

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

Мохамед Абделкарием Карам Абделкарием

Формирование структуры литых Fe-Ga сплавов
при контролируемом охлаждении и отжиге

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 – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Джоулевская магнитострикция является обратимым изменением линейных размеров ферромагнитного материала при воздействии магнитного поля. Особый интерес представляют ферромагнитные материалы с высокими значениями магнитострикции, достигаемыми при низких полях. Их используют в качестве акустических датчиков и генераторов, линейных двигателей, исполнительных механизмов, демпфирующих устройств, датчиков крутящего момента и позиционирующих устройств. Магнитострикционные материалы будут играть все более важную роль в различных областях применения от активного контроля вибрации и сбора экологически чистой энергии до измерений напряжений, деформаций, крутящего момента и в качестве сенсоров. Одним из таких материалов является сравнительно новый класс функциональных магнитострикционных материалов – железо-галлиевые сплавы (Галфенолы). При частичном замещении атомов Fe атомами Ga в кристаллической структуре α -Fe, магнитострикция вырастает десятикратно, по сравнению с чистым Fe. Эта группа материалов была создана в лаборатории Naval Ordnance Labs (NOL), США и названа Галфенолами, отражая состав (Gallium, Ferrum) и название лаборатории разработчика [1].

Явление магнитострикции было открыто в 1842 году Джеймсом П. Джоулем, который впервые обнаружил, что образец железа изменяет длину в магнитном поле [2]. Последующие исследования других материалов, таких как никель, кобальт и их сплавы, привели к разнообразному их использованию в производстве: телефонных приемников, гидрофонов, сканирующих гидролокаторов, противотуманных рожков, генераторов и датчиков крутящего момента. Во время Второй мировой войны гидроакустические преобразователи в основном производились с использованием никеля, который проявлял магнитострикцию насыщения до ~ 50 ppm. Прорыв в области магнитострикционных материалов произошел в 1963 году с открытием гигантской магнитострикции в редкоземельных элементах: тербии и диспрозии. Магнитострикция в этих элементах может достигать 4000 ppm [3] но только при криогенных температурах. Fe-Ga сплавы проявляют среднюю магнитострикцию (до 400 ppm в ориентированных монокристаллах) в низких магнитных полях ~ 8 кА/м, имеют низкий гистерезис и демонстрируют достаточную высокую прочность на растяжение (~ 500 МПа), а также слабую температурную зависимость магнитомеханических свойств в интервале климатических температур [4]. Сплавы системы Fe-Ga с содержанием менее 20 ат.% Ga*, достаточно хорошо

* Здесь и далее состав сплавов указан в атомных процентах.

обрабатываемы, пластичны и поддаются сварке. Галфенолы имеют высокую температуру Кюри [2] и устойчивы к коррозии [5]. Сырье, используемое для получения Fe-Ga сплавов, относительно недорогое [2]. Все эти факторы свидетельствуют в пользу того, что Fe-Ga сплавы имеют большие перспективы в качестве функциональных материалов.

Магнитострикция насыщения (λ_s) существенно изменяется при содержании Ga в α -Fe и, как следствие, магнитомеханическое поведение Fe-Ga сплавов также сильно изменяется при изменении содержания Ga [1,6,7]. На кривой зависимости магнитострикции от содержания Ga наблюдается два максимума в районе 18-20 и 27-28% [1]. Магнитострикция линейно увеличивается до 17%Ga и достигает максимального значения при ~19% Ga. При дальнейшем увеличении содержания Ga магнитострикция снижается, что связано с появлением упорядоченной D0₃ структуры. Второй пик магнитострикции обнаружен при содержании около 27% Ga, а затем вновь наблюдается падение магнитострикции. Равновесные и метастабильные фазы в структуре Галфенолов влияют как на величину, так и на знак магнитострикции [7,8]. Структура сплавов после литья или быстрого охлаждения значительно отличается [9-11] от равновесных структур на диаграммах состояния [12-16].

Система Fe-Ga исследуется последние два десятилетия [1,4,6-8,10,11,17] с помощью различных методов, включая рентгеновскую дифракцию, световую, сканирующую и просвечивающую микроскопию, калориметрию, дилатометрию и Мессбауэровскую спектроскопию. В последние пять лет появились дифракционные исследования, выполненные с применением нейтронов [10,11] и синхротрона [18], которые позволили лучше понять структуру литых сплавов и фазовых превращений в них при термических воздействиях. Тем не менее, такие принципиальные вопросы, как равновесная структура сплавов и отклонения от нее при различных режимах охлаждения остаются в значительной мере не решенными, что особенно касается анализа фазовых превращений в Fe-Ga сплавах различного состава при охлаждении.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, в планировании научной работы, анализе научной литературы, наборе экспериментального материала, анализе и интерпретации экспериментальных данных, их систематизации и статистической обработке с описанием полученных результатов, написании, оформлении и подготовке рукописи диссертации на русском языке и основных публикаций по выполненной работе на английском языке. А. Мохамед активно участвовал в производстве и выплавке сплавов, в приготовлении

образцов и шлифов для всех видов испытаний. При обработке экспериментальных данных использовались современные программы, были освоены специальные программы для расчета активационных параметров релаксационных процессов и нейтронных данных с реактора ОИЯИ (г. Дубна). Вклад автора диссертации состоит в разработке концептуальных основ для контроля фазового состава при различных скоростях охлаждения Fe-Ga сплавов, установлении причинно-следственных связей между структурой и свойствами изученных сплавов, разработки методик исследований структуры при длительной термической обработке до 1800 ч. Диссертант активно участвовал в жизни кафедры, результаты диссертации были представлены на ряде международных конференций, а также на заседании кафедры и аттестации аспирантов. Диссертационная работа была выполнена в рамках проектов РФФ (№19-72-20080) и РФФИ (№18-58-52007).

Цель работы

Цель работы – обоснование принципов управления свойствами Fe-Ga сплавов путем контроля их структуры посредством различных термических воздействий, в том числе изотермическим отжигом и регулируемым охлаждением.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1) Экспериментально проверить существующую фазовую диаграмму равновесия Fe-Ga и установить температурно-временные условия, скорость и механизмы фазовых превращений из метастабильного в равновесное состояние;

2) Определить структуру литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 30 до 45 ат.% и фазовые превращения в них при термическом воздействии;

3) Изучить кинетику фазовых переходов первого рода ($A2/D0_3 \rightarrow L1_2$) и второго рода ($A2 \Rightarrow D0_3$)** в сплавах системы Fe-Ga в широком диапазоне содержания Ga при нагреве, охлаждении и изотермическом отжиге;

4) Определить критические скорости охлаждения, соответствующие началу и концу фазовых превращений из метастабильного в равновесное состояние, то есть построить термокинетические диаграммы перехода из метастабильного в равновесное состояние для сплавов с наиболее перспективным содержанием Ga (около 19, 23 и 27%);

5) Установить влияние легирования Fe-Ga сплавов (с 19%Ga и 27%Ga) редкоземельными металлами (РЗМ) (Pr, Sm, Tb, Dy, Er, и Yb) на их магнитострикцию и проанализировать механизмы этого влияния.

** Здесь и далее \rightarrow и \Rightarrow обозначены фазовые превращения первого и второго рода.

Научная новизна

1) Анализ структуры и фазовых переходов в литых Fe-(15-45)Ga сплавах при нагреве, при изотермическом отжиге и последующем охлаждении с различными скоростями в *in situ* режиме, и длительном отжиге (до 1800 часов) в низкотемпературном диапазоне (ниже 600 °С) показал, что по сравнению с существующими равновесными диаграммами:

- граница между однофазной областью с A2 (α -Fe) структурой и двухфазной областью (A2+L₁₂) находится при более низком содержании Ga,
- однофазная область существования L₁₂ (Cu₃Au) фазы начинается по крайней мере с 25,5% Ga, то есть она шире, чем указано на большинстве существующих диаграмм.

2) При охлаждении появление L₁₂ фазы и ее количество зависит от скорости охлаждения. Получены критические скорости охлаждения и построены термокинетические диаграммы для пяти составов Fe-Ga сплавов. Сплав Fe-27Ga имеет две критические скорости охлаждения: первая (~30 К/мин) определяется как скорость охлаждения, при которой начинает проявляться равновесная фаза (L₁₂), вторая (~8 К/мин) – характеризует завершение перехода из метастабильного в равновесное состояние. Для Fe-*x*Ga сплавов с *x* = 17,5, 19,5, 23,1 и 24,2% определены первые критические скорости охлаждения (начало появления фазы L₁₂). Увеличение доли A2(D0₃) фазы в двухфазной области A2(D0₃)+L₁₂ снижает первую критическую скорость и замедляет образование L₁₂ фазы.

3) Легирование Fe-Ga сплавов редкоземельными металлами (РЗМ) не только способствует повышению магнитострикции, но и замедляет переход из метастабильного состояния с высокой положительной магнитострикцией в равновесное состояние (L₁₂) с отрицательной магнитострикцией. Эффект легирования на замедление фазового превращения A2(D0₃) → L₁₂ становится выраженным при концентрации 0,2% РЗМ и возрастает с увеличением содержания РЗМ. Причиной этого эффекта является образование выделений фазы, обогащенной по РЗМ и Ga на границах зерен литого образца, которые препятствуют зарождению фазы L₁₂ при нагреве или отжиге и, таким образом, стабилизируют метастабильную структуру. Оптимальным является содержание порядка 0,2% РЗМ, так как большее их содержание отрицательно влияет на функциональные свойства Fe-Ga сплавов.

4) Выявлены структуры Fe-*x*Ga сплавов с *x* > 30%: в литом состоянии при увеличении содержания Ga. Фаза D0₃ (BiF₃) постепенно заменяется B2 (CsCl), в структуре появляется интерметаллическая фаза Fe₁₃Ga₉ (Ni₁₃Ga₉), которая не идентифицирована на диаграмме Кёстера-Гёдике и была обозначена как M-фаза. Показаны температурные интервалы ее существования с последующим растворением с образованием α -Fe₆Ga₅ структуры при

длительном отжиге (до 1800 ч) сплавов с содержанием Ga от 28,9 до 38,4%, в диапазоне температур от 300 до 500 °С. Результаты структурного анализа литого сплава с $x=45,0\%$ показывают, что в образце сохраняется высокотемпературная фаза $\beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ (Cr_8Al_5).

Практическая значимость

1) В работе выполнено сравнение имеющихся равновесных фазовых диаграмм с собственными экспериментальными результатами и на основе проведенных экспериментальных исследований сделаны уточнения к низкотемпературной ($T < 600$ °С) области фазовой диаграммы Fe-Ga, позволяющие делать более обоснованный выбор режимов термической обработки и прогнозировать получаемые структуры.

