

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

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

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель профессор, д.ф.-м.н.

Головин Игорь Станиславович

Москва – 2019

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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, D0<sub>3</sub>, L1<sub>2</sub> и D0<sub>19</sub> 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 (Ть, Ер), Al, NbС) 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°С.

### **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. *Fm3m*)  $\rightarrow$   $L1_2$  (sp. gr. *Pm3m*) превращение в сплавах Fe-Ga происходит через разупорядочение  $D0_3$  фазы в  $A2$  структуру, которое сопровождается  $A2$  (sp. gr. *Im3m*)  $\rightarrow$   $A1$  (sp. gr. *Fm3m*) 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 намагничённость 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.

### **Достоверность научных результатов**

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, согласованностью результатов, полученных различными методами. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** проведен аналитический обзор литературы 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, как и метастабильная диаграмма [5], не отражает реальную ситуацию со структурами Fe-Ga 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* режиме.

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.

**Во второй главе** описаны методы и объекты исследования. Выбор составов сплавов и методик основывался на литературном обзоре и целях работы. Согласно равновесной диаграмме состояния для исследования выбраны сплавы с содержанием Ga от 15 до 29 ат. %, в которых наблюдаются фазовые превращения I и II рода. На зависимости магнитострикции от содержания Ga имеется два максимума при (17-19) и (27-28) ат. % Ga, поэтому наибольшее внимание в исследовании уделено этим составам. Легирование Fe-Ga сплавов редкоземельными элементами приводит к увеличению магнитострикции, поэтому тройные сплавы этой системы также включены в исследование.

Сплавы были изготовлены 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 %. Перед началом плавки в рабочем пространстве печи создавался вакуум со степенью разрежения  $10^{-4}$  Па. Затем оно заполнялось аргоном чистотой 99,995 % до получения давления около 0,5 атм. Методом электродуговой плавки изготавливался слиток массой около 100 г (диаметр 12 мм и длина 60 мм). Плавка в индукционной вакуумной печи в среде аргона проводилась для получения образцов размерами 4×16×60 мм и массой около 40 г. Навеска плавилась в

кварцевой трубке, после расплавления металл выдерживался 20-30 с. Образцы получались методом гравитационного литья в медную изложницу. Микрорентгеноспектральный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtec Energy. Составы двойных и тройных сплавов представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 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.

Термическая обработка сплавов осуществлялась в печах электросопротивления марки СНОЛ 8,2/1100. Образцы помещались в печь, нагретую до выбранной температуры (от 150 до 1200°C), и выдерживались заданное время (от 20 мин до 300 ч), затем образцы охлаждались по разным режимам: закалка в воде, охлаждение на воздухе, охлаждение в печи. Максимальное отклонение температуры при отжиге составляло  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре марки Bruker D8 Advance с медным  $K_{\alpha 1}$  излучением и длиной волны  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , в интервале  $2\theta$  от 20 до  $120^\circ$ , время экспозиции – 5 секунд. Шаг варьировался в зависимости от требования к разрешающей способности измерений от 0,02 до 0,1.

Нейтронные дифракционные результаты были получены на реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ (Дубна) на установке Фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР). На ФДВР использовались два режима измерения нейтронограмм: высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0,0015$ , время измерения 1 час) и высокой светосилы ( $\Delta d/d \approx 0,015$ , время измерения 1 мин). Первый режим использовался для прецизионного анализа атомной структуры и определения характеристик микроструктуры материала. Второй режим использовался для анализа фазовых превращений в реальном времени, при непрерывном нагреве и охлаждении образцов. Образцы нагревались и охлаждались от комнатной температуры до  $950^\circ\text{C}$  со скоростями 1-2 К/мин.

Таблица 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.

Также в работе использовался комплекс методов анализа структуры таких как: дифференциальная сканирующая калориметрия (Labsys, Setaram), вибрационная магнитометрия (VSM-130), дилатометрия (Linseis), сканирующая электронная

микроскопия (Tescan Vega LMH и FEI NovaNanoSEM 230) с приставкой для EBSD анализа, мессбауэрская спектроскопия (Ms-1104 Em), магнито-силовая микроскопия (DualScope C26, MFM) и метод внутреннего трения (ДМА Q800 TA Instruments). В главе описаны основные методики для обработки данных дифракции нейтронов и внутреннего трения.

**В третьей главе** обсуждаются результаты исследования сплавов системы Fe-Ga со структурой на основе ОЦК (A2) решетки и фазовыми превращениями II рода ( $A2 \leftrightarrow D0_3$ ). В таких сплавах содержание Ga не превышает 20 ат. %. Также в этой главе рассмотрены результаты легирования сплава состава Fe-18,6Ga карбидом ниобия, использованного для улучшения свойств слитка при прокатке и создания благоприятной ориентировки кристаллов при рекристаллизационном отжиге для повышения магнитострикции.

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.

В согласии с равновесной диаграммой в рентгеновском спектре литых сплавов этой группы имеются дифракционные пики, принадлежащие только A2 структуре. Анализ дифракционных спектров показал, что пики характеризуются асимметричностью и уширением. После провоцирования упорядочения атомов замещения в решетке  $\alpha$ -Fe литого сплава за счет отжига при температурах выше 300°C с продолжительной выдержкой, анализ интенсивности отражения от плоскости (310) выявил закономерность между его формой (раздвоение) и режимом термической обработки. Данные рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии при отжиге 400°C в течение 300 часов, подтверждают упорядочение структуры по типу  $D0_3$ . Раздвоение пика (310) на рентгенограмме характерно для сплавов этой группы с содержанием от 18 до 20 ат. % Ga после отжига из-за образования упорядоченной  $D0_3$  фазы в Fe-Ga сплавах.

С помощью рентгенофазового анализа выявлены температурно-временные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз при изотермических выдержках до 300 ч при температурах от 150 до 575°C, для сплавов с содержанием Ga менее 20 ат. %. Установлено, что область предельной растворимости Ga в твердом

растворе  $\alpha$ -Fe (A2 фаза) уже, чем указано на общепринятой равновесной диаграмме состояния Fe-Ga.

Формирование упорядочения в A2 фазе изучали с использованием метода дифракции нейтронов, поскольку он обеспечивает лучшие возможности для наблюдения сверхструктурных пиков из-за более высокого контраста в рассеивающих способностях атомов Fe и Ga, чем в случае дифракции рентгеновских лучей. На рисунках 1 а-г сравниваются спектры дифракции нейтронов, полученные на образцах сплава Fe-18,6Ga при различных скоростях охлаждения и после отжига. Эти данные свидетельствуют о том, что в литом и закаленном состоянии в сплавах группы до 20 ат. %Ga формируется A2 структура. Однако, при печном охлаждении со средней скоростью 1 К/мин или в результате низкотемпературного отжига формируется упорядоченная D0<sub>3</sub> структура, о чем свидетельствует появление сверхструктурных пиков, все индексы Миллера которых нечетные, а именно, (311) и (111).

