

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

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Магнитострикционные материалы на основе железа.....	10
1.2 Анализ равновесной и метастабильной диаграмм состояния системы Fe-Ga	15
1.3 Тройная система Fe-Ga-Me (Me – переходные металлы).....	20
1.4 Тройная система Fe-Ga-PЗМ.	22
1.5 Изучение фазовых превращений в Fe-Ga сплавах методом дифракции нейтронов.	31
1.6 Структура и магнитные свойства Fe-Ga сплавов при фазовых превращениях.....	37
Выводы по первой главе	39
Глава 2. Материалы и методики исследования	40
2.1 Материалы и термическая обработка.....	40
2.2 Методы дифракционного анализа	42
2.2.1. Дифракция нейтронов.....	42
2.2.2. Рентгеновская дифракция.....	46
2.3 Методы структурного анализа	47
2.3.1. Оптическая микроскопия	47
2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия и дифракция обратно рассеянных электронов.....	48
2.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	48
2.4 Методы физического анализа	48
2.4.1. Измерение магнитострикции	48
2.4.2. Вибрационная магнитометрия	49
2.4.3. Внутреннее трение	50
2.4.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия	53
2.4.5. Дилатометрия.....	54
2.4.6. Измерение микротвердости.....	54
Глава 3. Метастабильная структура литых и быстро закаленных Fe-(15-45)Ga сплавов и фазовые превращения в них при нагреве.....	55
3.1 Структура и свойства Fe-Ga сплавов в быстро охлажденном литом состоянии и их классификация на группы по структурному состоянию	55
3.2 Фазовые переходы в сплавах первой группы с Fe-(15-21)Ga при нагреве	58
3.3 Фазовые переходы в сплавах второй группы с Fe-(23-28)Ga при нагреве	62
3.4 Фазовые переходы в сплавах третьей группы с Fe-(29-45)Ga при нагреве.....	68
3.5 Влияние редкоземельных металлов на структуру и свойства Fe-Ga сплавов.....	72

3.5.1. Структура и свойства Fe-Ga-PЗМ сплавов в быстро охлажденном литом состоянии	72
3.5.2. Фазовые превращения при нагреве сплава типа Fe-19Ga после легирования PЗМ	75
3.5.3. Фазовые превращения при нагреве сплава типа Fe-27Ga после легирования PЗМ	79
Выводы по третьей главе	80
Глава 4. Влияние содержания Ga на сплавы Fe-Ga в их равновесном состоянии после длительного отжига, включая пересмотренную фазовую диаграмму равновесия.....	83
4.1 Влияние изотермических выдержек на структуру литых Fe-(15-21)Ga сплавов с метастабильной структурой	83
4.2 Длительные выдержки и квазиравновесные структуры для Fe-(15-21)Ga сплавов	85
4.3 Влияние изотермических выдержек на структуру литых Fe-(23-28)Ga сплавов с метастабильной структурой	87
4.4 Длительные выдержки и квазиравновесные структуры для Fe-(23-28)Ga сплавов	90
4.5 Влияние редкоземельных металлов на формирование квази-равновесной структуры Fe-(23-28)Ga сплавов при использовании длительных выдержек.....	92
4.6 Влияние отжига в магнитном поле на кинетику фазовых превращений в Fe-(23-28)Ga сплавах....	94
4.7 Формирование равновесных структур при длительных выдержках в Fe-(29-45)Ga сплавах ...	94
4.8 Критический анализ существующих фазовых диаграмм на базе полученных результатов	97
Выводы по четвертой главе	100
Глава 5. Влияние скорости охлаждения на структуру и функциональные свойства Fe-Ga сплавов.....	102
5.1 Влияние скорости охлаждения на структуру Fe-Ga сплавов. Критические скорости охлаждения	102
5.2 Построение термокинетической диаграммы фазового распада высокотемпературной A2 фазы в сплаве типа Fe-27Ga.....	105
5.3 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-27Ga сплава	109
5.4 Построение термокинетической диаграммы распада метастабильной фазы в Fe-(17-19)Ga сплавах.....	109
5.5 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-(17-19)Ga сплавов.	115
5.6 Построение термокинетической диаграммы фазового распада Fe-(23-24)Ga сплавов.....	116
5.7 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-(23-24)Ga сплавов.....	119
5.8 Сравнительный анализ структуры слитков, полученных с различной скоростью охлаждения	119
Выводы по пятой главе	122
Выводы по работе.....	123
Список использованных источников	126

Введение

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 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 почти параболически 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 [1,4,6-8,11,17] с помощью различных методов, включая рентгеновскую дифракцию, световую, сканирующую и просвечивающую микроскопию, калориметрию, дилатометрию и Мессбауэровскую спектроскопию. В последние пять лет появились диффракционные 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.

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.

* Здесь и далее состав сплавов указан в атомных процентах.

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.

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 °C) показал, что по сравнению с существующими равновесными диаграммами:

- граница между однофазной областью с A2 (α -Fe) структурой и двухфазной областью ($A2+L1_2$) находится при более низком содержании Ga,
- однофазная область существования $L1_2$ (Cu_3Au) фазы начинается по крайней мере с 25,5% Ga, то есть она шире, чем указано на большинстве существующих диаграмм.

2) При охлаждении появление $L1_2$ 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 ($L1_2$), вторая (~8 К/мин) – характеризует завершение перехода из метастабильного в равновесное состояние. Для

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

Fe- x Ga сплавов с $x = 17,5, 19,5, 23,1$ и $24,2\%$ определены первые критические скорости охлаждения (начало появления фазы $L1_2$). Увеличение доли $A2(D0_3)$ фазы в двухфазной области $A2(D0_3)+L1_2$ снижает первую критическую скорость и замедляет образование $L1_2$ 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 ($L1_2$) с отрицательной магнитострикцией. Эффект легирования на замедление фазового превращения $A2(D0_3) \rightarrow L1_2$ 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 $L1_2$ 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 $D0_3$ (BiF_3) постепенно заменяется $B2$ ($CsCl$), в структуре появляется интерметаллическая фаза $Fe_{13}Ga_9$ ($Ni_{13}Ga_9$), которая не идентифицирована на диаграмме Кёстера-Гёдике и была обозначена как М-фаза. Показаны температурные интервалы ее существования с последующим растворением с образованием α - Fe_6Ga_5 структуры при длительном отжиге (до 1800 ч) сплавов с содержанием Ga от $28,9$ до $38,4\%$, в диапазоне температур от 300 до 500 °C. Результаты структурного анализа литого сплава с $x=45,0\%$ показывают, что в образце сохраняется высокотемпературная фаза β - Fe_6Ga_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 ($T < 600$ °C) 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 диаграмме Кёстера-Гёдеке [13], Кубашевски [16] и Окамото [14] в низкотемпературной области (ниже 600 °C) между A_2/A_2+L_{12} , A_2+L_{12}/L_{12} , и $L_{12}/L_{12}+Fe_6Ga_5$, а также температурно-временные интервалы перехода метастабильной фазы в равновесную для сплавов системы Fe-xGa с $x = 15-45\%$,

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- x Ga 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.

Публикации

Результаты исследования изложены в 9 рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК.

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.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Магнитострикционные материалы на основе железа

Явление магнитострикции, то есть изменение размеров кристаллического тела при намагничивании и размагничивании было открыто Джеймсом Джоулем в 1842 году [19]. Магнитострикция обусловлена изменением энергетического состояния материала в магнитном поле и, как следствие, расстояний между атомами [20,21]. Магнитострикционные материалы способны значительно изменять свои линейные размеры и форму при намагничивании. Этот эффект позволяет преобразовывать электромагнитную энергию в механическую и наоборот. Обратное по отношению к магнитострикции явление известно как эффект Виллари [22], состоящий в изменении намагниченности тела при его деформации в упругой области нагружения.

Магнитострикция оценивается безразмерной величиной – относительным изменением размера образца $\lambda = \Delta l / l$, где Δl – удлинение (или укорочение) при включении магнитного поля H , а l – длина образца. В экспериментах обычно измеряется $\lambda_{||}$ – продольная магнитострикция, когда напряженность поля H совпадает с направлением измерения, λ_{\perp} – поперечная магнитострикция, когда указанные направления взаимно перпендикулярны. Между собой продольная и поперечная магнитострикции связаны как [20,21]:

$$\lambda_{\perp} = -\lambda_{||}/2. \quad (1)$$

Различают изотропную и анизотропную магнитострикцию. Характерная черта анизотропной магнитострикции состоит в том, что меняется форма образца практически без изменения его объема. Согласно теории одноионного механизма, электронное орбитальное облако у магнитного атома приобретает анизотропную (несферическую) конфигурацию. При приложении внешнего магнитного поля (H), магнитный момент атома или иона ориентируется в направлении поля с одновременным разворотом анизотропного электронного облака. В результате кристаллическая решетка подвергается анизотропной деформации, то есть магнитострикции, определяемой симметрией кристалла и направлением магнитного поля [20,21].

В кубических кристаллах анизотропная магнитострикция обычно характеризуется двумя основными константами λ_{100} и λ_{111} , то есть относительным изменением размера кристалла в направлениях [100] и [111] при намагничивании. Константы λ_{100} , λ_{111} могут быть как положительными, так и отрицательными. Знак и величина магнитострикции зависят от состава вещества, температуры, кристаллографической текстуры, примесей, термической обработки и др. Магнитострикция насыщения в 3d-металлах, таких как Fe,

Co и Ni, или в сплавах Fe-Ni и Fe-Co ограничена несколькими десятками ppm (10^{-6}), а поле насыщения составляет несколько сотен Эрстед (100 Эрстед ~ 8 кА/м).

В таблице 1.1 приведены основные магнитные характеристики для некоторых элементов и сплавов: магнитная проницаемость (μ), магнитострикция насыщения (λ_s) и коэрцитивная сила (H_c). Сплав пермендюр, имеет сравнительно большие положительные значения магнитострикции насыщения и намагниченности, ферриты обладают высокими удельным электрическим сопротивлением и коррозионной стойкостью. Кроме того, сплавы на основе железа и кобальта сравнительно дешевы.

Однако сравнительно низкие величины магнитострикции этих материалов заметно сдерживают их широкое применение в технике. Значения магнитострикции для промышленных сплавов варьируются от -25 до +70 ppm. Для сплавов специального назначения (функциональных сплавов) желательно иметь величину магнитострикции выше, а величину поля насыщения - меньше.

Системой с громадным магнитострикционным эффектом являются сплавы на основе редкоземельных металлов со структурой типа $R_xR'_{1-x}Fe_2$ (напр., $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ Terfenol-D) [23]. Они обладают большими, а точнее - гигантскими значениями магнитострикции порядка 1000-2000 ppm [23-25]. Однако, низкий комплекс механических свойств и большая собственная магнитокристаллическая анизотропия, возникающая из-за наличия редкоземельных ионов, приводит к тому, что для насыщения намагниченности требуется значительное магнитное поле ($H_s > 1000$ Э или ~ 80 кА/м). Эти особенности ограничивают применение сплавов на основе редкоземельных элементов.

Таблица 1.1. Магнитострикционные характеристики некоторых сплавов.

Материал, его марка	Химический состав	μ	$\lambda_s \times 10^{-6}$	$H_c \times 10^2$, А/м
Железо технической чистоты	99%Fe поликристалл	5000	25	76
Никель, НП2Т	Ni > 98%	35	-37	1,7
Тербий	поликристалл	-	1230	-
Диспрозий	поликристалл	-	1400	-
Сплав пермендюр, 49КФ	49% Co, 2% V, ост. Fe	200	+70	1,4
Сплав алфер, 12Ю	12,5% Al, ост. Fe	30	+40	0,12
Сплав НИКОСИ	4% Co, 2% Si, ост. Ni	210	от -25 до -27	0,2-0,3
Керамические ферриты	Ni-, Co-, Cu-ферриты	15-25	от -26 до -30	2-4
Терфенол D	$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$	2-10	1000-2000	~ 5000
$SmFe_2$	интерметаллид	-	-1560	-
$TbFe_2$	интерметаллид	-	1753	-
$DyFe_2$	интерметаллид	-	433	-

Галфенолы являются в отдельных случаях хорошей альтернативой сплаву Terfenol-D из-за удачного сочетания их функциональных и механических свойств. Магнитострикция Fe-Ga сплавов сильно зависит от структуры и фазового состава сплава. В работе [26] приводятся данные по магнитострикции для монокристаллов сплавов Fe-Al в сравнении с монокристаллами Fe-Ga (рис. 1.1). По оси у отложена суммарная магнитострикция насыщения:

$$(3/2\lambda_{100} = -\lambda_{//} + \lambda_{\perp}) \quad (2)$$

в направлении [100] в ppm, по оси x концентрация Al или Ga в ат. %.

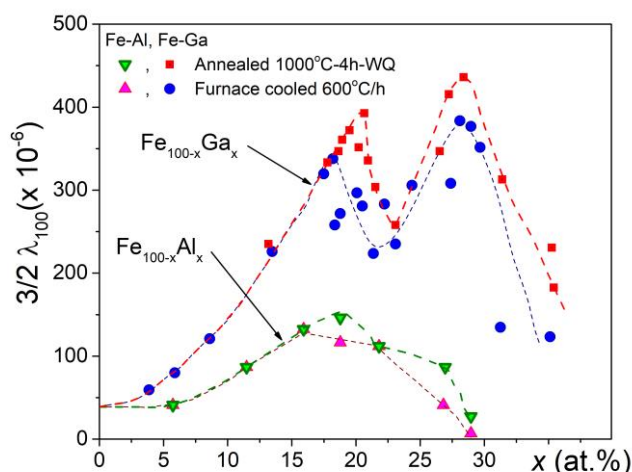


Рис. 1.1. Зависимость магнитострикции для сплавов Fe-Ga и Fe-Al [26]. Приведено значение $3/2\lambda_{100}$ для монокристаллов Fe-Ga и Fe-Al. Синие кружки и розовые треугольники (вверх) показывают значения после охлаждения образцов в печи со скоростью 600 °C/час, Красные квадраты и зеленые треугольники (вниз) - выдержка в печи 4 ч. с последующей закалкой в воду с 1000 °C.

На кривой зависимости магнитострикции от содержания Ga наблюдается два максимума в районе 18-20 и 27-28 %. Увеличение магнитострикции $3/2\lambda_{100}$ происходит при замещении даже небольшого количества Fe на Ga. Первый максимум магнитострикции для сплава Fe-Al также имеет место при содержании Al около 18%, то есть вблизи предела его растворимости в α -Fe (атомы Al и Ga находятся в узлах ОЦК решетки α -Fe). До определенной степени фазовые диаграммы систем Fe-Al и Fe-Ga подобны друг другу со стороны железа. Оба элемента увеличивают магнитострикцию в ОЦК сплавах на основе Fe. Однако для монокристаллического сплава с Al величина магнитострикции в направлении [100] более чем в 2,5 раза уступает по своему значению сплаву Fe-20Ga.

Магнитострикция почти параболически увеличивается до 17% Ga, независимо от предварительной термической обработки, однако при содержании Ga от 17 до 20% термообработка существенно влияет на величину магнитострикции. Она достигает максимального значения (около 400 ppm) при 19% Ga в случае закалки из однофазной A2

области. При дальнейшем увеличении содержания Ga магнитострикция снижается. Это снижение связывается с появлением упорядоченной $D0_3$ структуры. Второй пик магнитострикции обнаружен при содержании около 27% Ga, который, по мнению некоторых авторов [26] является следствием значительного снижения модуля сдвига в этих сплавах. Затем, на зависимости наблюдается падение магнитострикции из-за образования упорядоченной равновесной $L1_2$ фазы, обладающей отрицательной магнитострикцией. Термическая обработка может оказать значительное влияние на содержание $A2$, $D0_3$, $L1_2$ фаз, а значит и на магнитострикцию в Fe-Ga сплавах, при содержании $Ga > 17\%$.

Чопра и Вутиг обнаружили, что монокристаллы $Fe_{73.9}Ga_{26.1}$ и $Fe_{82.9}Ga_{17.1}$ при увеличении магнитного поля помимо анизотропной деформации также изменяют и свой объём, расширяясь сразу во всех направлениях [27]. Этот эффект называется магнитострикцией не Джоулевского типа. Авторы исследовали магнитную структуру образцов Fe-Ga методом интерференционной контрастности при нанесении на их поверхность коллоидного состава и показали, что магнитная структура имеет вид периодического двумерного массива микрообъемов размером в несколько мкм. Эти микрообъемы формируются в результате закалки образца - его нагрева и быстрого охлаждения. Вероятной причиной их появления, по мнению авторов работы, являются волны зарядовой плотности [27].

С целью проверки этой гипотезы Янкунь Хэ с соавт. провел тщательные измерения магнитострикции монокристалла состава $Fe_{83}Ga_{17}$ [28]. Результаты эксперимента не подтвердили гипотезу о магнитострикции не Джоулевского типа в Fe-Ga сплавах: авторы приводят доказательства того, что исследованный образец сохраняет свой объем в процессе намагничивания. Эксперимент был проведен путем измерения размеров кубического монокристаллического образца в трех перпендикулярных направлениях (рис. 1.2). Результаты работы [29] по измерению магнитострикции образцов монокристаллов состава $Fe_{83}Ga_{17}$ также не подтвердили гипотезу [27]: гидростатическое взвешивание образцов показало, что природа магнитострикции Джоулевская и в каждом случае изменение объема образца не превышало 5 ppm.

Несмотря на то, что о высокой магнитострикции Fe-Ga сплавов известно два десятилетия [30], причина этого явления до сих пор не установлена однозначно. Последовательно и параллельно предлагались различные модели и гипотезы. Среди них можно выделить идею об усилении спин-орбитального взаимодействия в Fe-Ga сплавах из-за присутствия в них атомов Ga [31-33]. В большинстве публикаций рост магнитострикции в Fe-Ga сплавах связывается с их 'тонкой' структурой и, в частности, с

формированием микро- или нано- неоднородной структуры [34-39]. В работе [34] была выдвинута гипотеза, получившая впоследствии развитие, о том, что локальное упорядочение пар атомов Ga вдоль направления $\langle 001 \rangle$ в A2 решетке является причиной увеличения магнитострикции. Значения магнитострикции в большей или меньшей степени зависят от термической обработки для сплавов с различным содержанием Ga [11,26,40].

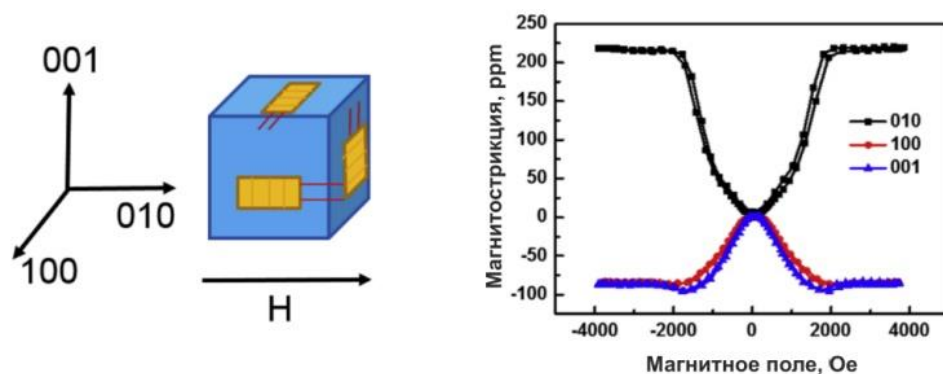


Рис. 1.2. Показано как на образец монокристалла $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ были прикреплены тензодатчики в процессе измерения магнитострикции и приведен график зависимости магнитострикции от приложенного поля в трех направлениях. В направлении $[100]$ и $[001]$ измерения показали отрицательные значения [28].

В отношении того, что представляют собой эти неоднородности с размером, как правило, не превышающим 10 нм, также нет единого мнения [28,41-46]. В литературе упоминаются как просто неоднородности [38], так и неоднородности с упорядоченной структурой по типам B2 [47], D0_3 [48], модифицированной D0_3 [49] и структурой моноклинного ($6M$) мартенсита [50]. Если два B2 комплекса оказываются рядом (рис. 1.3а), то можно уже говорить не о B2, а о *модифицированной* D0_3 структуре (рис. 1.3б), в которой атомы замещения располагаются не по диагонали друг к другу как в D0_3 структуре (рис. 1.3а), а друг под другом. Несмотря, на возникшую в литературе путаницу по этому поводу, многие авторы отмечают, что B2 или $m\text{-D0}_3$ неоднородности на нано уровне оказывают значительное влияние на формирование магнитных свойств Fe-Ga сплавов, в особенности, на их магнитострикцию.



Рис. 1.3. Структуры B2 (две элементарные ячейки B2) (а) и модифицированная D0_3 (б).

Помимо этих фаз, которые можно найти на диаграммах Fe-Ga, упоминаются также отсутствующие на этих диаграммах фазы L_{60} и D_{022} [32,37,38,49,51-53] в качестве некоторых промежуточных состояний, и именно с этими структурами авторы ассоциируют высокую магнитострикцию сплавов. Путем моделирования в работе [36] показано, что нано выделения D_{03} в A2 матрице могут трансформироваться в ГЦТ D_{022} фазу посредством бездиффузионной перестройки решетки. Формирование промежуточной упорядоченной ГЦТ структуры типа L_{60} было предсказано вычислениями из первых принципов [54] и подтверждается в ряде экспериментальных работ [35-37]. По мнению Цзян с соавт. магнитострикция сплавов Fe-Ga может быть значительно увеличена за счет микролегирования Fe-Ga сплавов редкоземельными элементами, которые участвуют в формировании нано неоднородностей и усиливают тетрагональные искажения вокруг них [35,36,55].

В настоящее время нет строгого и физически обоснованного объяснения механизма вклада структурных неоднородностей того или иного типа в столь значительное (в десятки раз) повышение магнитострикции α -Fe. В большинстве работ просто постулируется, что нано неоднородности ответственны за большую магнитострикцию через их магнитоупругую связь с матрицей A2 или из-за тетрагональных искажений матрицы, создаваемых этими выделениями. Авторы работы [35] предположили, что твердые растворы Fe-Ga могут содержать очень мелкие мартенситные зародыши с низкой симметрией решетки. По мнению авторов работы [55], нано выделения D_{03} фазы в A2 матрице могут трансформироваться в 6M мартенсит под действием внешних магнитных полей [50], что приводит к увеличению магнитострикции. При этом остается не ясно как эти превращения на микро и даже нано уровне приводят к макроскопическому эффекту фазового превращения.

1.2 Анализ равновесной и метастабильной диаграмм состояния системы Fe-Ga

Наиболее широко известной равновесной диаграммой Fe-Ga является диаграмма, опубликованная в 1982 году Отрудой Кубашевски [16]. Основа для ее построения была заложена в работах Кёстера и Гёдике [9,13,56], в которых методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы Fe-Ga сплавы в интервале концентраций от 0 до 50 ат.% Ga (в настоящем обзоре авторы используют только атомные проценты). Так как исследования Кёстера и Гёдике были опубликованы на немецком языке, они, к большому сожалению, впоследствии выпали из поля зрения исследователей, несмотря на то, что в них есть много интересных

результатов, выходящих за рамки равновесного состояния Fe-Ga сплавов и описывающих кинетические аспекты фазовых превращений.

Фазовые диаграммы Fe-Ga были представлены и другими авторами, например, Дасараси и Юм-Розери 1964 г [57]. В ней, как и в статье, опубликованной в 1977 г на французском языке Дж. Брасом с соавт. [15], имеется ряд отличий от диаграмм Кубашевски и Кёстера-Гёдике. Так, например, область существования упорядоченной фазы L_{12} при комнатной температуре намного шире на диаграмме Браса, чем на диаграмме Кубашевски, а область сосуществования A_2 и L_{12} фаз при комнатной температуре значительно уже. Наблюдаются несовпадения по температурам превращения: например, если температура образования фазы D_{019} из B_2 для диаграмм Кубашевски и Кёстера-Гёдике равна 680 °C (при концентрации 27,5% Ga), то на диаграмме Дж. Браса она около 730 °C (при концентрации 28,7% Ga). Еще одна диаграмма, заслуживающая пристального внимания, опубликована Х. Окамото в 1992 году [14]. Диаграмма Окамото близка к диаграммам [13,16], но имеются отличия в положении линии сольвуса между областями существования фаз A_2 и (A_2+D_{03}) : точка предельной растворимости Ga в α -Fe при комнатной температуре соответствует ~14% Ga, и линии между A_2/B_2' и B_2'/B_2 областями расходятся с увеличением концентрации галлия и температуры от 650 °C. Область существования L_{12} фазы при комнатной температуре смещена на 0,5% Ga по сравнению с диаграммой состояния [16]. Основные отличия между этими диаграммами касаются следующих моментов (рис. 1.4):

(а) Область существования однофазной L_{12} структуры: так на диаграммах состояния Кубашевски и Кёстера-Гёдике при комнатной температуре она находится в интервале 26,3-28,6% Ga, на диаграмме состояния Браса этот интервал значительно шире и составляет от 25 до 32% Ga и на диаграмме Окамото интервал близок к диаграммам [16,13], однако он смещен влево и составляет 26,9-28,6% Ga.

(б) Зависимость температуры $L_{12} \rightarrow D_{019}$ превращения от содержания Ga в сплаве: на диаграммах [16] и [9,13,56] она увеличивается от 605 до 619 °C при увеличении концентрации Ga от 26,2 до 29,1%, в то время как на диаграмме Браса она уменьшается от 625 до 595 °C при увеличении концентрации Ga от 25 до 32%.

(в) На диаграмме Браса область существования A_2 фазы шире и, соответственно предельная растворимость Ga в Fe составляет 22,7% Ga. Для диаграмм Кубашевски и Кёстера-Гёдике эта точка – 20,6% Ga. Можно отметить, что вся диаграмма Браса как бы смещена вправо по концентрациям Ga и вверх по температурам относительно диаграмм Кубашевски, Кёстера-Гёдике и Окамото, а при температурах ниже 550 °C и концентрациях от 22,7-25% Ga отмечено появление метастабильной D_{03} фазы.