2) Построены диаграммы для кинетики фазовых превращений для сплавов в области максимальных значений магнитострикции: Fe-(17-19)Ga и Fe-27Ga, а также для Fe-(23-24)Ga. Определена первая и вторая критические скорости непрерывного охлаждения, характеризующие начало и конец образования равновесной структуры.

3) Установлена структура Fe-Ga сплавов с содержанием Ga выше 30% в литом состоянии и при длительном отжиге в квазиравновесном состоянии.

4) Установлены основные закономерности и механизм влияния легирования Fe-Ga сплавов редкоземельными металлами (Pr, Sm, Tb, Dy, Er, и Yb).

Положения, выносимые на защиту

1) Изменение границ на диаграммах Кёстера-Гёдеке [13], Кубашевски [16] и Окамото [14] в низкотемпературной области (ниже 600 °С) между A_2/A_2+L_{12} , A_2+L_{12}/L_{12} , и $L_{12}/L_{12}+\text{Fe}_6\text{Ga}_5$, а также температурно-временные интервалы перехода метастабильной фазы в равновесную для сплавов системы Fe- x Ga с $x = 15\text{-}45\%$,

2) Кинетика фазового превращения первого рода при охлаждении, включая критические скорости охлаждения, при изотермическом отжиге как в режиме “*in situ*”, так и после длительного отжига (до 1800 ч),

3) Термокинетические диаграммы для Fe-27Ga, Fe-24,2Ga, Fe-23,1Ga, Fe-19,5Ga и Fe-17,5Ga сплавов,

4) Результаты легирования Fe-Ga (типа Fe_3Ga) сплавов РЗМ (Pr, Sm, Tb, Dy, Er, и Yb), в том числе на функциональные свойства сплавов и кинетику фазовых превращений при нагреве и изотермическом отжиге.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы обсуждены и доложены на следующих конференциях:

- 1) В.В. Палачева, А.К. Мохамед, 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.
- 2) I.S. Golovin, V. Palacheva, A.K. Mohamed, A. Balagurov, I. Bobrikov, S. Divinski, G. Wilde, Between metastability and equilibrium in Fe-Ga alloys, Euromat-2019, 1-5 September 2019, Stockholm, Sweden.
- 3) Igor S. Golovin, V. Palacheva, A.K. Mohamed, A. Balagurov, I. Bobrikov, N. Samoylova, S. Sumnikov. Phase Transitions in Metastable Fe-Ga Alloys, SENSORDEVICES 2019: The Tenth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications Phase, 27-31 October 2019, Nice, France.
- 4) A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdnyakov, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J.-G. Gasser, P. Tabary, T. Mounier, I.S. Golovin, Study of structure, phase transition and anelastic effects in Fe-xGa alloys ($x=25, 27$ and 33), Relaxation Phenomena in Solid-24, 24-27 September 2019, 44, Voronezh, Russia.
- 5) A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, I.S. Golovin, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, Application of in situ neutron diffraction to study thermo-kinetic transitions in Galfenols, condensed matter research at the IBR-2, 12-16 October 2020, Dubna, Russia.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 8 выводов, библиографического списка из 145 наименований. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 79 иллюстрации и 11 таблиц.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается аттестованных измерительных установок и приборов, использованием современных методик исследования, 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 о структуре и свойствах Fe–Ga сплавов, являющихся функциональными материалами с высокой магнитострикцией. Особое внимание уделено дифракционным методам, позволяющим как идентифицировать структуры фаз и микро-неоднородности в их структуре, так и контролировать фазовые

превращения в режиме реального времени. Проведен критический анализ существующих равновесных диаграмм и механизмов формирования упругих и неупругих свойств, включая магнитострикцию и внутреннее трение на основе опубликованных за последние десятилетия исследований. По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

1) В литературе предложены четыре равновесные и одна метастабильная фазовые диаграммы Fe-Ga, между которыми существуют определенные противоречия, затрудняющие идентификацию структур Fe-Ga сплавов.

2) Равновесные фазовые диаграммы не отражают реальную ситуацию со структурами сплавов после литья, которые, как правило, находят практическое применение. Отсутствуют систематические сведения о кинетике протекания фазовых превращений в литых сплавах на основе системы Fe-Ga при различных режимах термических воздействий.

3) Практически отсутствует информация о формировании структуры сплавов в процессе охлаждения. Основные экспериментальные данные о структуре галфенолов получены в литературе при нагреве и изотермических выдержках.

4) В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных увеличению значений магнитострикции Fe-Ga сплавов при легировании редкоземельными металлами, но практически отсутствует информация об их влиянии на фазовые превращения.

Во второй главе описаны объекты исследования и методы их изучения. На основе литературного обзора был сделан выбор составов сплавов и методик исследования. Для исследования выбраны двойные сплавы с содержанием Ga от 15 до 45 ат.%. Наибольшее внимание уделено изучению кинетики фазового перехода при охлаждении составов с максимальными значениями магнитострикции: (17-19) и (26-28) ат.% Ga. В соответствии с равновесной диаграммой в этих сплавах возможны фазовые переходы I и II рода. Особое внимание уделяется исследованию сплавов с содержанием Ga более 30%, которые недостаточно изучены в литературе. Кроме двойных, в работе исследованы Fe-Ga сплавы, легированные редкоземельными металлами.

Химический состав исследованных сплавов на основе двойной системы Fe-Ga и тройной Fe-Ga-РЗМ приведен в табл. 1 и 2, соответственно. Химический состав этих сплавов был определен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Микрорентгеноспектральный анализ всех сплавов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega LMH, оборудованном энергодисперсионным

рентгеновским спектрометром (X-MAX80, Oxford Instruments). В этом методе использовалось возбуждение характерного рентгеновского излучения электронным пучком от "электронного зонда". Электронные линзы фокусируют электронный пучок, после чего можно анализировать состав микроплощадок или элементов микроструктуры сплава.

Термические обработки проводили с использованием различных типов печей. В зависимости от времени термообработки их можно разделить на два типа: 1) для отжигов со временем менее 50 ч. использовали печи электросопротивления марки СНОЛ 8,2/1100 в диапазоне температур от 300 до 1200 °С с точностью до ± 2 °С; 2) более длительные отжиги проводили в печи SR 70-750/11-Gero, в атмосфере аргона (чистота 99,999%) в течение 50, 300, 500, 800, 1000, 1300, 1500, и 1800 ч при различных заданных температурах: 300, 350, 400, 450, 500, и 575 °С с точностью температуры ± 1 °С и временем ± 5 мин. После отжига ампулы охлаждались на воздухе.

Дифрактометр марки Bruker D8 Advance с медным $K_{\alpha 1}$ излучением и длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, в интервале 2θ от 20 до 120°, от 40 до 46°, и от 112 до 118°, время экспозиции – 5 секунд использовался для рентгеноструктурного анализа. В зависимости от требования к разрешающей способности установки, шаг выбирался от 0,02 до 0,1.

Для исследования структуры исследуемых сплавов использовался метод нейтронной дифракции, который проводился 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

Таблица 1. Состав двойных Fe-Ga сплавов

№	Сплав	Ga, ат.%	Fe, ат.%
1	Fe-15,5Ga	15,5	84,5
2	Fe-16,2Ga	16,2	83,8
3	Fe-16,5Ga	16,5	83,5
4	Fe-17,5Ga	17,5	82,5
5	Fe-18,6Ga	18,6	81,4
6	Fe-19,5Ga	19,5	80,5
7	Fe-20,7Ga	20,7	79,3
8	Fe-23,1Ga	23,1	76,9
9	Fe-23,8Ga	23,8	76,2
10	Fe-24,2Ga	24,2	75,8
11	Fe-24,5Ga	24,5	75,5
12	Fe-25,0Ga	25,0	75,0
13	Fe-25,5Ga	25,5	74,5
14	Fe-26,1Ga	26,1	73,9
15	Fe-26,9Ga	26,9	73,1
16	Fe-27,2Ga	27,2	72,8
17	Fe-28,0Ga	28,0	72,0
18	Fe-28,1Ga	28,1	71,9
19	Fe-28,9Ga	28,9	71,1
20	Fe-31,1Ga	31,1	68,9
21	Fe-32,9Ga	32,9	67,1
22	Fe-38,4Ga	38,4	61,6
23	Fe-45,0Ga	45,0	55,0

нагреве и охлаждении образцов. Образцы нагревались и охлаждались от комнатной температуры до 950 °С со скоростями нагрева (2-20 К/мин) и охлаждения (0,8-8 К/мин).

Таблица 2. Состав исследуемых тройных Fe-Ga-РЗМ сплавов (ат. %).

№	Сплав	Ga	Pr	Sm	Tb	Er	Yb	Dy	Fe
24	Fe-19Ga-0,2Er	18,5	-	-	-	0,2	-	-	Ост.
25	Fe-19Ga-0,1Yb	18,7	-	-	-	-	0,1	-	Ост.
26	Fe-19Ga-0,1Dy	18,6	-	-	-	-	-	0,1	Ост.
27	Fe-27,4Ga-0,08Tb	27,4	-	-	0,08	-	-	-	Ост.
28	Fe-26,7Ga-0,5Er	26,7	-	-	-	0,5	-	-	Ост.
29	Fe-25,5Ga-0,2Sm***	25,5	-	0,2	-	-	-	-	Ост.
30	Fe-27,6Ga-0,2Pr***	27,6	0,2	-	-	-	-	-	Ост.
31	Fe-26,7Ga-0,2Yb	26,7	-	-	-	-	0,2	-	Ост.
32	Fe-26,8Ga-0,5Dy	26,8	-	-	-	-	-	0,5	Ост.

*** образцы были изготовлены в группе проф. С. Jiang (Университет Бэйхан, Пекин, Китай), их химический состав приведен по данным спектрального анализа, проведенного в НИТУ "МИСиС"

Для анализа структуры в работе был использован комплекс методов таких как: сканирующая электронная микроскопия с приставкой для EBSD-анализа, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (Labsys, Setaram), вибрационная магнитометрия (VSM-130), дилатометрия (Linseis), и метод внутреннего трения (динамический механический анализатор - ДМА Q800 TA Instruments). С помощью метода внутреннего трения были осуществлены измерения температурных зависимостей (ТЗВТ) в интервале от комнатной температуры до 600 °С со скоростью нагрева и охлаждения ± 2 К/мин, максимальной амплитудой деформации $\varepsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$ и частотами вынужденных колебаний 0,1; 0,3; 1; 3; 10 и 30 Гц. В главе 2 описаны основные методики обработки данных дифракции нейтронов и внутреннего трения.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования структур литых и быстро охлажденных Fe-(15-45)Ga сплавов, а также фазовые переходы в них при нагреве. Быстрая кристаллизация расплава в медной изложнице (средняя скорость при охлаждении из расплава до 100 °С составляла 2000 К/мин) использовалась для получения исследуемых слитков размерами 65×16×4 мм. Исследованные литые Fe-*x*Ga сплавы по мере увеличения в них содержания Ga имеют следующие структуры при комнатной температуре: A2 ($x < 19$), A2 + D0₃ ($19 < x < 23$), D0₃ ($23 < x < 27$), B2+D0₃ + Fe₁₃Ga₉ ($27 < x < 38$), β -Fe₆Ga₅ ($x = 45$). Таким образом, структура Галфенолов после литья далека от предлагаемой равновесными диаграммами. D0₃ структура образуется в результате упорядочения A2 решетки и обнаруживается по появлению сверхструктурных отражений таких, как 111_{D03} и 311_{D03}, которые запрещены в неупорядоченном состоянии (рис. 1).