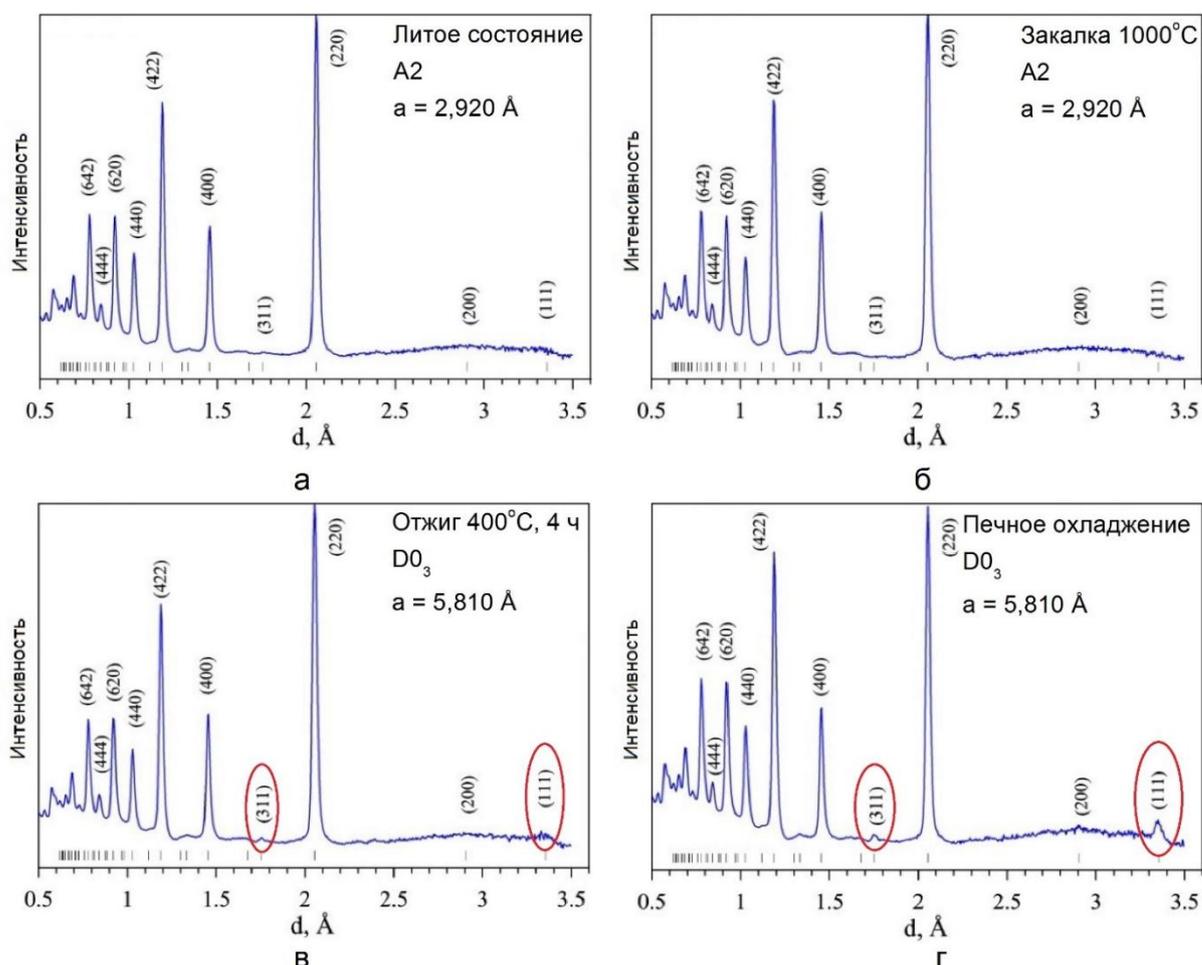


Рис. 1. Нейтронные дифракционные спектры для сплава Fe-18,6Ga: в литом состоянии A2 структура с параметром решетки  $a = 2,920 \text{ \AA}$ (а); в закаленном состоянии с  $1000^\circ\text{C}$ , 30 мин A2 (б); после отжига при  $400^\circ\text{C}$ , 4 ч D0<sub>3</sub>,  $a = 5,810 \text{ \AA}$ (в) и после печного охлаждения с температуры  $1000^\circ\text{C}$ , 30 мин D0<sub>3</sub>(г).

Процесс разупорядочения структуры при нагреве и упорядочения при охлаждении сплавов данной группы исследовали с помощью дифракции нейтронов в *in situ* режиме со скоростью изменения температуры  $\pm 2$  К/мин, то есть структура сплава анализировалась с шагом в 2 градуса. Как видно из результатов (рис. 2) для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb при нагреве интенсивность от основных сверхструктурных рефлексов снижается и происходит разупорядочение сплава, которое наблюдается выше приблизительно 540°C (рис. 2а), при охлаждении образование сверхструктуры, судя по сверхструктурным пикам, фиксируется в районе 500°C (рис. 2б).

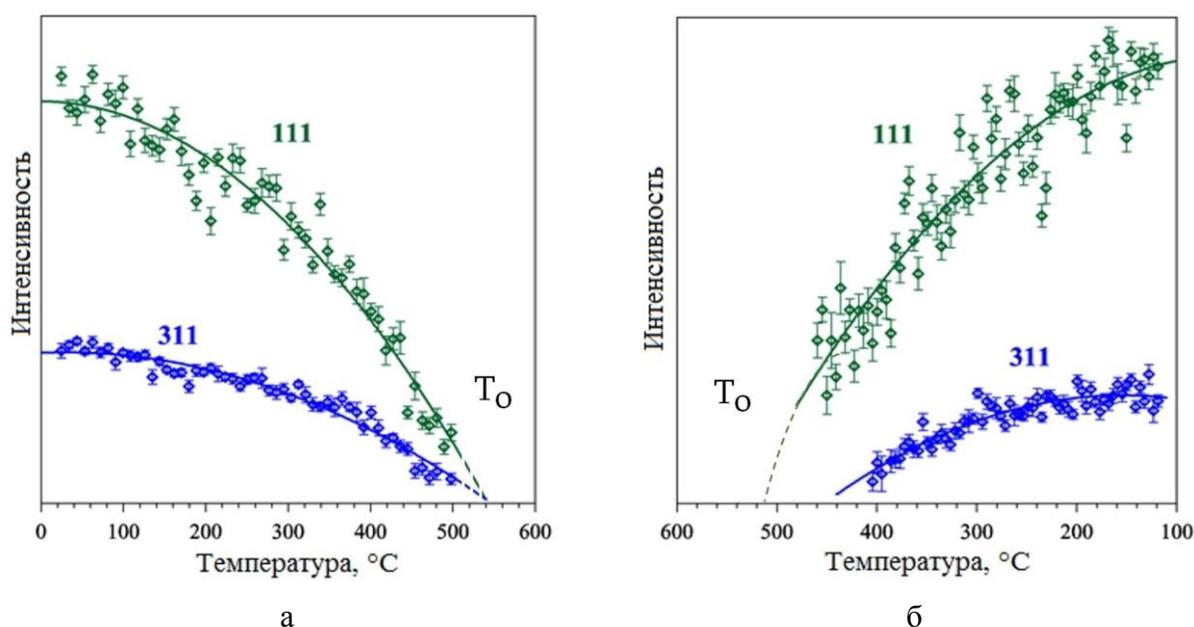


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивностей, сверхструктурных рефлексов (111) и (311) при нагреве (а) и охлаждении (б) для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb.

Учитывая значительную разницу в интенсивности отражений от сверхструктурных линий (111) и (311) и основными отражениями А2 решетки, точность определения температуры упорядочения и разупорядочения по появлению или исчезновению сверхструктурных отражений затруднена. Для уточнения температуры упорядочения (температура Курнакова,  $T_0$ ), идентифицированной по данным нейтронной дифракции, были применены методы вибрационной магнитометрии и внутреннего трения.

На температурных зависимостях внутреннего трения, ТЗВТ, (рис. 3а) имеется два неупругих эффекта различной природы – термически активированный пик Р2 и пик фазового превращения Р<sub>Тр</sub>. Судя по активационным параметрам, низкотемпературный частотно-зависимый пик ВТ (Р2) характеризуется переориентацией пар Ga-Ga атомов в поле напряжений (релаксация Зинера).

Температурное положение пика ( $P_{Tr}$ ) при  $560^{\circ}\text{C}$  является частотно независимым. Его положение соответствует фазовому превращению  $D0_3 \rightarrow A2$  при нагреве. Аналогичный эффект наблюдается при охлаждении при температуре  $520^{\circ}\text{C}$ . Пик  $P_{Tr}$  является пиком фазового превращения и соответствует  $A2 \rightarrow D0_3$  превращению. Результаты вибрационной магнитометрии, представленные на рисунке 3б, показывают по смене интенсивности наклона кривой от температуры переход из  $A2$  в  $D0_3$  структуру при нагреве –  $555^{\circ}\text{C}$  и при охлаждении –  $520^{\circ}\text{C}$ .

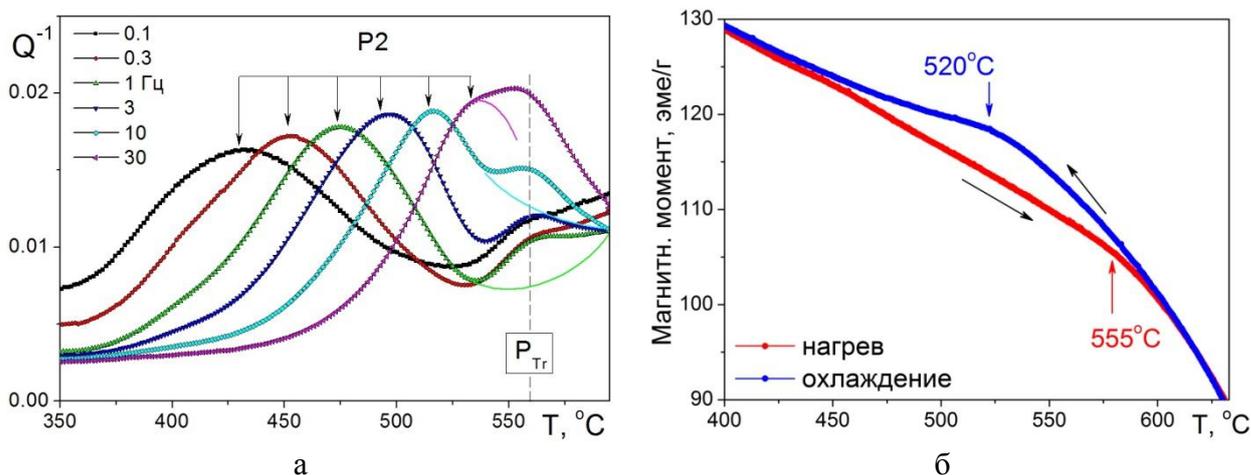


Рис. 3. Кривые внутреннего трения при нагреве для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb (а).

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 (б).