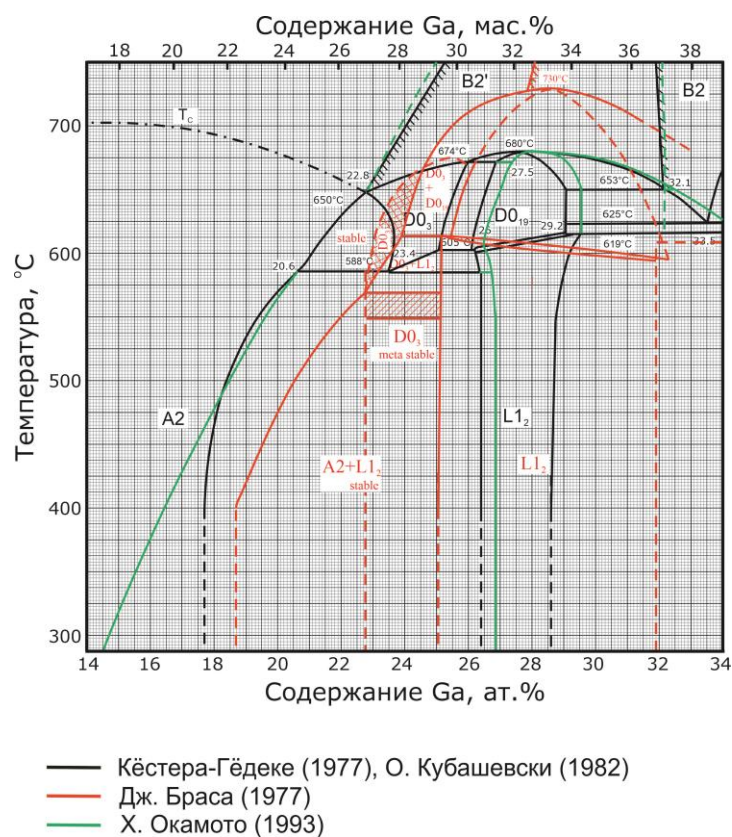


Рис. 1.4. Совмещенные диаграммы состояния Fe-Ga: О. Кубашевски (1982) по данным Кёстера-Гёдеке (1977), Дж. Браса (1977) Х. Окамото (1992) [13-16].

Элементарные ячейки этих фаз приведены на рис. 1.5 без учета их размера. Структурная информация по каждой из этих фаз представлена в таблице 1.2.

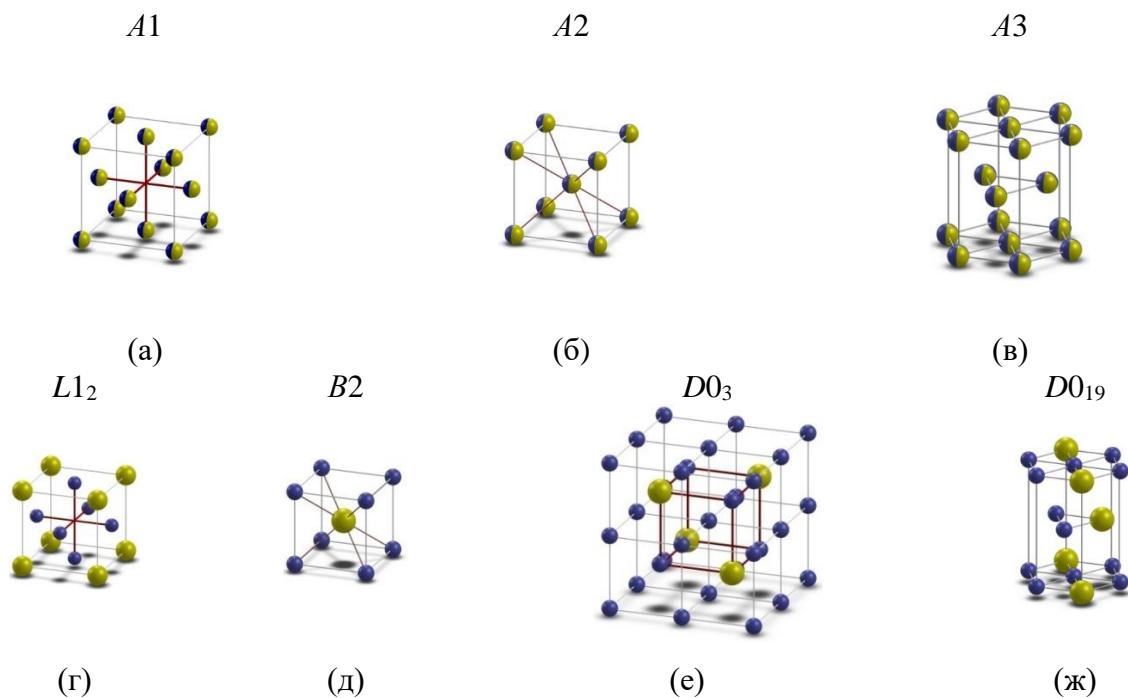


Рис. 1.5. Элементарные ячейки фаз в системе Fe-Ga: A1 (а) A2 (б), A3 (в), L1₂ (г), B2 (д), D0₃ (е), D0₁₉ (ж) без соблюдения масштаба. Желтые шары – атомы галлия, синие шары – атомы железа.

Если структура Fe-Ga сплавов в равновесном состоянии с содержанием Ga до 30% определена достаточно надежно, то этого нельзя сказать о сплавах с более высоким содержанием Ga. Так диаграммы состояния Кубашевски и Окамото совпадают относительно структуры соединения Fe_6Ga_5 . Фаза Fe_6Ga_5 образуется при 800 °С по перитектоидной реакции и в температурном интервале 770-778 °С. Соединение Fe_6Ga_5 образуется из твердого раствора и соединения Fe_3Ga_4 и претерпевает полиморфное превращение, температура которого со стороны Ga составляет 778 °С.

Таблица 1.2. Общие характеристики структур в системе Fe-Ga.

Тип решетки	Состав	Симметрия	Пространственная группа	Базовая решетка
A1	AB (FeGa)	Кубическая	$Fm\bar{3}m$	ГЦК
A2	AB (FeGa)	Кубическая	$Im\bar{3}m$	ОЦК
A3	AB (FeGa)	Гексагональная	$P6_3/mmc$	ГПУ
B2	AB (FeGa)	Кубическая	$Pm\bar{3}m$	ОЦК
D0 ₃	A ₃ B (Fe_3Ga)	Кубическая	$Fm\bar{3}m$	ОЦК
L1 ₂	A ₃ B (Cu_3Au)	Кубическая	$Pm\bar{3}m$	ГЦК
D0 ₁₉	A ₃ B (Cd_3Mg)	Гексагональная	$P6_3/mmc$	ГПУ

При температуре около 778 °С низкотемпературная фаза α (по Окамото) или R (по Кубашевски) с моноклинной симметрией переходит в β (по Окамото) или H (по Кубашевски) модификацию с ромбоэдрической симметрией.

Таким образом, сплавы с содержанием Ga от 29 до 48% в равновесном состоянии должны иметь эвтектоидную структуру, состоящую из смеси L1₂ и R (α) модификации интерметаллида Fe_6Ga_5 .

Однако на практике для получения равновесной структуры Fe-Ga сплавов требуется весьма длительный отжиг, исчисляемый неделями или даже месяцами. Поэтому структура галфенолов после литья далека от предлагаемой равновесными диаграммами. На практике условия кристаллизации галфенолов таковы, что обычно формируется метастабильное фазовое состояние. Это справедливо также для большинства видов термических обработок с охлаждением в воде, масле или на воздухе. Более того, даже охлаждение в печи не позволяет достигнуть равновесного состояния и в сплаве формируются фазы A2, D0₃ и L1₂.

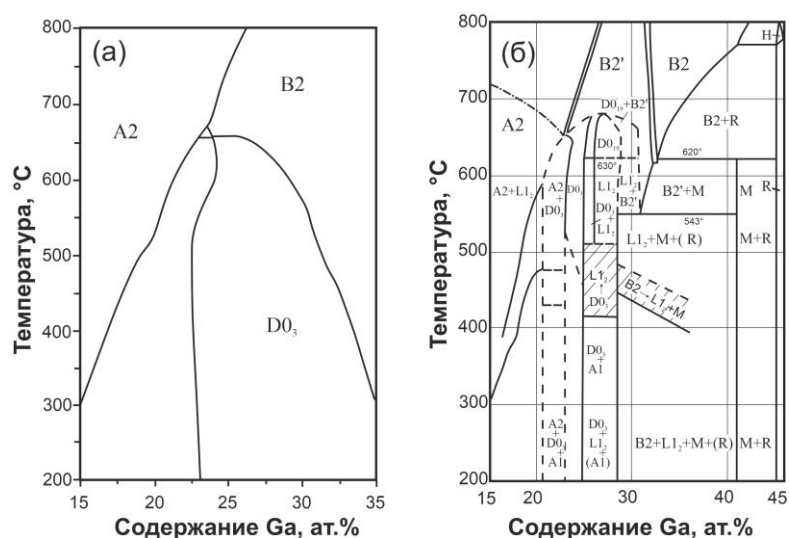


Рис. 1.6. Метастабильная диаграмма состояния Fe-Ga [58] (а) и равновесная диаграмма Fe-Ga с указанием интервалов превращения метастабильных фаз [9] (б).

Для сплавов Fe-Ga наиболее востребованным является участок с содержанием Ga примерно до 30%. Фрагмент этой части метастабильной диаграммы представлен на Рис. 1.6 а по данным Икеда с соавт. [58]. Данная диаграмма, тем не менее, носит весьма обобщенный характер, т.к. не соотнесена авторами с конкретными скоростями охлаждения, размером образцов и прочими параметрами, определяющими конечную структуру образцов. На рис. 1.6 б приведена равновесная диаграмма по Кёстеру-Гёдке [9], на ней авторами нанесены температурно-концентрационные области перехода из неравновесного в равновесное состояние.

Согласно равновесной диаграмме Fe-Ga, неупорядоченная ОЦК (A2) фаза находится в равновесии с упорядоченной ГЦК (L1₂) фазой. В реальных условиях кристаллизации сплавов это не соответствует действительности. Рис. 1.6 а иллюстрирует метастабильное равновесие между A2 и метастабильной D0₃ фазой, которая конкурирует с равновесной L1₂ при температурах ниже ~650 °С в очень широком интервале концентрации. Таким образом, при определенных условиях кристаллизации в сплавах с 17-20% Ga могут формироваться разупорядоченная A2 и упорядоченная D0₃ фазы. А в сплавах с 27-28% Ga в зависимости от температуры могут формироваться три неупорядоченные структуры: A1, A2 и A3. На основе этих трех неупорядоченных структур могут образоваться четыре упорядоченные структуры: L1₂ на основе ГЦК-фазы; B2 (и D0₃) на основе ОЦК-фазы, и D0₁₉ на основе ГПУ фазы (Рис. 1.5).

При медленных скоростях охлаждения (0,1-0,4 К/мин) в сплаве с 19% Ga обнаружены микро выделения ГЦК ($L1_2$) фазы [59,60]. В сплавах Fe-Ga с содержанием Ga более 18,5 % параметр решетки уменьшается и наблюдается $D0_3$ упорядочение при

медленном охлаждении или при низкотемпературном отжиге. Сплавы с содержанием Ga > 20 % имеют дальний порядок D0₃ структуры уже в литом состоянии.

В структуре двойных Fe-Ga сплавов методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии ряд авторов наблюдал как D0₃, так и модифицированные-D0₃ (*m*-D0₃) нано-включения [61]: *m*-D0₃ включения имеют размер около 2-5 нм и наблюдаются в сплавах с концентрацией Ga от 19 до 23% Ga. Включения D0₃ типа имеют размер около 2-80 нм и существуют в сплавах в интервале концентраций от 23 до 27% Ga. При концентрации Ga > 19%, объемная доля *m*-D0₃ включений понижается, что коррелирует со снижением константы насыщения магнитострикции.

1.3 Тройная система Fe-Ga-Me (Me – переходные металлы)

Известно, что небольшие добавки переходных металлов, таких как Al, V, Cr, Mo увеличивают магнитострикцию (λ_{100}) монокристалла чистого железа [62,63]. Kawamiya и Adachi [64] и Nishino с соавт. [65] показали, что добавление переходных элементов с большим или меньшим количеством электронов на атом, чем у железа, стабилизирует фазу D0₃ в Fe-Ga сплавах. В работе [66] рассмотрено дополнительное легирование Sn, Si, Ge, Ni и Co поликристаллического сплава Fe₈₀Ga₂₀. Магнитострикция уменьшается при добавлении 2,5 % Sn, Si и Ge, а при добавлении 5 %Ni или 5 %Co в тот же сплав Fe₈₀Ga₂₀ за счет замены атомов Fe также наблюдалось значительное снижение магнитострикции. Dai с соавторами [67] исследовал влияние легирования кобальтом (7 и 10 %Co) сплавов состава Fe₉₀Ga₁₀, Fe₈₈Ga₁₂ и Fe₈₃Ga₁₇. Авторы пришли к выводу, что добавка Co в Fe-Ga сплавах приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению модуля сдвига, а также Co значительно снижает магнитострикцию в закаленном сплаве Fe₈₃Ga₁₇. В двойном сплаве магнитострикция составила 320 ppm, а в тройном Fe₇₆Ga₁₇Co₇ всего лишь 90 ppm. В работе [68] исследовано влияния добавки Be в поликристаллический сплав Fe₈₀Ga₂₀ и отмечено незначительное снижение магнитострикции в сплаве с 2,5 %Be: (228-216 ppm) и 7,5 %Be (228-194 ppm).

Электронные конфигурации немагнитных элементов Al и Ga $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ также подобны друг другу. Поэтому Fe-Al и Fe-Ga сплавы демонстрируют много общих черт с точки зрения их физических и механических свойств. Оба элемента Al и Ga усиливают магнитострикцию [34,69,70] и демпфирующую способность α -Fe [71]. Частичная замена атомов Ga на атомы Al в сплавах Fe-Ga приводит к некоторому снижению магнитострикции [69] и повышению механических характеристик, включая обрабатываемость [72]. Значение магнитострикции насыщения для поликристаллического сплава Fe₈₂Ga_{13,5}Al_{4,5} составило 247 ppm [73], при увеличении

содержания Al в сплаве до 6% магнитострикция насыщения все еще поддерживалась на высоком уровне, но при содержании более 9% Al магнитострикция насыщения уменьшается до ~ 200 ppm. В работе [74] для сплава близкого состава (Fe-12Ga-5Al) в закаленном состоянии магнитострикция насыщения составила 80 ppm, что иллюстрирует значительную разницу в абсолютных значениях магнитострикции от автора к автору. При легировании Fe-Ga сплавов алюминием магнитострикция насыщения снижается приблизительно пропорционально доле замененного галлия на алюминий и при постоянном суммарном содержании 18% (Ga + Al) приводит к стабилизации $D0_3$ фазы [74].

Bormio-Nunes с соавт. исследовали влияние добавок Al, Co и Ni в сплав с более низким содержанием галлия - $Fe_{85}Ga_{15}$ [75]. Слитки $Fe_{85}Ga_{15}$, $Fe_{78}Co_7Ga_{15}$, $Fe_{78}Ni_7Ga_{15}$ и $Fe_{85}Ga_{10}Al_5$ были получены путем литья в медную изложницу, атомы Co и Ni замещали атомы Fe, а атомы Al замещали Ga. Максимальное значение магнитострикции оказалось равным 75 ppm для тройного сплава $Fe_{85}Ga_{10}Al_5$, что оказалось выше значений для двойного сплава $Fe_{85}Ga_{15}$ (41 ppm). Сплавы с Co и Ni показали значения магнитострикции равные 48 и 51 ppm, соответственно. Таким образом, легирование поликристаллических сплавов Fe-Ga большинством легирующих элементов приводит к снижению значений магнитострикции двойных сплавов.

Влияние переходных металлов (V, Cr, Mn, Mo, Co, Ni, Rh) на магнитострикцию ($3/2\lambda_{100}$) в монокристаллах Fe-Ga исследовано в работе [26] - таблица 1.3. Как и для поликристаллических образцов, почти во всех случаях добавка третьего элемента (переходного металла) снизила значения магнитострикции по сравнению с характеристикой двойного Fe-Ga сплава. Исключением из этой тенденции является легирование Al и Sn, исследованное в работах [68,69,74]. Добавка олова 1,4% увеличила магнитострикцию на ~ 35 ppm, добавка 1,7% Sn увеличила на ~ 20 ppm, однако, добавка 1,6% Sn уменьшила магнитострикцию на 10 ppm. Авторами не указана причина такого разброса результатов. Отмечается, что большинство переходных металлов стабилизирует $D0_3$ структуру в Fe-Ga сплавах.

Упрочняющие Fe-Ga сплавы добавки V и Cr в количестве не более 2% оказывают не критическое влияние на магнитострикционный эффект, улучшая их механические свойства. Атомы Mn и Cr не образуют вторичных фаз и используются для увеличения предела прочности. Увеличение содержания Mn выше 1% приводит к значительному уменьшению магнитострикции. Легирование Co, Ni и Rh приводит к значительному уменьшению магнитострикции в монокристаллах.

Таблица 1.3. Влияние третьего элемента на магнитострикцию ($3/2\lambda_{100}$) в Fe-Ga монокристаллах.

Третий элемент (X) и его содержание в ат.%	Содержание Ga в сплаве Fe-Ga-X в ат.%	Изменение магнито-стрикции, ppm
1.6 V	16	-41
1.9 V	17,5	-78
2.1 Cr	16	-43
5.1 Cr	17	-244
10.5 Cr	15	-272
0.9 Mn	17	-17
3.8 Mn	16,5	-51
4.1 Mn	17,5	-67
1 Mo	18,4	-84
2.7 Mo	13,2	-54
1 Co	17,8	-20
2 Co	19,3	-140
9.7 Co	16	-181
14.8 Co	17,4	-290
2.5 Ni	16	-56
3 Ni	11	-73
1.5 Rh	9,5	-40
1.9 Rh	17,2	-55
2.4 Rh	18,6	-86
4.7 Al	13,2	-53
9.1 Al	13,2	-76
1.4 Sn	12,4	35
1.6 Sn	17,6	-10
1.7 Sn	16	24
1.7 Sn	15,9	22
1.8 Sn	13,4	22

Наряду с выявленными общими тенденциями, следует обратить внимание на значительный разброс в абсолютных значениях магнитострикции не только в многокомпонентных, но даже в двойных сплавах у разных авторов. Это, по-видимому, связано с различиями в технике измерений магнитострикции [76].

1.4 Тройная система Fe-Ga-PЗМ.

При приложении внешнего магнитного поля (H) магнитный момент атома ориентируется в направлении поля и создает в кристаллической решетке анизотропную деформацию (магнитострикцию). В начале 1960-х годов К.П. Беловым с соавт. [77,78] была обнаружена гигантская анизотропная магнитострикция ряда редкоземельных металлов (РЗМ или RE – Rare Earth в англоязычной литературе) с гексагональной структурой при низких температурах и позже – в интерметаллидах редкоземельный элемент – переходной металл типа TbFe₂ и DyFe₂ уже при комнатных температурах. Атомы Tb, Dy и некоторых других РЗМ, обладая большими величинами орбитальных

моментов, усиливают анизотропную магнитострикцию сплавов на основе железа. Этот факт предопределил исследования в направлении повышения функциональных характеристик Fe-Ga сплавов за счет их микролегирования (допирования – в англоязычной литературе) редкоземельными элементами [38,46,79-89] в количестве 0.1-1%.

Действительно, в большинстве экспериментальных работ этому найдено подтверждение: легирование Fe-Ga сплавов РЗМ-ми приводит к значительному увеличению магнитострикции в них, вплоть до величин порядка 1000 ppm и более [90,91]. Надо отметить что, несмотря на общую тенденцию к увеличению магнитострикции в присутствии РЗМ, столь высокие значения магнитострикции (> 1000 ppm) в Fe-Ga-РЗМ сплавах не нашли подтверждения в других работах. Ниже мы приводим информацию по влиянию различных РЗМ на магнитострикционные свойства Fe-Ga сплавов и ее анализ. Влияние РЗМ на кинетику фазовых превращений в системе Fe-Ga почти не исследовалось, сообщалось только о весьма ограниченной их растворимости в твердом растворе, после чего начинает выделяться эвтектика, содержащая редкоземельные металлы.

Тербий (Tb) – элемент, обладающий сильной магнитной анизотропией и наиболее часто используемый для легирования Fe-Ga сплавов среди других РЗМ. Увеличение магнитной анизотропии сплавов влечет повышение магнитострикции, что и проявляется при добавке Tb в Fe-Ga. Этот факт отмечается всеми авторами без исключения, хотя абсолютные значения сильно отличаются от работы к работе. Так, в статье [38] отмечается, что магнитострикция в текстурированном (110) поликристаллическом сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.3}$ на 250% больше, чем у двойного сплава-прототипа $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$. Увеличение намагниченности и магнитострикции при легировании Tb авторы связывают с формированием нано неоднородностей в структуре [28,41,92].

В статье [79] изучены сплавы на основе $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x=17-19$), легированные Tb. В работе используется как теоретическое моделирование, так и экспериментальные данные для оптимизации получения наибольшей растворимости Tb в твердом растворе Fe-Ga при сохранении предпочтительной ориентации $\langle 100 \rangle$. Для сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.05}$ значение магнитострикции составило 387 ppm и относительное удлинение при растяжении равно 12,5%. Увеличение значений магнитострикции на 29% по сравнению с двойным сплавом $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ объясняется более высокой плотностью тетрагональных нано включений D0_3 фазы, вызванной дополнительным легированием Tb. Шестикратное увеличение относительного удлинения при растяжении по сравнению с нелегированным сплавом состава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ авторы связывают с концентрацией дислокаций вокруг выделений, богатых Tb, субмикронного масштаба.

В работе [80] были систематически изучены сплавы $(\text{Fe}_{0,83}\text{Ga}_{0,17})_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x = 0-0,47$) двух типов: объемные закаленные образцы и быстро закристаллизованные фольги, и были сделаны следующие выводы:

- 1) Добавки Tb эффективно увеличивают магнитострикцию и меняют намагниченность Fe-Ga сплавов. Механизм этого эффекта аналогичен роли сжимающих напряжений: за счет магнитоупругого взаимодействия приложенное напряжение сильно влияет на намагниченность и магнитострикцию посредством изменения магнитной структуры. Предварительная обработка с использованием гидростатического нагружения стала общепринятым подходом для увеличения магнитострикции за счет образования 90° доменов в Fe-Ga сплавах. Локальные деформации вокруг Ga-Ga пар или атома Tb могут привести к гетерогенности решетки, которая расширена в направлении $[001]$ и в равной степени оказывает сжимающее напряжение вдоль $[100]$ направления. Сжимающие напряжения вызывают рост 90° магнитных доменов и способствуют увеличению значений намагничивания и магнитострикции в Fe-Ga-Tb сплавах.
- 2) Добавки Tb приводят к значительным локальным микро и макроскопическим остаточным напряжениям в решетке не только в объемных закаленных образцах, но и в быстро закристаллизованных фольгах. Следовательно, намагниченностью и магнитострикцией Fe-Ga сплавов можно управлять, контролируя напряженное состояние образцов легированием РЗМ или дополнительной механической нагрузкой.
- 3) Анализ тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения подтверждает образование пар атомов Ga-Ga в направлении $[001]$ в то время, как эксперименты на импульсном источнике нейтронов (малоугловое рассеяние) указывают на появление нано областей, обогащённых Tb и смещение электронов по спине в обоих типах образцов.

В работе [93] исследовано влияние Tb на микроструктуру и магнитные свойства направленно закристаллизованных сплавов $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Tb}_x$, где $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$, выплавленных в вакуумной дуговой печи. Максимальное значение магнитострикции 160 ppm (рис. 1.7) наблюдалось в сплаве $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Tb}_{0,2}$, что в 2 раза больше, чем в аналогичном двойном сплаве (72 ppm). Рост магнитострикции был подтвержден для направлений $[110]$ и $[100]$ для сплавов с хорошо выраженной текстурой. Образцы сплава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Tb}_x$, ($x=0,2$ и $0,8$) были исследованы с помощью СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [93]. На рис. 1.7 а показаны выделения по периферии дендридов и границ зерен, а также перераспределение элементов (Fe, Ga, Tb) вдоль линии сканирования (рис. 1.7 б). Видно, что матрица состоит в основном из Fe и Ga, в то время как граница

обогащена Tb и Ga. Авторы считают, что атомы Tb накапливаются по границам дендритов в виде интерметаллида GaTb (возможно фаза Ga_6Tb), который появляется в виде второй фазы, по данным рентгеновской дифракции при содержании 0,2% Tb.

Магнитострикция двойного сплава при добавке 0,2% Tb увеличивается на 128%, с 72 до 160 ppm (рис. 1.7 в, г). Предполагается, что увеличение магнитострикции достигается за счет увеличения параметра решетки.

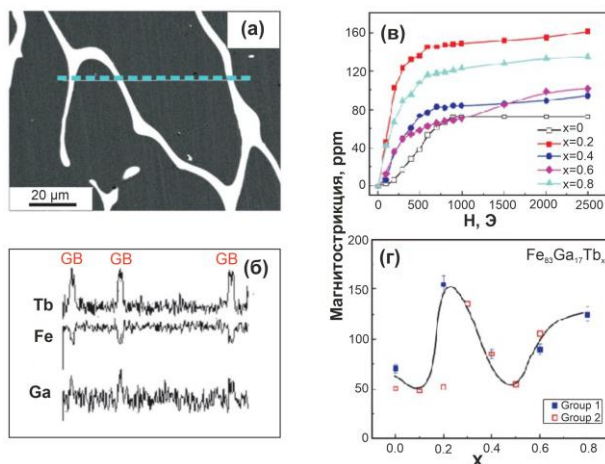


Рис. 1.7. Выделения фазы по периферии дендритов (а) и распределение элементов (Fe, Ga, Tb) в зерне и на границах, линия сканирования приведена на рис.1.7 а (б); зависимость магнитострикции от величины магнитного поля (в) и изменение магнитострикции в зависимости от содержания Tb для сплава $Fe_{83}Ga_{17}Tb_x$ (г) [93].

В литом состоянии слитки тройных сплавов Fe-27Ga-Tb имеют дендритную микроструктуру [87,89,94,95]. На СЭМ микрофотографиях (рис. 1.8 а) фаза, одновременно обогащенная Ga и РЗМ элементами, является более светлой из-за присутствия в ее составе более тяжелых элементов по сравнению с элементами матрицы. Гомогенизация сплавов с высоким содержанием Ga по техническим причинам - отжиг в вакууме с последующим относительно медленным охлаждением в кварцевой ампуле - приводит к образованию нежелательно равновесной $L1_2$ фазы.