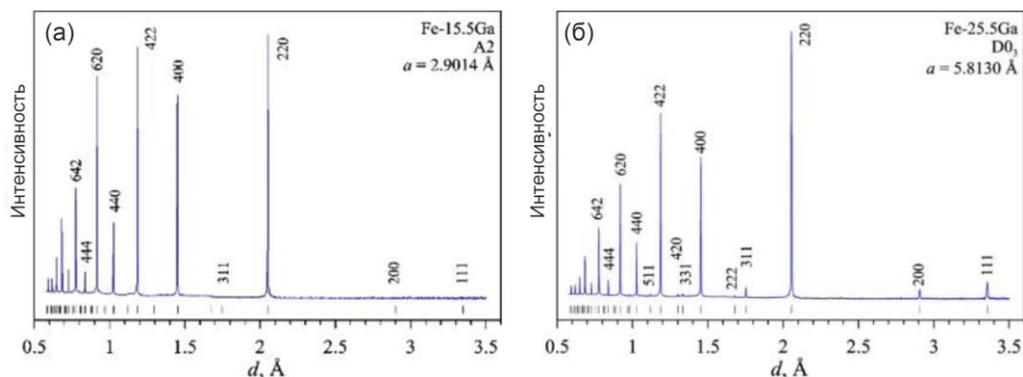


Рис. 1. Нейтронные дифракционные спектры высокого разрешения для литых Fe-15,5Ga (а) и Fe-25,5Ga (б) сплавов. Указаны индексы Миллера нескольких первых пиков, вертикальные полосы указывают расчетные положения пиков.

Параметр решетки Fe-xGa сплавов для D0₃ фазы, в литом состоянии рассчитывался по положению фундаментальных отражений в спектре дифракции нейтронов, чтобы определить его связь со структурой и магнитоотрицательностью. На рис. 2 приведен тип структуры и соответствующий параметр решетки для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 15 до 33% Ga в литом состоянии. Литой Fe-38,4Ga сплав имеет метастабильную структуру с интерметаллидной фазой Fe₁₃Ga₉, типа Ni₁₃Ga₉, и небольшим количеством B2 фазы, а литой Fe-45,0Ga сплав - метастабильную структуру с β-Fe₆Ga₅ фазой. Результаты зависимости параметров решетки от содержания Ga для литых Fe-Ga сплавов, представленных на рис. 2, хорошо согласуются с данными, полученными на синхротроне в работе [18].

В той же работе была предложена трехстадийная зависимость интенсивности дифракционного пика для отражений сверхрешетки (111) и (200), а также представлен параметр решетки от содержания Ga. Напротив, в работе [19] сообщается о монотонной зависимости параметра решетки от содержания Ga%, что не согласуется с нашими результатами.

В нашей работе использован более широкий диапазон концентраций Ga, что позволило выделить четыре интервала на зависимости параметра решетки от содержания Ga и четыре типа структур (рис. 2):

1. $x < 19$ - A2 структура;
2. $19 < x < 23$ - A2 матрица с D0₃ кластерами;
3. $23 \leq x \leq 27$ - D0₃ структура,
4. $27 < x < 38$ - Уменьшение доли D0₃ за счет появления (B2 + Fe₁₃Ga₉) фаз.

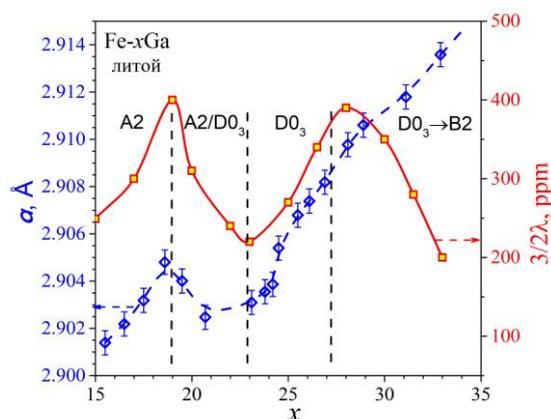


Рис. 2. Параметр решетки A2 или D0₃ ($a' = a/2$) для сплавов Fe-Ga с содержанием Ga от 15,5 до 32,9% в литом состоянии (левая шкала) и магнитоотрицательность для закаленных сплавов Fe-Ga, приведенной в работе [20] (правая шкала).

Далее в этой главе изучены фазовые переходы I и II-го рода при нагреве, в том числе с использованием измерений в режиме “*in situ*”. Для исследования фазового перехода при нагреве были проведены измерения намагниченности $M(T)$: M – намагниченность, T – температура. Намагниченность для первой группы литых сплавов с A2 структурой (рис. 3а) выше, чем для сплавов второй группы с (A2+D0₃) структурой (рис. 4а,б). При повышении температуры намагниченность уменьшается по мере приближения к точке Кюри для существующих фаз. Фазовые превращения I и II-го рода при нагреве приводят к нескольким эффектам на кривой $M(T)$ и образованию фаз с различной намагниченностью и различными температурами Кюри.

Fe-(15,5-16,5)Ga сплавы демонстрируют равномерное снижение намагниченности, которая практически становится нулевой при температуре Кюри в районе 710°C. При нагреве в Fe-17,5Ga сплаве имеет место эффект изменения намагниченности в интервале температур 275-425°C из-за упорядочения в структуре литого образца (A2 \Rightarrow D0₃) и последующего разупорядочения при повышении температуры (D0₃ \Rightarrow A2). Аналогичный эффект наблюдается и в сплавах Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga, но в более широком температурном диапазоне (рис. 3а). Эти фазовые превращения второго рода находят отражение в виде пиков рассеяния энергии на кривых температурно-зависимого внутреннего трения (ТЗВТ).

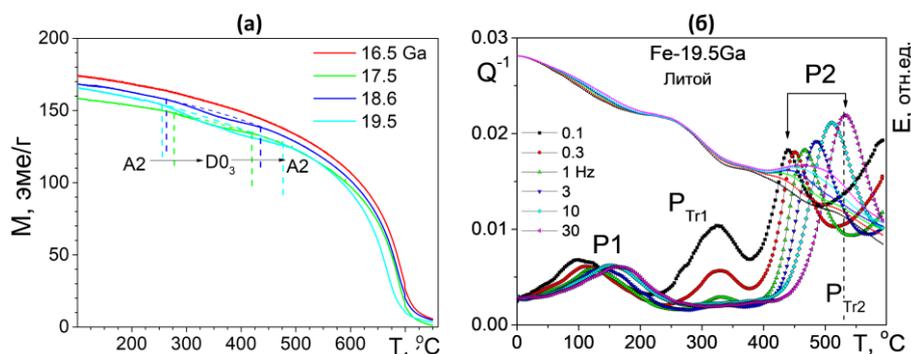


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности при нагреве со скоростью 6 К/мин Fe- x Ga сплавов с $x=16,5-19,5$ (а). Кривые внутреннего трения при нагреве со скоростью нагрева 2 К/мин для Fe-19,5Ga сплава (б).

Сопоставление результатов температурной зависимости намагниченности (рис. 3а) с измерениями ТЗВТ при нагреве (рис. 3б), показывает, что имеются четыре неупругих эффекта различной природы - два термически активированных эффекта (P1 и P2), температурное положение которых зависит от частоты измерения, и два эффекта (P_{Tr1} и P_{Tr2}), температурное положение которых практически не зависит от частоты измерения. Для термически активированных эффектов, эффективная энергия активации (H) и характеристическое время релаксации (τ_0) позволяют считать, что P1 пик обусловлен релаксацией Снука, а P2 – релаксацией Зинера. Температурное положение P_{Tr1} и P_{Tr2} пиков

(так называемые, «переходные» пики от англ. “transient” или пики фазовых превращений) соответствует интервалам фазовых превращений второго рода на температурной зависимости намагниченности $M(T)$.

Сплавы с содержанием более 23% Ga в литом состоянии имеют $D0_3$ структуру. Уменьшение значений намагниченности $M(T)$ в них при нагреве до 400-450 °C соответствует снижению ферромагнетизма фазы $D0_3$ с увеличением температуры, а пунктирные линии экстраполируют эту зависимость для оценки точки Кюри $D0_3$ фазы (рис. 4а). Резкий рост намагниченности выше 450 °C происходит в сплавах Fe-Ga при увеличении содержания Ga от 24,5 до 25,5%. Этот эффект объясняется фазовым превращением первого рода: от практически парамагнитной при этих температурах метастабильной $D0_3$ фазы в ферромагнитную равновесную $L1_2$ фазу. Этот эффект сильно зависит от содержания Ga в сплавах: при 24,5% Ga составляет около 13 эме/г и увеличивается до 65 эме/г при 25,0% Ga или до 109 эме/г при 25,5Ga. Около 600 °C ферромагнитная $L1_2$ претерпевает превращение в парамагнитную $D0_{19}$ фазу, в результате намагниченность резко падает, что подтверждается результатами дифракции нейтронов (рис. 5). Для Fe-Ga сплавов с 26,1-27,8% Ga зависимости $M(T)$, приведенные на рис. 4, демонстрируют аналогичное поведение, что и на кривых $M(T)$ для сплавов с 24,5-25,5% Ga. При увеличении содержания Ga с 27 до 28%, намагниченность при $T > 500$ °C несколько уменьшается, проходя свой максимум примерно при 26-27% Ga.