Для улучшения свойств Fe-Ga слитка при и после прокатки 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 лигатуры состава Fe-21,0%Nb и Fe-4,1%С (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. Затем сплав был подвергнут горячей прокатке при  $900^{\circ}\text{C}$ , суммарная степень деформации составила около 80 %. В результате горячей прокатки  $\lambda_s$  литого сплава снизилась в 1,8 раз.

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 с шагом в  $50^{\circ}\text{C}$ . 50-минутный отжиг при  $900^{\circ}\text{C}$  после горячей прокатки со степенью деформации 83 % был использован для создания благоприятной ориентировки кристаллов  $\{110\} \langle 100 \rangle$  и повышения  $\lambda_s$ . EBSD анализ подтвердил, что при отжиге горячекатаного сплава Fe-18,6Ga-NbC формируется текстура Госса с предпочтительной плоскостью ориентировки

{110}, также повышается значение  $\lambda_S$  в 1,5 раза по отношению к литому сплаву этого состава.

**В четвертой 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. %.

В литом состоянии эти сплавы имеют  $D0_3$  структуру. При отжиге литых образцов этой группы при температурах до 300°C и выдержке длительностью до 300 ч имеет место дополнительное упорядочение  $D0_3$  (фазовое превращение II рода) в структуре сплавов. Об этом свидетельствуют данные рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Так, например, на рентгенограммах для сплава Fe-27,0Ga, полученных после отжига 150°C в течение различного времени выдержки, присутствует расщепление пика (310) и рост интенсивности компоненты фазы  $D0_3$  в сравнении с компонентой A2. По данным мессбауэровской спектроскопии для сплава Fe-27,0Ga увеличивается количество связей Fe-Ga по сравнению со случайным распределением атомов Ga в решетке Fe во второй и третьей координационных сферах, что также свидетельствует об упорядочении  $\alpha$ -Fe-Ga твердого раствора.

С применением комплекса методов физического анализа разработана температурно-концентрационная карта фазовых превращений, характеризующая переход от метастабильной к равновесной фазовой структуре при изотермических выдержках до 300 ч при температурах от 150 до 575°C. Установлено, что однофазная область существования  $L1_2$  фазы шире, чем на равновесной диаграмме состояния Fe-Ga.

При увеличении температуры отжига до 350°C в сплавах с содержанием Ga от 23 до 29 ат. % наблюдается появление равновесной  $L1_2$  фазы, количество которой зависит от времени выдержки. Образование  $L1_2$  фазы соответствует фазовому превращению I рода, и она формируется по механизму зарождения и роста по границам зерен с метастабильной  $D0_3$  структурой.

Результаты дифракции нейтронов для сплава Fe-27,2Ga как в литом состоянии (рис. 4а), так и после охлаждения на воздухе (рис. 4б) показали, что имеет место упорядочение метастабильной при комнатной температуре A2 фазы по типу  $D0_3$ . При охлаждении с печью (рис. 4в) или в результате отжига литых образцов выше 300°C (рис. 4г) появляется равновесная  $L1_2$  фаза. Обе фазы ( $D0_3$  и  $L1_2$ ) при комнатной температуре являются ферромагнитными, однако обладают различными температурами Кюри и знаком магнитострикции.

Для установления интервалов фазовых превращений в объемных образцах состава Fe-(15-29)Ga при нагреве и охлаждении в данной работе впервые использован метод нейтронной дифракции в *in situ* режиме в температурном интервале до 950°C.

На рисунке 5 представлен 3D график фазовых превращений в литом сплаве Fe-27,0Ga при нагреве от комнатной температуры до 950°C со скоростью 2 К/мин в характерном интервале межплоскостных расстояний 1,7-2,4 Å. Идентифицированы фазовые превращения, которые проходят по следующей схеме:  $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow (B2) \rightarrow A2$ .

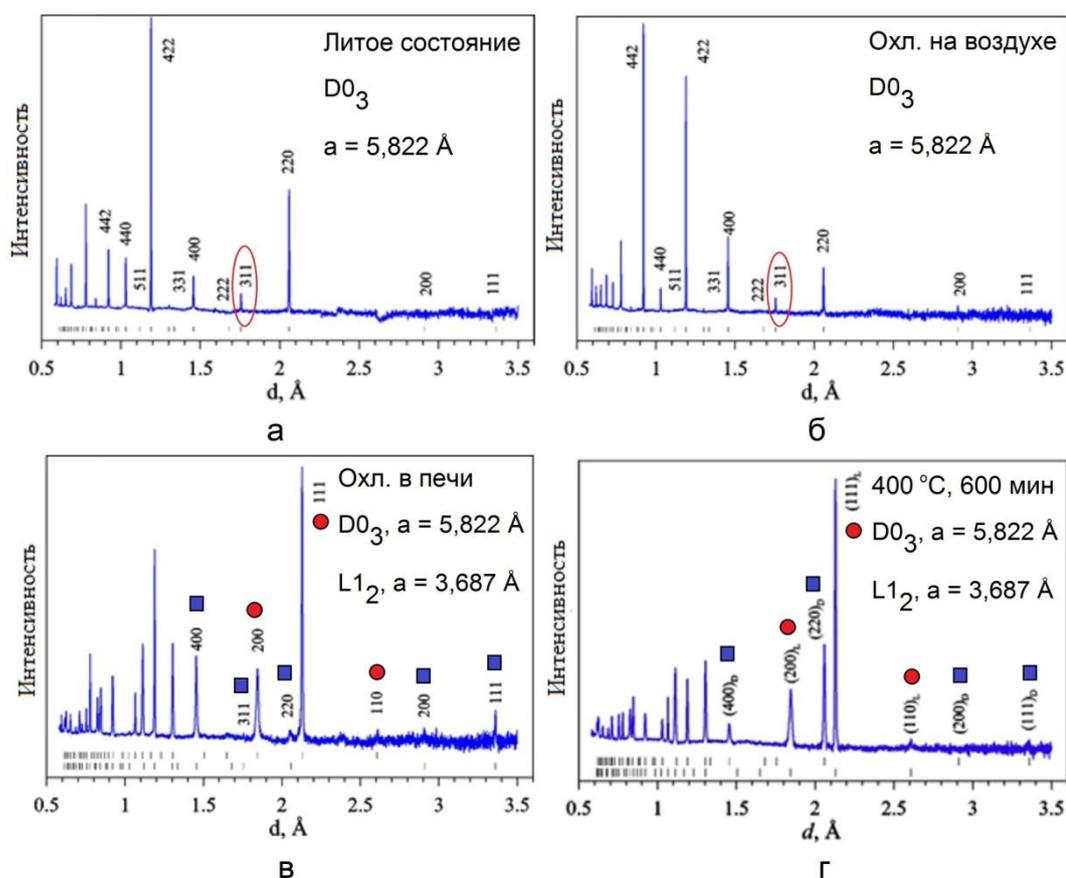


Рис. 4. Спектры нейтронной дифракции для сплава Fe-27,2Ga в литом состоянии  $D0_3$   $a = 5,822$  Å(а), после охлаждения на воздухе  $D0_3$   $a = 5,822$  Å(б), в печи  $D0_3$   $a = 5,822$  Å и  $L1_2$   $a = 3,687$  Å (в), и отжига при 400°C, 600 мин ( $D0_3+L1_2$ ) (г).

Появление сверхструктурных отражений от частично упорядоченной B2 структуры в этой цепочке реакции наблюдается при скорости нагрева 1 К/мин и отсутствует при 2 К/мин. Характеристики структурных, обнаруженных фаз приведены ниже:

- A2 фаза имеет структуру  $\alpha$ -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<sub>3</sub> фаза имеет структуру BiF<sub>3</sub> типа, sp. gr.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a \approx 5,83 \text{ \AA}$ ;
- D0<sub>19</sub> фаза имеет структуру MgCd<sub>3</sub> типа, sp. gr.  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a \approx 2,64 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 4,28 \text{ \AA}$ ;
- L1<sub>2</sub> фаза имеет структуру Cu<sub>3</sub>Au типа, sp. gr.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a \approx 3,72 \text{ \AA}$ .

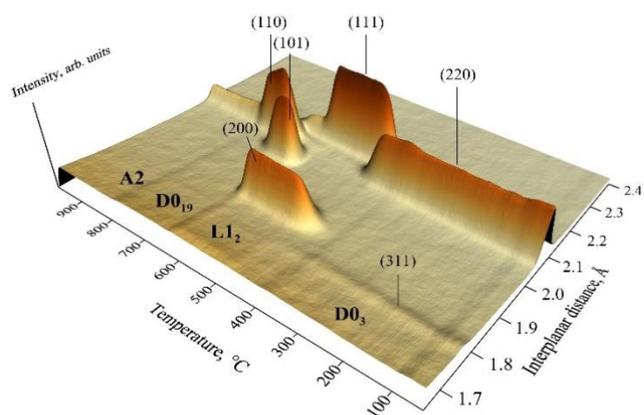


Рис. 5. 3D изображение дифракционных пиков для сплава Fe-27,0Ga при нагреве. Показан участок  $d = 1,7-2,4 \text{ \AA}$ .