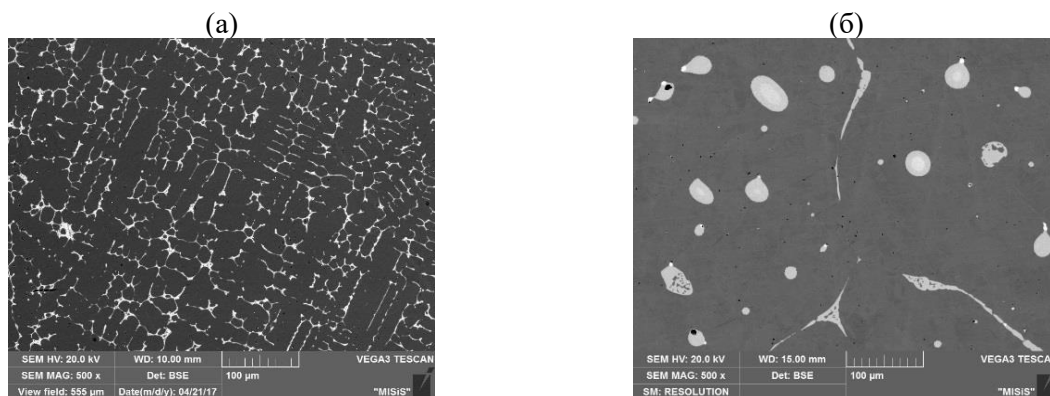


Рис. 1.8. Микроструктура сплава Fe-27,4Ga-0,5Tb в литом состоянии (а): светлые участки – фаза, одновременно обогащенная Tb и Ga. Микроструктура гомогенизированного сплава Fe-27,4Ga-0,5Tb при 1200 °C, 3 ч (б) [94].

Тем не менее, гомогенизация приводит к коагуляции выделений, обогащенных Tb и Ga, и позволяет точнее оценить их состав (рис. 1.8 б). В литом состоянии в Fe-27,4Ga-0,5Tb сплаве (Tb+Ga)-фаза имеет переменный состав и обогащается Ga до ~41% и Tb до ~7% по мере удаления от межфазной границы (таблица 1.4). Однако поперечное сечение (Tb+Ga)-фазы в литом состоянии как правило не превышает 10 мкм, и концентрация Tb и Ga непрерывно растет по мере удаления от границы, не достигая установившихся значений. Формирование (Tb+Ga)-фазы приводит к обеднению матрицы по этим элементам, происходит уменьшение содержания Ga в твердом растворе Fe-Ga тройного сплава почти на 1 % (с 27,4 до 26,4 %) (таблица 1.4). Выделения (Tb+Ga)-фазы также присутствуют в тройных сплавах с меньшим содержанием Tb, что позволяет оценить растворимость Tb в Fe-Ga как 0,05-0,1%.

Таблица 1.4. Максимальное содержание Fe, Ga и Tb в литых сплавах с 17 и 27% Ga

Матрица (D0 ₃)		(Tb+Ga) выделения		
Fe, ат. %	Ga, ат. %	Fe, ат. %	Ga, ат. %	Tb, ат. %
Fe-27,4Ga-0,5Tb [86,94]				
73,6	26,4	52	41	7
Fe-17Ga-xTb, где x = (0-1 %) [84].				
83,44	16,56	56,62	33,28	10,10

Для образцов в литом и гомогенизированном состоянии (рис. 1.8 а, б) было исследовано распределение элементов (Ga, Tb, Fe) в матрице и фазе, обогащенной Ga и Tb, в тройном сплаве Fe-27,4Ga-0,5Tb. В отличие от литого состояния, в гомогенизированном состоянии выделения обогащенной Tb и Ga фазы заметно крупнее (более 60 мкм) и имеют преимущественно овальную форму в результате коалесценции и коагуляции этой фазы при отжиге. Это позволяет точнее оценить равновесный состав фазы, обогащенной Tb и Ga, который достигается по мере удаления от границы фазы на 10 мкм и более, как – Fe₄₄Ga₄₇Tb₉. Выявить тип кристаллической решетки этой фазы не удалось. В работе [84] для сплавов состава (Fe_{0,83}Ga_{0,17})_{100-x}Tb_x, где x от 0 до 1% сделана близкая оценка состава фазы, обогащенной Tb и Ga, как Fe₅₇Ga₃₃Tb₁₀ (Таблица 1.4).

Выделение обогащенной тербием и галлием фазы по границам зерен существенно замедляет скорость зарождения и роста L1₂ фазы по тем же границам при отжиге литых сплавов [86,87,94].

Структурные исследования (XRD, HRTEM) серии литых двойных и тройных сплавов Fe_{100-x}Ga_x и (Fe_{100-x}Ga_x)_{99,8}Tb_{0,2} с 19 ≤ x ≤ 27% показали, что в A2 структуре как двойных, так и тройных сплавов присутствуют D0₃ и m-D0₃ упорядоченные нановключения [94]. На рис. 1.9 приведены характерные HRTEM структуры в высоком

разрешении тройных сплавов $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$ с различным содержанием Ga ($x = 19, 23$ и 27%) [61].

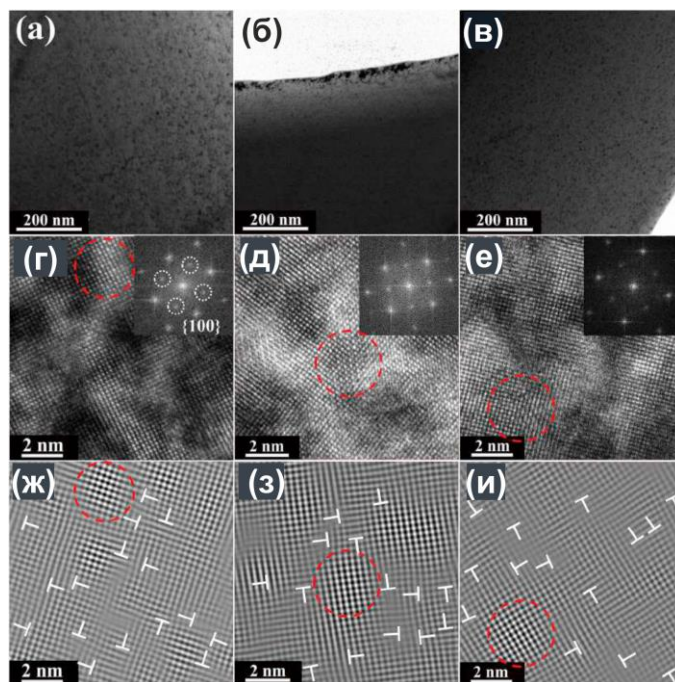


Рис. 1.9. Изображения структуры литых сплавов $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$ ($x = 19, 23$ и 27). (а) - (в) светлое поле, ось зоны [001], ПЭМ; (г) - (е) изображения в высоком разрешении, ось зоны [001]; (ж) - (и) Обратные изображения вставок на (г) - (е) [61].

Красными кружками обозначены области нано гетерогенности и выделена дислокационная структура, формирующаяся вокруг них.

Результаты электронной микроскопии находятся в определенном согласии с данными дифракции нейтронов [96], отличие заключается том, что дифракция нейтронов не обнаруживает $m\text{-D0}_3$ структуры. Эволюция структуры в тройных сплавах $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$ аналогична, но отличается количественно: существование $m\text{-D0}_3$ нано-включений наблюдалось до концентрации 27% Ga. Легирование Fe-Ga сплавов тербием увеличивает плотность $m\text{-D0}_3$ кластеров и магнитострикцию тройных сплавов $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$ по сравнению с двойными сплавами.

В случае быстрой кристаллизации сплава состава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ со структурой A2 магнитострикция сплава в присутствии Tb увеличилась в пять раз по сравнению с двойным сплавом [93]. Исследовали влияние Tb на увеличение магнитострикции в сплаве $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ в широком диапазоне скоростей охлаждения и соответствующих структурных превращений на серии сплавов $(\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.17})_{100-x}\text{Tb}_x$ (где $0 \leq x \leq 0,47$). Слитки получали литьем в изложницу с различными скоростями охлаждения.

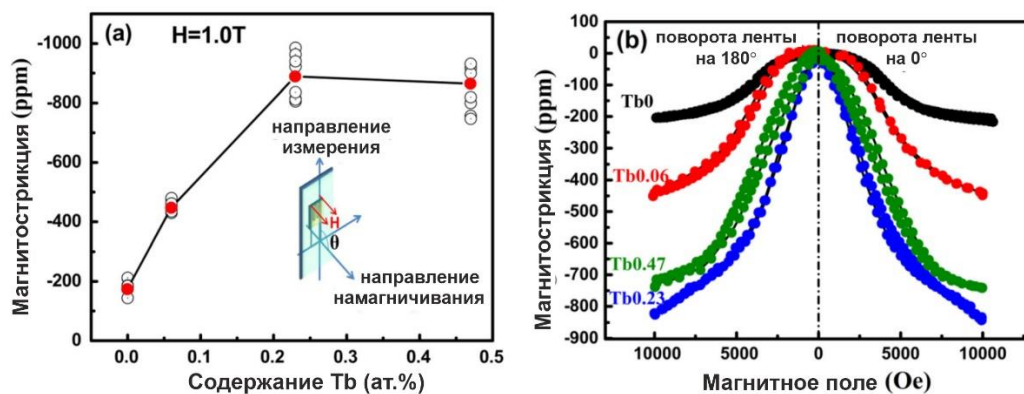


Рис. 1.10. (а) Магнитострикция лент Fe₈₃Ga₁₇ с различным содержанием 0, 0.06, 0.23 и 0.47% Tb. На вставке указано направление измерения магнитострикции и намагничивания. (б) Зависимость величины магнитострикции от напряженности магнитного поля для образцов ленты с различным содержанием Tb [97].

Результаты показали, что выделения, обогащенные Tb, появились во время кристаллизации и последующего быстрого охлаждения в изложнице. Количество Tb в твердом растворе матрицы A2 оказалось равным 0,23%. Магнитострикция существенно возрастает с увеличением скорости охлаждения. Повышение магнитострикции также связано с наличием Tb в твердом растворе матрицы A2 [93].

Таблица 1.5. Магнитострикции насыщения для сплавов Fe-Ga-РЗМ.

Образец, состав, состояние	Измеряемая величина	Значение магнитострикции насыщения, ppm	Источник
Закаленный монокристалл Fe-19Ga	$3/2\lambda_{100}$	400	[26]
Монокристалл Fe-17Ga	λ_{100}	207	[63]
Fe ₈₁ Ga ₁₉ Tb _{0.05}	λ_s	387	[79]
Fe ₈₁ Ga ₁₇ Tb _{0.2}	λ_s	~ 160	[93]
(Fe _{0.83} Ga _{0.17}) _{100-x} Tb _x , x=0.1	λ_s	~ 255	[84]
(Fe _{0.83} Ga _{0.17}) _{100-x} Tb _x , x=0.05	λ_s	~ 150	[85]
Быстро закристаллизованная лента Fe ₈₃ Ga ₁₇ Tb _x (x=0.23%)	λ_{\perp} λ_{\parallel}	-886 -1772	[97]
Лента (Fe _{0.83} Ga _{0.17}) _{100-x} Dy _x (x=0,25)	λ_{\perp}	-620	[98]
Fe ₈₃ Ga ₁₇ Ce _{0.8}	λ_s	~ 382	[90]
(Fe ₈₃ Ga ₁₇) _{100-x} Y _x (x=0,3)	λ_s	~ 120	[99]
Fe ₈₃ Ga ₁₇ Er _x , где x=0,6%	λ_s	170	[100]
Fe ₈₃ Ga ₁₇ Pr _{0.6}	λ_s	192	[82]
Fe ₈₃ Ga ₁₇ Pr _{0.4}	λ_s	142	
Закаленный (Fe _{0.83} Ga _{0.17}) _{99.75} Sm _{0.25}	λ_{\perp}	500	[101]
Быстро закристаллизованная лента Fe ₈₃ Ga ₁₇ La _{0.2}	λ_s	660	[28]
Медленно охлажденный Fe _{81.4} Ga _{18.6} C _{0.08}	$3/2\lambda_{100}$	369	[64]
Медленно охлажденный Fe _{81.22} Ga _{18.7} B _{0.08}	$3/2\lambda_{100}$	350	[102]
Медленно охлажденный Fe _{80.49} Ga _{19.5} N _{0.01}	$3/2\lambda_{100}$	334	[102]

Кроме поликристаллических образцов исследовались быстро закристаллизованные ленты. Магнитострикция в них на порядок выше, чем в литом Fe-Ga сплав. При добавлении Tb в $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ в быстро закристаллизованных лентах с содержанием 0,23% Tb создаются гигантские значения магнитострикции: в перпендикулярном направлении -886 ppm и -1772 ppm в параллельном направлении (рис. 1.10 – синяя кривая) [97]. Усиление магнитострикции объясняется пересыщением Tb в матричной A2 фазы во время быстрой кристаллизации. В таблице 1.5 обобщены данные по магнитострикции поликристаллических образцов и быстро закаленных лент. У лент значения λ в 2,5 раза больше, чем у поликристаллических сплавов тех же составов. В медленно охлажденных сплавах тройной системы Fe-Ga-X, где X = C, B и N, содержащих 18% Ga, магнитострикция насыщения $3/2\lambda_{100}$ намного больше, чем у двойного сплава Fe-17Ga.

Обнаружено влияние ряда других РЗМ на магнитострикцию в Fe-Ga. В работе [98] отмечено увеличение параметров кристаллической решетки при легировании Dy быстро закристаллизованных образцов состава $(\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.17})_{100-x}\text{Dy}_x$ ($0 \leq x \leq 0,42$). Максимальная магнитострикция λ_{\perp} в направлении, перпендикулярном длине ленты, составила 620 ppm для сплава с 0,25% Dy, что в три раза больше, чем у двойного сплава состава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$. Установлена корреляция между кристаллической структурой, микроструктурой и магнитострикцией в направленно затвердевших [98]-текстурированных образцах состава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Er}_x$ ($0 < x < 1,2$) [99]. Микроструктура сплава включает в себя столбчатые зерна, состоящие в основном из матрицы и второй фазы, выделившейся по границам этих зерен. Магнитострикция насыщения при $x=0,6\%$ увеличивается до 170 ppm (более, чем на 275% по сравнению с аналогичным двойным сплавом (45 ppm)). По сравнению с работой [35], где в аналогичный сплав был добавлен диспрозий, и магнитострикция составляла 620 ppm, при добавлении Er значения магнитострикции, полученные разными исследователями, расходятся практически в 4 раза. При аналогичной добавке празеодима (0,6% Pr) в двойной сплав $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ наблюдается максимальный прирост магнитострикции насыщения с 50 до 192 ppm [82]. Данные по магнитострикции этих сплавов также приведены в таблице 1.5. В работе [90] исследовались быстро закристаллизованные ленты состава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Ce}_{0,8}$. Добавка 0,8% селена привела к появлению фазы CeGa_2 (гексагональная структура типа AlB_2) и D0_3 фазы. При наложении магнитного поля напряженностью 557 кА/м, магнитострикция в быстро закристаллизованной ленте $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{Ce}_{0,8}$ равна 382 ppm. Это значение в 4,6 раза больше, чем в литом $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ сплаве.

Исследованы композиционные материалы с частицами порошка состава $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{100-x}\text{Y}_x$ ($x=0; 3$) с двумя различными фракциями (50 и 75 мкм), которые связаны в эпоксидном связующем в массовом соотношении 3:1, частицы были ориентированы

постоянным магнитным полем величиной 1 Тл [99]. Наибольшее значение магнитострикции ~ 120 ppm наблюдалось в ориентированных композитных материалах состава $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{97}\text{Y}_3$ с размером частиц 75 мкм, что в 4 раза больше, чем у неориентированных материалов $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$. Увеличение значений магнитострикции связано с приобретением предпочтительной ориентировки кристаллов в направлении $\langle 001 \rangle$, вызванной вращением доменов приложенным магнитным полем.

Авторы работы [28] провели комплексный анализ влияния различных РЗМ на магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{M}_x$ (где $\text{M} = \text{Zr}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$, и $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4). Слитки получены путем 4-х кратного сплавления из чистых элементов Fe, Ga и M в дуговой печи в атмосфере аргона. Образцы с $\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ были выплавлены с содержанием только $x=0.2$ по той же технологии. Все слитки были гомогенизированы при температуре 1000 °C в течение 10 часов в атмосфере аргона. Измерение поперечной магнитострикции для $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ с легированием 0,2% La и без него показало, что добавка La увеличила магнитострикцию более чем в 3 раза. На рентгенограммах наблюдается расщепление дифракционных пиков $\{301\}$ $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{La}_{0.2}$, показывающее тетрагональное искажение, т.е. изменение интенсивностей пиков A2 в направлении приложенного магнитного поля.

Изменение магнитострикции и константы анизотропии (K_1) для сплава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ в зависимости от добавки того или иного редкоземельного элемента показано на рис. 1.11. Магнитные свойства ферромагнетика сильно зависят от направления намагниченности по отношению к структурным осям образующего его кристалла.

Пунктиры на рис. 1.11 а показывают линии тренда, значения которых основаны на атомном радиусе РЗМ (La - Gd - Lu). Знаки «+» и «-» относятся к тому, как меняется квадрупольный момент Q у редкоземельного элемента. Линейная зависимость магнитострикции и константы анизотропии от Q (квадрупольный момент) представлена на рис. 1.11 б. Анализируя работу [28] можно сделать вывод о том, что все РЗМ элементы увеличивают магнитострикцию в Fe-Ga сплавах, однако, Ce и Pr являются наиболее эффективными добавками. При этом максимальное содержание каждого РЗМ не должно превышать 0,2% [28], и не более 0,6% для празеодима по данным работы [82].

В таблице 1.5 приведено обобщение по литературным данным значений магнитострикции насыщения для сплавов Fe-Ga-РЗМ. Из обзора литературы по влиянию РЗМ можно сделать вывод о том, что наиболее эффективной добавкой в Fe-Ga являются такие элементы как Tb, Ce и Pr. Следует отметить, что атомный радиус этих элементов (Tb 177 пм, Ce 182 пм, Pr 182 пм) значительно отличается от атомного радиуса Fe (128 пм) и Ga (135 пм), создавая тем самым упругие искажения решетки вокруг них.

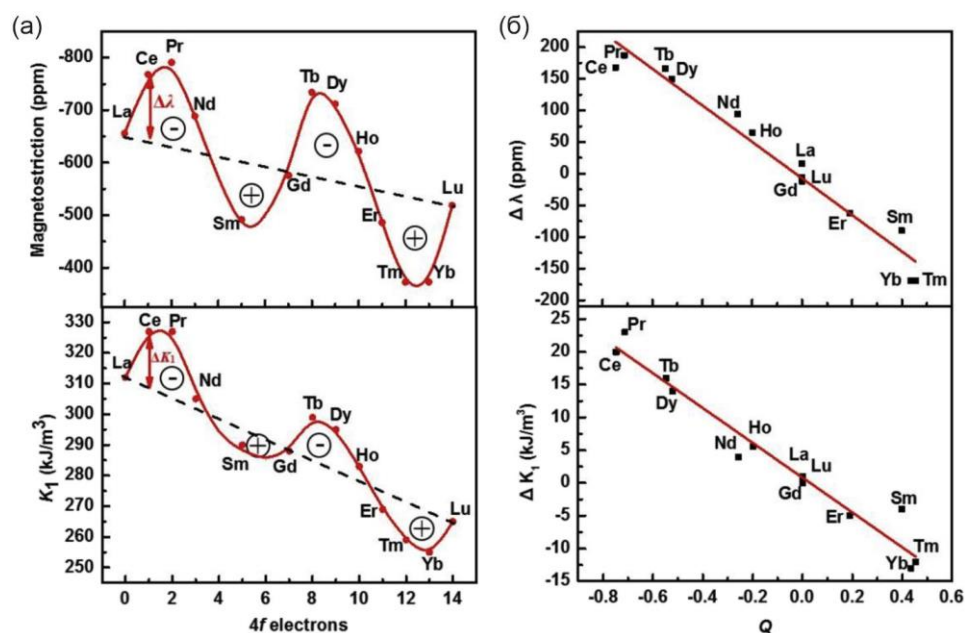


Рис 1.11. Эффект легирования РЗМ на свойства сплава $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$: а - зависимость магнитострикции и константы анизотропии от добавки РЗМ. Пунктиры показывают линии тренда, значения которых основаны на атомном радиусе РЗМ (La - Gd - Lu), б - линейная зависимость магнитострикции и константы анизотропии от квадрупольного момента [28].

При добавке тербия в двойные $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ быстро закристаллизованные сплавы в количестве всего лишь 0,23% Tb создаются гигантские значения магнитострикции 886 ppm в перпендикулярном направлении и 1772 ppm в параллельном направлении. Для поликристаллических образцов состава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.05}$ достигнуты высокие значения магнитострикции в 387 ppm. Оптимальная концентрация Tb в Fe-Ga варьируется от 0,05 до 0,23%, при добавлении большего количества Tb функциональные свойства Fe-Ga-Tb снижаются. Dy, Pr, Ce также являются добавками, повышающими магнитострикцию в поликристаллических Fe-Ga сплавах, при этом, содержание Pr не должно превышать 0,2% по данным [28] и 0,6% по данным [82]. Абсолютные значения магнитострикции насыщения для тройных Fe-Ga-РЗМ сильно отличаются от работы к работе.

1.5 Изучение фазовых превращений в Fe-Ga сплавах методом дифракции нейтронов.

Эффективность нейтронных дифракционных исследований атомной и магнитной структуры сплавов давно и хорошо известна [103]. В случае Fe-Ga сплавов особенно важна способность нейтронов различать элементы, близко расположенные в таблице Менделеева. Большая глубина проникновения нейтронов в металлические образцы и большое поперечное сечение нейтронного пучка позволяют изучать объемные ($\sim 1 \text{ cm}^3$) образцы и избегать неопределенностей, связанных с крупно кристаллической и

неоднородной структурой сплавов и с возможными поверхностными эффектами. Обзор исследовательских источников нейтронов и работ, ведущихся на них в России и в мире, содержится в [104].

Обсуждаемые в настоящем обзоре результаты нейтронных дифракционных исследований Fe-Ga сплавов получены на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна), на котором действует парк современных нейтронных спектрометров. Одним из них является TOF-дифрактометр ФДВР (Фурье-дифрактометр высокого разрешения), обладающий важной для изучения сплавов особенностью - возможностью быстрого переключения между режимами высокого и среднего разрешения, причем светосила второго режима заметно выше. Первый из них используется для анализа атомной структуры и микроструктурных характеристик образца, второй – для регистрации слабых сверхструктурных пиков и при *in situ* исследованиях фазовых превращений.

Для иллюстрации, на рис. 1.12 показаны оба типа нейтронных дифракционных спектров, измеренных на составе Fe-27Ga после его нагрева до 900 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью 2 К/мин. Спектр высокого разрешения позволяет надежно определить фазовый состав, и из него могут быть определены разнообразные характеристики микроструктуры поликристаллического вещества, из которых особый интерес представляют характерный размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения в кристаллитах. В основном, для совместного анализа эффектов размера и деформаций используется метод Вильямсона-Холла. В спектре среднего разрешения лучше проявляются сверхструктурные пики малой интенсивности анализ которых позволяет определить степень упорядочения структуры.

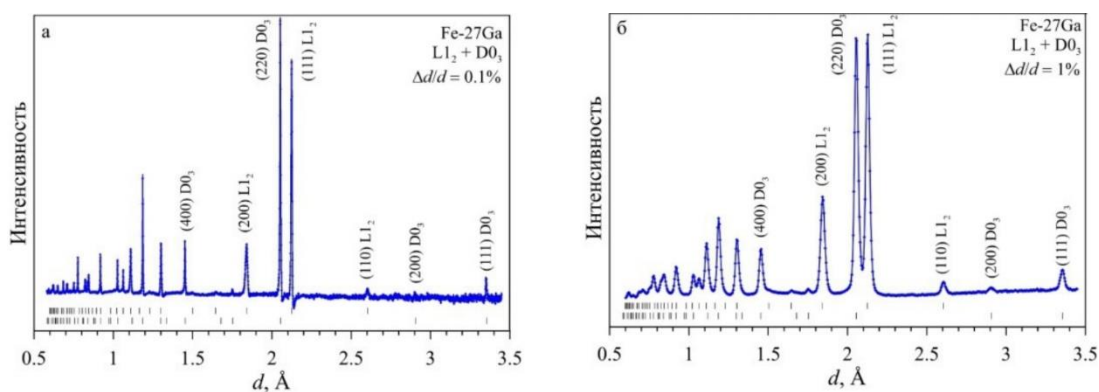


Рис. 1.12. Дифракционные спектры сплава Fe-27Ga, измеренные на ФДВР в режимах высокого (а) и среднего (б) разрешения. Образец находится в двухфазном состоянии: (D0₃ + L1₂). Штрихи внизу указывают положения пиков для фаз L1₂ и D0₃ (сверху вниз). Для некоторых пиков указаны индексы Миллера.

Светосила ФДВР достаточна для проведения исследований структурных фазовых превращений в сплавах в режиме реального времени, под которым понимается

наблюдение перестройки структуры на атомном уровне непосредственно в ходе переходного процесса. В этом случае могут быть реализованы два типа экспериментов – с постепенным, сравнительно медленным изменением температуры в заданном интервале [105] или очень быстрым (скачкообразным) ее увеличением сразу на значительную величину [11]. Оба типа экспериментов рассматриваются в соответствующих разделах обзора.

На ФДВР при объеме образца $\sim 0,1 \text{ см}^3$ необходимую статистику в широком диапазоне межплоскостных расстояний удастся набирать за 1 минуту, что вполне достаточно для отслеживания фазовых превращений в реальном времени.

Ниже рассмотрены фазовые превращения в Fe-Ga сплавах при “*in situ*” режимах в сплавах с содержанием Ga 18-20% (район первого максимума магнитострикции, рис. 1.1), 24-26% (минимум на рис. 1.1) и 26-28% (второй максимум магнитострикции).