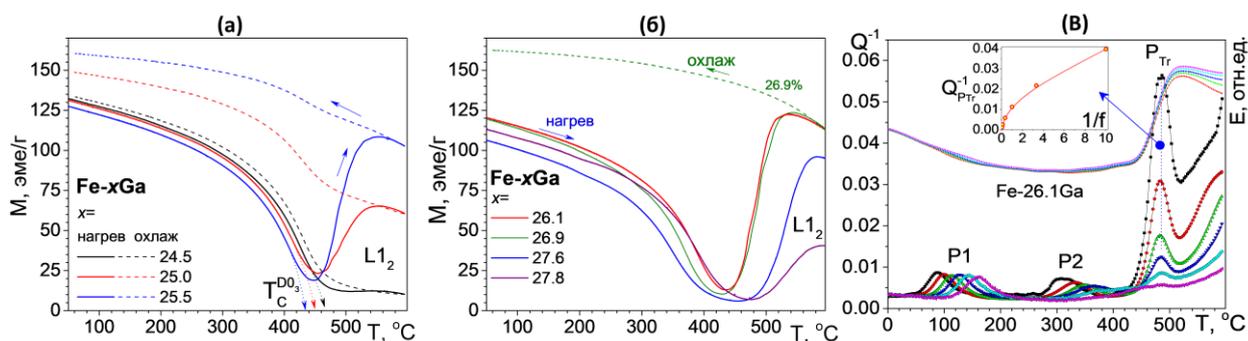


Рис. 4. (а) Температурные зависимости намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин Fe- x Ga сплавов с $x=24,5-25,5$ (б) и $x=26,1-27,8$ (в). Температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости (E) (в относительных единицах) при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-26,1Ga сплава, вставка: зависимости высоты пика от обратной частоты.

Это фазовое превращение первого рода находит подтверждение в виде переходных пиков рассеяния энергии на кривых ТЗВТ. На рис. 4в, показана ТЗВТ для Fe-26,1Ga сплава.

Два термически активированных эффекта наблюдаются на кривых ТЗВТ: эффект P1 при 50-250 °C и эффект P2 при 250-400 °C. Для термически активированных эффектов (P1 и P2) эффективная энергия активации (H) и характеристическое время релаксации (τ_0) для P1 ($H = 1,08 \pm 0,01$ эВ и $\tau_0 \approx 10^{-15}$ с) и P2 ($H = 2,4 \pm 0,1$ эВ, $\tau_0 \approx 3 \times 10^{-20}$ с) пиков позволяют

считать, что как и в сплавах с меньшим содержанием галлия P1 пик обусловлен релаксацией Снука, а P2 – релаксацией Зинера. Эффект R_T при температуре около 425-525 °С является переходным пиком фазового превращения первого рода: его температурное положение не зависит от частоты измерения, но высота увеличивается с уменьшением частоты вынужденных колебаний. Приведенная выше интерпретация находит полное подтверждение в *in situ* исследованиях с применением дифракции нейтронов (рис. 5).

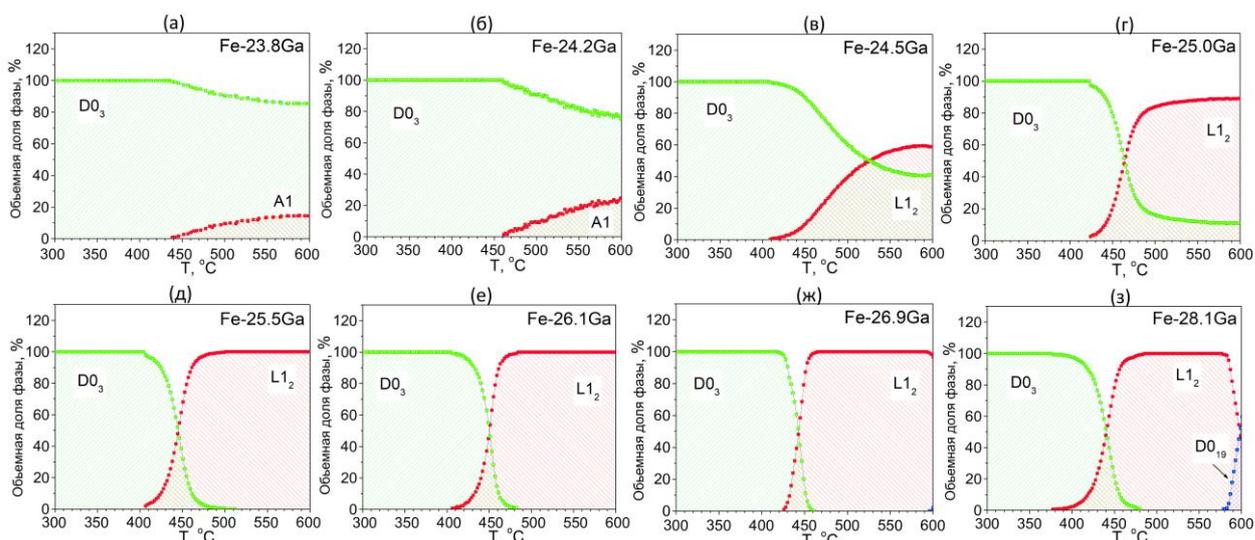


Рис. 5. Зависимости доли фаз от температуры при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-23,8Ga (а), Fe-24,2Ga (б), Fe-24,5Ga (в), Fe-25,0Ga (г), Fe-25,5Ga (д), Fe-26,1Ga (е), Fe-26,9Ga (ж) и Fe-28,1Ga (з) сплавов. Зависимости получены по результатам измерений дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”.

Сравнивая поведение результатов ТЗВТ с дифракцией нейтронов в режиме “*in situ*” и температурной зависимостью намагниченности, очевидно, что существует корреляция между эффектом R_T на кривых ТЗВТ (рис. 4в) и увеличением намагниченности сплавов выше 450 °С (рис. 4 а,б) из-за фазового перехода $D0_3 \rightarrow L1_2$, подтверждаемого методом дифракции нейтронов “*in situ*” (рис. 5е).

Fe- x Ga сплавы с содержанием Ga выше 29% можно разделить на две группы по их структуре в литом состоянии:

1) Сплавы с $29 < x < 33\%$ имеют исходное состояние со структурой $D0_3 + B2$, и при нагреве в них происходят $(D0_3+B2) \rightarrow Fe_{13}Ga_9 \rightarrow L1_2$ фазовые превращения по результатам дифракции нейтронов (рис. 6 а).

2) Сплав с $x \approx 38\%$ имеет исходное состояние со структурой $Fe_{13}Ga_9 + B2$, и при нагреве в них происходят $(Fe_{13}Ga_9 + B2) \rightarrow \alpha-Fe_6Ga_5 \rightarrow A1(L1_2)$ фазовые превращения согласно результатам дифракции нейтронов (рис. 6г).

Эти результаты позволяют интерпретировать эффекты на кривых намагниченности, удлинения образца и теплового потока при повышении температуры (рис. 6 б, в, д, е).

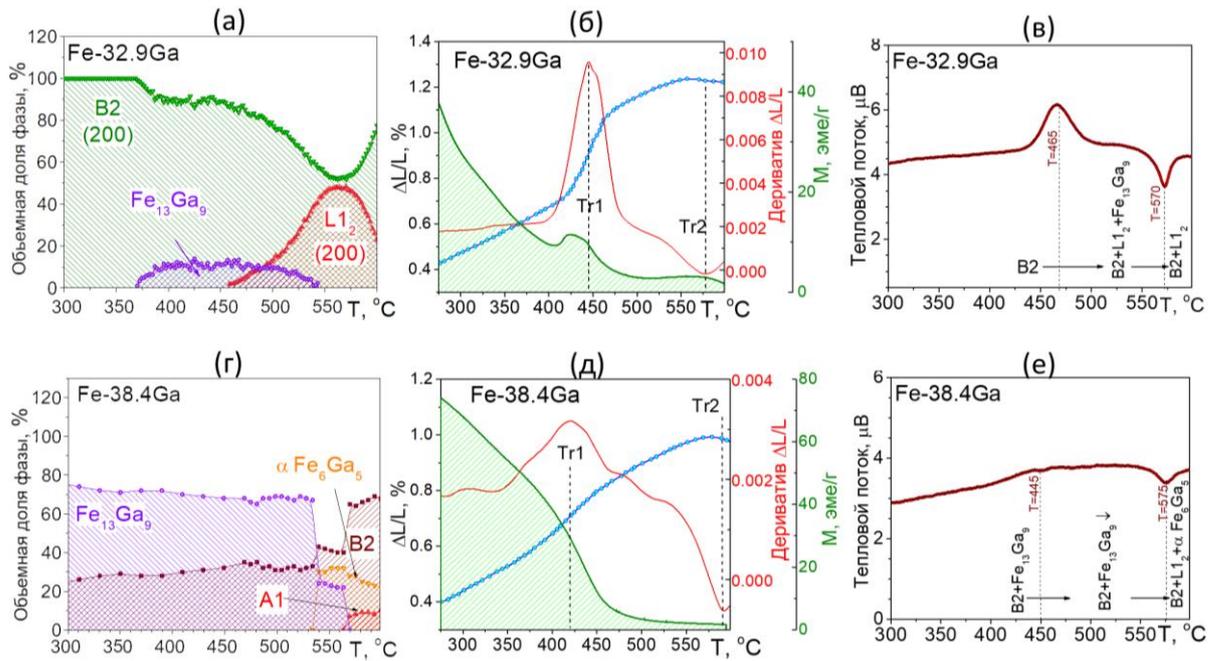


Рис. 6. Дифракция нейтронов в режиме “*in situ*” при нагреве со скоростью 2 К/мин для сплавов Fe-32,9Ga и Fe-38,4Ga (а), (г) и намагниченность при нагреве (6 К/мин), удлинение при нагреве (и его первая производная) (5 К/мин) (б), (д) и калориметрия (10 К/мин) (в), (е), соответственно.

Легирование редкоземельными элементами используется для повышения функциональных свойств. Известно, что состав Fe-27Ga имеет одно из самых высоких значений магнитострикции среди монокристаллов на основе системы Fe-Ga [20]. В сплавах этого типа при нагреве наблюдается переход первого рода $D0_3 \rightarrow L1_2$, который существенно меняет магнитострикцию сплава, так как $L1_2$ фаза имеет отрицательную магнитострикцию в отличие от $D0_3$ фазы [11]. Поэтому, дополнительная стабилизация метастабильной $D0_3$ фазы при комнатной и повышенных температурах с помощью легирования Fe-Ga сплавов РЗМ является преимуществом для получения более высоких значений положительной магнитострикции. Изменение намагниченности при повышении температуры для двойных и тройных сплавов показано на рис. 7а. Легирование сплавов типа Fe_3Ga РЗМ снижает скорость $D0_3 \rightarrow L1_2$ превращения на кривых температурной зависимости намагниченности и сдвигает превращение к более высокой температуре. Зависимости $Q^{-1}(T)$ и $E(T)$ при нагреве для сплава типа Fe_3Ga до и после легирования 0,2 и 0,5% РЗМ показаны на рис. 4в, и рис. 7б, в соответственно. Сплавы продемонстрировали термически активированные пики P1 и P2, и подавление пика P_{Tr} на ТЗВТ. В случае легирования 0,2% РЗМ (например, Pr), пик P_{Tr} меньше, чем в образцах без РЗМ, в то время как для сплавов с 0,5% РЗМ (например, Er) пик практически полностью подавлен.