Данные о фазовых превращениях для скоростей нагрева 1 и 2 К/мин сплава Fe-27,0Ga представлены на рисунке 6а в координатах нормализованной высоты интенсивности от температуры. На рисунке 6б приведена скорость превращений при непрерывном нагреве. При увеличении температуры наблюдаются изменения атомного объема в результате фазовых превращений (рис. 6в), сопровождающееся появлением внутренних напряжений в сплаве, что приводит к формированию эффектов неупругости – пиков внутреннего трения и размягчению модуля сдвига (рис. 6г). На кривой ТЗВТ в интервале температур 400-800°C наблюдаются пики  $P_{Tr1}$ ,  $P_{Tr2}$  и  $P_{Tr3}$ , соответствующие фазовым превращениям  $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow A2$  в данном материале, при температурах около 500, 625 и 670°C (рис. 6г).

Для исследования эффектов неупругости в интервале температур до 600°C был использован динамический механический анализатор Q800. Основное преимущество ДМА Q800 перед крутильным маятником заключается в том, что он позволяет в ходе одного измерения использовать набор различных частот вынужденных колебаний. Это в свою очередь позволяет проанализировать природу и параметры эффектов неупругости материалов, пользуясь зависимостью температуры или высоты пика от частоты измерения.

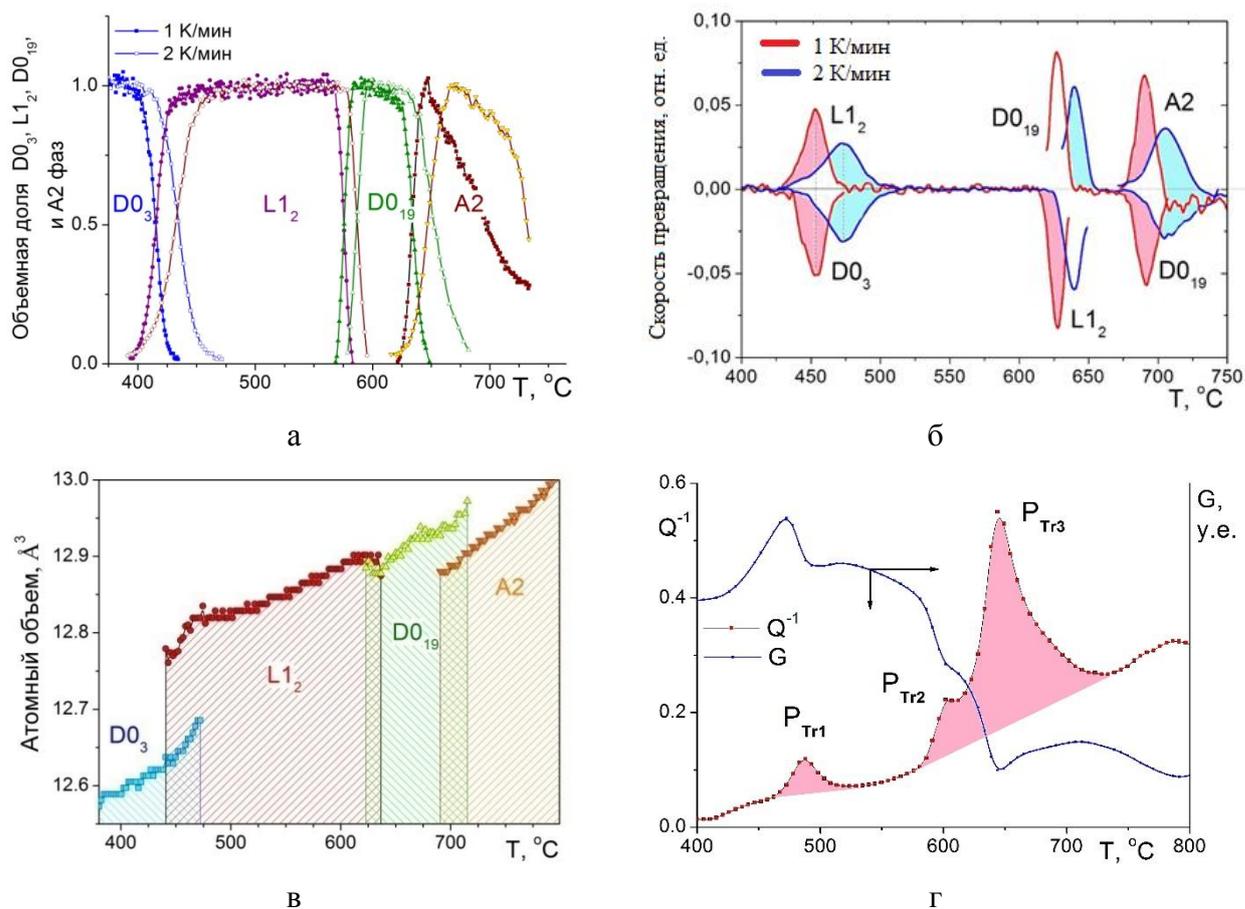


Рис. 6. Объемная доля  $D0_3$ ,  $L1_2$ ,  $D0_{19}$ ,  $A2$  фаз в зависимости от температуры для сплава Fe-27,0Ga (а). Скорость превращения в зависимости от температуры для сплава Fe-27,0Ga (б).

Температурная зависимость атомного объема ячейки в различных структурных состояниях для сплава Fe-27,0Ga (в) 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, вынужденные колебания) (г).

На рисунке 7а представлены температурные зависимости ВТ и модуля упругости (МУ) для сплава Fe-26,9Ga в литом состоянии. На кривых выявлено два термически активированных (P1 и P2) пика внутреннего трения, температурное положение которых зависит от частоты, и пик фазового превращения  $P_{Tr}$ , температурное положение которого не меняется от частоты, в то время как его высота зависит от частоты как:  $Q_m^{-1} \sim 1/f^n$ . Эффективная энергия активации (H) и характеристическое время релаксации ( $\tau_0$ ) для P1 и P2 пиков, посчитанные методом построения аррениусовских зависимостей, приведены в таблице 3.

P1-эффект: частотный фактор ( $\gamma_0 = 1/\tau_0$ ) соответствует релаксации за счет точечных дефектов. Энергия активации пика близка к энергии активации диффузии углерода в сплавах на основе  $\alpha$ -Fe с карбидо-необразующими элементами [6].

Таблица 3. Параметры термически активированных пиков внутреннего трения P1 и P2, полученные для состава Fe-26,9Ga и находящегося в структурном состоянии D0<sub>3</sub>.

P1		P2	
H, эВ	$\tau_0$ , с	H, эВ	$\tau_0$ , с
1,11±0,02	$7 \times 10^{-16}$	1,72±0,15	$2 \times 10^{-15}$

Согласно полученным значениям H и  $\tau_0$ , P1 эффект обусловлен ‘диффузией под напряжением’ атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям типа Fe-C-Fe и Fe-C-Ga в разупорядоченной и частично упорядоченной ОЦК решетке. 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.

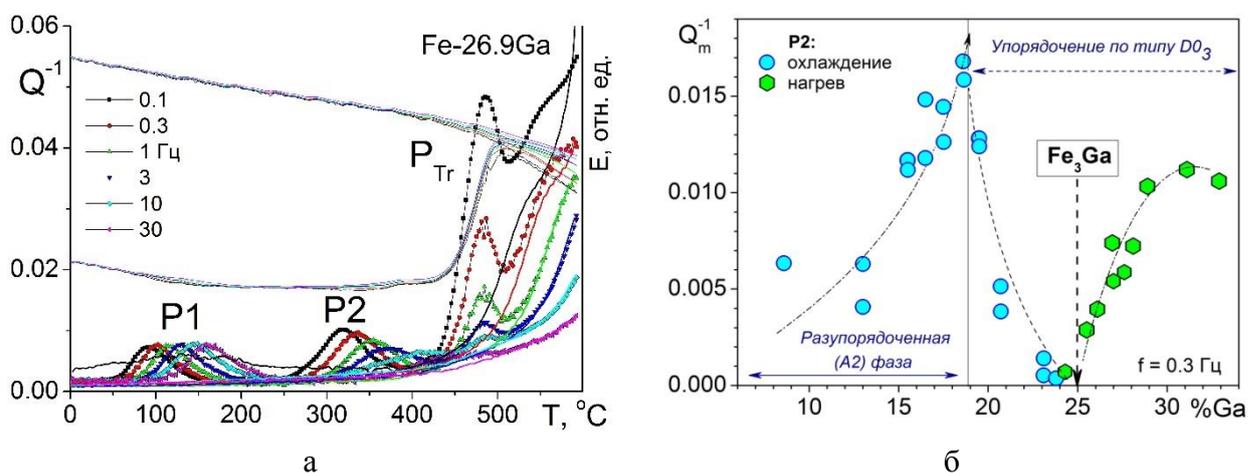


Рис. 7. ТЗВТ и ТЗМУ при скорости нагрева 1 К/мин на шести частотах от 0,1 до 30 Гц для сплава Fe-26,9Ga (а). Зависимость максимума  $Q_m^{-1}$  от содержания галлия (б).