Сплавы с содержанием менее 18% Ga при непрерывном нагреве или охлаждении имеют неупорядоченную A2 структуру. При большем содержании Ga в них при определенных условиях возникает упорядочение атомов. На рис. 1.13 приведены спектры дифракции нейтронов, полученные на образцах сплава Fe-19Ga после закалки (а) и печного охлаждения (б). Появление сверх структурных пиков (111) и (311) однозначно свидетельствует об упорядочении A2 решетки по D0₃ типу в случае медленного охлаждения образца с печью.

A2 структуру. При большем содержании Ga в них при определенных условиях возникает упорядочение атомов. На рис. 1.13 приведены спектры дифракции нейтронов, полученные на образцах сплава Fe-19Ga после закалки (а) и печного охлаждения (б). Появление сверхструктурных пиков (111) и (311) однозначно свидетельствует об упорядочении A2 решетки по D0₃ типу в случае медленного охлаждения образца с печью.

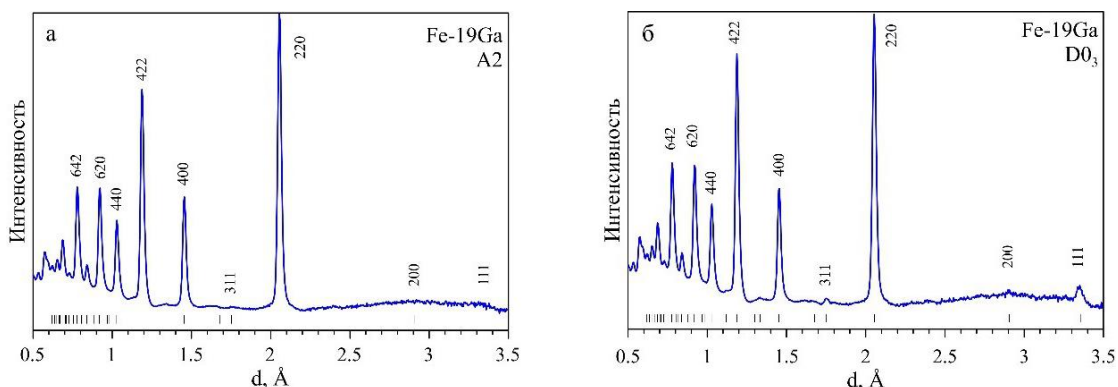


Рис. 1.13. Нейтронные дифракционные спектры для сплава Fe-19Ga: A2 структура в закаленном от 1000 °C, 30 мин состоянии (а) и D0₃ структура после печного охлаждения с той же температуры со скоростью 1 К/мин (б) [96].

Процесс разупорядочения $D0_3$ структуры сплава при нагреве и ее упорядочения при охлаждении образца был впервые зафиксирован с помощью дифракции нейтронов в “*in situ*” режиме со скоростью ± 2 К/мин (рис. 1.14). Как видно, для сплава с 19% Ga при нагреве интенсивность сверхструктурных рефлексов снижается в результате разупорядочения сплава, которое завершается при ~ 540 °С (рис. 1.14 а), а при охлаждении происходит образование $D0_3$ сверхструктуры ниже 500 °С (рис. 2.14 б). Учитывая значительную разницу в интенсивности отражений сверхструктурных рефлексов (111) и (311) и фундаментальных отражений от А2 решетки, регистрация сверхструктурных пиков при малых содержаниях упорядоченной фазы затруднена, и точность определения температуры упорядочения и разупорядочения не высокая. В этом случае метод внутреннего трения, отличающийся высокой чувствительностью к фазовым превращениям, оказывается весьма полезен.

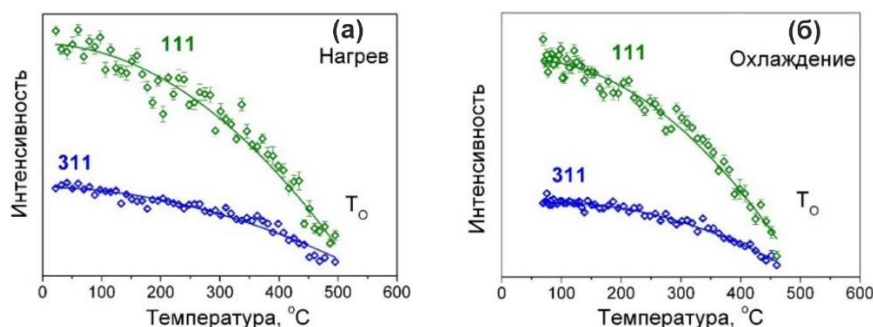


Рис. 1.14. Температурная зависимость интенсивностей сверхструктурных рефлексов (111) и (311) при нагреве (а) и охлаждении (б) для сплава Fe-19Ga-0,15Tb [96].

Фазовые превращения в сплавах Fe-(26-28)Ga являются наиболее тщательно изученными разными методами, но прямую информацию о них в первую очередь дают именно данные дифракции нейтронов, полученные в *in situ* экспериментах [11,95,106,107]. Фазовые превращения для сплава Fe-27Ga при нагреве от комнатной температуры до 950 °С со скоростью 2 К/мин [108] проходят по схеме: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow (B2) \Rightarrow A2$. Появление сверхструктурных отражений от частично упорядоченной B2 структуры выше 700 °С в этой реакции фиксируется при скорости нагрева 1 К/мин и отсутствует при 2 К/мин, что связано с недостатком времени в первом случае для реакции упорядочения. Характеристики и структура обнаруженных фаз приведены в таблице 1.2.

Данные о фазовом составе при скоростях нагрева 1 и 2 К/мин сплава Fe-27Ga представлены на рис. 1.15 а как зависимость объемной доли фаз $D0_3$, $L1_2$, $D0_{19}$ и А2 от температуры. На рис. 1.15 б приведена скорость превращений при непрерывном нагреве.

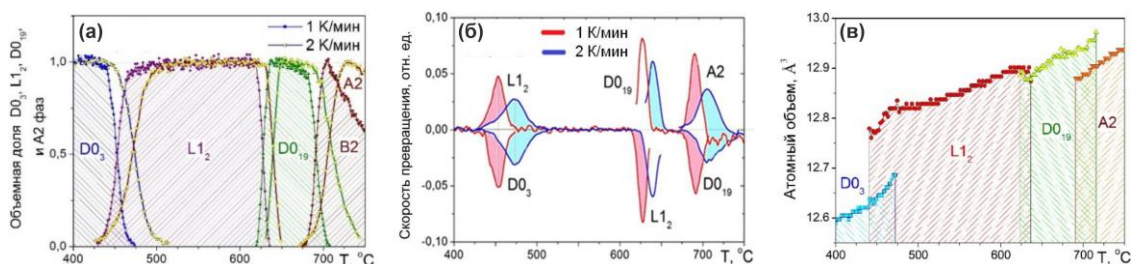


Рис. 1.15. Фазовые превращения в сплавах типа Fe-27Ga: (а) объемная доля $D0_3$, $L1_2$, $D0_{19}$, A2 фаз в зависимости от температуры, (б) скорость превращения в зависимости от температуры, (в) температурная зависимость атомного объема ячейки в различных структурных состояниях [108].

В результате фазовых превращений из ОЦК в ГЦК, затем в ГПУ и вновь в ОЦК решетку (здесь фазы указаны без учета их упорядочения) при увеличении температуры наблюдаются изменения атомного объема (рис. 1.15 в). Превращение сопровождается появлением внутренних напряжений в сплаве.

Присутствие РЗМ в количестве более 0,1% может стабилизировать метастабильные фазы (как правило, $D0_3$) в сплавах на основе Fe-Ga, задерживая $D0_3 \rightarrow L1_2$ превращение при нагреве (рис. 1.16) [84,85,88,89]. Основной причиной этого эффекта является выделение фазы, одновременно обогащенной редкоземельным элементом и галлием, по границам $D0_3$ зерен и на периферии дендридов, то есть по тем же самым местам, где происходит зарождение $L1_2$ фазы при $D0_3 \rightarrow L1_2$ реакции.

С практической точки зрения, наибольший интерес представляет характер и кинетика $D0_3 \rightarrow L1_2$ превращения, так как именно эти две фазы определяют функциональные свойства Fe-Ga сплавов при климатических температурах. Их изучение наиболее информативно при изотермической выдержке [11,109].

Методом дифракции нейтронов установлена важная особенность этого превращения: $D0_3$ (пр. гр. $Fm3m$) \rightarrow $L1_2$ (пр. гр. $Pm3m$) превращение в сплавах Fe-Ga как при нагреве [100], так и при изотермической выдержке [110], происходит через разупорядочение $D0_3$ фазы в A2 структуру, которое затем сопровождается A2 (пр. гр. $Im3m$) \rightarrow A1 (пр. гр. $Fm3m$) превращением первого рода и последующим упорядочением A1 фазы в $L1_2$ структуру.

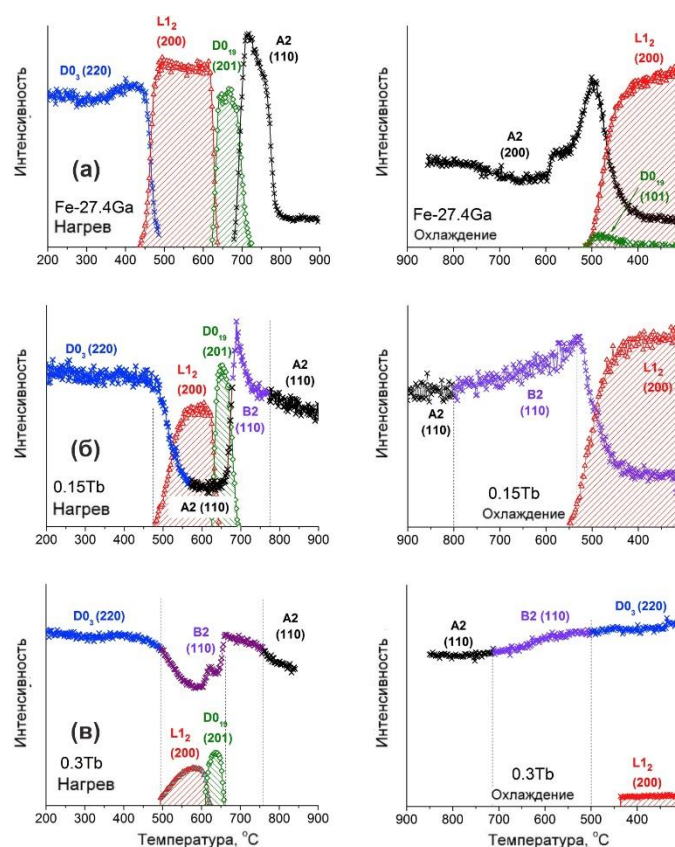


Рис. 1.16. Влияние добавок Tb на подавление образования плотно упакованных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ [88].
(а) сплав Fe-27,4Ga, (б) Fe-27,4Ga-0,15Tb, (в) Fe-27,4%Ga-0,3Tb.

То есть переход между упорядоченными ОЦК и ГЦК решетками проходит в три стадии, включая два превращения второго рода ($D0_3 \Rightarrow A2$ и $A1 \Rightarrow L1_2$) и одно превращение первого рода ($A2 \rightarrow A1$), по схеме: $D0_3 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L1_2$ (рис. 1.17 б).

Деформации, сопровождающие эти превращения и указанные на рис. 1.17, были определены непосредственно при температуре превращения (при 475 °C). Анализ кинетики образования равновесной фазы $L1_2$ при изотермической выдержке при температурах 400-475 °C был выполнен в рамках модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова [104].

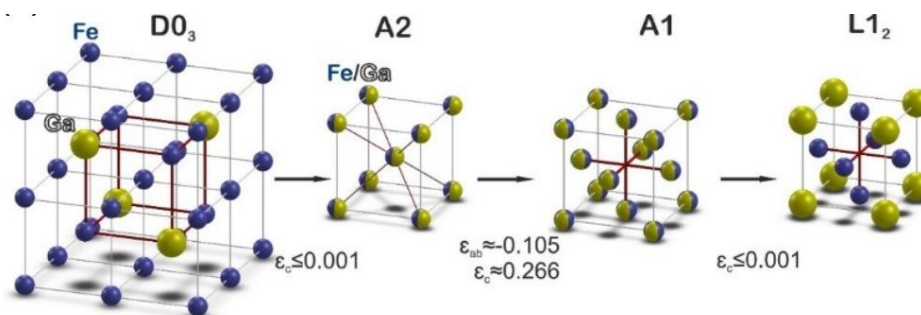


Рис. 1.17. Схема превращения метастабильной $D0_3$ фазы в литых Fe-Ga сплавах в равновесную $L1_2$ фазу [110].

Показано, что начальный этап превращения в составе Fe-27.2Ga соответствует модели с постоянной скоростью роста зерен новой фазы при уменьшающейся скорости зародышеобразования, а для состава Fe-28.0Ga получены указания на наличие скрытых зародышей фазы L_{12} в образце. Начальный этап превращения в обоих составах описывается уравнением Аврами, затем условия его применения нарушаются. В работах [111,112] отмечается возможность повышения магнитострикции сплавов с 19 и 25% Ga за счет их отжига в магнитном поле, которое, по мнению авторов, способствует дополнительному усилению искажений решетки в направлении $[100]$ за счет формирования пар Ga-Ga атомов.

Отметим, что ряд авторов рассматривает другую схему превращения с образованием $D0_{22}$ или $L6_0$ фаз, как правило, на нано- или микроуровнях. В работах Ма с соавт. [52] приведено детальное обсуждение этой схемы превращения. Однако в этом случае остается не ясно, как эти структурные превращения с образованием на микроуровне одной из следующих фаз: $D0_{22}$, $L6_0$, мартенсита, приводят к превращению между $D0_3$ и L_{12} фазами во всем объеме образца. Также авторы никак не объясняют того факта, что L_{12} фаза преимущественно зарождается гетерогенно на границах зерен и потом растет в тело зерна [11].

1.6 Структура и магнитные свойства Fe-Ga сплавов при фазовых превращениях

Ферромагнитными фазами в сплавах на основе Fe-Ga являются: A2, $D0_3$ и L_{12} . Причем в сплавах с Ga > 20% при комнатной температуре равновесной является L_{12} фаза. Метастабильные фазы распадаются при нагреве, изменяя магнитные свойства сплавов. На рис. 1.18 (а-в) приведены характерные кривые намагниченности для трех групп сплавов: с 19%, 27% и 33% Ga. Литой сплав с 19% Ga и A2 структурой при нагреве частично упорядочивается по $D0_3$ типу в районе 250 °C [113], а при температуре выше 500 °C вновь разупорядочивается, достигая области равновесной A2 фазы (рис. 1.18 а). Температура Кюри около 700 °C согласуется с равновесной диаграммой. При охлаждении перелом на кривой $M(T)$, соответствующий A2 \rightarrow $D0_3$ превращению, наблюдается около 460 °C. В результате частичного упорядочения (A2+ $D0_3$), подтвержденного результатами дифракции нейтронов, значения намагниченности после охлаждения несколько ниже, чем в литом образце с A2 структурой.

Литой сплав типа Fe-27Ga (рис. 1.18 б) в исходном состоянии имеет $D0_3$ структуру, которая при нагреве выше 400 °C превращается в равновесную L_{12} фазу с существенно более высокой намагниченностью. При температуре чуть выше 600 °C, ферромагнитная L_{12} претерпевает превращение в парамагнитную $D0_{19}$ фазу. Следует отметить, что обе

ферромагнитные фазы $D0_3$ и $L1_2$ претерпевают фазовые превращения первого рода, не успев достигнуть точки Кюри. В особенности, это касается $L1_2$ фазы, так как температуры превращения первого и второго рода для $D0_3$ фазы достаточно близки. Если нагрев сплава был осуществлен до температуры существования $B2$ или $A2$ фазы, то после охлаждения из-за образования небольшого количества $L1_2$ фазы намагниченность сплава несколько выше, чем в литом состоянии. Если нагрев был остановлен в области существования $L1_2$ фазы (на рис. 1.18 б это 595°C), то намагниченность сплава после охлаждения значительно выше. При последующем нагреве, образец с $L1_2$ структурой сохраняет высокие ферромагнитные характеристики вплоть до температуры $L1_2 \rightarrow D0_{19}$ фазового превращения [11,59,108]. Точку Кюри $L1_2$ фазы можно оценить экстраполяцией экспериментальной кривой от комнатной температуры до 600°C . Видно, что $T_C(L1_2)$ не ниже 800°C , что разумно совпадает с теоретическими оценками Матюниной с соавт [114,115]. Кроме того, эти результаты объясняют отсутствие P1 и P2 пиков внутреннего трения при охлаждении: P1 пик Снука кристаллографически запрещен в ГЦК ($L1_2$) структуре, а пик P2 Зинера подавлен практически до нуля в упорядоченной структуре.

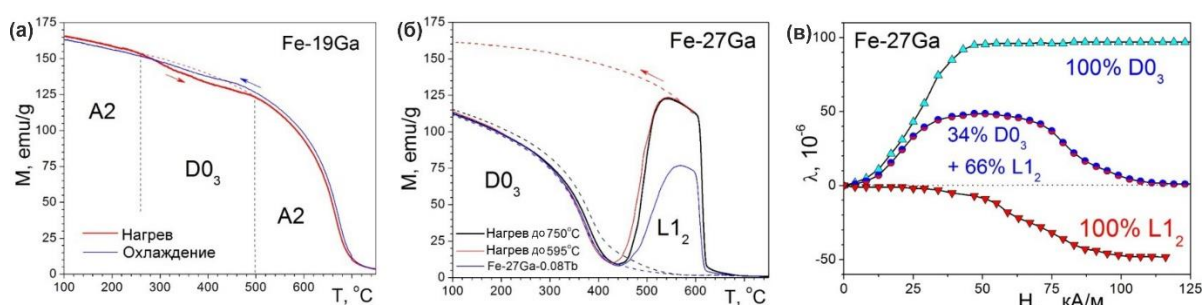


Рис. 1.18. (а), (б) Характерные кривые намагниченности при нагреве и охлаждении (6 К/мин) сплавов системы Fe-Ga. (в) Изменение вида кривой магнитострикции от соотношения фаз в структуре Fe-27Ga сплава [11].

В отношении составов типа Fe-27Ga следует отметить еще два факта. Во-первых, их дополнительное легирование Tb или другими РЗМ, как и следовало ожидать из данных *in situ* дифракции нейтронов, приводит к уменьшению скорости образования $L1_2$ фазы (на рис. 1.18 б – сплав с 0.08% Tb), больше деталей можно найти в работах [86,87,95,96]. Во-вторых, в результате незавершенного $D0_3 \rightarrow L1_2$ превращения при комнатной температуре наблюдается двухфазная $D0_3 + L1_2$ структура с двумя ферромагнитными фазами, но имеющими противоположный знак намагниченности.

В такой структуре одновременно присутствуют две ферромагнитные фазы $D0_3$ и $L1_2$ с противоположными знаками константы магнитострикции, за счет которых зависимость магнитострикции от напряженности магнитного поля имеет немонотонный характер (рис. 1.18 в). Образец сплава Fe-27Ga с $D0_3$ структурой обладает положительной

магнитострикцией ≈ 100 ppm, магнитное поле насыщения равно приблизительно $H_{S(D03)} = 45$ кА/м. Тот же образец с $L1_2$ структурой имеет отрицательную магнитострикцию ≈ -50 ppm с более высоким насыщающим полем $H_{S(L12)} = 90$ кА/м [11]. Немонотонное изменение уровня магнитострикции в зависимости от величины приложенного магнитного поля наблюдается после изотермического отжига литого образца при 400°C в течении 6 ч, в результате которого формируется микроструктура с метастабильной $D0_3$ и равновесной $L1_2$ фазами в соотношении 66% к 34%, имеющими разные магнитные свойства при комнатной температуре и при нагреве. Сплавы, которые в структуре имеют $L1_2$ фазу, проявляют ферромагнетизм до высоких температур.

Выводы по первой главе

Результаты литературного обзора были использованы для написания обобщающей статьи в журнале Физика Металлов и Металловедение [116]. В обзоре проанализированы публикации по исследованию Fe-Ga сплавов за последние 50 лет. Особый интерес к ним возник в начале 2000-х годов после открытия их необычных функциональных свойств, прежде всего, высокой магнитострикции. В обзоре выполнен критический анализ имеющихся в литературе фазовых диаграмм и рассмотрены свойства и структура двойных и тройных сплавов на Fe-Ga основе (галфенолов). Проведен комплексный анализ моделей формирования высокой магнитострикции, механизмов и кинетики фазовых превращений первого и второго рода при нагреве и изотермическом отжиге. Обзор помогает сформулировать вопросы, решение которых представляется необходимым в ходе дальнейших исследований галфенолов. По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

- 1) Равновесные фазовые диаграммы, как и метастабильные, не отражают реальную ситуацию со структурами сплавов после литья. Отсутствуют систематические сведения о кинетике протекания фазовых превращений в литых сплавах на основе системы Fe-Ga при различных режимах термических воздействий.
- 2) Практически отсутствует информация о структуре сплавов при охлаждении. Основные экспериментальные данные о структуре галфенолов получены при нагреве и изотермических выдержках.
- 3) В литературе практически полностью отсутствуют исследования фазовых превращений в режиме реального времени в особенности при охлаждении. Эти данные, возможно, получить только при помощи исследований на синхротроне или дифракции нейтронов в *in situ* режимах.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Материалы и термическая обработка

Материалами для исследования явились как двойные, так и тройные сплавы систем Fe-Ga и Fe-Ga-РЗМ. Химический состав двойных сплавов системы Fe-Ga приведен в табл. 2.1 и тройных сплавов с редкоземельными элементами - в табл. 2.2. Химический состав этих сплавов был проверен с помощью энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Микрорентгеноспектральный анализ всех сплавов проводили на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega LMN с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtec Energy (включая INCA Energy 350)/X-max 50). Это система рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 50 Standard Mn K α – 127 эВ). Использовалось возбуждение характерного рентгеновского излучения электронным пучком от "электронного зонда". Электронные линзы могут фокусировать электронный пучок, после чего можно анализировать состав микроплощадей или элементов микроструктуры сплава. Глубина проникновения электронов в поверхность образца для всех металлов составляет около 0,2-0,4 мкм при напряжении 30 кВ, а погрешность измерения составляет $\pm 0,1\%$.

Сравнивая характерные частоты излучения, можно качественно определить элементный состав. На основании различий в интенсивности излучения наиболее сильной линии К- или L-ряда характеристического излучения был проведен количественный анализ определяемого элемента.

Сплавы были получены путем индукционной плавки из чистого железа марки 008ЖР Fe (99,99 %) и Ga (99,999%) под защитным высокочистым газом (аргоном) с последующим литьем в медную форму с использованием мини-печи Indutherm MC-20 V. Процесс очистки следовал за взвешиванием, чтобы избавиться от жиров и поверхностных загрязнений. Процесс очистки проводили ультразвуковым аппаратом в ацетоне в течение 5 мин. После расчета требуемой массы из Fe, Ga и редкоземельных элементов (РЗМ) их взвешивали на виброаналитических весах с точностью до 0,002 г.

Перед процессом плавки атмосферу печи вакуумируют и заполняют газом аргоном (чистотой 99,9995 %) три раза, чтобы убедиться, что процессы плавки и литья выполняются в чистой атмосфере аргона с давлением 1 атм. Змеевики индукционной печи снабжается вручную увеличивающейся мощностью 2,9-3,3 кВт. Готовые слитки весят около 40 г, а размеры слитка составляют 60×16,5×4 мм.

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

№ п/п	Сплав	Атомная доля Ga, %	Атомная доля Fe, %
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-27,3Ga	27,3	72,7
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

Таблица 2.2. Состав тройных сплавов Fe-Ga-РЗМ.

№ п/п		Атомная доля, %							
	Сплав	Ga	Pr	Sm	Tb	Er	Yb	Dy	Fe
	Радиус, пм [117]	135	183	180 [118]	177	175	193	177	128
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"

Выполняемые в данной работе термические обработки можно разделить на два типа в зависимости от их времени:

1. Время отжига менее 50 ч:

термическая обработка сплавов проводилась в печах электросопротивления марки СНОЛ 8,2/1100. Термообработка проводилась путем помещения образцов в предварительно отрегулированную печь при требуемых температурах в диапазоне от 300 до 1200 °С и времени предварительной обработки от 0,3 до 50 ч. Температура измерялась термопарой хромель-алюмель с точностью до ± 2 °С. После отжига применялись различные режимы охлаждения с различными скоростями, а их значения рассчитывались и аппроксимировались путем измерения температуры поверхности образцов. Использовались следующие режимы охлаждения:

- 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.

2. Время отжига более 50 ч:

Длительные отжики (до 1800 ч) проводились следующим образом: Образцы были завернуты в танталовую фольгу и помещены в кварцевые ампулы. Отжиг проводился в атмосфере аргона (чистота 99,999%) в течение времени более 50 ч (50, 300, 500, 800, 1000, 1300, 1500, 1800 часов) при различных заданных температурах: 300, 350, 400, 450, 500, и 575 °С. температуры измеряли с точностью до ± 0.5 °С. после отжига ампулы охлаждали на воздухе. Длительные отжики проводились в печи SR 70-750/11 Gero в рамках научного сотрудничества с научной группой проф. Герхарда Вилде в University of Münster, Мюнстер, Германия.

2.2 Методы дифракционного анализа

2.2.1. Дифракция нейтронов

Основные результаты по изучению фазовых превращений в *in situ* режиме получены на установке ИБР-2 в рамках совместных проектов (РФФИ № 18-58-52007 и РНФ 19-72-20080) с научной группой под руководством профессора А.М. Балагурова (Объединенный Исследовательский Ядерный Институт, Дубна, Россия).

Единственный в мире быстрых нейтронов импульсного реактора периодического действия является импульсном реакторе ИБР-2 (Импульсный Быстрый Реактор), который является базовой установки Лаборатории нейтронной физики (ЛНФ) им. И.М. Франка, Дубна, Россия. Главное отличие Реактора ИБР-2 от других реакторов состоит в механической модуляции реактивности с помощью подвижного отражателя из никеля и стали. ИБР является сложной механической системой, состоящей из двух частей, определяющих модуляцию реактивности: основного и дополнительного подвижных отражателей (ОПО и ДПО). Эти роторы вращаются в противоположных направлениях с разными скоростями. У зоны реактора генерируется импульс мощности в момент совмещения обоих роторов. Асинхронный двигатель для отражателей вращается, и отражатели размещены в тонкостенном герметичном кожухе, заполненном гелием. В области физики конденсированного состояния, на ИБР-2 используется метод спектрометрии по времени пролета при исследованиях. Экспериментально реактор оборудован 14 горизонтальными каналами, на которых расположены нейтронные спектрометры.