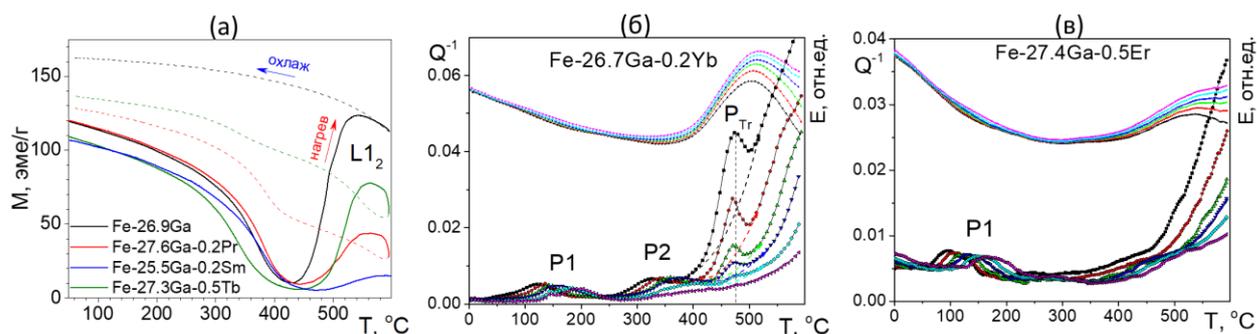
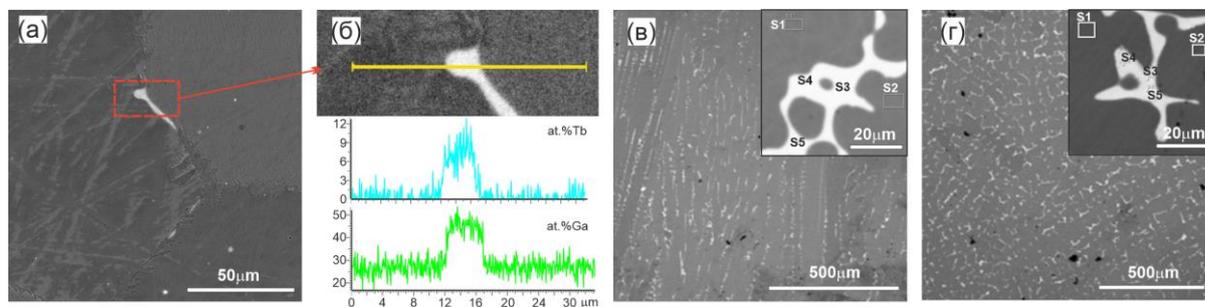


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин Fe-26,9Ga, Fe-27,6Ga-0,2Pr, Fe-25,5Ga-0,2Sm, и Fe-27,4Ga-0,5Tb сплавов (а). Кривые ТЗВТ при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-26,7Ga-0,2Yb (б) и Fe-27,4Ga-0,5Er (в) сплавов.

На рис. 8 показаны выделения обогащенной РЗМ и Ga фазы по периферии дендритов и границ зерен, а также перераспределение элементов (Fe, Ga, РЗМ=Tb, Pr, Sm) вдоль линии сканирования и для выбранных точек в Fe-27,4Ga-0,08Tb, Fe-27,6Ga-0,2Pr, и Fe-25,5Ga-0,2Sm сплавах. Видно, что матрица состоит в основном из Fe и Ga, в то время как граница обогащена Tb и Ga, Pr и Ga, или Sm и Ga соответственно. На СЭМ-микрофотографиях фаза, одновременно обогащенная Ga и РЗМ элементами, является более светлой из-за присутствия в ее составе более тяжелых элементов по сравнению с элементами матрицы. Присутствие РЗМ в количестве от 0,1 до 0,5% стабилизирует метастабильную $D0_3$ фазу в сплавах на основе Fe_3Ga , задерживая $D0_3 \rightarrow L1_2$ превращение при нагреве (рис. 7).



Fe-27,6Ga-0,2Pr				Fe-25,5Ga-0,2Sm			
Спектр	Fe	Ga	Pr	Спектр	Fe	Ga	Sm
S 1	73,47	26,52	0,01	S 1	75,27	24,73	0
S 2	73,18	26,82	0	S 2	75,62	24,35	0,03
S 3	44,95	46,55	8,5	S 3	51,67	41,33	6,99
S 4	41,02	48,56	10,4	S 4	49,05	43	7,95
S 5	45,88	46,24	7,88	S 5	48,1	43,08	8,82

Рис. 8. Микроструктура Fe-27,4Ga-0,08Tb (а, б), Fe-27,6Ga-0,2Pr (в) и Fe-25,5Ga-0,2Sm (д) сплавов в литом состоянии. Распределение элементов (Ga, Tb, Fe) по дендритной ячейке для Fe-27,4Ga-0,08Tb сплава (б). В таблице под рисунками приведены результаты спектрального анализа (в), (г).

Основной причиной этого эффекта является выделение фазы, одновременно обогащенной редкоземельным элементом и галлием, по границам $D0_3$ зерен и на периферии дендритов, то есть по тем же самым местам, где происходит зарождение $L1_2$ фазы при $D0_3 \rightarrow L1_2$ реакции.

Четвертая глава посвящена изучению влияния содержания Ga на структуру Fe-Ga сплавов в равновесном состоянии, то есть после длительных отжигов. С целью анализа уже имеющихся в литературе диаграмм состояния, мы совместили их на рис. 9: Кёстер–Гёдеке [13], О. Кубашевски [16], Дж. Брас [15] и Х. Окамото [14]. Структура собственных сплавов, отожженных при температурах от 300 до 575°C в течение от 300 ч до 1800 ч (75 дней), анализировалась по данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре, в том числе с высоким разрешением с шагом 0,02 в интервале 2θ от 40 до 46°, характерном для основных отражений от A2/D0₃ (110) и L1₂ (111) фаз. Расчеты проводились как по соотношению основных отражений от D0₃ решетки с индексами Миллера (110) и от L1₂ решетки (111), так и по отношению площадей всех пиков, лежащих в интервале от 20 до 120°.

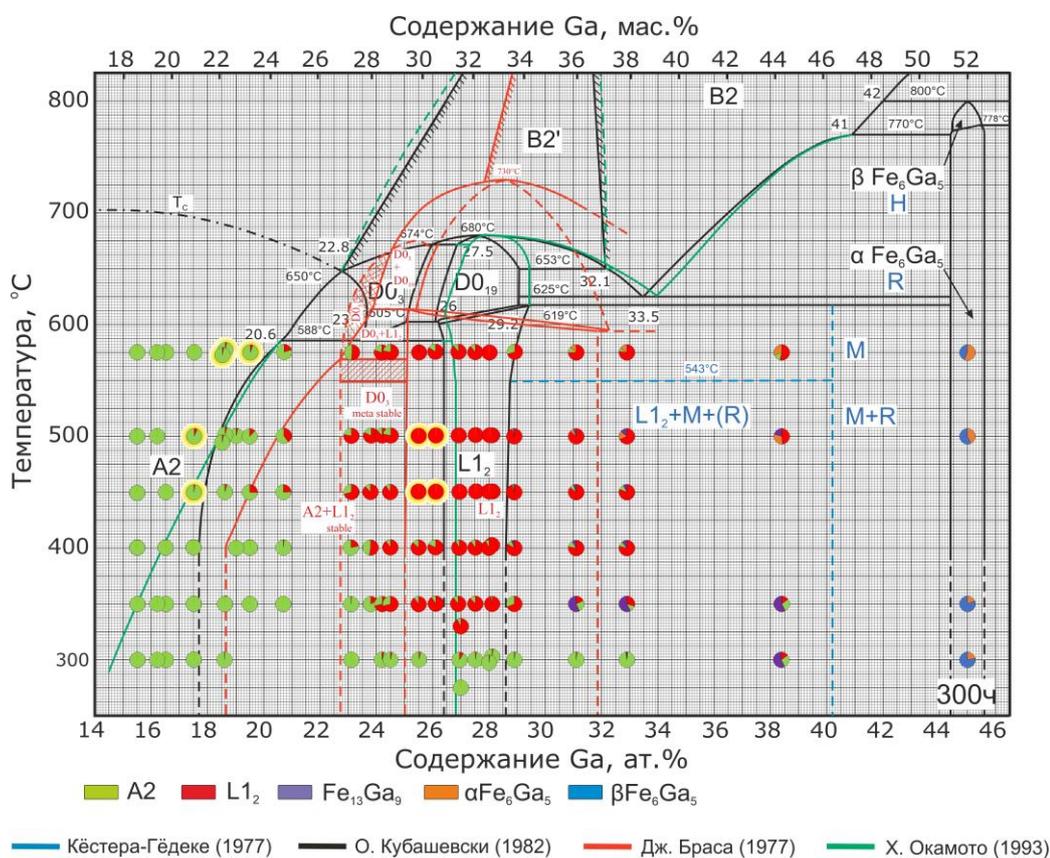


Рис. 9. Фазовые диаграммы равновесия Fe-Ga [13-16], дополненные экспериментальными данными о структуре исследованных литых сплавов после их 300-часового отжига. Зеленый, красный и темно-синий цвета соответствуют структурам A2 (или D0₃), L1₂, и Fe₁₃Ga₉ соответственно. Для состава Fe-45Ga оранжевый и синий цвета соответствуют фазам α- и β-Fe₆Ga₅. Желтыми кружками дополнительно выделены сплавы, фазовый состав которых не согласуется с фазовой диаграммой О. Кубашевски [16].

Результаты рентгеновских исследований нанесены на диаграмму в виде круговых мини-диаграмм, отражающих фазовый состав литых сплавов после 300 ч отжига. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- уточнены области предельной растворимости (линия сольвуса) Ga в твердом растворе α -Fe (A2 фаза). Показано, что область растворения атомов Ga в A2 решетке на основе α -Fe уже, чем указано на всех существующих равновесных диаграммах состояния Fe-Ga. Видимо, в более ранних работах использовались недостаточно длительные отжижки, что не позволило авторам идентифицировать выделения L_{12} фазы в сплавах с низким содержанием Ga. В данной работе показано, что изотермическая выдержка 300 ч при 500 °C привела к образованию L_{12} фазы для сплавов с содержанием 17,5; 18,6; 19,5% Ga в количестве 4, 4 и 12%, в то время как ни одна диаграмма не предполагает появления L_{12} фазы в этой области для состава Fe-17,5Ga. L_{12} фаза обнаружена также при более высокой температуре – 575 °C для составов с 18,6 и 19,5% Ga и при более низкой температуре – 450 °C для состава Fe-17,5%Ga, как подтверждено СЭМ и структурным анализом изображений на рис. 10б-д. Совокупность полученных результатов предполагает необходимость изменения существующей диаграммы Fe-Ga в сторону сужения области существования A2 области.