Для некоторых составов получены оценки характеристического времени релаксации  $\tau_0$  порядка  $10^{-24}$  -  $10^{-20}$  с, (в особенности для закаленных сплавов при первом нагреве), что свидетельствует о наложении на термически-активированные процессы структурных превращений, искажающих истинные величины активационных параметров. Прежде всего к таким структурным превращениям можно отнести эффект аннигиляции вакансий в близком интервале температур (200-300°C).

P2-эффект: судя по характеристическому времени релаксации, соответствующему релаксации за счет точечных дефектов и энергии активации (~1,72 эВ), сопоставимой с энергией диффузии атомов замещения, данный эффект является релаксацией Зинера, то

есть он обусловлен диффузионно-контролируемой переориентацией пар атомов замещения (Ga) в поле циклических напряжений.

На рисунке 7б видно, что согласно зинеровской теории, 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 составов по типу  $D0_3$  (рис 7б). Выше 25 ат. % Ga вновь наблюдается рост степени релаксации в связи с отклонением от стехиометрического состава и максимального упорядочения.

$P_{Tr}$  эффект: температурное положение  $P_{Tr}$  пика не зависит от частоты колебаний образца. Данный эффект неупругости является результатом фазового превращения материала из неравновесного состояния с  $D0_3$  структурой в равновесное состояние с  $L1_2$  структурой.  $P_{Tr}$  сопровождается ростом модуля упругости, что соответствует переходу из ОЦК в ГЦК решетку. В этом же температурном интервале наблюдаются эффекты на кривых тепловыделения при калориметрических измерениях и эффект изменения размеров на дилатометрических кривых. Совокупность приведенных выше результатов при непрерывном нагреве выявила целесообразность проведения дополнительных структурных исследований в этом температурном интервале.

Для более детальных структурных исследований был выбран интервал температур изотермических отжигов от 400 до 500°C, который позволяет надежно варьировать, контролировать и исследовать структуру сплавов с первых минут старения до 300 ч выдержки. При

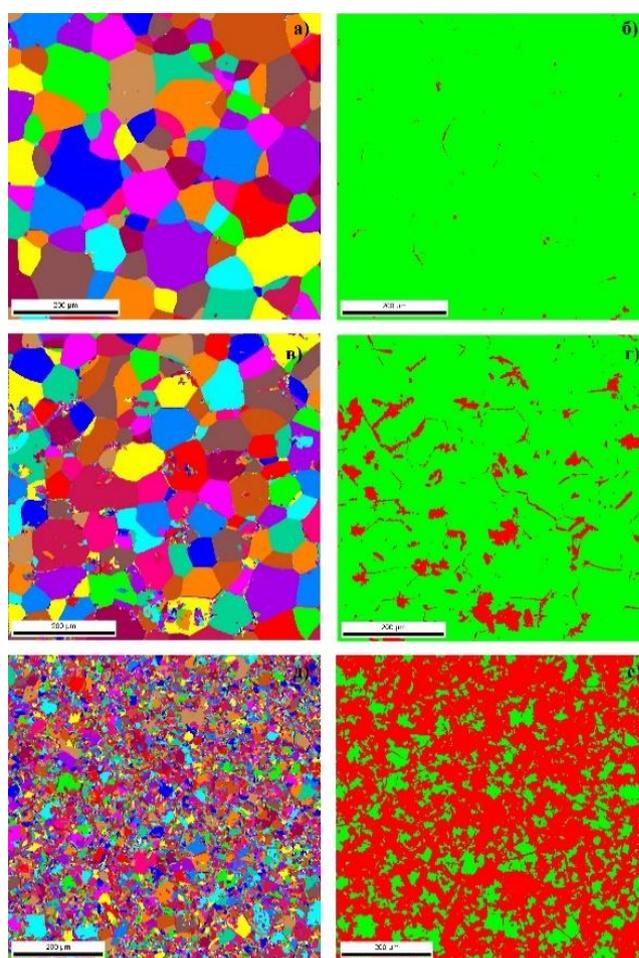


Рис. 8. EBSD анализ структуры сплава Fe-27,8Ga после отжига 400°C, 200 мин (а, б); 350 мин (в, г) и 600 мин (д, е). Левый столбец – зеренная структура (а, в, д); правый столбец - фазовое распределение: красный цвет – фаза с  $L1_2$  решеткой, зеленый – фаза с  $D0_3$  решеткой (б, г, е).

изотермическом отжиге при 400°C превращение идет достаточно медленно: структура сплава Fe-27,8Ga после отжига при 400°C в течение 200 мин по-прежнему состоит в основном из равноосных зерен неравновесной D0<sub>3</sub> фазы (рис. 8а). На границе зерен можно заметить зародыши фазы с L1<sub>2</sub> решеткой (рис. 8б).

С увеличением времени отжига до 350 и 600 мин, количество L1<sub>2</sub> фазы растет приблизительно до 10 % и 74 %, соответственно (рис.8г, е, таблица 4). Помимо результатов EBSD анализа в таблице 4 представлены данные о количестве L1<sub>2</sub> фазы, по данным нейтронной и рентгеновской дифракций. При отжиге средний размер зерен D0<sub>3</sub> фазы (100 мкм) уменьшается за счет роста L1<sub>2</sub>, а средний размер зерен образующейся L1<sub>2</sub> фазы остается практически неизменным (10 мкм). Увеличение доли L1<sub>2</sub> фазы происходит в основном не за счет укрупнения сильно фрагментированных зерен, а за счет образования новых.

Таблица 4. Количество L1<sub>2</sub> (ГЦК) фазы в сплаве Fe-27,8Ga отожженных при 400°C в течение 200, 350 и 600 мин, полученное с помощью EBSD анализа, рентгеновской (XRD) и нейтронной дифракции (ND).

Время отжига, мин	EBSD-анализ. Количество L1 <sub>2</sub> фазы, %	XRD-анализ. Количество L1 <sub>2</sub> фазы, %	ND-анализ. Количество L1 <sub>2</sub> 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 D0<sub>3</sub> в L1<sub>2</sub> упорядоченными структурами. Полагается, что превращение идет через образование новой тетрагональной D0<sub>22</sub> решетки [4] или с образованием промежуточной тетрагональной фазы – мартенсит со структурой L1<sub>0</sub> [7].

В данной работе методом *in situ* нейтронной дифракции на примере сплавов с 27-28 ат. %Ga нами впервые показано, что D0<sub>3</sub> → L1<sub>2</sub> превращение реализуется как при нагреве, так и при изотермическом отжиге через формирование двух разупорядоченных фаз по схеме: D0<sub>3</sub> → A2 → A1 → L1<sub>2</sub> (рис. 9).

На первой стадии реакции наблюдается превращение второго рода: упорядоченная D0<sub>3</sub> фаза переходит в неупорядоченную A2 фазу. Затем A2 фаза с ОЦК решеткой испытывает превращение в A1 фазу с ГЦК решеткой (превращение первого рода) и, наконец, в

результате превращения второго рода происходит упорядочивание A1 решетки по L1<sub>2</sub> типу. Для каждой из этих реакций 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.

Структурные исследования позволяют объяснить изменение магнитных свойств при нагреве и охлаждении высоколегированных галфенолов. На рисунке 10 приведена температурная зависимость намагниченности для литых сплавов Fe-27,0Ga и Fe-26,2Ga-0,15Tb. В двойном сплаве намагниченность сначала плавно падает

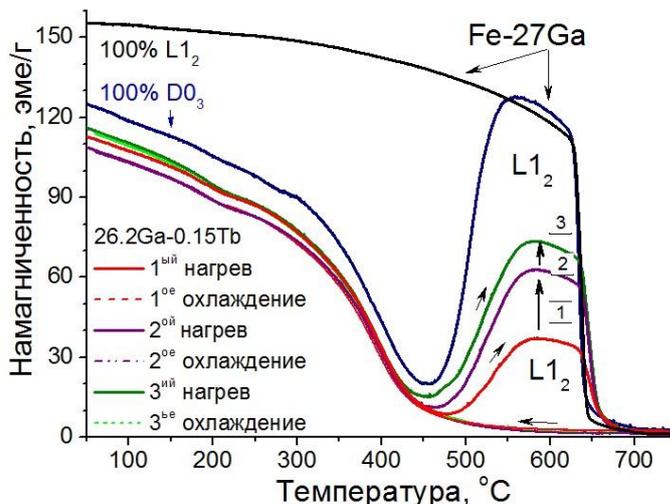


Рис. 10. Намагниченность в зависимости от температуры со скоростью нагрева/охлаждения 6 К/мин для Fe-27,0Ga (синяя кривая) и Fe-26,2Ga-0,15Tb в литом состоянии. Кривые намагничивания для сплава Fe-26,2Ga-0,15Tb приведены для трех последовательных циклов нагрева и охлаждения. Вибрационная магнитометрия для отожженного сплава состава Fe-27,0Ga с 100 % L1<sub>2</sub> показана черной кривой.