Для исследований структуры и микроструктуры объемных металлических образцов и фазовых переходов в них наиболее эффективно сочетание таких методов дифракции как: высокое разрешение при комнатной температуре и термо-дифрактометрическое сканирование *in situ* в реальном времени. На установке Фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР), на реакторе ИБР-2 такое сочетание возможно. Основные нейтронографические результаты были получены на этом реакторе. При использовании корреляционного режима набора данных с уровнем разрешающей способности ФДВР составляет $\Delta d/d \approx 0.0015$, позволяет проводить прецизионный анализ атомной и магнитной структуры и определять характеристики микроструктуры материала. Светосила ФДВР заметно возрастает без корреляционного анализа, что позволяет измерять полную нейтронограмму за время $t_s \sim 1$ мин и вплоть до 1 сек [119].

Анализа профилей дифракционных пиков, измеренных с высоким разрешением по межплоскостному расстоянию дает данные о микроструктуре. Полученные на ФДВР данные всеми практически важными методами, включая методы Шеррера, Вильямсона-Холла, Уоррена-Авербаха и Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) хорошо поддаются обработке [120]. Количественный анализ фазовых переходов может быть осуществлен через моду высокой светосилы ФДВР, а именно: получить данные по содержанию отдельных фаз, кинетике превращений, изменению степени упорядочения сплава. Все эти данные могут быть получены в режиме нагрева и последующего охлаждения с разной скоростью а именно; 1, 2, 4, и 8 К/мин, или при изотермических отжигах при

фиксированной температуре. Объем образцов, измеряемых этим методом, должен быть больше 0,5 см³.

Метод Вильямсона-Холла был использован для расчётов внутренних напряжений. Этот метод учитывает комбинированное влияние эффектов размера и деформаций на ширину дифракционных пиков. Микродеформаций по величине, а реальные распределения кристаллов по размерам, как правило, неизвестны. Микродеформациям – функция Гаусса, а распределению по размерам лучше соответствует функция Лоренца. Если соответствующие функции распределений являются гауссами распределениями, то их вклады в ширину пика должны складываться квадратично (2.1), а для лоренцианых – линейно (2.2), т.е.:

$$\beta_s \cos \theta = \sqrt{(\lambda/L)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2} \quad (2.1)$$

$$\beta_s \cos \theta = \lambda/L + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.2)$$

β_s : интегральная ширина пика в шкале углов рассеяния 2θ ,

λ : длина волны излучения,

L : усредненный по объему образца эффективный размер областей когерентного рассеяния в направлении, параллельном вектору рассеяния.

$L = Na$ Для кристаллов, имеющих форму куба с длиной ребра, где N – число элементарных ячеек с параметром a , и

ε : средняя микродеформация.

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

Подставляя, вместо β_s величины Δd или ΔH , получаем для них:

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

и

$$\Delta H = 1/L + 2\varepsilon H \quad \text{или} \quad (\Delta H)^2 = (1/L)^2 + (2\varepsilon H)^2 \quad (2.4)$$

Δd : пиков уширение за счет влияния деформаций в масштабе межплоскостных расстояний,

ΔH : пиков уширение за счет эффекта деформаций длины вектора в обратной решетке, соответственно.

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

Для определения величин L и ε из данных нейтронограмм, был использован метод Вильямсона-Холла. Для простоты предполагается, что все функции распределения, включая функцию разрешения, являются гауссианами функциями.

Формула для функции разрешения дифрактометра будет:

$$(\Delta d)^2 = \left[\left(\frac{\Delta t_o}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \right)^2 \right] \cdot d^2 \quad (2.5)$$

И $t = 505.557 \cdot L d \sin \theta$, тогда “инструментальной” ширины пиков в d -шкале:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2 \quad (2.6)$$

с фиксированным углом рассеяния

$$C_1 = \Delta t_o / 505.557 \cdot L \sin \theta$$

$$\text{И } C_2 = \left(\frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \right)^2$$

есть константы дифрактометра. Полная ширина дифракционных пиков получается добавляя в (2.5) $(\Delta d)^2$ из (2.3), учитывающая вклад функции разрешения, эффекты размера и микродеформаций, есть:

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

$$\text{И } C_3 = (2\varepsilon)^2, C_4 = (1/L)^2$$

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

Альтернативным вариантом является можно анализировать уширения пиков в H -шкале. Из (2.7):

$$(\Delta H)^2 = C_4 + (C_2 + C_3) \cdot H^2 + C_1 \cdot H^4 \quad (2.8)$$

И $C_3 = (2\varepsilon)^2$, $C_4 = (1/L)^2$, а C_1 и C_2 = константы дифрактометра.

Здесь функция разрешения зависимость $(\Delta N)^2$ от N^2 линейная, причем отсечка по оси ординат сразу дает характерный размер когерентных областей.

2.2.2. Рентгеновская дифракция

Получение и анализ дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта является основным для рентгеноструктурного анализа. Рентгеновская дифракция это быстрый аналитический метод, который в основном используется для фазовой идентификации кристаллического материала и может дать информацию о размерах элементарных ячеек. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ в двух диапазонах от 20 до 120° и от 40 до 46° (в зависимости от цели), время экспозиции 5 секунд. Шаг варьировался в зависимости от требования к разрешающей способности измерений от 0,02 (высокое разрешение) до 0,1 (низкое разрешение). Например, если мы хотим вычислить параметр решетки, то мы будем измерять с шагом 0,02 интервал от 110 до 118°.

Основой рентгеноструктурного анализа является Закон Вульфов-Брегга:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

d_{hkl} : межплоскостное расстояние, \AA ,

θ : угол дифракции, рад.,

n : порядок отражения (целое число), и

λ – длина волны, \AA .

Межплоскостные расстояния в кристалле можно определить из уравнения (2.9). В данной работе рентгенофазовый анализ был использован для контроля образования равновесных и упорядоченных фаз, а также для расчета параметров решеток в широком диапазоне концентраций и температур (в разных состояниях) сплавов системы Fe-Ga. Все термообработанные образцы, при температурах от 150 до 575 °C в течение от 30 минут до 300 ч снимались в интервале θ от 20 до 120° с шагом 0,1 (для общего осмотра) и в коротком интервале, характерном для основных отражений от A2/D0_3 (метастабильное состояние) и L1_2 (равновесное состояние) фаз θ от 40 до 46° с шагом 0,02 (высокое

разрешение). По отношению интенсивностей делалась количественная оценка ГЦК/ОЦК фаз в сплавах.

Большинство рентгеновских тестов проводились с использованием объемных образцов. Около четверти всех испытанных объемных образцов, в том числе со структурами, отличающимися по сравнению с равновесными структурами, предложенными существующими фазовыми диаграммами, также использовались для приготовления порошков. Дополнительные рентгеновские испытания были проведены с использованием этих порошков для подтверждения результатов на объемных образцах. Для оценки фракций фаз исследуемых образцов были использованы два различных метода:

- 1) сравниваются высоты пиков 110_{A2} ($=220_{D03}$) и 111_{L12} ,
- 2) сравниваются площади под всеми пиками, соответствующими каждой фазе.

Разница между этими двумя методами не превышает 2%.

Для изучения фазового перехода при нагреве и охлаждении также использовалась рентгеновская дифракция в режиме “*in situ*”. Исходное состояние образцов определяли с помощью рентгеноструктурного структурного анализа, выполненного при комнатной температуре на “EMPYREAN (PANalytical)” порошковом дифрактометре с излучением Cu-K α . Исследование изменения фазового состава сплава при нагреве до 770 °C и при последующем охлаждении проводилось с использованием высокотемпературной приставки AntonPaar НТК 1200N к рентгеновскому дифрактометру. Измерения проводились при скоростях нагрева и охлаждения ± 2 К/мин, время измерения одной дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta = 10-85^\circ$ составляло 2 минуты, общее время эксперимента составило приблизительно 15 часов).

2.3 Методы структурного анализа

2.3.1. Оптическая микроскопия

Световой микроскоп «Neophot–30» использовался для металлографических исследований сплавов. Все металлографические исследования объектов проводились на зеркально отполированных поверхностях, полученных шлифованием и полировкой на образцах сплавов в литом и термообработанном состояниях. Установка StruersLaboPol-5 была использована для приготовления шлифов стандартным механическим способом. Поверхность образцов сначала шлифовали на наждачной бумаге с разной степенью зернистости (карбид кремния) в порядке убывания, после этого полировали на сукне, натянутом на полировальный круг и смоченным взвесью Cr₂O₃ в воде. Образцы

запрессовывали в полистироловый полимер при приготовлении шлифов с помощью установки StruersLaboPol-5, поверхность шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости (220, 320, 800, 1200, 2000, 2400, 4000), затем полировали на водно-спиртовой суспензии SiO₂. Поверхность шлифа травили 5 %-ным раствором HNO₃ в спирте (нитал) для выявления зёрненной структуры.

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия и дифракция обратно рассеянных электронов

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan-Vega3 LMH был применен для анализа микроструктуры, который оборудован энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (X-MAX80, Oxford Instruments) и EBSD-HKL детектором NordlysMaxEBSD, Oxford Instruments (НИТУ «МИСиС») и The NordlysMax2 detector (Oxford Instruments, Software Advanced AZtecEnergy) с базой данных кристаллической структуры поставляемой компанией “Oxford Instruments” был использован для исследования дифракционного анализа электронного обратного рассеяния сплавов. В анализе использовалось среднее угловое отклонение 0,25 (Institute of Materials Science, Фрайберг, Германия). Образцы для СЭМ изготавливали аналогично процедуре изготовления образцов для оптической микроскопии методом механического шлифования и после этого полировкой с использованием водно-спиртовой суспензии SiO₂.

2.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающий электронный микроскоп FEI Tecnaï G2 F-20 ТЕМ с рабочим напряжением 200 кВ был использован для исследования микроструктуры. Работа проводилась в рамках совместного проекта РФФИ №18-58-52007 (National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan). Способ приготовления образцов заключался в следующем: осуществлялась механическая полировка образцов в виде фольг толщиной примерно 80 мкм, затем вырезали диски диаметром 3 мм с помощью специальной системы штамповки. Затем производили электролитическое утонение используя растворы электролита с составом: 90% CH₃ОН + 10% HClO₄ и подвергали ионному утонению в ионной мельнице.

2.4 Методы физического анализа

2.4.1. Измерение магнитострикции

В рамках научного сотрудничества измерение магнитострикции осуществляли на установке кафедры технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС». На

заключительном этапе выполнения работы, значения магнитострикции определяли установкой собственной сборки (кафедры МЦМ) НИТУ «МИСиС» с 2020 года (рис. 2.1).

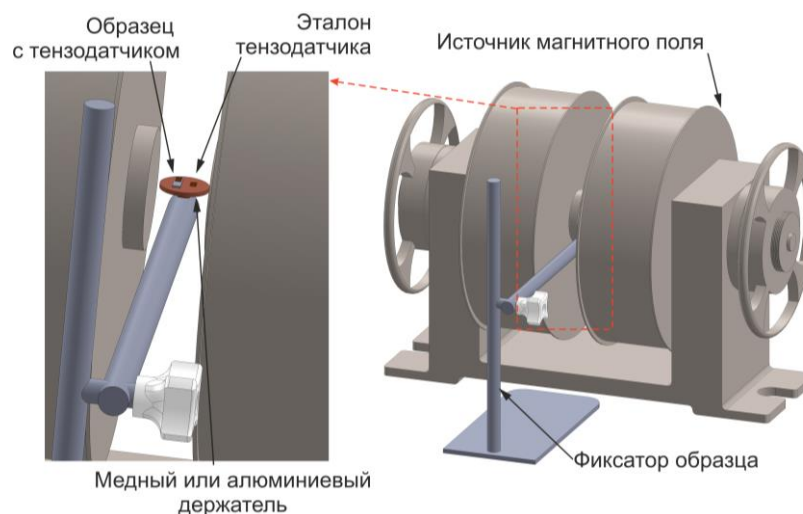


Рис. 2.1. Установка для измерения магнитострикции

Установка для измерения магнитострикции собрана для измерений магнитострикции магнитных материалов, применяемых в электронике и микросистемной технике, при комнатной температуре и полях до 1,7 кЭ. Установка позволяет также проводить измерения продольной и поперечной магнитострикции ($\lambda_{||}$, λ_{\perp}) разница в измерении заключается в деформации, измеренной параллельно и перпендикулярно приложенному магнитному полю соответственно. Принцип действия заключается в том, что магнитострикция измеряется с помощью плёночных резистивных тензодатчиков, которые прикреплены к образцу и наклеены на алюминиевый держатель образца в магнитном поле с эталонной резистивной пленкой. Измерительный тензодатчик включен в одно из плеч моста, в которое также включен компенсационный тензодатчик для уменьшения влияния теплового эффекта. Сопротивление тензодатчика составляет 350 ом. Изменение сопротивления 0.7 ом соответствует. Относительному удлинению образца 10^{-6} мм. Общая магнитострикция определяется выражением $\lambda_{total} = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$, и отношение λ_{total} с магнитострикцией насыщения $\lambda_{total} = 3/2\lambda_s$.

2.4.2. Вибрационная магнитометрия

Измерение зависимости намагниченности от температуры проводилось на вибромагнитометре VSM-130. Образцы размеров 3×3×3 мм нагревали и охлаждали в интервале температур от комнатной до 600 или 750 °С и приложенном магнитном поле 800 кА/м. Скорости нагрева и охлаждения при измерении были ±6 К/мин. Петли гистерезиса снимали при комнатной температуре.

2.4.3. Внутреннее трение

В рамках научного сотрудничества измерение внутреннего трения осуществляли на динамическом механическом анализаторе (ДМА) Q800 TA Instruments.

Исследования температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) проводились от комнатной температуры до 600 °С со скоростью нагрева и охлаждения ± 2 К/мин и разными частотами, 0,1; 0,3; 1; 3; 10 и 30 Гц.

Исследование частотных зависимостей внутреннего трения (ЧЗВТ) проводили при частотах от 0,01 до 30 Гц, а амплитудных зависимостей внутреннего трения (АЗВТ) проводили при амплитудах от 5×10^{-6} до 8×10^{-4} с фиксированной температурой 33 °С в режиме вынужденных изгибных колебаний с использованием одно- и двух-плечевых (рычажных) образцов размером $30^{+1} \times 3^{+0.5} \times 1^{+0.2}$ и $60^{+1} \times 3^{+0.5} \times 1^{+0.2}$ мм, соответственно (рис. 2.2).

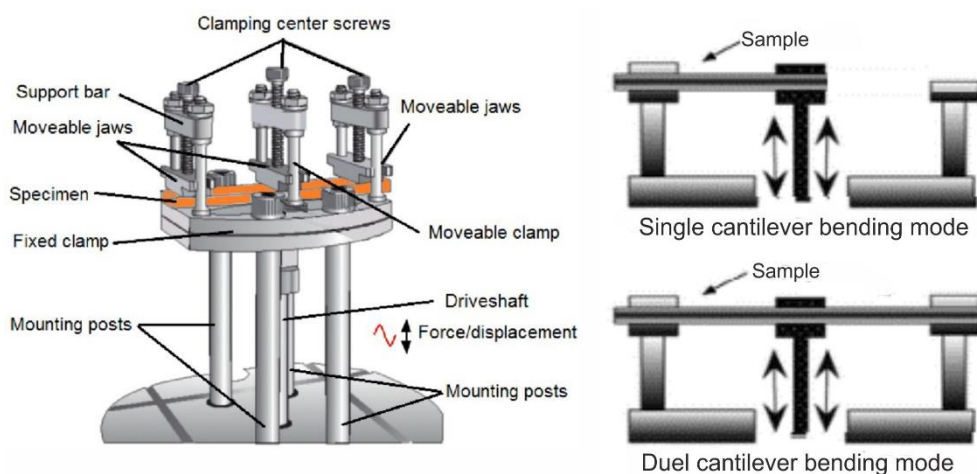


Рис. 2.2. Схемы режимов одиночного и двойного -плечевых (рычажных) на ДМА.

Технические характеристики для динамического механического анализатора (ДМА) представлены в таблице 2.3. ДМА представляет собой научно-исследовательский прибор способный работать при различных режимах деформации. Интерфейс программирования для методики анализа позволяет задавать в сочетании с разными вариантами нагружения (одночастотный, динамический многочастотный, статический) различные температурные программы (нагревы, выдержки, охлаждения) с возможностью редактирования метода измерения в процессе его выполнения. Двойной и одинарный зажим (рис. 2.2) был использован в настоящей работе. При использовании двойного зажима образец подвергается деформации изгибом посередине или за край при использовании одинарного зажима.

Таблица 2.3. Технические характеристики DMA Q800 TA Instruments.

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

Одновременное измерение ТЗВТ на нескольких частотах считается важной конструктивной особенностью, которая позволяет по результатам одного теста построить аррениусовские зависимости и рассчитать активационные параметры (энергия активации и время релаксации) релаксационных процессов.

Полученные экспериментальные данные по ТЗВТ, ЧЗВТ и АЗВТ, позволяют идентифицировать механизмы неупругости, действующие в сплавах на основе системы Fe-Ga.

Графики зависимостей внутреннего трения (Q^{-1}) от температуры (Т) (ТЗВТ) и Q^{-1} от ε (АЗВТ) были построены с использованием программных пакетов “Origin 9.1” и “Microsoft 365 Excel”. Microsoft Excel использовался для обработки и систематизации полученных необработанных данных от ДМА. Оригинальная программа для обработки температурной зависимости внутреннего трения [121] использовалась помимо программных пакетов Origin 9.1 и Microsoft 365 Excel для анализа зависимостей ТЗВТ. Аррениусовские зависимости вида $\ln(2\pi f)$ от $1000/T$ строились для анализа активационных параметров релаксационных процессов, где f : частота измерения в Гц, на основе которых рассчитывали активационные параметры: энергию активации (Н), характеристическое время релаксации в уравнении Аррениуса (τ_0).

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

τ : время релаксации, с,

Н: эффективная энергия активации, эВ,

к: константа Больцмана ($8,62 \times 10^{-5}$ эВ·К⁻¹), и

T : температура термически активированного процесса, К.

Выражение для пика Дебая:

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

Δ : степень релаксации. При условии релаксационного максимума $\omega\tau = 1$, $\Delta = 2Q_m^{-1}$, где Q_m^{-1} – высота максимума

$\omega = 2\pi f$: круговая частота колебаний, f – частота, τ – время релаксации.

По отношению к дебаевскому пику с одним временем релаксации, описываемым известным выражением (2.11), пики ВТ могут быть существенно уширены.

Хотя с физической точки зрения более целесообразно использовать частотные зависимости ВТ при постоянной температуре, исключая тем самым возможность атомной перестройки под действием температуры, но на практике чаще проводятся исследования релаксационных процессов по измерениям ТЗВТ при постоянной частоте [122]. Для стандартного неупругого тела в предположении об аррениусовской зависимости времени релаксации, температурная зависимость внутреннего трения при постоянной частоте может быть получена в явном виде подстановкой уравнения 2.10 в 2.11:

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

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

Спектр релаксации можно описать как время релаксации (τ) в сложном объекте может принимать любые значения, а функцией непрерывно изменяющейся переменной τ . Известно большое число различных функций распределения, перечень которых дан Гроссом (1953), среди всех, большее распространение получило нормальное (Гауссовское) аспределение. Впервые оно было использовано Вихертом еще в 1893 г. при интерпретации эффекта упругого после действия [122].

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

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

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

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} c h^{-1} \left[\frac{H}{r_2(\beta) \cdot k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (2.14)$$

Характер распределений частотной множителя (τ_0) и характер распределений энергии активации влияют на значения параметра нормального распределения β . Параметр распределения времен релаксации ($\beta\tau$) являющийся мерой ширины пика. Уравнения Аррениуса (2.10) определяет распределение времен релаксации термически активируемого релаксационного процесса.

Распределением как по энергии активации β_H , так и по частотному фактору $\beta\tau$ [100] влияют распределение времен релаксации:

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

2.4.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия была использована для записи и идентификации фаз, а также определения температуры фазовых переходов. Это термоаналитический метод, в котором разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. И образец, и эталон выдерживаются при почти одинаковой температуре на протяжении всего эксперимента. Как правило, программа разработана таким образом, что температура образца линейно возрастает со временем. Эталонный образец должен обладать четко определенной теплоемкостью в диапазоне температур, подлежащих сканированию.

Метод калориметрии была разработана E.S. Watson и M.J. O'Neill в [123]. Существуют два типа калориметрии: калориметрия теплового потока, в которой тепловой поток остается постоянным, и дифференциальная калориметрия мощности, в которой источник питания остается постоянным. Наш прибор поддерживает тип теплового потока, достаточный для определения температуры перехода. Образец и эталонный тигель помещаются на держатель образца со встроенными датчиками температуры для измерения температуры тиглей. Это устройство расположено в печи с регулируемой

температурой. Полость тигля предназначена для измерения образца с максимальными размерами $\phi 3 \times 2$ мм. Масса образца является очень важной переменной величиной, так как тепловой поток зависит от массы. Для сравнения всех калориметрических кривых образцы были подготовлены таким образом, чтобы их вес составлял 80 ± 20 мг. Образцы нагреваются и охлаждаются с выбранными контролируруемыми скоростями ± 5 , ± 10 , ± 20 и ± 30 К/мин. Когда образец претерпевает фазовые переходы, к нему должно поступать больше или меньше тепла, чем к эталону, чтобы поддерживать обе температуры на одном уровне. Должно ли к образцу поступать меньше или больше тепла, зависит от того, является ли процесс экзотермическим или эндотермическим.

2.4.5. Дилатометрия

Изменение длины образца при нагревании и охлаждении от комнатной температуры (КТ) до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и от $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры с выбранной скоростью ± 5 К/мин, соответственно. Измерения проводились с помощью дилатометра фирмы Linseis серии L75 с одиночным горизонтальным местом для образца и одним механическим датчиком контроля длины. Скорость нагрева и охлаждения может изменяться в диапазоне 1-30 К/мин.

Место для образца в приборе составляет $5 \times 5 \times l$ мм, поэтому идеальные размеры образца составляют $3 \times 3 \times 10$ мм.

2.4.6. Измерение микротвердости

Для измерения микротвердости по Виккерсу был использован лабораторный микротвердомер 930 Н фирмы Wolpert с алмазным индентором в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине α равным 136° . Диагонали отпечатка d , оставшегося на поверхности образца измерялись после снятия нагрузки (P) которая составляла 0.5 кгс и действовала в течение 15 с. Число микротвердости для каждого измерения рассчитывалось автоматически путем деления нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка (2.16). Для литых, закаленных и отожженных образцов, HV определяли как среднее арифметическое из десяти замеров.

$$HV = 2P \frac{\sin 0.5\alpha}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (2.16)$$

Где α - Угол для пирамидального индентора,

P – нагрузка в кгс,

d – измеряли диагональ отпечатка.

Глава 3. Метастабильная структура литых и быстро закаленных Fe-(15-45)Ga сплавов и фазовые превращения в них при нагреве

Сплавы Fe-Ga представляют большой интерес и имеют большое значение для создания конкретных микроструктур с заданными свойствами. В этой главе описаны следующие результаты исследования:

- 1) структура в метастабильных Fe-(15-45)Ga сплавах, т.е. в литом состоянии после быстрой кристаллизации;
- 2) фазовые превращения при нагреве с использованием различных методик, включая “*in situ*” испытания с различными скоростями нагрева.

3.1 Структура и свойства Fe-Ga сплавов в быстро охлажденном литом состоянии и их классификация на группы по структурному состоянию

Быстрая кристаллизация расплава в медной изложнице использовалось для получения исследуемых слитков размерами 65×16×4 мм. Изложница с такими размерами была выбрана таким образом, чтобы минимизировать влияние различной скорости охлаждения слитка и дальнейшего изготовления плоскопараллельных образцов для различных исследований. Все исследованные литые Fe-Ga сплавы имеют следующие структуры при комнатной температуре: либо A2 (рис. 3.1 а), либо D0₃ (рис. 3.1 б, в, г, д, е). Фаза D0₃ является упорядоченной структурой неупорядоченной A2 фазы и обнаруживается на дифракционных спектрах по появлению сверхструктурных отражений с нечетными индексами Миллера, например, 111_{D03} и 311_{D03}, которые отсутствуют в неупорядоченном состоянии. Сверхструктурные отражения (111) и (311) отсутствуют в сплаве Fe-15,5Ga, в то время как они начинают появляться в сплавах: Fe-20,7Ga, Fe-23,8Ga, Fe-25,5Ga, и Fe-26,9Ga, и исчезают на дифрактограммах в сплаве состава Fe-31,1Ga.

На рис. 3.2 приведены тип структуры и соответствующий параметр решетки для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 15 до 33 %Ga в литом состоянии. Результаты зависимости параметра решетки от содержания Ga с четырьмя интервалами для литых Fe-Ga сплавов, представленные на рис. 3.2, согласуются с данными синхротрона, приведенными в работе [18], где была получена трехстадийная зависимость, интенсивность дифракционного пика для отражений сверхрешетки (111) и (200), а также параметр решетки и общая полная ширина на половине максимальной для фундаментального отражения (200) от содержания Ga, но эти экспериментальные данные не согласуются с работой [124], где сообщается о монотонной зависимости параметра решетки.