- однофазная L_{12} структура обнаружена у состава 25,5% Ga после 300 ч отжига при 500 °C. То есть показано, что область существования однофазной L_{12} фазы шире, чем на существующих равновесных диаграммах состояния Fe-Ga. Границу между областями (A2 + L_{12}) и L_{12} следует перенести в район 25,0-25,5% Ga. Фазовая диаграмма, наиболее приближенная к нашим экспериментальным результатам, это диаграмма, представленная Дж. Брасом с соавт. [15].

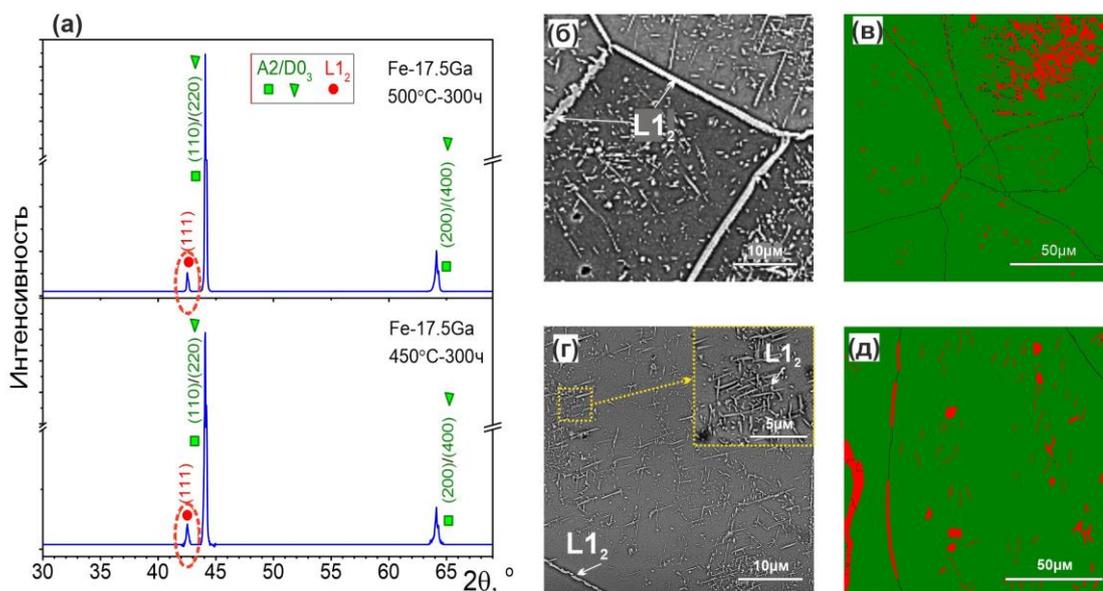


Рис. 10. Фрагмент рентгенограммы Fe-17,5%Ga сплава после 300 ч отжига при 450 и 500 °C (а). Микроструктура и EBSD структуры анализ Fe-17,5Ga сплава после отжига при 500 °C (б), (в) и 450 °C (г), (д), соответственно.

При изучении равновесной структуры сплавов была также исследована кинетика фазового превращения из метастабильного в равновесное состояние при изотермическом отжиге. Так например, для Fe-24,2Ga сплава, равновесная фаза (L_{12}) начинает проявляться после 30-40 мин изотермического отжига при 475 °С, то есть превращение имеет инкубационный период. После 3 ч отжига доля L_{12} фазы достигает ~70%. Для Fe-27,2Ga сплава, имеющего однофазную структуру в равновесном состоянии, L_{12} фаза начинает появляться быстрее при той же температуре изотермического отжига - через 15 мин ~~первый~~ кристаллы L_{12} фазы появляются на границах зерен фазы $D0_3$ и через ~90 мин переход в равновесное состояние практически (97% L_{12}) завершается (рис. 11). Установлено, что отжиг в магнитном поле (напряженность 25Т) повышает скорость превращения из $D0_3$ в L_{12} фазу в обоих сплавах, что связано с тем, что L_{12} фаза при температуре отжига является ферромагнитной структурой в отличие от $D0_3$ [21].

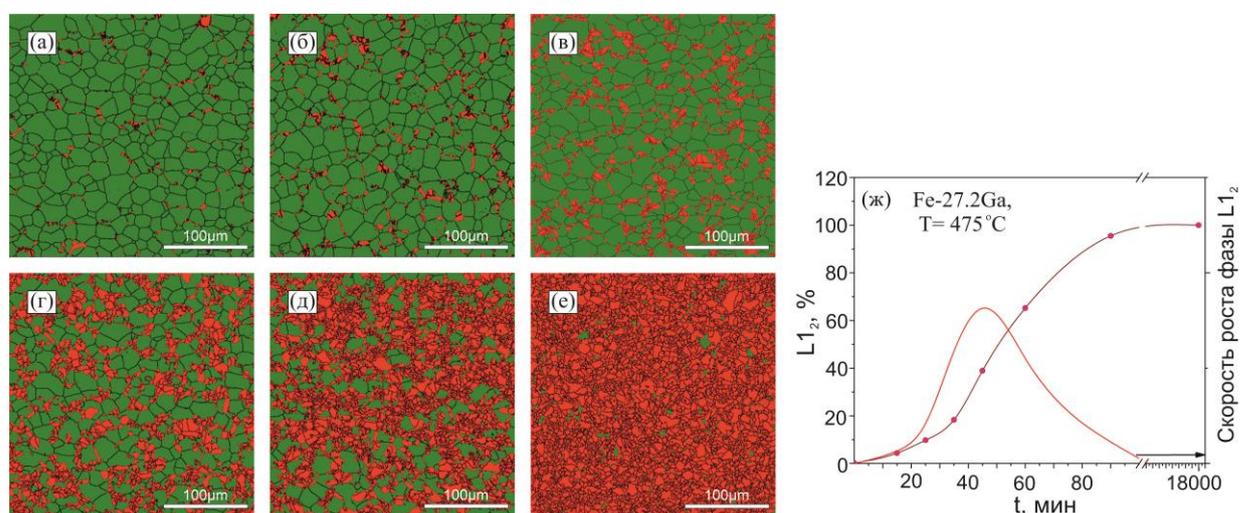


Рис. 11. Изменение структуры литого Fe-27,2Ga сплава при старении при 475 °С в течение 15 (а), 25 (б), 35 (в), 45 (г), 60 (д) и 90 мин (е). Зависимость количества L_{12} от времени старения (ж).

Присутствие РЗМ в количестве более, чем 0,1%, в значительной степени стабилизирует метастабильную структуру (как правило, $D0_3$) в сплавах на основе Fe-Ga, задерживая $D0_3 \rightarrow L_{12}$ превращение при изотермическом отжиге, по той же причине, что и при непрерывном нагреве (глава 3).

В пятой главе излагаются результаты исследования фазовых переходов в Fe-Ga сплавах при охлаждении с различными скоростями и представлены построенные термокинетические диаграммы формирования равновесных структур для ряда исследуемых сплавов. Для построения термокинетических диаграмм распада неравновесных фаз использовали составы с содержанием Ga, близким к оптимальным с точки зрения максимума магнитострикции на зависимостях величины магнитострикции от содержания галлия [20], а также группу сплавов, находящихся в интервале концентраций

между ними: I) 17,5-19,5%Ga, II) 23-24%Ga, III) Fe-27Ga. Для построения термокинетических диаграмм проводили несколько типов экспериментов:

I) Охлаждение образцов из однофазной высокотемпературной A2 или B2 области с различными скоростями, значения которых оценивалось путем измерения температуры поверхности образцов термопарой хромель-алюмель. Использовались следующие режимы:

- закалка в воде со средней скоростью около 2000 К/мин,
- закалка в масле со средней скоростью около 100 К/мин,
- охлаждение на воздухе для образцов со средней скоростью около 65 К/мин,
- охлаждение на воздухе погруженных в песок образцов со средней скоростью около 30 К/мин,
- охлаждение с печью образцов, скорость 1 К/мин,
- охлаждение с печью погруженных в песок образцов со средней скоростью около 0,8 К/мин.

II) Исследование фазовых превращений образцов при охлаждении в режиме “*in situ*” методом нейтронной дифракции для нескольких скоростей в интервале от 1 до 8 К/мин (рис. 12). Для состава Fe-27Ga были определены две критические скорости охлаждения начала и конца перехода из метастабильного состояния в равновесное при охлаждении: первая критическая скорость – это скорость охлаждения, при которой начинается формирование равновесной L₁₂ фазы ($V_{Cr1} \approx 30$ К/мин), вторая критическая скорость ($V_{Cr2} \approx 8$ К/мин) – это скорость охлаждения, при которой формирование равновесной фазы успевает практически полностью пройти в образце.

В зависимости от режима охлаждения в интервале между первой и второй критической скоростью в сплавах с 27% Ga могут реализоваться две схемы превращения (рис. 12 а–в): $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A3 \Rightarrow D0_{19} \rightarrow L_{12}$ или $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L_{12}$. При медленном охлаждении, при котором успевают пройти все превращения согласно равновесной фазовой диаграмме, сначала реализуется первая схема с образованием D0₁₉ фазы (верхняя ветвь на рис. 12г), которая при понижении температуры переходит в L₁₂ фазу. При увеличении скорости охлаждения D0₁₉ фаза не успевает образовываться и L₁₂ фаза образуется в результате ОЦК → ГЦК-превращения (рис. 12г, нижняя ветвь схемы).

Для сплавов Fe-23,1Ga и Fe-24,2Ga определены только первые критические скорости охлаждения по отношению к образованию L₁₂ фазы: 4 и 10 К/мин, соответственно (рис. 13). Для сплава Fe-19,5Ga определена первая критическая скорость охлаждения: 2К/мин, при которой начинается формирование равновесной L₁₂ фазы. Дополнительно выявлена

скорость охлаждения (65 К/мин), при которой начинается $D0_3$ -упорядочение высокотемпературной A2 фазы.