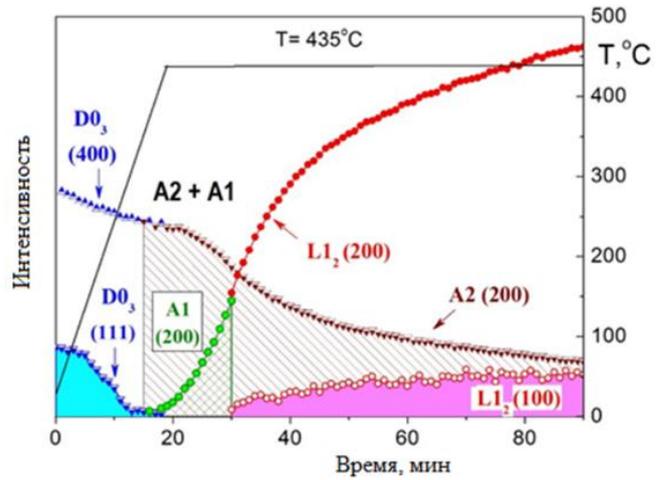


Рис. 9. Фазовые превращения при изотермической выдержке в сплаве Fe-27,0Ga.

до температуры ~ 450°C, что связано с потерей ферромагнетизма в D0<sub>3</sub> фазе по мере приближения к точке Кюри, а затем наблюдается резкий рост намагниченности между ~ 550 и ~ 640°C и ее резкое падение из-за фазового превращения ферромагнитной L1<sub>2</sub> в парамагнитную D0<sub>19</sub> фазу.

В двойном сплаве с равновесной L1<sub>2</sub> структурой и намагниченностью > 150 эме/г наблюдается эффект сохранения намагниченности до высоких температур – вплоть до 620°C. Кривые изменения намагничивания для сплава Fe-26,2Ga-0,15Tb показаны для трех последовательных циклов нагрева и охлаждения.

Небольшое количество Tb (0,15 ат. %) стабилизирует  $D0_3$  фазу при первом нагреве. В последующих циклах нагрева и охлаждения количество  $L1_2$  фазы постепенно растет, тем не менее, оно значительно меньше, чем в двойном сплаве без тербия. На основе приведенных результатов можно сделать вывод о том, что эффект стабилизации неравновесной  $D0_3$  фазы атомами РЗМ элементов требует отдельного внимания (глава 5).

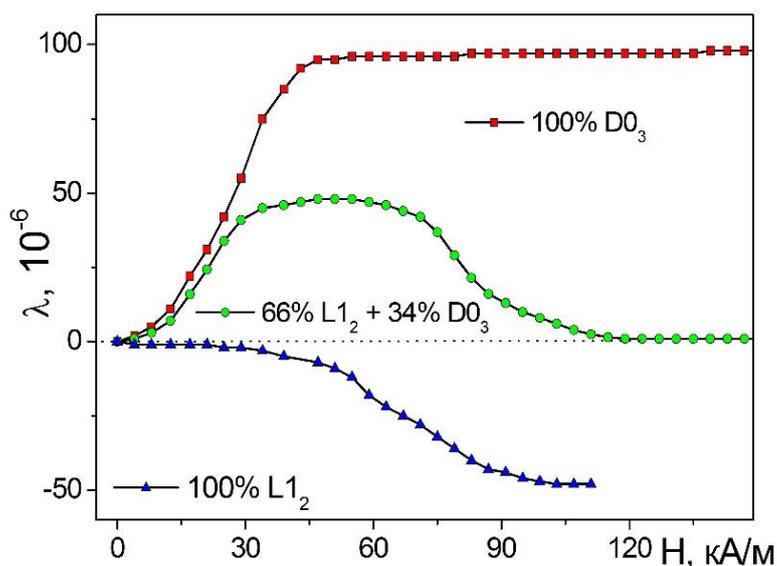


Рис. 11. Магнитострикция в зависимости от напряженности магнитного поля для сплава Fe-27,8Ga.

Результаты структурных исследований позволяют формировать функциональные свойства Fe-Ga сплавов. 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». 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  $\approx 100$  ppm в малых полях насыщения ( $H_{S(D0_3)} = 45$  кА/м). Тот же образец с  $L1_2$  структурой имеет отрицательную магнитострикцию  $\approx 50$  ppm с более высоким насыщающим полем  $H_{S(L1_2)} = 90$  кА/м (рис. 11). При соотношении фаз 66 и 34 % в магнитном поле  $H_S = 120$  кА/м магнитострикция равна нулю.

**Пятая глава** посвящена изучению сплавов на основе системы Fe-Ga, дополнительно легированных Tb, Er и Al. Легирование редкоземельными элементами используется для повышения функциональных свойств, прежде всего, магнитострикции, алюминием – для стабилизации  $D0_3$  фазы и повышения комплекса механических свойств.

В литом состоянии слитки тройных сплавов Fe-27Ga-(0,15-0,5)Tb и Fe-27Ga-(0,24-0,50)Er имеют дендритную микроструктуру. В ходе кристаллизации на границах

дендритных ячеек и по границам зерен образуется фаза, одновременно обогащенная Tb и Ga (или Er и Ga). Эта фаза по данным ДСК анализа 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. На СЭМ микрофотографиях (рис. 12а и 12б) фаза, одновременно обогащенная галлием и РЗМ элементами, является более светлой из-за присутствия в ее составе более тяжелых элементов.

Измерение распределения элементов в сплаве Fe-27,4Ga-0,5Tb 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). Поперечное сечение (Tb+Ga)-фазы в литом состоянии, как правило, не превышает 10 мкм.

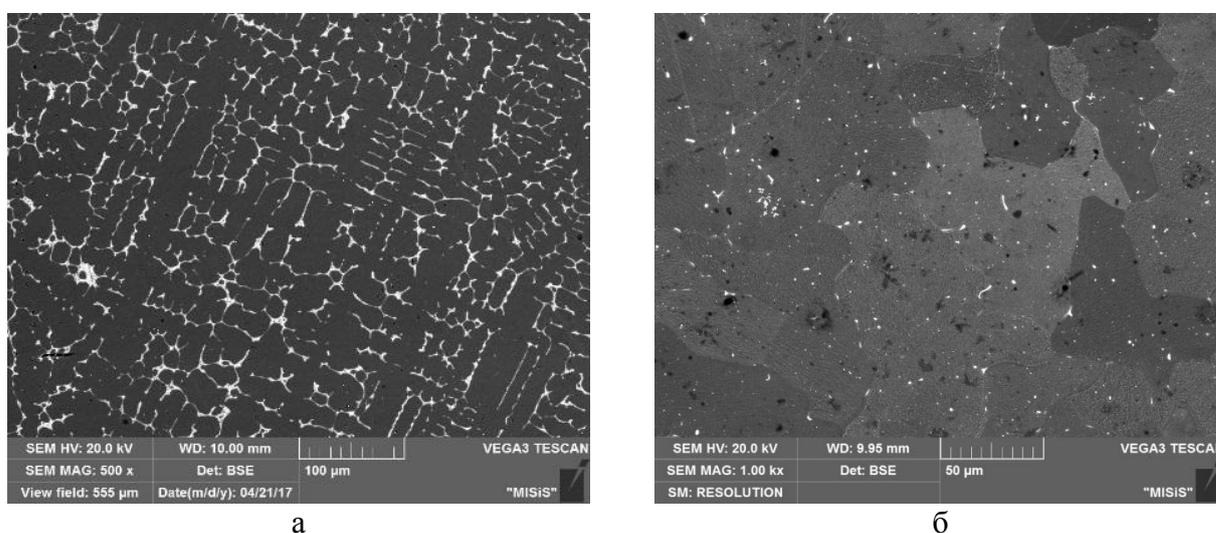


Рис. 12. Микроструктура слитка в литом состоянии составов: Fe-27,4Ga-0,50Tb (а) и Fe-27,4Ga-0,24Er (б) светлые участки – фаза, одновременно обогащенная Tb (Er) и Ga.

Формирование (Tb+Ga)-фазы приводит к обеднению матрицы по этим элементам, в частности, содержание галлия уменьшается в твердом растворе Fe-Ga тройного сплава почти на 1 % (с 27,4 до 26,4 ат. % Ga). Аналогичные выделения (Tb+Ga)-фазы также присутствуют в тройном сплаве с 0,15Tb, но в меньшем количестве. Экстраполяция позволяет оценить растворимость Tb в Fe-Ga твердом растворе как 0,05-0,1 ат. %.

В отличие от литого состояния, в гомогенизированном состоянии, выделения (Tb+Ga)-фазы заметно крупнее (до 60 мкм) и имеют овальную форму. По профилю распределения концентраций элементов при удалении от границы не менее чем на 10 мкм был впервые оценен равновесный состав (Tb+Ga)-фазы как – Fe<sub>44</sub>Ga<sub>47</sub>Tb<sub>9</sub>.

