koblishka, L. Jiang, V. G. Harris // Giant Enhancement of magnetostrictive response in directionally-solidified Fe₈₃Ga₁₇Er_x compounds / *Materials.* –2018. – V. 11. – P. 1039.
- [93] A. Emdadi, V.V. Palacheva, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, V.V. Cheverikin, J. Cifre, I.S. Golovin // Tb-dependent phase transitions in Fe-Ga functional alloys / *Intermetallics.* – 2018. – V. 93. – P. 55-62.
- [94] T. Jin, W. Wei, C. Jiang // Improved magnetostriction of Dy-doped Fe₈₃Ga₁₇ melt-spun ribbons / *Scr. Mater.* – 2014. – Vol. 74. –P. 100–103.
- [95] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, V.V. Palacheva, A. Emdadi, I.A. Bobrikov, A. Yu Churyumov, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdniakov, A.V. Mikhaylovskaya, S.A. Golovin // Influence of Tb on structure and properties of Fe-19%Ga and Fe-27%Ga alloys / *J. Alloy. Compd.* – 2017. Vol. 707. – P. 51–56.
- [96] H. Yong, D. Yu-tian, Z. Yan-long, W. Guo-bin, Z. Zhi-guang // Magnetostriction and structural characterization of Fe–Ga bulk alloy prepared by copper mold casting / *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2012. – Vol. 22. – P. 2146-2152.

- [97] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Г.Д. Бокучава, В.В. Журавлев, В.Г. Симкин. Корреляционная фурье-дифрактометрия: 20-летний опыт эксплуатации на реакторе ИБР-2. Физика элементарных частиц и атомного ядра, – 46/3. – 2015. – С. 453-501.
- [98] R. Jenkins, R.L. Snyder // Introduction to X-ray Powder Diffractometry / John Wiley & Sons Inc. – 1996. – Vol. 1. – P. 89-91.
- [99] В.А. Семин, И.С. Головин, С.А. Головин. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006611738 “Программа аппроксимации температурной и частотной зависимости внутреннего трения”. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 24 мая 2006
- [100] R. Mackdonald J. // Some statistical aspects of relaxation time distribution / Physica. 1962. V. 28. P. 485–492; J. Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – P. 345–349.
- [101] А.М. Балагуров. Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач. М.: МГУ. – Учеб. Пособие. 2017.
- [102] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning. A Handbook. Berlin, Springer Verlag, 2007.
- [103] I.S. Golovin et. all. // Study of Ordering and Properties in Fe-Ga Alloys With 18 and 21 at. pct Ga / Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. – 2015. – 46. P. 3.
- [104] C. Mudivarthi et. all. // Magnetic domain observations in Fe-Ga alloys / J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – Vol. 322. № 14. – P. 2023-2026.
- [105] J.-H. Li et. all. // Wiedemann effect of Fe-Ga based magnetostrictive wires / Chinese Phys. B. – 2012. – V. 21. № 8. P. 087501.
- [106] I.S. Golovin, H. Neuhäuser, A. Rivière, A. Strahl // Anelasticity of Fe–Al alloys, revisited / Intermetallics. – 2004, – Vol. 12, Issue 2. – P. 125-150.
- [107] I.S. Golovin, M.S. Blanter, T.V. Pozdova, K. Tanaka, L.B. Magalas // Effect of substitutional ordering on the carbon Snoek relaxation in Fe-Al-C alloys / Physica Status Solidi (A). – 1998. – Vol. 168. – P. 403-415
- [108] A.S. Nowick, B.S. Berry. Anelastic relaxation in crystalline solids; Academic Press, New York, 1972.
- [109] Y.-C. Lin, C.-F. Lin. // Effects of phase transformation on the microstructures and magnetostriction of Fe-Ga alloys // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 117. – P. 17A920-1.