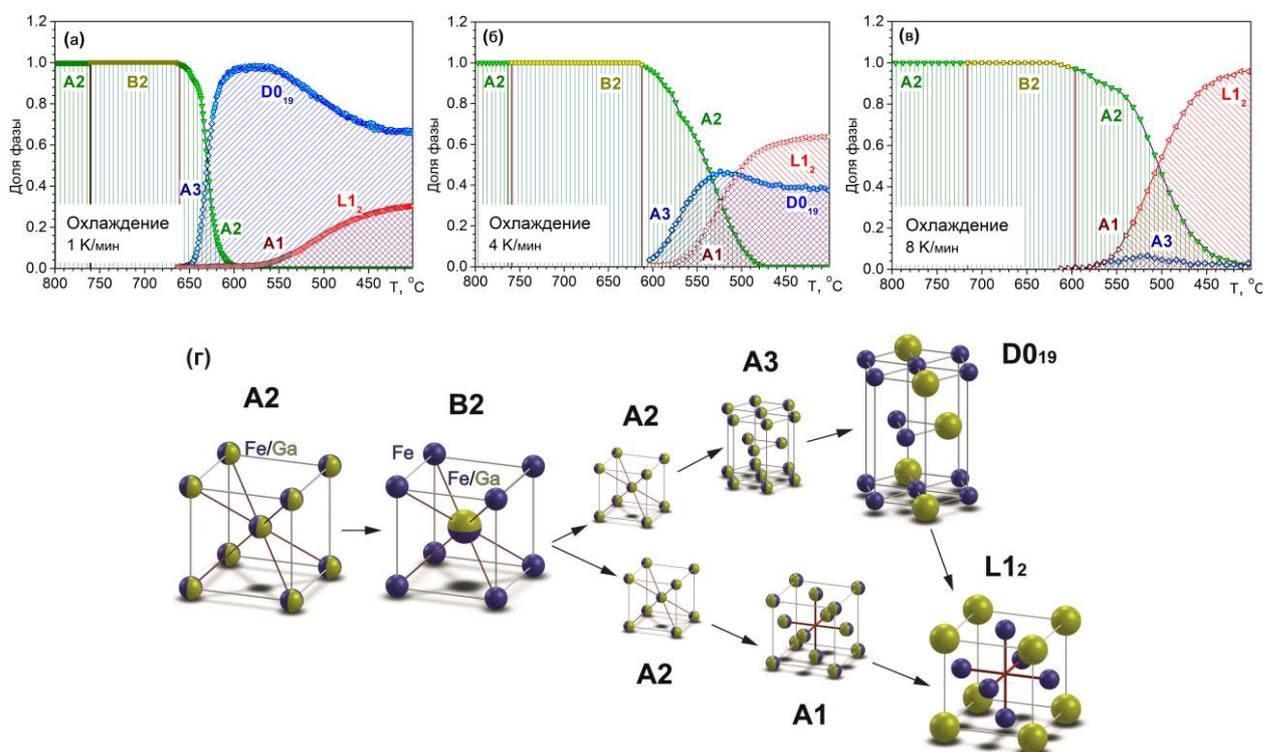


Рис. 12. Относительная доля фаз при охлаждении со скоростью 1 (а), 4 (б), 8 (в) К/мин. Схемы фазовых превращений в сплавах типа Fe–27Ga при охлаждении (г).

III) Исследование фазовых превращений в литых сплавах со структурой метастабильной при этих температурах высокотемпературной фазы в режиме реального времени при изотермическом отжиге методом нейтронной дифракции в диапазоне температур 400-475 °С в течение нескольких часов. Выявлены температурно-временные интервалы формирования равновесных и неравновесных фаз и нанесены на термокинетические диаграммы на рис. 13.

VI) Количественная оценка объемной доли фаз при комнатной температуре с помощью рентгенофазового анализа для сплавов, отожженных при температурах от 300 до 575 °С в течение от 30 минут до 1800 ч (75 дней).

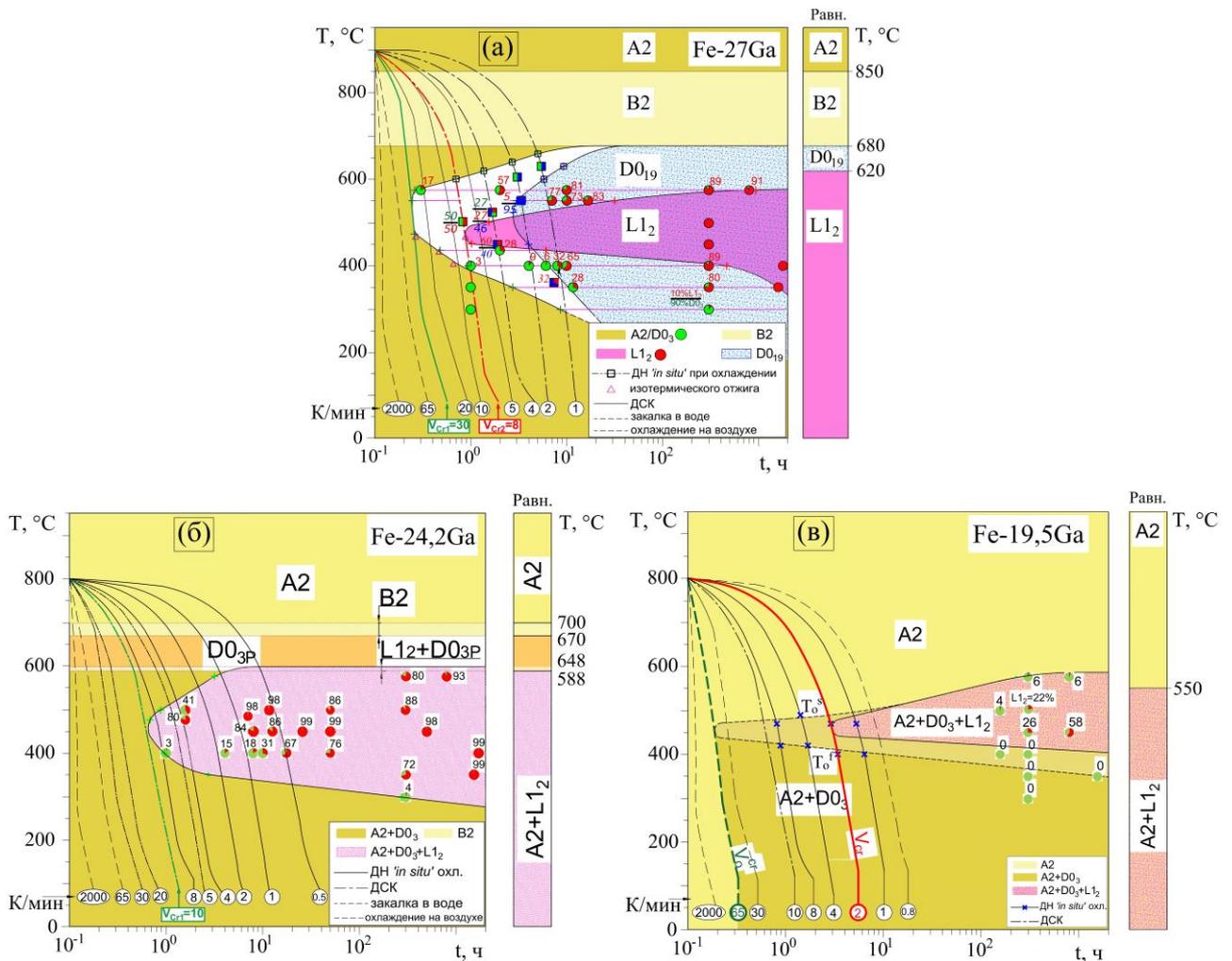


Рис. 13. ТТТ диаграммы для Fe-27Ga (а), Fe-24,2Ga (б) и Fe-19,5Ga (в) сплавов.

Выполненные выше исследования нашли практическое применение при анализе кристаллизации сплава состава Fe-27Ga. В главе проанализирована структура 0,5 кг слитка, охлажденного в графитовой изложнице со средней скоростью 7,8 К/мин и 50 г слитка, охлажденного в медной изложнице со средней скоростью 2000 К/мин. Показано, что в первом случае структура слитка хотя и характеризуется довольно равномерным распределением равноосных зерен (средний размер зерна ≈ 145 мкм), но из-за присутствия в структуре 5-10% L_{12} фазы, образцы, изготовленные из 0,5 кг слитка не показывают оптимальные свойства. Слиток, охлажденный в медной изложнице, характеризуется неравномерным распределением зерен, в том числе наличием значительной доли столбчатых кристаллов и метастабильной структурой ($A2+D0_3$). Оптимальным является вариант изготовления образцов из слитка, охлажденного в графитовой изложнице с последующей их закалкой от 900 °С в воде, что позволяет получить равномерную зеренную структуру и удовлетворительные значения магнитострикции около 100 ppm.

Выводы:

1) Скорость охлаждения и содержание галлия в Fe-Ga сплавах играют решающую роль в формировании структуры с максимальной магнитострикцией. В литом состоянии при быстрой кристаллизации в сплавах Fe-Ga с увеличением содержания Ga происходит образование следующих структур: $A2 (\alpha\text{-Fe}) \rightarrow A2 + D0_3 (\alpha\text{-Fe} + \text{BiF}_3) \rightarrow D0_3 + B2 (\text{BiF}_3 + \text{CsCl}) \rightarrow B2 + \text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 (\text{CsCl} + \text{Ni}_{13}\text{Ga}_9) \rightarrow \beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5 (\text{Cr}_8\text{Al}_5)$. Эта последовательность формирующихся структур коррелирует с изменением магнитострикции при увеличении %Ga в сплавах: магнитострикция увеличивается до 17-18% Ga (равновесная A2 фаза), достигая максимума при 18-20% Ga (A2+D0₃ ближнее упорядочение). При увеличении содержания Ga до 23% магнитострикция снижается из-за дальнего D0₃ упорядочения структуры. Второй пик магнитострикции при содержании около 27% Ga соответствует максимальной степени упорядочения (доля фазы D0₃). При содержании Ga > 28% наблюдается резкое снижение магнитострикции из-за образования структуры из смеси B2 и Fe₁₃Ga₉ фаз.

2) Проведено систематическое исследование фазовых превращений в литых Fe-Ga сплавах в диапазоне от 15 до 45% Ga как при непрерывном нагреве с использованием дифракции нейтронов в режиме "in situ", калориметрии, магнитометрии, дилатометрии и внутреннего трения, так и с использованием длительных изотермических отжигов (до 1800 ч) с анализом структуры с использованием рентгенофазового анализа, EBSD-анализа (включая анализ фазовой структуры) и ПЭМ. Для сплавов в районе второго максимума магнитострикции (26-28% Ga) аналогичным образом показано, что граница между двух- и однофазной областью ($L_{12} + A2 \leftrightarrow L_{12}$) должна быть смещена в сторону более низких концентраций по Ga (25,5%) по сравнению с указанной на существующих диаграммах (~26,3% Ga), а A2 фазу в двухфазной области было бы правильнее заменить на D0₃. При непрерывном нагреве дифракция нейтронов в режиме "in situ" подтверждает 100% - ное завершение фазового перехода $D0_3 \rightarrow L_{12}$ в сплавах этой группы.