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

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

Согласно литературным данным положительное влияние Tb на функциональные свойства в галфенолах связано с участием атомов Tb в формировании наногетерогенных неоднородностей с

упорядоченным расположением атомов Ga. Проведенные измерения магнитострикции для закаленных сплавов типа Fe-19Ga с содержанием Tb от 0,15 до 0,37 ат. % и сплавах типа Fe-27Ga с содержанием Tb от 0,15 до 0,50 ат. % подтвердили, что легирование тербием приводит к увеличению значений магнитострикции насыщения ( $\lambda_S$ ). Для сплава Fe-19,1Ga-0,15Tb  $\lambda_S$  возросла от 75 до 210 ppm. Увеличение содержания Tb до 0,37 ат. % незначительно увеличило  $\lambda_S$  до 235 ppm. Для закаленного сплава Fe-27,4Ga-0,3Tb значение  $\lambda_S$  возросло от 130 в двойном сплаве до 240 ppm, дальнейшее повышение содержания Tb до 0,50 ат. % снизило  $\lambda_S$  до 140 ppm.

В сплавах, дополнительно легированных Tb (Er) (0,15-0,30 %), методом *in situ* нейтронной дифракции при нагреве (рис. 13 а, в, д) и охлаждении (рис. 13б, г, е) выявлено, что образование (Tb+Ga)-фазы по границам зерен на стадии кристаллизации существенно

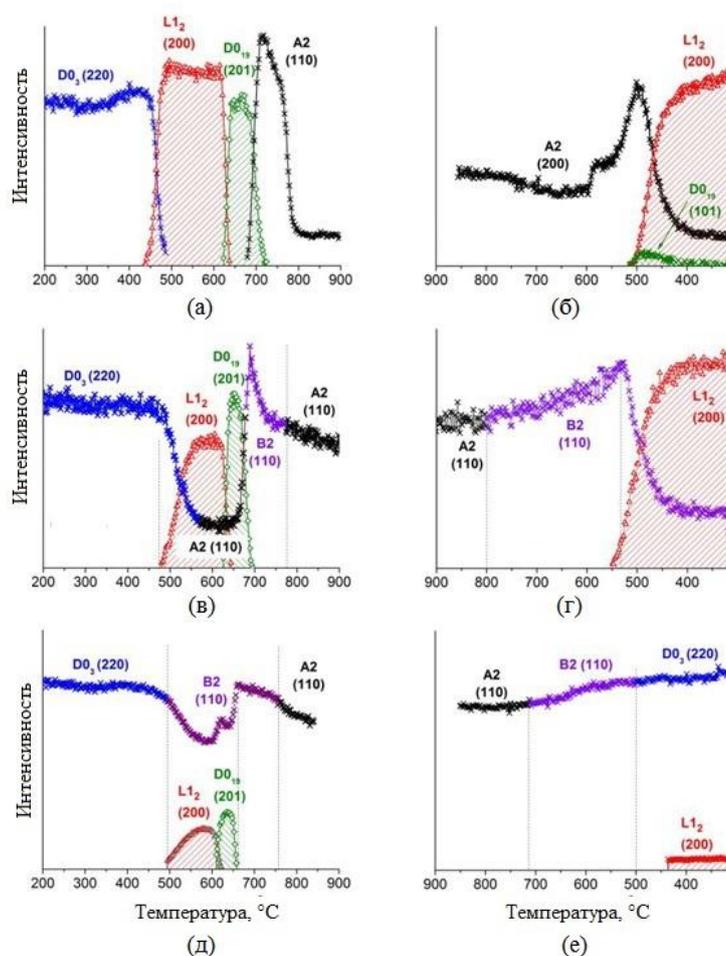


Рис. 13. Объемная доля D0<sub>3</sub>, L1<sub>2</sub>, D0<sub>19</sub>, B2, A2 фаз в зависимости от температуры для сплава Fe-27,4Ga (а, б) для сплава Fe-27,4Ga-0,15Tb (в, г), для сплава Fe-27,4Ga-0,30Tb (д, е).

влияет на микроструктуру сплава при отжиге и замедляет рост равновесных  $L1_2$  и  $D0_{19}$  фаз на тех же дефектах кристаллической решетки (рис. 13в, д). При охлаждении со скоростью 2 К/мин в сплаве с 0,30 ат. % Tb (рис. 13е) количество  $L1_2$  в сплаве составляет менее 10 % в отличие от двойного сплава, где она является основной фазой при таких же условиях охлаждения (рис. 13б).

Многочисленные центры образования  $L1_2$  фазы начинают расти при изотермическом отжиге по границам зерен в двойном сплаве (рис. 14а), однако в тройном сплаве, легированном РЗМ из-за ранее выделившейся (Ga+РЗМ)-фазы, мест для зарождения  $L1_2$  меньше, поэтому на границах зерен наблюдается конкуренция между этими двумя фазами (рис.14б). В результате, скорость зарождения и роста  $L1_2$  фазы оказывается существенно ниже, чем в двойном сплаве.

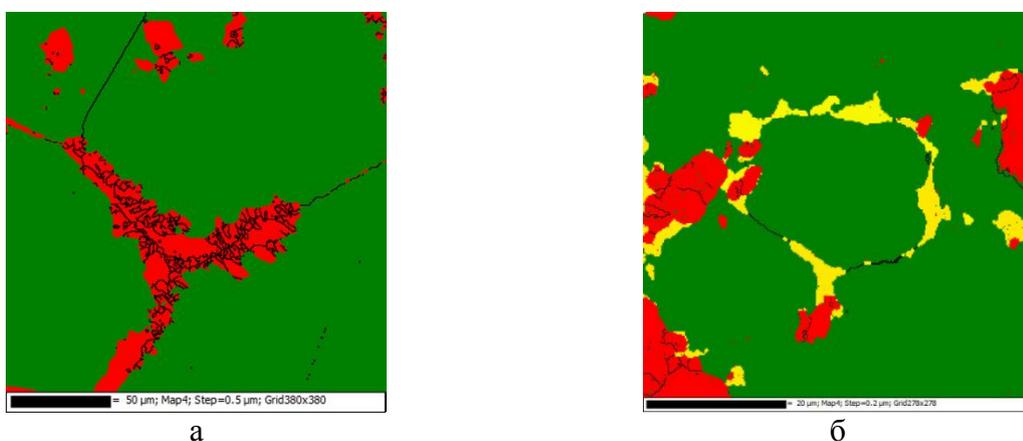


Рис. 14. SEM-EBSD анализ: (а) сплава Fe-27,6Ga отожжённый при 475°C, 20 мин (б) сплава Fe-27,4Ga-0,5Tb в отожженном состоянии при 475°C, 60 мин + 500°C, 60 мин. Фазовое распределение:  $L1_2$  фаза – красный цвет,  $D0_3$  фаза – зеленый цвет, (Ga+Tb) фаза – желтый цвет.

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  $Fe_3Ga$ ) при скорости нагрева и охлаждения 2 К/мин с помощью нейтронной дифракции в *in situ* режиме. При комнатной температуре после литья сплав Fe-18,0Ga-8,2Al имеет  $D0_3$  структуру, которая вследствие непрерывного нагрева со скоростью 2 К/мин превращается в B2 структуру при ~ 550°C. При нагреве вплоть до 850°C упорядоченная  $L1_2$  фаза не появляется, несмотря на то, что суммарное содержание легирующих элементов (Ga+Al) в сплаве около 26 ат. %. В сплавах с таким содержанием Ga (без его замещения на Al) при нагреве формируется равновесная  $L1_2$  фаза. Замена около трети атомов Ga на атомы Al привела к подавлению образования  $L1_2$

фазы и стабилизации  $D0_3$  структуры. Однако, при легировании Fe-Ga сплавов алюминием магнитострикция насыщения снижается приблизительно пропорционально доле замененного галлия на алюминий (рис. 15). 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 %.

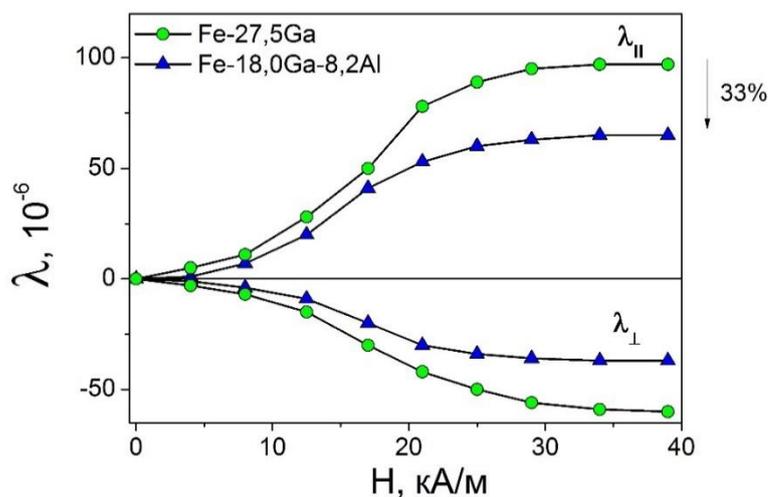


Рис. 15. Зависимость магнитострикции в параллельном и перпендикулярном направлении от магнитного поля в сплавах Fe-27,5Ga и Fe-18,0Ga-8Al в литом состоянии.