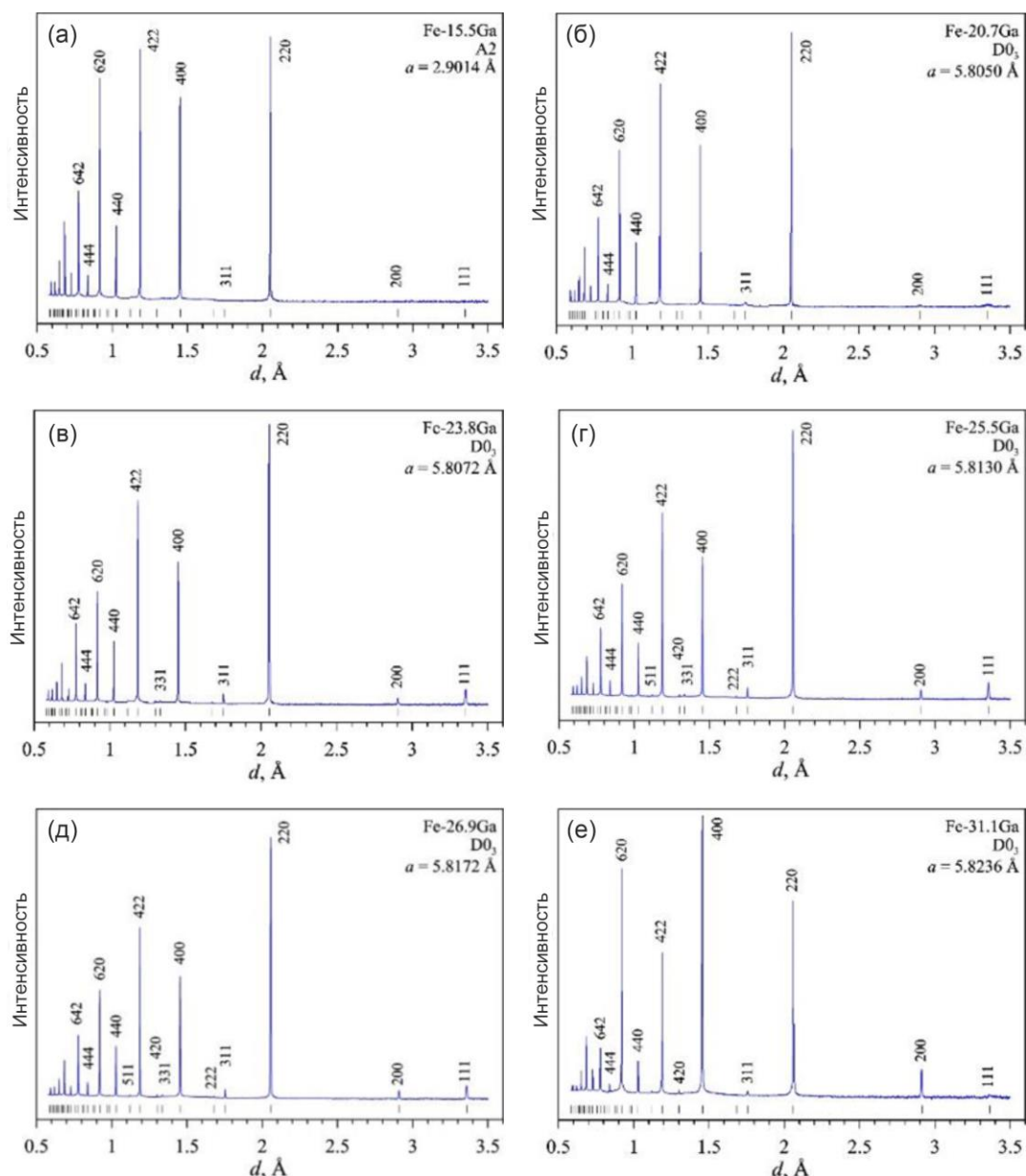


Рис. 3.1. Дифракция нейтронов высокого разрешения для шести литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga равным: 15,5, 20,7, 23,8, 25,5, 26,9, и 31,1 ат.% (а), (б), (в), (г), (д), и (е), соответственно. Указаны индексы Миллера нескольких основных пиков, вертикальные полосы под графиком указывают расчетные положения пиков.

В настоящей работе использован более широкий диапазон концентраций Ga, что позволяет различить четыре интервала по типам структур на зависимости параметра решетки от содержания Ga:

1. $x < 19$ A2,
2. $19 < x < 23$ A2 как матрица с кластерами D0₃, встроенными в матрицу,
3. $23 \leq x \leq 27$ D0₃ однородная упорядоченная структура,
4. $27 < x < 38$ постепенный переход D0₃ в B2 + Fe₁₃Ga₉ (38,4% Ga).

Сплав Fe-45,0Ga имеет метастабильную структуру с β -Fe₆Ga₅ фазой.

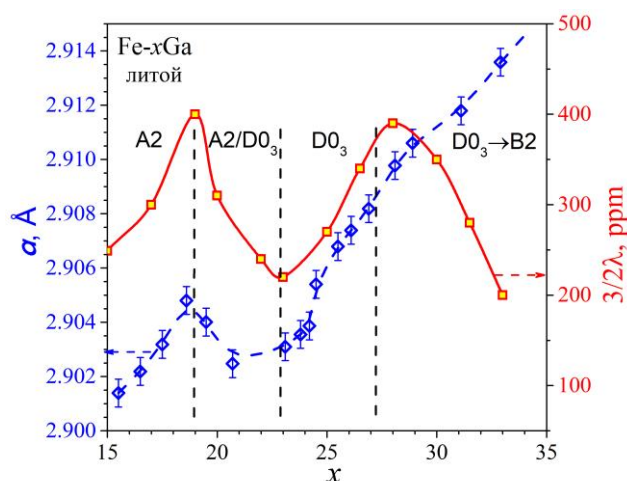


Рис. 3.2. Параметр решетки A2 или D0₃ ($a' = a/2$) для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 15,5 до 32,9% в литом состоянии (левая шкала) и магнитострикция для закаленных в воде Fe-Ga сплавов [42] (правая шкала).

Параметр решетки для Fe-xGa сплавов рассчитывался по положению фундаментальных пиков, то есть для отражений от матрицы. Как следует из нейтронных дифракционных спектров для сплавов с содержанием галлия до $x=19\%$, в образцах присутствует только фаза A2, но зависимость $a(x)$ отклоняется от линейной уже начиная с $x=18,5\%$, т. е. параметр решетки более чувствителен к началу процесса упорядочения. До $x \approx 27\%$ упорядоченные кластеры занимают относительно небольшой объем по сравнению с объемом неупорядоченной матрицы, и мы предполагаем, что при малом объеме кластеров параметр решетки матрицы должен линейно изменяться с увеличением содержания Ga. Отклонение от линейной зависимости, наблюдаемое уже начиная с $18,5\%$ Ga, означает, что матрица “подстраивается” под кластеры и сохраняется высокая степень когерентности между решетками матрицы и кластерами.

Результаты свидетельствуют о корреляции структуры сплавов с их магнитострикцией (рис. 3.2). После почти линейного увеличения как параметра решетки, так и магнитострикции (до $x=19\%$) происходит уменьшение обоих значений до $x = 23\%$ за счет образования упорядоченных фаз и роста размеров кластеров D0₃. Степень порядка (интенсивность пика 111_{D03} на рис. 3.1 в) достигает максимума при $x \approx 24-26\%$, затем порядок D0₃ начинает постепенно трансформироваться в порядок B2. Выше $x=27\%$ упорядочение B2 становится главенствующим, что приводит к уменьшению магнитострикции, так как фаза B2, как известно, парамагнитна при комнатной температуре.

Измерения микротвердости Fe-xGa сплавов в зависимости от содержания Ga, проведенные аналогично изменению параметра решетки, приведены на рис. 3.3. На первом участке ($15 < x < 20$) зависимости твердости от содержания галлия сплавы имеют в

структуре A2 фазу; твердость на этом участке увеличивается за счет увеличения содержания Ga. По мере увеличения содержания легирующего элемента, количество растворенного Ga внутри неупорядоченной ОЦК-структуры при быстром охлаждении, увеличиваются, вызывая увеличение параметра решетки (рис. 3.2). Деформация решетки приводит к образованию внутренних напряжений внутри структуры, препятствующих движению дислокаций.

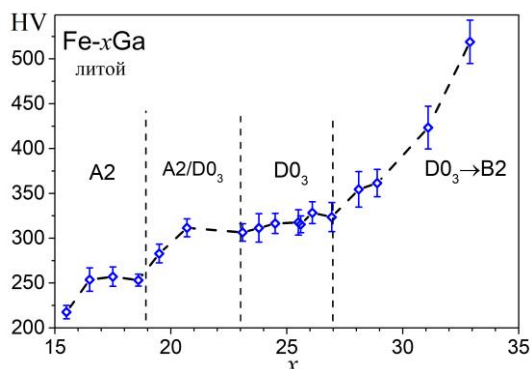


Рис. 3.3. Микротвердость для литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 15,5 до 32,9%.

Значения твердости практически не меняются в интервале от 20 до 27% Ga из-за образования упорядоченной D0₃ фазы в матрице A2. Обычно упорядочение затрудняет движение дислокаций и приводит к росту твердости. В диапазоне $27 < x < 33$ твердость возрастает за счет появления интерметаллического соединения Fe₁₃Ga₉ в структуре.

3.2 Фазовые переходы в сплавах первой группы с Fe-(15-21)Ga при нагреве

Сплавы с содержанием менее 17,5% Ga при нагреве имеют неупорядоченную A2 структуру. При большем содержании Ga в них при определенных условиях возникает упорядочение атомов. Для исследования процесса упорядочения в Fe-Ga сплавах с содержанием Ga более 17,5%, а именно для Fe-19,5Ga, как отличной модели с максимальным значением магнитострикции в этом диапазоне, использовался метод дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”. В литом состоянии сплав имеет неупорядоченную A2 структуру. Присутствие тех или иных структурных фаз отслеживалось по отдельно стоящим характерным пикам: D0₃ (311) и (200), A2 (220) и (400).

При нагреве интенсивности пиков (220) и (400) закономерно уменьшаются, что обусловлено фактором Дебая-Валлера. Некоторая нерегулярность наблюдается в районе 300-400 °C. Примерно в этом же, но более широком диапазоне температур видно отклонение изменения параметра ячейки от линейного роста, а именно, его некоторое уменьшение (рис. 3.4). Это, очевидно, связано с процессом упорядочения, начавшимся при $T \approx 200$ °C. Действительно, в диапазоне 300-400 °C появляются очень слабые

сверхструктурные пики, из которых особенно четко виден пик (311). Можно предположить, что при упорядочении увеличился коэффициент экстинкции, что и привело к провалу на зависимости интенсивностей от температуры.

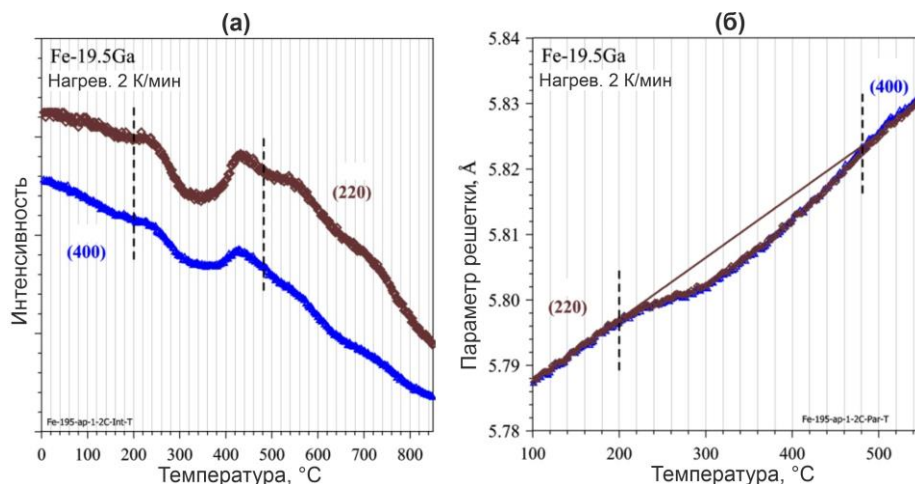


Рис. 3.4. (а) Интенсивность двух основных пиков (220) и (400) как функция температуры при нагреве со скоростью 2 К/мин. (б) Поведение параметра ячейки (для $D0_3$), определенное из положений этих же пиков. Вертикальными линиями отмечена область отклонения поведения параметра решетки от линейного закона.

С помощью результатов дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” интерпретация эффектов, возникающих при всех других методах, упрощается. Для более детального исследования фазового перехода в Fe-(15-21)Ga сплавах при нагреве были проведены измерения намагниченности образцов в зависимости от температуры. Намагниченность для этой группы сплавов с A2 структурой выше, чем для второй (раздел §3.3) группы с ($D0_3$ +A2) структурой. При нагреве намагниченность уменьшается, проявляя несколько эффектов, обусловленных переходом между фазами с различной намагниченностью. Fe-(15,5-16,5)Ga сплавы демонстрируют равномерное снижение намагниченности, которое равно нулю при температуре Кюри.

Нагрев с скоростью 6 К/мин сплава Fe-17,5Ga приводит к определенному эффекту намагниченности в интервале температур 275-425 °C из-за перехода $A2 \Rightarrow D0_3$ и последующего перехода $D0_3 \Rightarrow A2$. Этот эффект наблюдается и в сплавах Fe-18,6Ga, и Fe-19,5Ga, но с более длинными температурными диапазонами (рис. 3.5 а).

Кроме того, для исследования фазового перехода были использованы эксперименты по измерению температурно-зависимого внутреннего трения (ТЗВТ). На рис. 3.5 б показано сравнение кривых ТЗВТ для Fe-(15-21)Ga сплавов, измеренных при частоте 0,1 Гц со скоростью нагрева 2 К/мин. Эффект упорядочения (P_{T1}) сдвигается к более низкой температуре по сравнению с результатами намагниченности в связи с более низкой скоростью нагрева. При увеличении содержания Ga начальная температура пика

внутреннего трения уменьшается, а конечная движется к более высокой, как и на кривых намагниченности. Термически активированный пик (P2) для Fe-(15-21)Ga сплавов находится в том же положении, как показано на рис. 3.5 б.

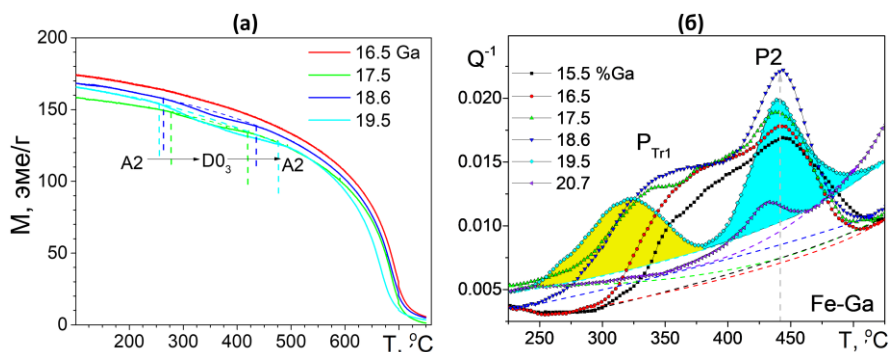


Рис. 3.5. Температурные зависимости намагниченности при нагреве со скоростью 6 К/мин Fe- x Ga сплавов с $x=16,5-19,5$ (а). Температурной зависимости внутреннего трения при нагреве со скоростью 2 К/мин Fe- x Ga сплавов с $x=15,5-20,7$ (б).

Кривые внутреннего трения при нагреве для Fe-19,5Ga сплава являются хорошей моделью для отображения всех эффектов, возникающих при нагреве, поскольку пики в сплавах этой группы разделены между собой, как это видно из рис. 3.5 б. На рис. 3.6 показаны кривые температурной зависимости внутреннего трения для литого Fe-19,5Ga сплава, измеренные при нагреве с использованием шести различных частот вынужденных изгибных колебаний в однокантилеверном режиме. На рисунке отмечены два термически активированных эффекта (P1 и P2), температурное положение которых зависит от частоты измерения, и два переходных 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. Эти четыре эффекта наблюдаются при нагреве на кривых ТЗВТ для Fe-(15-20)Ga сплавов, но их величина зависит от состава сплава (рис 3.5 б).

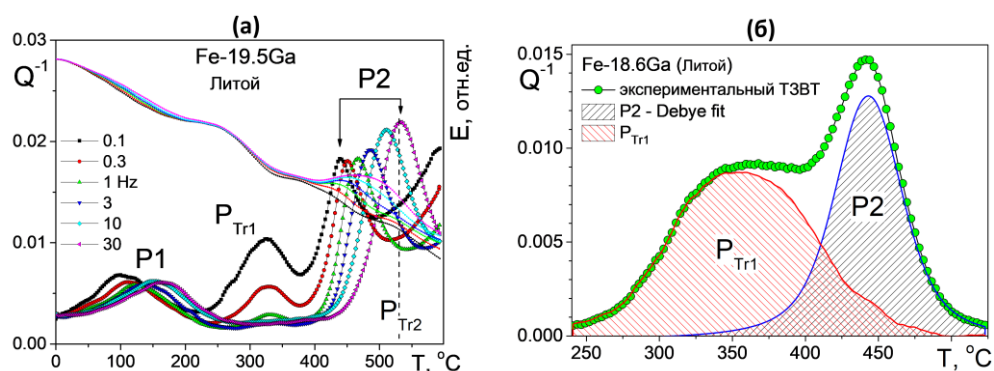


Рис. 3.6. Типичные температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости (E) (в относительных единицах) для Fe-19,5Ga сплава при нагреве (а), моделирование пиков P_{Tr1} и P2 после вычитания фона (б).

При нагреве эффекты P_{Tr1} и $P2$ накладываются. На рис. 3.5 б собраны кривые ТЗВТ для нескольких Fe-Ga сплавов, измеренные только на частоте 0,1 Гц. На рис. 3.6 б для литого Fe-18,6Ga сплава показан пример моделирования пиков P_{Tr1} и $P2$: сначала правая часть экспериментального спектра (выше 440 °C) была промоделирована пиком Дебая (синий цвет) с использованием энергии активации, рассчитанной по графику Аррениуса. Затем была получена разница между экспериментальной кривой и смоделированным пиком Дебая, чтобы вычленить пик P_{Tr1} (красный цвет). Характерные особенности пика P_{Tr1} для Fe-(15-20)Ga сплавов представлены на рис. 3.7 а. Зависимость температуры пика от частоты измерения не может быть найдена в отличие от результатов, приведенных в [125], но увеличение скорости нагрева приводит к повышению температуры. На рис. 3.7 а показаны пики P_{Tr1} для сплавов с различным содержанием Ga после их моделирования из экспериментальных спектров, представленных на рис. 3.5 б по методике, показанной на рис. 3.6 б. Вставка этого рисунка демонстрирует зависимость площади под пиком P_{Tr1} (в относительных единицах) от концентрации Ga в Fe-(15-21)Ga сплавах. На рис. 3.7 б показана высота пика внутреннего трения ($P2$), измеренная при $f = 0,1$ и 1 Гц при нагреве и охлаждении в зависимости от содержания Ga. Видно, что наклон кривой изменяется, когда содержание Ga составляет около 18,6%. Выше этой концентрации происходит образование ближнего порядка $D0_3$ и уменьшение параметра решетки по данным дифракции нейтронов высокого разрешения на рис. 3.2.

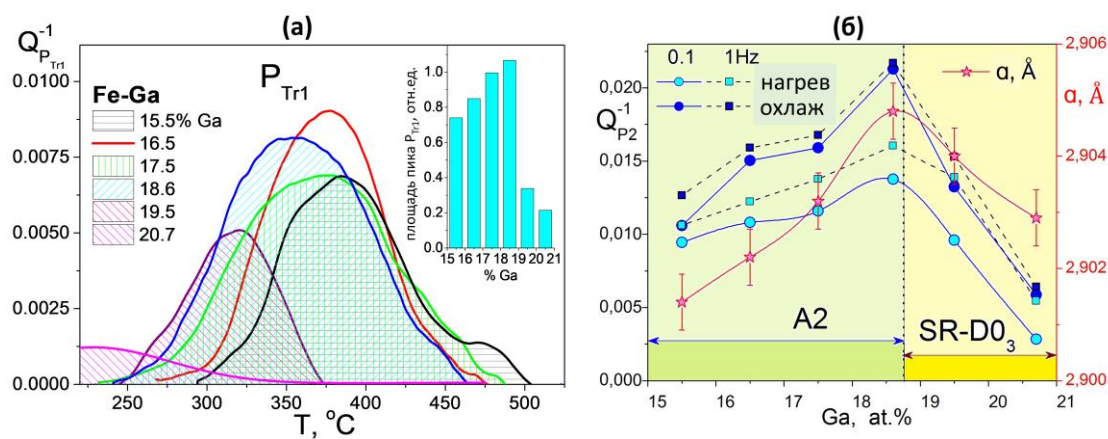


Рис. 3.7. Пики P_{Tr1} для Fe-(15-20)Ga сплавов (а), высота пика $P2$, измеренная при $f = 0,1$ Гц при нагреве и охлаждении для Fe-(15-20)Ga сплавов и соответствующими параметрами решетки (б).

Диапазон температур упорядочения, полученный в результатах дифракции нейтронов, подтверждает наши интерпретации эффектов, возникающих на кривых температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ и внутреннего трения $Q^{-1}(T)$.

3.3 Фазовые переходы в сплавах второй группы с Fe-(23-28)Ga при нагреве

Фазовый переход при нагреве исследовался методами дифракции нейтронов (ДН) в режиме “*in situ*”, температурно-зависимой намагниченностью и внутренним трением. На рис. 3.8 представлены упрощенные и нормированные до 100% кривые дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” для сплавов с содержанием Ga от 23 до 28% Ga. Измерения дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при нагреве проводились со скоростью нагрева 2 К/мин. Для изучения деталей фазовых переходов при более высоких температурах ниже в этом разделе обсуждается сравнение фазовых переходов в сплавах Fe-25,5Ga и Fe-26,9Ga при более высоком температурном интервале (от комнатной температуры до 800 °С) с использованием дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” и калориметрии (рис. 3.13 и 3.14). На рис. 3.8. видно, что фазовый переход от фазы $D0_3$ к фазе $L1_2$ происходит во всех исследованных сплавах. В сплавах с содержанием Ga от 23,8 до 25,0%, объемная доля фазы $L1_2$ увеличивается, но не достигает 100%. Для сплавов с содержанием Ga от 25,5 до 28,1% и температурном диапазоне от ~480 до ~600 °С фаза $L1_2$ является единственной фазой, существующей в этом диапазоне. Вывод из этих результатов состоит в том, что существующие фазовые диаграммы Кёстера-Гёдике, Кубашевски, и Окамото [13,14,16] не являются точными, поскольку они предполагают единственную фазу $L1_2$, только выше 26,3% Ga а $A2$ фазу в двухфазной области было бы правильнее заменить на $D0_3$.

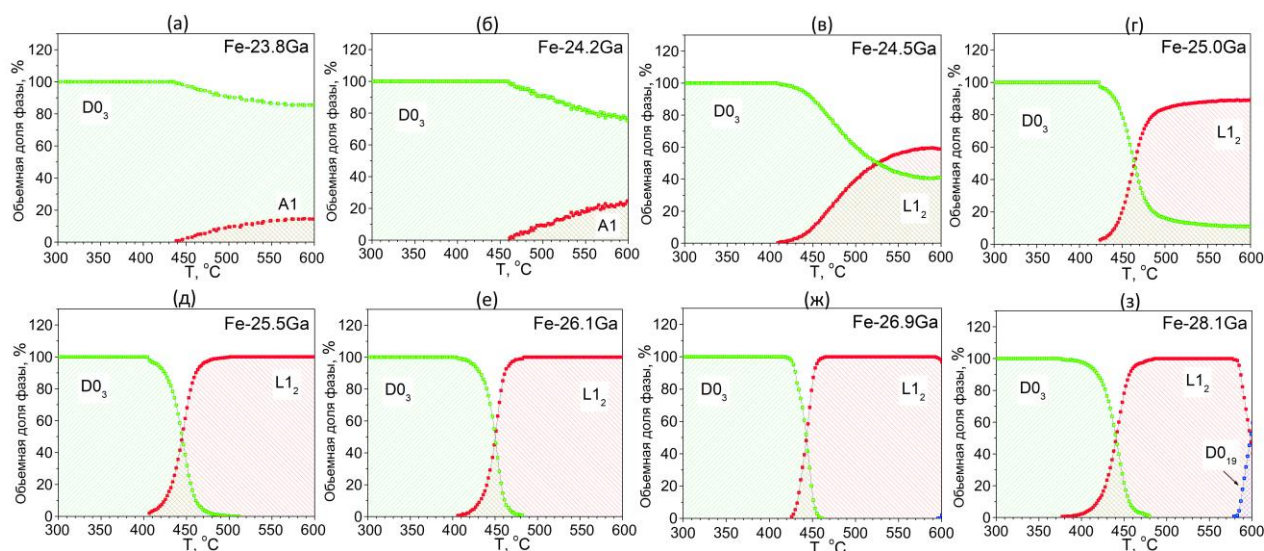


Рис. 3.8. Зависимости доли фаз от температуры при нагреве для Fe-23,8Ga (а), Fe-24,2Ga (б), Fe-24,5Ga (в), Fe-25,0Ga (г), Fe-25,5Ga (д), Fe-26,1Ga (е), Fe-26,9Ga (ж) и Fe-28,1Ga (з) сплавов. Зависимости получены по результатам измерений дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”, выполненных при скорости нагрева 2 К/мин.

Фазовый переход при нагреве дополнительно изучался с помощью температурно-зависимостей намагниченности и внутреннего трения. На рис. 3.9 а, показано резкое изменение намагниченности выше 450 °С с увеличением содержания Ga с 24,5 до 25,5%.

Уменьшение значений намагниченности от комнатной температуры до 400-450 °С соответствует снижению ферромагнетизма $D0_3$ фазы с увеличением температуры. Пунктирные линии экстраполируют эту зависимость для оценки точки Кюри $D0_3$ фазы в этих сплавах, что согласуется с существующей фазовой диаграммой [16]. Увеличение намагниченности происходит выше ~ 450 °С и сильно зависит от содержания Ga в сплавах: она почти не меняется от 480 до 600 °С (13 эме/г) для Fe-24,5Ga сплава и увеличивается до 65 эме/г для Fe-25,0Ga сплава или до 109 эме/г для Fe-25,5Ga сплава. Этот эффект связан с переходом от практически парамагнитной $D0_3$ фазы к ферромагнитной $L1_2$ фазе [124]. Поскольку $L1_2$ фаза является равновесной фазой в этих сплавах ниже 600 °С, при охлаждении в структуре образца не происходит никаких изменений (пунктирные линии).