3) Для сплавов с содержанием Ga в районе первого максимума магнитострикции (17-19% Ga) с помощью дифракции нейтронов в режиме "in situ" при непрерывном нагреве со скоростью 2 К/мин наблюдается начало упорядочения D0₃ и аннигиляция закалочных вакансий при температуре около 250-350 °С. При дальнейшем нагреве при температуре 440-480 °С наблюдается $D0_3 \Rightarrow A2$ разупорядочение. Эти превращения второго рода приводят к соответствующим эффектам в экспериментах по изучению неупругости на кривых ТЗВТ и намагниченности на зависимостях M(T). При длительном изотермическом отжиге (до 1800 ч) при 450 и 500 °С на основании результатов рентгенофазового анализа

установлено, что в сплавах с содержанием галлия 17,5 и 18,6% образуется фаза L_{12} . Данный факт свидетельствует о необходимости уточнения существующих равновесных диаграмм и обосновывает целесообразность смещения равновесной границы между областями A_2 и A_2+L_{12} в область концентраций $<17,5\%$ Ga.

4) Структуры литых Fe-(15-45)Ga сплавов были идентифицированы после различных скоростей охлаждения. Образцы после литья (вывод 1), закалки в воде (средняя скорость охлаждения ~ 2000 К/мин) и охлаждения на воздухе (60-70 К/мин) имеют близкую фазовую структуру в сплавах с 15-33% Ga. Эти режимы охлаждения предотвращают образование плотноупакованных структур (равновесной L_{12} и метастабильной D_{019}) при комнатной температуре. В случае контролируемого охлаждения в печи (2 К/мин) образцы с $17 < Ga < 19\%$ имеют смесь A_2 и D_{03} фаз, в то время как при $Ga > 19\%$ образуется равновесная L_{12} фаза на основе ГЦК решетки. В концентрационном интервале от 25,5 до 30% A_2 , B_2 и D_{03} фазы на основе ОЦК решетки при охлаждении вместе с печью не наблюдаются, структура сплавов состоит из L_{12} и D_{019} фаз, соотношение которых зависит от скорости охлаждения.

5) Впервые построены диаграммы температурно-временных превращений в Fe-Ga сплавах с 27, 24,2, 23,1, 19,5, и 17,5% Ga. Количественно определены две критические скорости охлаждения: начала (V_{cr1}) и завершения (V_{cr2}) перехода из высокотемпературного в равновесное состояние при охлаждении. Для сплава Fe-27Ga скорость составила $V_{cr1} \approx 30$ и $V_{cr2} \approx 8$ К/мин. Для Fe-24,2Ga, Fe-23,1Ga, Fe-19,5Ga и Fe-17,5Ga сплавов определены только скорости начала образования L_{12} фазы, которые равны 10, 4, 2 и менее 0,8 К/мин, соответственно. Построенные термокинетические диаграммы и определенные критические скорости охлаждения имеют ключевое значение для выбора режимов термообработки Fe-Ga сплавов.

6) В зависимости от скорости охлаждения в интервале между первой и второй критической скоростью в сплавах с 27% Ga могут реализоваться две схемы превращения, включающие превращения первого и второго рода: (i) $A_2 \Rightarrow B_2 \Rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \Rightarrow D_{019} \rightarrow L_{12}$ или (ii) $A_2 \Rightarrow B_2 \Rightarrow A_2 \rightarrow A_1 \Rightarrow L_{12}$. При медленном охлаждении (не более 8 К/мин) сначала реализуется первая (i) схема с образованием D_{019} фазы, которая при понижении температуры переходит в L_{12} фазу. При увеличении скорости охлаждения D_{019} фаза не успевает образовываться и L_{12} фаза образуется в результате ОЦК \rightarrow ГЦК превращения по (ii) схеме.

7) Для литых сплавов с содержанием Ga выше 30% выявлены образование метастабильной двухфазной структуры: для доэвтектоидных сплавов при увеличении

содержания галлия $D0_3$ структура постепенно переходит в $B2$ структуру и появляется интерметаллидная $Fe_{13}Ga_9$ ($Ni_{13}Ga_9$) фаза. В заэвтектидном сплаве ($Fe-38,4Ga$) ее количество составляет около 70%, остальное - $B2$ фаза. В сплаве с 45,0%Ga после литья присутствует 100% $\beta-Fe_6Ga_5$ (Cr_8Al_5). При нагреве сплавов с содержанием Ga от 29 до 33% наблюдается переход: $D0_3/B2 \rightarrow Fe_{13}Ga_9$ и $L1_2$ при 400-430 и 550-600 °C. В $Fe-38,4Ga$ сплаве при нагревании $Fe_{13}Ga_9$ превращается в $\alpha-Fe_6Ga_5$ примерно при 580 °C. При длительном отжиге в сплавах с содержанием Ga от 29 до 38%, фаза $Fe_{13}Ga_9$ практически исчезает с появлением $\alpha-Fe_6Ga_5$ при отжиге в течение 300 ч при 575 °C, а $Fe-45,0Ga$ сплав имеет равновесное состояние с однофазным $\alpha-Fe_6Ga_5$ при температуре 575 °C примерно через 500 ч отжига.

8) Результаты дифракции нейтронов, магнитометрии и внутреннего трения показывают, что легирование Галфенолов типа Fe_3Ga редкоземельными элементами (Tb, Er, Yb, Sm, Pr, Dy) замедляет, а при определенной концентрации – подавляет, переход из метастабильного состояния в равновесное. Эффект легирования РЗМ становится выраженным от концентрации 0,2% РЗМ и возрастает с увеличением содержания РЗМ до 0,5-0,6%. Причиной этого эффекта является образование обогащенных Ga и РЗМ выделений на границах зерен литого образца с $D0_3$ структурой. Эти выделения затрудняют зарождение фазы $L1_2$ при нагреве или отжиге литых сплавов $Fe-(24-28)Ga$ и, следовательно, стабилизируют структуру $D0_3$. Оптимальное содержание легирующих элементов составляет около 0,2%, что позволяет как повысить магнитострикцию, так и стабилизировать полученную структуру.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю за постоянное внимание, совместные исследования и дискуссии по работе, а также благодарит за помощь сотрудников кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС» и в особенности к.т.н. В.В. Палачеву. Автор признателен проф. А.М. Балагурову и его научной группе в ОИЯИ (г. Дубна, Россия) за помощь в проведении и анализе результатов экспериментов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] A.E. Clark et al. Proceedings of the 7th International Conference on New Actuators, Bremen, Germany (2000) 111.
- [2] J.P. Joule, Ann. Electr. Magn. Chem., 8 (1842) 219.
- [3] F.J. Darnell, Physical review, 132/1 (1963) 128-133.
- [4] R.A. Kellogg, Iowa State University, Ames, Iowa, 2003.
- [5] T.V. Jayaraman et al. Corros. Sci., 49/10 (2007) 4015-4027.
- [6] I.S. Golovin, Mater. Des., 88 (2015) 577-587.
- [7] J.B. Restorff, A.E. Clark, IEEE Trans. Magn., 42 (2006) 3120–3122.
- [8] N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy, Journal of Applied Physics, 92 (2002) 5371.
- [9] W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallk., 68 (1977) 758-764.
- [10] I.S. Golovin et al. J. Alloys Compd., 675 (2016) 393-398.
- [11] V.V. Palacheva et al. Acta Mater., 130 (2017) 229-239.
- [12] C. Dasarathy, W.H. Rothery, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A 286 (1965) 141-157.
- [13] W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallk., 68 (1977) 582-589.
- [14] H. Okamoto, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. Materials Park, OH, USA, 1993.
- [15] J. Bras et al. Acta Metallurgica, 25 (1977) 1077-1084.
- [16] O. Kubaschewski, Iron-binary phase diagrams, Springer- Verlag, Berlin, 1982.
- [17] T.V. Jayaraman et al. J. Appl. Phys., 102 (2007) 053905.
- [18] Z. Nie et al. J. Alloys Compd., 763 (2018) 223-227.
- [19] C.J. Quinn et al. J. Magn. Magn. Mater., 361 (2014) 74-80.
- [20] Q. Xing et al. Acta Mater., 56 (2008) 4536-4546.
- [21] V.A. Milyutin et al. J. Magn. Magn. Mater., 514 (2020) 167284.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Журналы из перечня ВАК

1. I.S. Golovin, A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdnyakov, V.V. Korovushkin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, N. Fazel, M. Mouas, J.-G. Gasser, F. Gasser, P. Tabary, Q. Lan, A. Kovacs, S. Ostendorp, R. Hubek, S. Divinski, G. Wilde. Comparative study of structure and phase transitions in Fe-(25–27)%Ga alloys. *J. Alloys Compd.* Vol. 811, 2019, P. 152030.
2. I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.K. Mohamed. Cooling rate as a tool of tailoring structure of Fe-(9–33%)Ga alloys. *Intermetallics.* Vol. 114, 2019, P. 106610.
3. I.S. Golovin, A.K. Mohamed, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov. Time-Temperature-Transformation from metastable to equilibrium structure in Fe-Ga. *Mater. Lett.* Vol. 263, 2020, P. 127257.
4. И.С. Головин, В.В. Палачева, А.К. Мохамед, А.М. Балагуров. СТРУКТУРА и свойства Fe-Ga сплавов - перспективных материалов для электроники, физика металлов и металловедение. Том 121 № 9, 2020, Стр. 937-980.
I.S. Golovin, V.V Palacheva, A.K. Mohamed, A.M. Balagurov. Structure and Properties of Fe-Ga Alloys as Promising Materials for Electronics. *Phys. Met. Metallogr.* Vol. 121 № 9, 2020, P. 937–980. (английская версия этой статьи)
5. A.K. Mohamed, V. V. Palacheva, V. V. Cheverikin, E.N. Zanaeva, W.C. Cheng, V. Kulitckii, S. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin. The Fe-Ga phase diagram: Revisited. *J. Alloys Compd.* Vol. 846, 2020, P. 156486.
6. V.A. Milyutin, I. V. Gervasyeva, D.A. Shishkin, Y.N. Gornostyrev, E. Beaunon, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, A.K. Mohamed, I.S. Golovin. Effect of high magnetic field on the phase transition in Fe-24%Ga and Fe-27%Ga during isothermal annealing. *J. Magn. Mater.* Vol. 514, 2020, P. 167284.
7. A.K. Mohamed, V. V Cheverikin, S. V Medvedeva, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, I.S. Golovin. First- and second-order phase transitions in Fe-(17-19)at.%Ga alloys. *Mater. Lett.* Vol. 279, 2020, P. 128508.
8. I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A.K. Mohamed, J. Cifre, L.Y. Dubov, N.Y. Samoylova, A.M. Balagurov. Mechanical spectroscopy of atomic ordering in Fe-(16-21)Ga-RE alloys. *J. Alloys Compd.* Vol. 864, 2021, P. 158819.
9. T.N. Vershinina, I.A. Bobrikov, S.V Sumnikov, A.O. Boev, A.M. Balagurov, A.K. Mohamed, I.S. Golovin. Crystal structure and phase composition evolution during heat treatment of Fe-45Ga alloy. *Intermetallics.* Vol. 131, 2021, P. 107110.