Частичная замена Ga на Al привела также к разделению пика Снука (P1) на кривых ТЗВТ на две компоненты. На основе рассчитанных активационных параметров ( $H_1 = 1,12 \pm 0,04$  эВ,  $\tau_{01} = 4 \cdot 10^{-16}$  с и  $H_2 = 1,41 \pm 0,04$  эВ,  $\tau_{02} = 2 \cdot 10^{-18}$  с), данный эффект связан с образованием энергетически различных позиций для атомов внедрения в октаэдрических междоузлиях типа Fe-C-Ga и Fe-C-Al.

### **Выводы:**

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  $D0_3$  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  $D0_3$  упорядочения при медленном охлаждении или низкотемпературном отжиге. Дифракция нейтронов в *in situ* режиме подтверждает присутствие фазового превращения второго рода ( $D0_3 \leftrightarrow A2$ ) 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  $\alpha$ -Fe (A2 фаза) и границы однофазной области существования L1<sub>2</sub> фазы. Установлено, что область существования A2 фазы уже, а однофазная область существования L1<sub>2</sub> 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 D0<sub>3</sub> фазы в упорядоченную равновесную L1<sub>2</sub> фазу в сплавах Fe-(27-28)Ga идет через формирование двух разупорядоченных фаз и реализуется по схеме: D0<sub>3</sub> → A2 → A1 → L1<sub>2</sub>. Сначала упорядоченная фаза D0<sub>3</sub> 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 L1<sub>2</sub> 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 ( $\lambda_S$  повышается от 75 до 210 ppm). Для формирования высоких значений магнитострикции в сплавах типа Fe-27Ga и стабилизации D0<sub>3</sub> структуры требуется ~0,30 ат. % тербия. Присутствие Tb (0,15-0,30 ат. %) существенно замедляет образование плотноупакованных D0<sub>19</sub> и L1<sub>2</sub> фаз как при нагреве, так и при охлаждении, повышая устойчивость метастабильной D0<sub>3</sub> фазы с положительной магнитострикцией. В сплаве Fe-27,0Ga с повышением концентрации Tb выше оптимального наблюдается снижение значений  $\lambda_S$ .

6) Установлен механизм влияния редкоземельных элементов на примере Tb и Er в Fe-Ga сплавах на стабилизацию метастабильной D0<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> фазы по тем же границам при

отжиге литых сплавов. Равновесный состав фазы определен в гомогенизированных образцах как  $\text{Fe}_{44}\text{Ga}_{47}\text{Tb}_9$ . Легирование эрбием оказывает аналогичный, но менее выраженный эффект.

7) Предложен состав и режим термической обработки для сплавов  $\text{Fe}-(27-28)\%\text{Ga}$ , в которых при отжиге, недостаточном для завершения  $\text{D0}_3 \rightarrow \text{L1}_2$  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 ( $400^\circ\text{C}$ , 350 мин) литого образца при соотношении метастабильной  $\text{D0}_3$  и равновесной  $\text{L1}_2$  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  $\text{Fe}-27\text{Ga}$  с  $\text{L1}_2$  структурой наблюдается эффект сохранения ферромагнетизма до  $620^\circ\text{C}$ . При этой температуре начинается образование парамагнитной фазы  $\text{D0}_{19}$  из ферромагнитной  $\text{L1}_2$ . Для формирования 100%  $\text{L1}_2$  фазы в структуре образца выбран режим отжига при  $500^\circ\text{C}$  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 et al. IEEE Trans. Magn., 36 (2000) 3238.
2. A.E. Clark, Ferromagnetic Materials. Amsterdam, Edited by E.P. Wohlfarth, 1 (1980) 531.
3. W. Wu, J.H. Liu, C.B. Jiang, H.B. Xu, Appl. Phys. Lett., 103 (2013) 262403.
4. A.G. Khachatryan, D.D. Viehland. Met. Mat. Trans., A38 (2007) 2308-2316.
5. O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. JALCOM, 347 (2002) 198-205
6. M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning. A Handbook. Berlin, Springer Verlag, 2007.
7. Y-C. Lin, C-F. Lin. Journal of Applied Physics, 117 (2016) 17A920-1.

### Публикации автора по теме диссертации:

1. I.S. Golovin, **V.V. Palacheva**, V.Yu. Zadorozhnyy, J. Zhu, H. Jiang, J. Cifre, T.A. Lograsso Influence of composition and heat treatment on damping and magnetostrictive properties of Fe-18%(Ga + Al) alloys // *Acta Materialia*, 78 (2014) 93-102.
2. I.S. Golovin, L.Yu. Dubov, Yu.V. Funtikov, **V.V. Palacheva**, J. Cifre, D. Hamana Study of ordering and properties in Fe-Ga alloy with 18 and 21 at% Ga // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46/3 (2015) 1131-1139.
3. I.S. Golovin, **V.V. Palacheva**, A.I. Bazlov, J. Cifre, J. Pons Structure and anelasticity of Fe<sub>3</sub>Ga and Fe<sub>3</sub>(Ga, Al) type alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, 644 (2015) 959-967.
4. I.S. Golovin, **V.V. Palacheva**, A.I. Bazlov, J. Cifre, N. Nollmann, S.V. Divinski, G. Wilde Diffusionless nature of D0<sub>3</sub> - L1<sub>2</sub> transition in Fe<sub>3</sub>Ga alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, 656 (2015) 897-902.
5. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, **V.V. Palacheva**, I.A. Bobrikov, V.B Zlokazov *In-situ* neutron diffraction study of bulk phase transitions in Fe-27Ga alloys // *Materials and Design*, 98 (2016) 113-119.
6. L.Yu. Dubov, Yu.V. Shtotsky, Yu.A. Akmalova, Yu.V. Funtikov, **V.V. Palacheva**, A.I. Bazlov, I.S. Golovin Ordering processes in Fe-Ga alloys studied by positron annihilation lifetime spectroscopy // *Materials Letters*, 171 (2016) 46-49.
7. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, **V.V. Palacheva**, J. Cifre. Phase transition induced anelasticity in Fe-Ga alloys with 25 and 27%Ga // *Journal of Alloys and Compounds*, 675 (2016) 393-398.
8. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*, 707 (2017) 51-56.
9. A.M. Balagurov, I.S. Golovin, I.A. Bobrikov, **V.V. Palacheva**, S.V. Sumnikov, V.B. Zlokazov Comparative study of structural phase transitions in bulk and powdered Fe-27Ga alloy by real-time neutron thermodiffraction // *Journal of Applied Crystallography*, 50 (2017) 198-210.
10. **V.V. Palacheva**, A. Emdadi, F. Emeis, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, S.V. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe-Ga composites // *Acta Materialia*, 130 (2017) 229-239.

11. 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*, 93 (2018) 55-62.
12. S.A.E. Boyer, M. Gerland, A. Rivière, J. Cifre, **V. V. Palacheva**, A. V. Mikhaylovskaya, I.S. Golovin Anelasticity of the Fe-Ga alloys in the range of Zener relaxation // *Journal of Alloys and Compounds*, 730(2018) 424-433.
13. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, A. Emdadi, **V.V. Palacheva**, I.A. Bobrikov, V.V. Cheverikin, E.N. Zanaeva, D. Mari Phase transitions in Fe-27Ga alloys: Guidance to develop functionality // *Intermetallics*, 100 (2018) 20-26.
14. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, **V.V. Palacheva**, A. Emdadi, I.A. Bobrikov, V.V. Cheverikin, A.S. Prosviryakov, S. Jalilzadeh From metastable to stable structure: the way to construct functionality in Fe-27Ga alloy // *Journal of Alloys and Compounds*, 751 (2018) 364-369.
15. A. Emdadi, **V.V. Palacheva**, V.V. Cheverikin, S. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin Structure and magnetic properties of Fe-Ga alloys doped by Tb // *Journal of Alloys and Compounds*, 758 (2018) 214-223.
16. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, W.C. Cheng, J. Cifre, D.A. Burdin, I.A. Bobrikov, **V.V. Palacheva**, N.Yu. Samoylova, E.N. Zanaeva *In situ* studies of atomic ordering in Fe-19Ga type alloys // *Intermetallics*, 105 (2019) 6-12.
17. I.S. Golovin, **V.V. Palacheva**, J. Cifre, C. Jiang Internal friction in Fe-Ga alloys at elevated temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*, 785 (2019) 1257-1263.
18. **В.В. Палачева**, В.В. Чеверикин, Э.Н. Занаева, Ф. Эмиас, В.В. Коровушкин, Х. Ванг, Ч. Джанг, И.С. Головин Влияние микролегирования и термической обработки на структуру и свойства галфенолов с высоким содержанием галлия // *Письма о материалах*, 9/1 (2019) 51-57.