Кривые намагниченности для Fe-Ga сплавов с 26,1-27,8% Ga показаны на рис. 3.9 б. Эти кривые демонстрируют похожее поведение как и на сплавах Fe-(23-25)Ga из-за перехода от $D0_3$ к $L1_2$. При увеличении содержания Ga с 27 до 28%, намагниченность при $T > 500$ °С уменьшается, после достижения своего максимального значения примерно при 26-27% Ga. Наконец, намагниченность $L1_2$ фазы при комнатной температуре выше, чем для структуры $D0_3$ в литых образцах, что дополнительно подтверждается испытаниями намагниченности до и после нагрева до 600 °С (рис. 3.9 в). Поле насыщения $D0_3$ фазы значительно ниже, чем $L1_2$ фазы (стрелки на рис. 3.9 в).

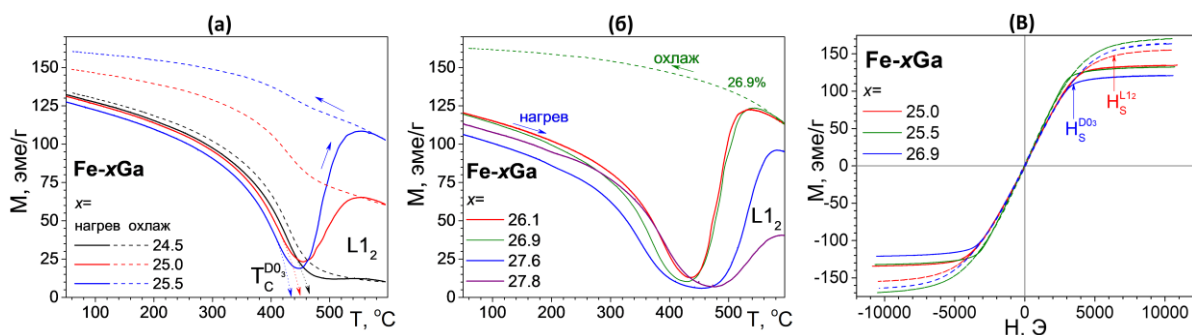


Рис. 3.9. Температурные зависимости намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин Fe-Ga сплавов с 24,2-25,5% Ga (а) и 25,5-28,1% Ga (б). Выбранные кривые намагниченности зависимость от внешнего магнитного поля для Fe-25,0Ga, Fe-25,5Ga и Fe-26,9Ga сплавов при комнатной температуре до и после нагрева представлены сплошными и пунктирными линиями соответственно (в).

Выбранные кривые внутреннего трения для нескольких Fe-Ga образцов, с содержанием Ga от 23 до 28%, представлены на рис. 3.10 и 3.11. Из-за недостаточной жесткости динамического механического анализатора (ДМА) по отношению к измеряемым образцам абсолютные значения модулей упругости оказываются ниже их реальных значений, поэтому кривые температурной зависимости модулей упругости

(ТЗМУ) представлены в относительных единицах. Абсолютные значения модуля упругости измерялись лазерно-ультразвуковым методом (фотоакустическая и лазерная ультразвуковая визуализация, разработанная в Лазерно-оптоакустических лабораториях ИЛИТ РАН, НИТУ "МИСиС" и ИЛ МГУ) [126,127] для Fe-26,9Ga сплава до (D0₃) и после (L1₂) нагрева до 600 °С и охлаждения модуля оказались равными $E = 146$ ГПа и $E = 175$ ГПа, соответственно.

Два термически активированных эффекта наблюдаются на кривых ТЗВТ: эффект P1 при 50-250 °С и эффект P2 при 250-400 °С. Эффект P_{Tr} при температуре около 425-525 °С является переходным: его температурное положение не зависит от частоты измерения, но высота увеличивается с уменьшением частоты вынужденных колебаний.

В литом Fe-23,8Ga сплаве наблюдается пик P1 с дебаевской формой и параметрами активации ($H = 1,12 \pm 0,01$ эВ, $\tau_0 = 7 \times 10^{-16}$ с) (рис. 3.10 а). Переходный эффект при 425-525 °С не появляется, если его измерять со скоростью нагрева 2 К/мин, но замечен постепенный рост значений модуля от 350 °С.

На рис. 3.10 б представлены кривые ТЗВТ для сплава с 24,5% Ga, в котором регистрируется пик P1, при тех же параметрах активации ($H = 1,12 \pm 0,01$ эВ, $\tau_0 = 7 \times 10^{-16}$ с), дальнейшее увеличение значений модуля выше 300 °С – это слабый, но явный признак переходного эффекта при температуре около 475 °С. Согласно теории [128], этот эффект лучше заметен на кривых, измеренных на низких частотах.

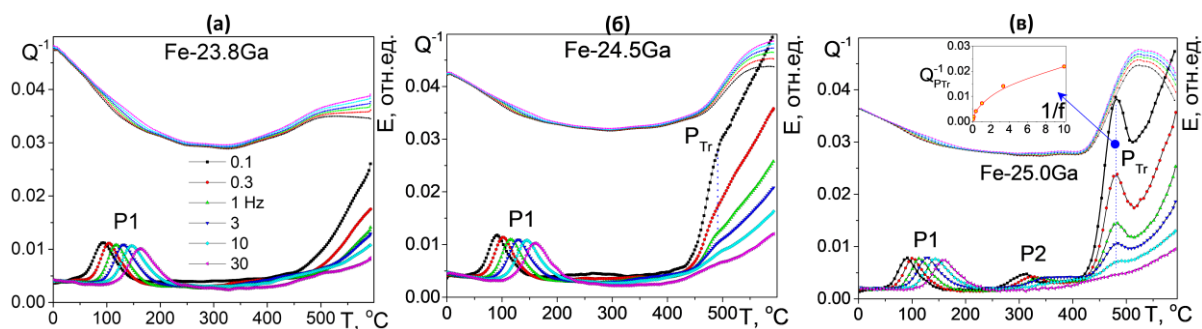


Рис. 3.10. Температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости (E) (в относительных единицах) при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-23,8Ga (а), Fe-24,5Ga (б) и Fe-25,5Ga (в) сплавов. Зависимость высоты пика от обратной частоты для сплава с 25,5% Ga (вставка на в).

В Fe-25,0Ga сплаве имеются два термически активированных пика: P1 ($H = 1,10 \pm 0,01$ эВ, $\tau_0 \approx 9 \times 10^{-15}$ с) and P2 ($H = 1,85 \pm 0,15$ эВ, $\tau_0 \approx 2 \times 10^{-20}$ с) позволяют считать, что P1 пик обусловлен релаксацией Снука, а P2 – релаксацией Зинера (рис. 3.10 в). Четкий P_{Tr}-эффект регистрируется при температуре ~ 480 °С с общим значением ВТ $\approx 0,04$ (пик + фон). Высота пика P_{Tr} в зависимости от обратной частоты представлена на вставке на рис. 3.10 в.

Два термически активированных пика и переходный эффект сопровождаются резким увеличением модуля упругости при дальнейшем увеличении содержания Ga в Fe-Ga сплавах. Общая высота переходных пиков постоянна в пределах точности измерений. Высокий температурный фон увеличивается с увеличением содержания Ga, что приводит к немонотонной высоте P_{Tr} с увеличением содержания Ga.

На рис. 3.11 показана ТЗВТ для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 25,5 до 28,1%. Температура переходного пика P_{Tr} немного возрастает, это означает, что переход нуждается в более высоком термодинамическом стимуле. Сдвиг высокого температурного фона в сторону более низких температур с увеличением содержания Ga в сплавах также происходит как результат снижения температуры солидуса.

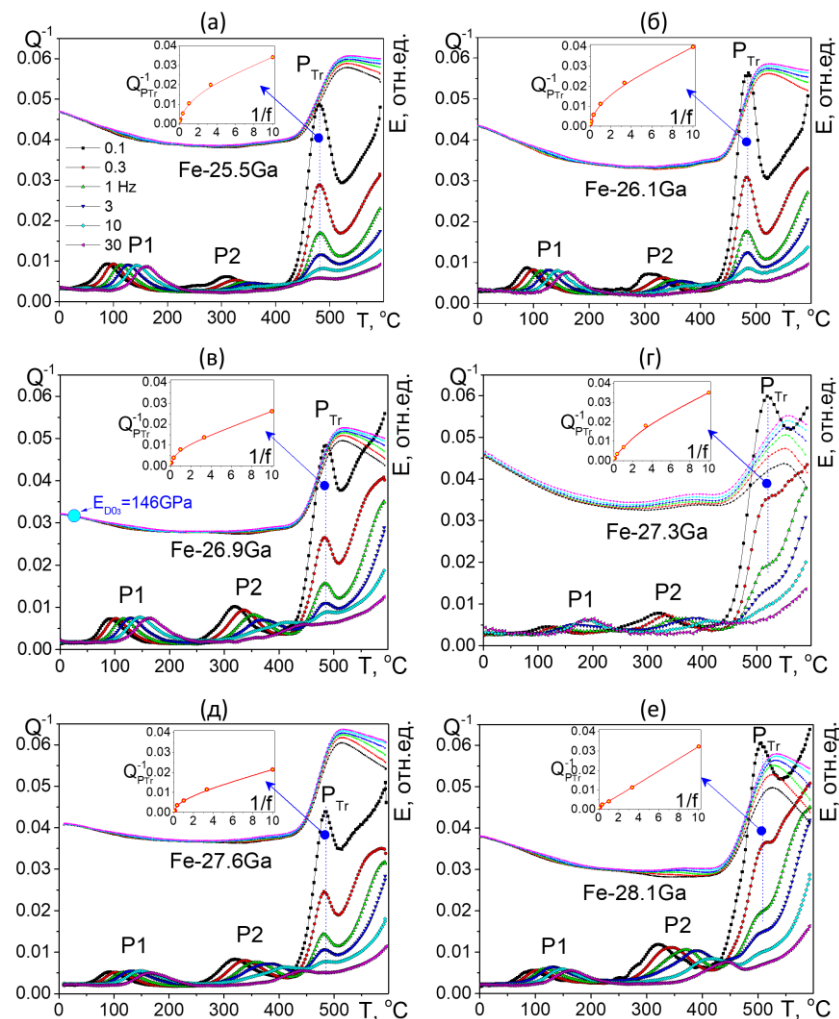


Рис. 3.11. Кривые внутреннего трения при нагреве со скоростью 2 K/мин для Fe-25,5Ga (а), Fe-26,1Ga (б), Fe-26,9Ga (с абсолютным значением модуля упругости при комнатной температуре) (в), Fe-27,3Ga (г), Fe-27,6Ga (д), и Fe-28,1Ga (е) сплавов. Вставки: зависимости высоты пика от обратной частоты.

Сравнивая поведение результатов температурной зависимости внутреннего трения с дифракцией нейтронов в режиме “*in situ*” и намагниченностью, очевидно, что существует корреляция между эффектом P_{Tr} внутреннего трения на кривых ТЗВТ (рис.

3.10 и 3.11) и увеличением намагниченности выше 450 °С (рис. 3.9) при фазовом переходе $D0_3 \rightarrow L1_2$, зарегистрированном методом дифракции нейтронов “*in situ*”. Результаты проведенных экспериментов нейтроновской дифракции в режиме “*in situ*” подтверждают интерпретацию пиков намагниченности и ТЗВТ на рис. 3.9, 3.10, и 3.11 (около 450-550 °С).

Корреляция между объемной долей $L1_2$ фазы по дифракции нейтронов, высота переходного эффекта P_{Tr} по внутреннему трению (ВТ) и намагниченности $M(T)$, образующейся $L1_2$ фазы, приведена на рис. 3.12, где все эти три зависимости построены вместе от содержания Ga в Fe-Ga сплавах. Помимо очевидной общей корреляции между этими характеристиками существуют следующие количественные отклонения:

- как результаты внутреннего трения, так и результаты намагничивания показывают пики, связанные с появлением $L1_2$ фазы в сплавах с более высокой концентрацией Ga по сравнению с эффектом, измеренным методом дифракции нейтронов. В то время как, отмечается хорошая корреляция между результатами ВТ и $M(T)$;
- наблюдается тенденция к снижению значений пиков ВТ и $M(T)$ (примерно при 450-500 °С) после достижения максимума при 26-27% Ga, что не очень хорошо коррелирует со 100% завершением перехода $D0_3$ в $L1_2$ по дифракции нейтронов.

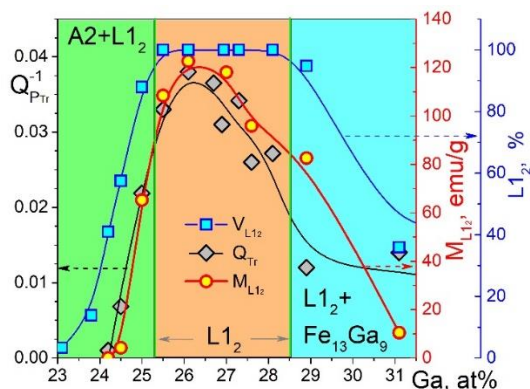


Рис. 3.12. Высота переходного ($D0_3 \rightarrow L1_2$) пика P_{Tr} внутреннего трения, максимальная намагниченность за фазы $L1_2$ и доля фазы $L1_2$ (в диапазоне от 500 до 600 °С) по дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” зависимостям от содержания Ga.

Эти отклонения между результатами дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” и внутреннего трения / намагниченности могут быть отнесены к разнице в размерах образцов, используемых в этих трех методиках и появлению доли немагнитной $D0_{19}$ фазы в сплаве с 28,1% Ga при температуре, близкой к 600 °С (см рис. 3.8 з). Для уточнения деталей фазовых переходов при более высоких температурах использовался метод дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” для Fe-25,5Ga и Fe-26,9Ga сплавов (рис. 3.13), доказывающий следующие фазовые переходы:

- для Fe-25,5Ga: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow (A2 + B2) \Rightarrow A2$ в отличие от каскада переходов, предложенных равновесной фазовой диаграммой [7]: $D0_3 \rightarrow (L1_2 + D0_3) \rightarrow (D0_{19} + D0_3) \rightarrow B2 \Rightarrow A2$. Частично упорядоченная B2 фаза, появляющаяся вскоре в интервале температур 700-750 °C, занимает не более 30% объема образца, то есть сосуществует с неупорядоченной A2 фазой;
- для Fe-26,9Ga: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow (A2 + B2) \Rightarrow A2$ в полном согласии с существующими фазовыми диаграммами [7]. В случае скорости нагрева 20 К/мин B2 фаза была неразличима, и вместо реакции $D0_{19} \rightarrow B2 \Rightarrow A2$, регистрировался только переход $D0_{19} \rightarrow A2$.

Эти результаты с соответствующими температурными интервалами фазовых переходов приведены на рис. 3.13 а и б для Fe-25,5Ga и Fe-26,9Ga соответственно.

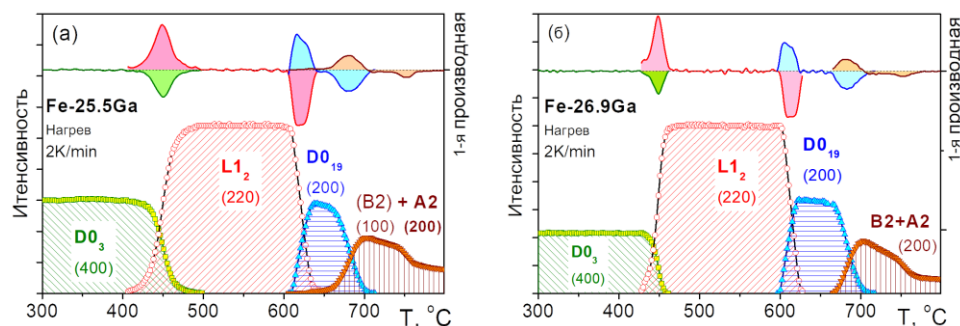


Рис. 3.13. Температурные зависимости интенсивностей основных дифракционных пиков и их первых производных (скорость фазового перехода, правая шкала) различных фаз для Fe-25,5Ga (а) и Fe-26,9Ga (б) сплавов при нагреве.

Для подтверждения температур фазовых переходов проведены калориметрические измерения Fe-25,5Ga и Fe-26,9Ga сплавов при нагреве. Зависимости теплового потока от температуры при трех различных скоростях нагрева (5, 10 и 20 К/мин) представлены на рис. 3.14. Экзотермическая реакция, соответствующая фазовому переходу от $D0_3$ к $L1_2$, смещается к более низким температурам за счет уменьшения скорости нагрева (565, 545 и 515 °C при скоростях нагрева 20, 10 и 5 К/мин соответственно). Это относится и к другим реакциям.

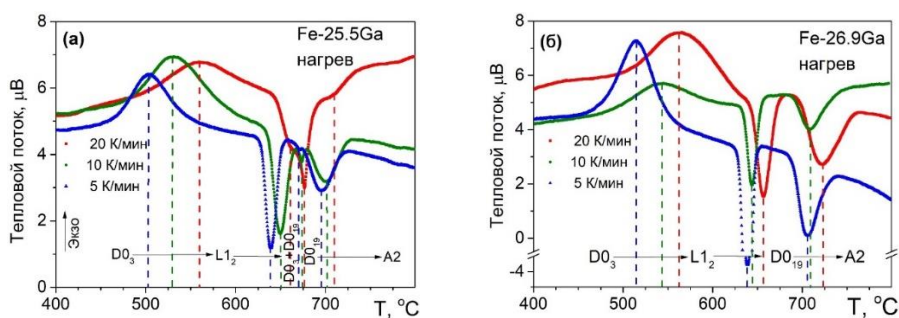


Рис. 3.14. Тепловой поток для литых Fe-25,5Ga (а) и Fe-26,9Ga(б) сплавов при различных скоростях нагрева (5, 10, 20 К/мин).

Приближения для всех трех переходов (от $D0_3$ к $L1_2$, от $L1_2$ к $D0_{19}$ и от $D0_{19}$ к $B2$) к "нулевой скорости нагрева" дают следующие температуры: переход от $D0_3$ к $L1_2$ начинается при 458 °С и заканчивается при 540 °С. Реакция достигает максимума скорости перехода при температуре 506 °С. Для перехода от $L1_2$ к $D0_{19}$ максимальная скорость наблюдается при 633 °С; для перехода от $D0_{19}$ к $B2$ максимальная скорость соответствует 698 °С.

3.4 Фазовые переходы в сплавах третьей группы с Fe-(29-45)Ga при нагреве

Фазовые превращения и эффекты внутреннего трения в сплавах с более высокой концентрацией Ga ($Ga > 29\%$) до сих пор не были внимательно изучены. Фазовые переходы в этих сплавах были изучены в данной работе методом дифракции нейтронов в режиме "*in situ*" (рис. 3.15 левая колонка). По данным дифракции нейтронов происходит переход от метастабильной $D0_3$ ($B2$) к интерметаллидной фазе $L1_2$ и $Fe_{13}Ga_9$ в сплавах этой группы. Перед нагревом Fe- x Ga сплавы с $x=29-38\%$ имеют фазу $D0_3 \rightarrow B2$, т. е. при увеличении содержания Ga до 33% структура представляет собой только фазу $B2$, в то время как для сплава с 38,4% Ga наблюдается интерметаллид $Fe_{13}Ga_9$ и $B2$ фаза. При нагреве в Fe-(29-33)Ga сплавах, фаза $Fe_{13}Ga_9$ начинает появляться при температуре = 350-450 °С. Очевидно, что при увеличении содержания Ga, переход начинается при более низкой температуре, в то время как $L1_2$ фаза ведет себя обратным образом, то есть при увеличении содержания Ga переход к $L1_2$ фазе начинается при более высокой температуре. Сплав с 38,4% Ga показывает превращение $Fe_{13}Ga_9$ фазы в α - Fe_6Ga_5 при температуре 540 °С, а также наблюдается появление небольшого количества $A1$ фазы в структуре, которое приводит к образованию фазы $L1_2$ при 560 °С. Фаза $Fe_{13}Ga_9$ появляется при более низких температурах по сравнению с $L1_2$ фазой. Таким образом, вероятнее всего, превращение в фазу $Fe_{13}Ga_9$ коррелирует с некоторым увеличением намагниченности на кривых $M(T)$, явным эффектом удлинения на кривых дилатометрии и построением первой производной (рис. 3.15 правая колонка). Кривые намагниченности свидетельствуют о том, что фаза, которая появляется выше 400 °С, является ферромагнитной. По данным дифракции нейтронов, измеренным до более высоких температур, это можно объяснить появлением $L1_2$ фазы в сплавах с 29-33% Ga.

Структура сплава с 38,4% Ga в литом состоянии представляет собой смесь $Fe_{13}Ga_9$ фазы (основная фаза) и $B2$. Согласно результатам дифракции нейтронов в режиме "*in situ*" (рис. 3.15 к), при $T > 550^\circ\text{C}$ количество фазы $Fe_{13}Ga_9$ уменьшается, появляются фазы α - Fe_6Ga_5 и $A1$ ($L1_2$), а затем увеличивается и количество $B2$ фазы. Предварительно эти

переходы могут объяснить пик R_{T2} внутреннего трения при температуре около 580 °С (рис. 3.16 г).

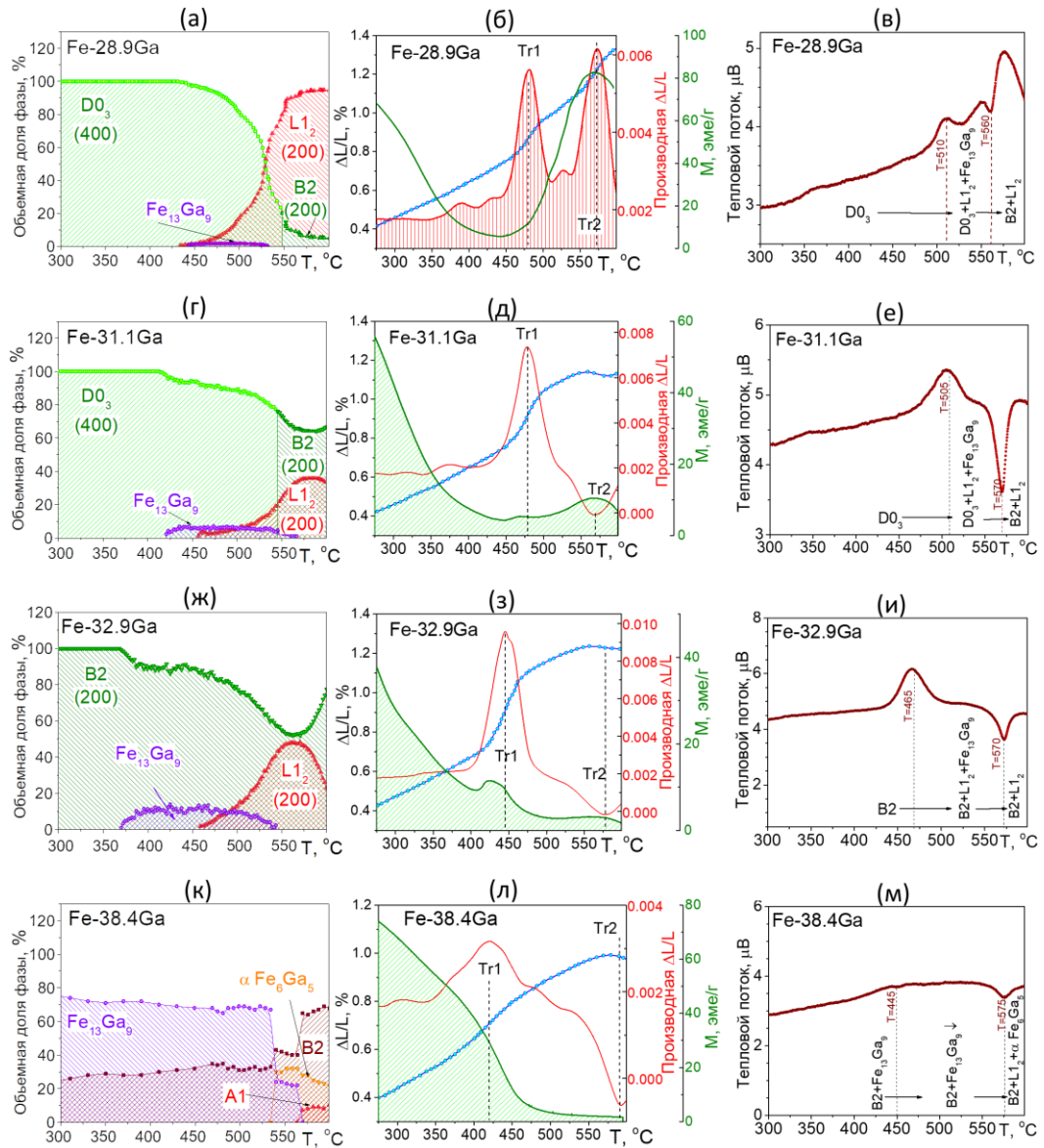


Рис. 3.15. Дифракция нейтронов в режиме “*in situ*” при нагреве со скоростью 2 К/мин (левая колонка) и намагниченность (6 К/мин), удлинение (и его первая производная) (5 К/мин) (средняя колонка) и калориметрия (10 К/мин) (правая колонка) для сплавов с 28,9, 31,1, 32,9 и 38,4% Ga.

Как и сплавы с 25-27% Ga (раздел §3.3), Fe-28,9Ga, Fe-31,1Ga, Fe-32,9Ga и Fe-38,4Ga сплавы также демонстрируют экзотермические и эндотермические пики на кривых теплового потока в зависимости от температуры в том же диапазоне с переходными эффектами, рассмотренными выше.

В Fe-Ga сплавах, с увеличением содержания Ga от 28,9 до 38,4%, поведение кривых внутреннего трения изменяется (рис. 3.16). Пик P1 плавно пропадает: он уменьшается в сплавах с 28,9 и 31,1% Ga и становится неразличимым в сплавах с 32,9 и 38,4% Ga. Поэтому кривые представленные на рис. 3.16, начинаются с температуры 250 °С, чтобы лучше показать данные эффекты выше этой температуры: пик P2 и переходный

эффект. Активационные параметры для пика P2 были рассчитаны путем построения аррениусовских зависимостей и оказались равными: 28,9% Ga: $H=1,61\pm0,08$ эВ, $\tau_0=3\times10^{-14}$ с, 31,1% Ga: $H=1,43\pm0,08$ эВ, $\tau_0=1\times10^{-16}$ с, 32,9% Ga: $H=2,0\pm0,3$ эВ, $\tau_0=1\times10^{-17}$ с.

Сплав с Ga содержанием 28,9% имеет вместо двух – один переходный эффект (по сравнению со сплавами с 23-28% Ga наблюдаются два эффекта при температуре около 450 °С и 550 °С. Первый (P_{Tr1}) явно является переходным эффектом, второй также может быть переходным эффектом (P_{Tr2}), как показано выше в результатах дифракции нейтронов “*in situ*”, намагниченности, дилатометрии и калориметрии. Аналогичные результаты получены для Fe-31,1Ga и Fe-32,9Ga сплавов. Первый переходный пик P_{Tr1} температуры снижается с 455 °С (31,1% Ga) до 405 °С (38,4% Ga) с увеличением содержания Ga. Два пика выше 400 °С различаются следующим образом:

- P_{Tr1} находится между 400 и 450 °С, то есть при более низкой температуре по сравнению с переходным пиком (P_{Tr}) в сплавах с содержанием Ga от 24 до 28% (раздел §3.3). Это соответствует выделению в основном $Fe_{13}Ga_9$ фазы;
- P_{Tr2} (возможно, переходный) регистрируется на границе измерений ТЗВТ (550-600 °С).

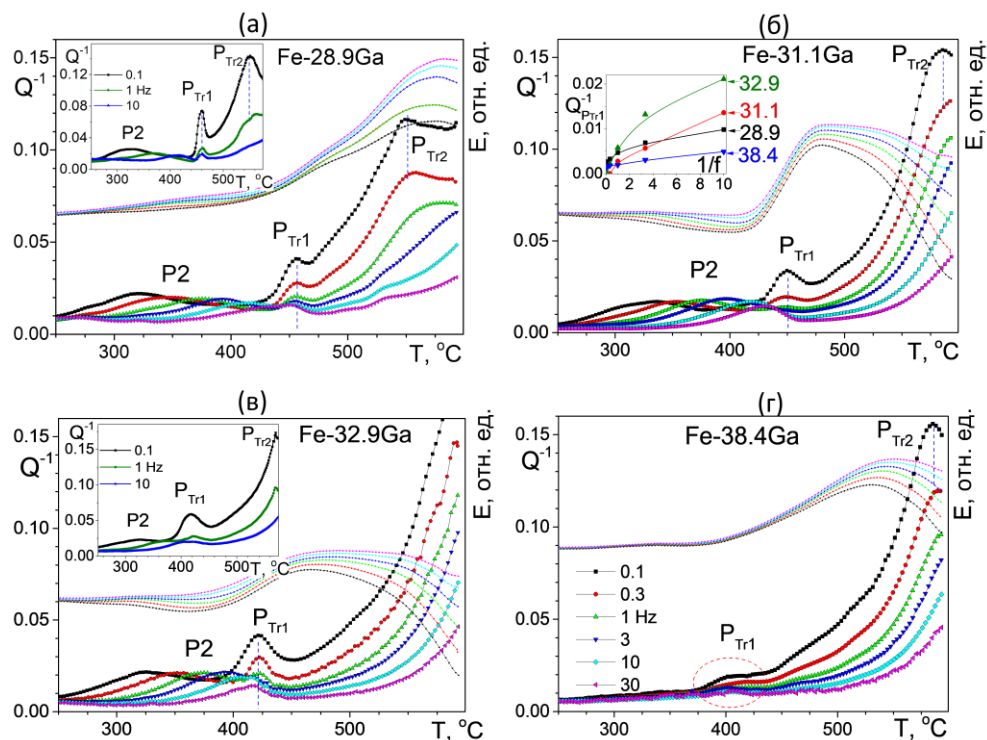


Рис. 3.16. Кривые внутреннего трения в зависимости от температуры при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-28,9Ga (а), Fe-31,1Ga (б), Fe-32,9Ga (в), и Fe-38,4Ga (г) сплавов. Вставки к (а) и (в): для образцов, закаленных водой при 800 °С, для сплавов Fe-28,9Ga и Fe-32,9Ga. Вставка к (б): зависимости высоты пика P_{Tr1} от обратной частоты для Fe-(29-38)Ga сплавов.

Для подтверждения существования пика P_{Tr1} дополнительно сплавы с 28,9 и 32,9% Ga были закалены в воде с температуры 800 °С и измерены. Пик P_{Tr1} в обоих сплавах был

усилен закалкой, как показано на вставках к рисункам 3.16 а, в. Кроме того, пик P_{T2} четко виден в сплаве с 28,9% Ga в отличие от Fe-32,9Ga сплава. Вставка на рис. 3.16 б показывает зависимость высоты пика P_{T1} от обратной частоты.

На равновесной фазовой диаграмме [16], Fe-45,0Ga сплав находится в однофазной области (Fe_6Ga_5), поэтому характер и каскад фазового перехода отличается от рассмотренных ранее сплавов. В этой части фазовой диаграммы, Fe_6Ga_5 фаза имеет два полиморфных типа: α и β (низкотемпературная и высокотемпературная соответственно). Для исследования фазового превращения в Fe-45,0Ga сплаве была проведена рентгеновская дифракция в режиме “*in situ*” при нагреве и последующем охлаждении. Эволюция рентгеновских спектров, измеренных при нагреве, изотермической выдержке и охлаждении литого Fe-45,0Ga сплава, показана на рис. 3.17. Режим измерения: нагрев от комнатной температуры до 770 °C со скоростью 2 К/мин, выдержке при этой температуре в течение 90 мин и последующем охлаждении со скоростью 2 К/мин. Как следует из анализа фазового состава (рис. 3.18 а), на начальных стадиях нагрева имеется β - Fe_6Ga_5 фаза и небольшое количество B2 фазы. Эта структура наблюдается до 450 °C и сопровождается регулярным увеличением параметров кристаллической решетки β - Fe_6Ga_5 фазы.

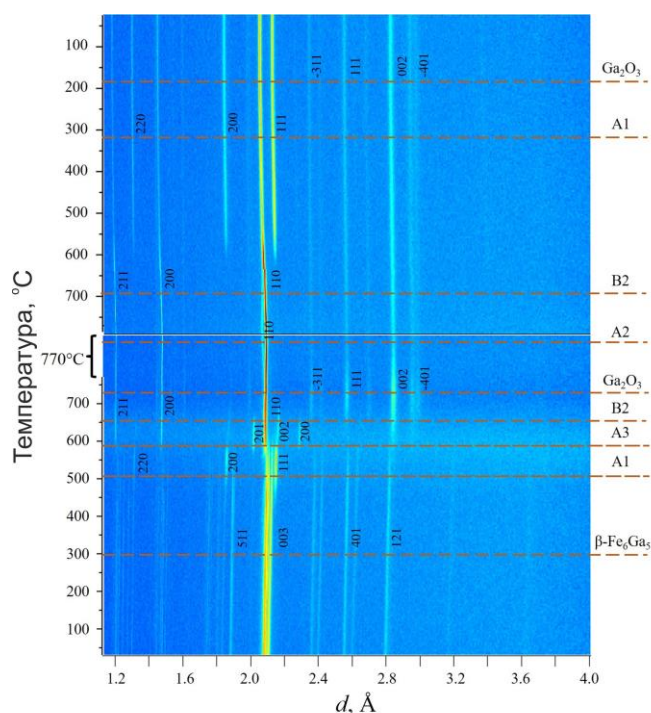


Рис. 3.17. 2D дифракционное изображение фазовых превращений в литом Fe-45,0Ga сплаве, измеренные при нагреве со скоростью 2 К/мин до 770 °C, выдержке 90 мин и охлаждении со скоростью 2 К/мин до комнатной температуры. Ось температуры (и времени) идет снизу вверх.

Постепенное уменьшение объемной доли β - Fe_6Ga_5 происходит при температурах выше 450 °C, а при $T \approx 610$ °C, она полностью исчезает. При 450 °C появляются пики,

принадлежащие фазе A1. Объемная доля фазы A1 достигает максимума ~43% при 590 °С, затем резко снижается до уровня ~5% при 610 °С, и исчезает при 725 °С. Фаза A3 имеет решетку ГПУ (на рентгеновском спектре нет сверхструктурных пиков от D0₁₉) и появляется в диапазоне температур 600-700 °С при нагреве. Объемная доля ОЦК фазы, которая первоначально присутствовала в сплаве в количестве ~5% , начинает увеличиваться при 570 °С и достигает своего максимума при ~640 °С. При такой температуре эта фаза может быть интерпретирована как B2 на основании появления сверхструктурного отражения. Однако из-за того, что при $T \approx 610$ °С на поверхности образца начинает формироваться слой оксида галлия (β -Ga₂O₃, моноклинный, C2/m) объемная доля B2 фазы в анализируемом слое постепенно уменьшается. Это не исключает сохранения доли ОЦК-фазы в объеме под оксидом. Доля окиси β -Ga₂O₃, в которой, по данным литературы [129], возможно растворение незначительного количества железа, довольно быстро растет с повышением температуры.

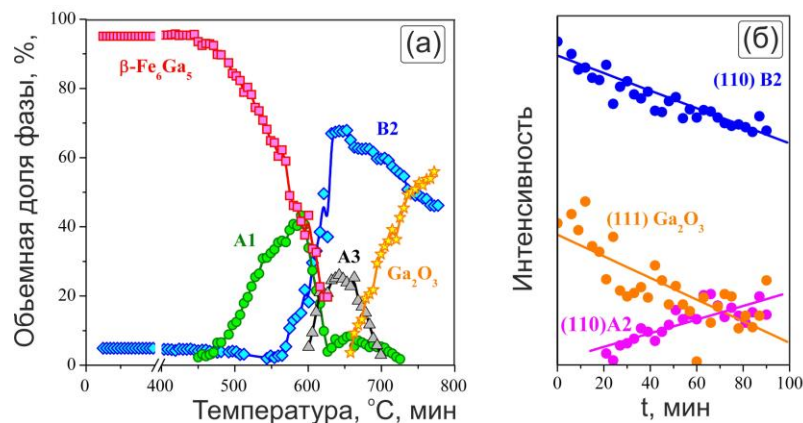


Рис. 3.18. Фазовые превращения в Fe-45,0Ga сплаве, полученная методом рентгеновской дифракции при нагреве до 770 °С (а). Выдержка временная зависимость интенсивностей отдельных пиков фаз B2, A2 и Ga₂O₃ при последующей изотермической выдержке (б).

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции фазовую эволюцию, наблюдаемую при нагреве, как и предполагалось, можно представить в виде схемы: β -Fe₆Ga₅ + B2 → B2 + L₁₂ → B2 + D0₁₉ → B2 + A2 + Ga₂O₃. В целом представленная схема переходов соответствует схеме, наблюдаемой в сплавах Fe-(25-27)Ga, а именно D0₃ → L₁₂ → D0₁₉ → A2 (раздел §3.3).

3.5 Влияние редкоземельных металлов на структуру и свойства Fe-Ga сплавов

3.5.1. Структура и свойства Fe-Ga-РЗМ сплавов в быстро охлажденном литом состоянии

Fe-(17-19)Ga и Fe-27Ga сплавы наиболее широко используются для различных исследований и применений. Легирование редкоземельными металлами (РЗМ) применяется для повышения магнитострикции этих сплавов. Легирование

редкоземельными металлами (РЗМ) сплавов типа Fe-19Ga не влияет на его метастабильную структуру, так как после легирования сплава $\approx 0,1-0,2\%$ Er, Yb или Dy сплав показывает ту же структуру с фазой A2 (рис. 3.19 а). Образцы показывают D0₃ фазу в структуре, которая схожа со структурой сплава Fe-27Ga. Аналогично, легирование сплавов Fe-Ga с содержанием Ga $\approx 27\%$ не влияет на их метастабильную структуру, как показано на рис. 3.19 б, в на двух примерах сплава Fe-27Ga после легирования 0,5% Er и Dy.

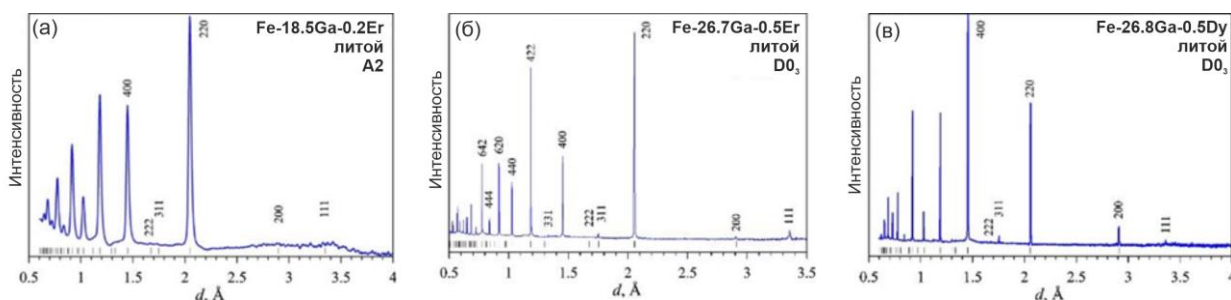


Рис. 3.19. Нейтронные дифракционные спектры для литых Fe-18,5Ga-0,2Er (а), Fe-27,4Ga-0,5Er (б) и Fe-26,8Ga-0,5Dy (в) сплавов. Указаны индексы Миллера для первых отражений.

Результаты магнитострикции показывают, что легирование Fe-19Ga и Fe-27Ga сплавов с РЗМ, приводит к увеличению значений магнитострикции (функциональных свойств) в литом состоянии, как показано на рис. 3.20. Величина магнитострикции для Fe-27Ga сплава увеличивается до максимального значения при легировании его 0,2% Pr. В то время как в Fe-19Ga сплаве магнитострикция максимальна при легировании его 0,1% Dy.

Влияние тербия на повышение магнитострикции в галфенолах принято связывать с тем, что атомы тербия участвуют в формировании наногетерогенных неоднородностей и усиливают создаваемые ими упругие искажения решетки, которые в свою очередь вносят вклад в деформацию решетки в магнитном поле.

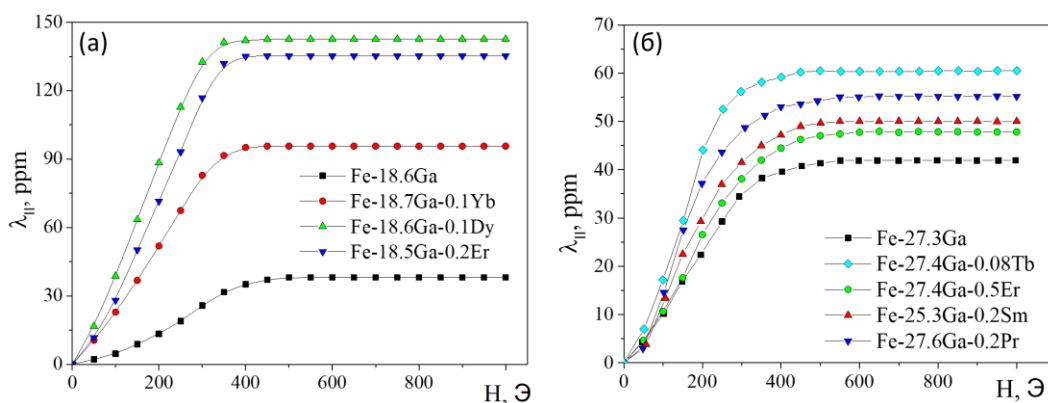


Рис. 3.20. Измерения продольной магнитострикции для Fe-19Ga (а) и Fe-27Ga (б) сплавов типа в сравнении с легированными РЗМ сплавами.

Природа наногетерогенностей до конца не исследована, однако она так или иначе связана с образованием пар атомов Ga-Ga в решетке ОЦК железа, то есть с образованием

ближнего упорядочения или кластеров с модифицированной $D0_3$ структурой. Проведенные измерения магнитострикции для сплавов Fe-27,4Ga-0,5Er и Fe-27,3Ga соответственно подтвердили, что легирование эрбием двойных Fe-Ga сплавов приводит к увеличению значений магнитострикции (рис. 3.20).

Микроструктурные исследования Fe-xGa-РЗМ литых сплавов (x=19 и 27) сплавов проводили с целью выявления изменений, которые происходят после того, как сплавы типа Fe-19Ga и Fe-27Ga были легированы РЗМ. На рис. 3.21 показаны СЭМ-изображения для Fe-18,7Ga-0,1Yb и Fe-18,5Ga-0,2Er сплавов и приведен микрорентгеноспектральный (EDX) анализ. На основании этих результатов можно сделать вывод, что РЗМ не образует фазы с Ga или Fe, он растворяется в ОЦК-структуре сплава. Из анализа EDX (рис. 3.21 б, г), точки максимального содержания Yb или Er не совпадают с точками максимального содержания Ga, поэтому делаем вывод о том, что РЗМ распределены в структуре сплавов случайным образом.

В главе 4 обсуждается, что в сплавах типа Fe-19Ga переход первого рода проходит при медленной скорости во время длительного изотермического отжига при температуре выше 300°C , поэтому целью легирования этого сплава РЗМ является повышение его магнитострикции.

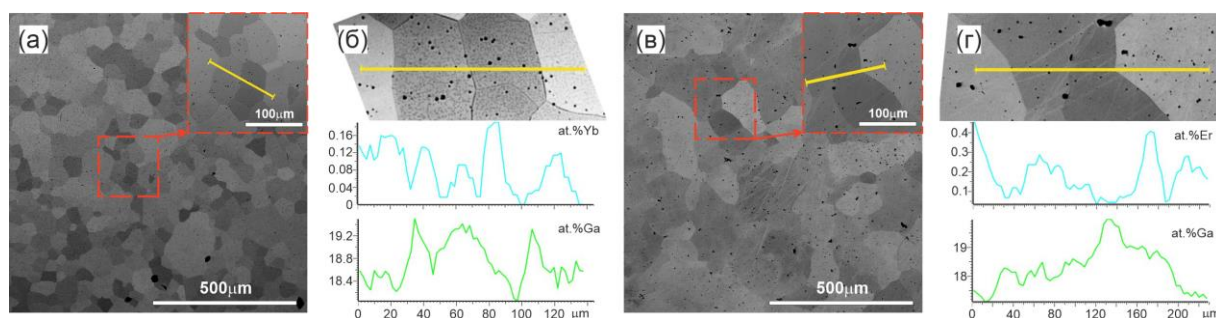
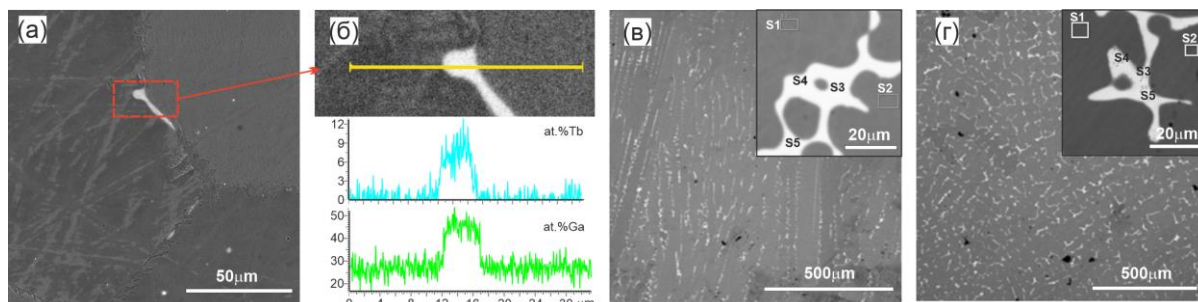


Рис. 3.21. СЭМ-изображения для образцов Fe-18,7Ga-0,1Yb (а) и Fe-18,5Ga-0,2Er (в) в литом состоянии, EDX-анализ (б), (г).

В сплавах типа Fe_3Ga имеется переход первого рода, сопровождающийся появлением $L1_2$ фазы, отрицательно влияющей на магнитострикцию (см. Главу 5). Причина легирования РЗМ сплавов типа Fe-27Ga – это предотвратить или задержать этот переход при более высокой температуре, и либо усилить, либо не повлиять на магнитострикцию. СЭМ-изображения Fe-27,4Ga-0,08Tb, Fe-27,6Ga-0,2Pr и Fe-25,5Ga-0,2Sm сплавов в литом состоянии приведены на рис. 3.22 а, в, г.

В литом состоянии слитки тройных сплавов Fe-27Ga-РЗМ имеют дендритную микроструктуру. Обогащенная Tb фаза выделяется во время литья, и поэтому при последующем отжиге эти выделения предотвращают зарождение $L1_2$ на границах зерен литой структуры ($D0_3$). Та же ситуация происходит и в присутствии другого РЗМ. На рис.

3.22 приведены примеры аналогичных СЭМ-изображений для сплавов Fe-27,6Ga-0,2Pr и Fe-25,5Ga-0,2Sm. Обогащенная фаза (Pr+Ga) со средним составом 8,9% Pr, 47,1% Ga и 7,9% Sm, 42,5% Ga) находится в соответствии со спектром EDX на границах зерен D0₃ фазы которая также является предпочтительным местом для появления и роста L1₂. Выделения обогащенной РЗМ и галлием фазы по границам зерен существенно замедляет скорость зарождения и роста L1₂ фазы по тем же границам при отжиге литых сплавов.



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. 3.22. 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).

Из спектрального анализа (линия) для сплава с 0,08% Tb (рис. 3.22 б) и точек для сплавов с Pr и Sm, приведенных в таблице к рис. 3.22, можно заметить, что образовавшаяся обогащенная фаза РЗМ (Tb, Pr или Sm) имеет более высокое содержание галлия, чем матрица. Это означает, что деформированные решетки из-за существования РЗМ на границах зерен притягивают к себе атомы галлия. Эти явления не происходят в сплаве типа Fe-19Ga, так как содержание Ga недостаточно для того, чтобы способствовать образованию этой фазы. Наличие этой фазы на границах зерен задерживает образование L1₂ фазы.

3.5.2. Фазовые превращения при нагреве сплава типа Fe-19Ga после легирования РЗМ

Рентгеновская и нейтронная дифракция позволяют судить о наличии упорядочения в сплаве по наличию пиков сверхструктуры в дифракционной картине. В сплавах Fe-Ga интенсивность пиков сверхструктуры в D0₃ фазе пропорциональна значению $V \cdot \zeta^2 \cdot (b_{\text{Fe}} - b_{\text{Ga}})^2$, где V - объемная доля, занимаемая упорядоченной фазой, $0 \leq \zeta \leq 1$ степень

упорядоченности, а b_{Fe} и b_{Ga} рассеивающая способность атомов. В сплавах Fe-(16-21)Ga коэффициенты V и ξ обычно очень малы, и наблюдение пиков от сверхструктуры затруднено, особенно с помощью рентгеновского излучения.

Тем не менее, для многих двойных (раздел §3.2) и тройных сплавов наблюдение сверхструктурных рефлексов достаточно надежно с помощью нейтронной дифракции высокого разрешения. Более того, можно проследить их появление или исчезновение при нагревании или охлаждении. На рис. 3.23 показано изменение интенсивности пика (311) $D0_3$ фазы в литых сплавах Fe-18,5Ga-0,2Er и Fe-18,7Ga-0,1Yb при их 1-м и 2-м нагревах. В исходном состоянии этих соединений, в неупорядоченной фазе A_2 , пик (311) отсутствует, и он появляется при нагревании при $T > 250$ °C и исчезает при $T \approx 500$ °C. При охлаждении обоих сплавов пики сверхструктурной $D0_3$ фазы появляются чуть ниже 500 °C. Их интенсивность возрастает вплоть до комнатной температуры за счет увеличения объема и степени упорядоченности $D0_3$ фазы. При повторном нагреве сверхструктурные пики исчезают при той же температуре, что и при 1-м нагреве.

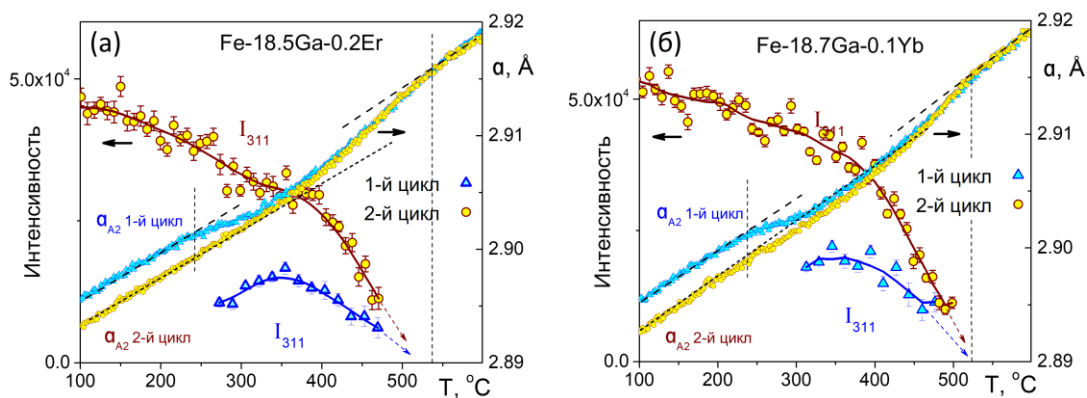


Рис. 3.23. Температурная зависимость интенсивностей сверхструктурного рефлекса (311) и параметр решетки при двух циклах нагрева со скоростью 2 К/мин Fe-18,5Ga-0,2Er (а) и Fe-18,7Ga-0,1Yb (б) сплавов.

При упорядочении параметр ячейки некоторых сплавов уменьшается, согласно обзору [130], в основном это связано с энергетическим балансом. Поскольку параметр элементарной ячейки измеряется с гораздо большей точностью, чем интенсивность слабых сверхструктурных пиков, то его можно использовать для определения диапазона температур перехода.

Для иллюстрации данного эффекта приведена зависимость параметров ячейки для 1-го и 2-го нагревов на рис. 3.23 вместе с изменениями интенсивности. Скачок параметра очень мал, около 0,002 Å, но он отчетливо заметен. Температуры начала и конца перехода, определяемые поведением параметра решетки, составляют около 240 и 540 °C, соответственно.

Механизмы неупругости в упорядочении структуры сплава Fe-19Ga проявляются также в поведении параметра элементарной ячейки. Кривые внутреннего трения литых Fe-19Ga-РЗМ сплавов (РЗМ = Tb, Dy, Er, Yb) представлены на рис. 3.24 при нагреве (левая колонка) и последующем охлаждении (правая колонка).

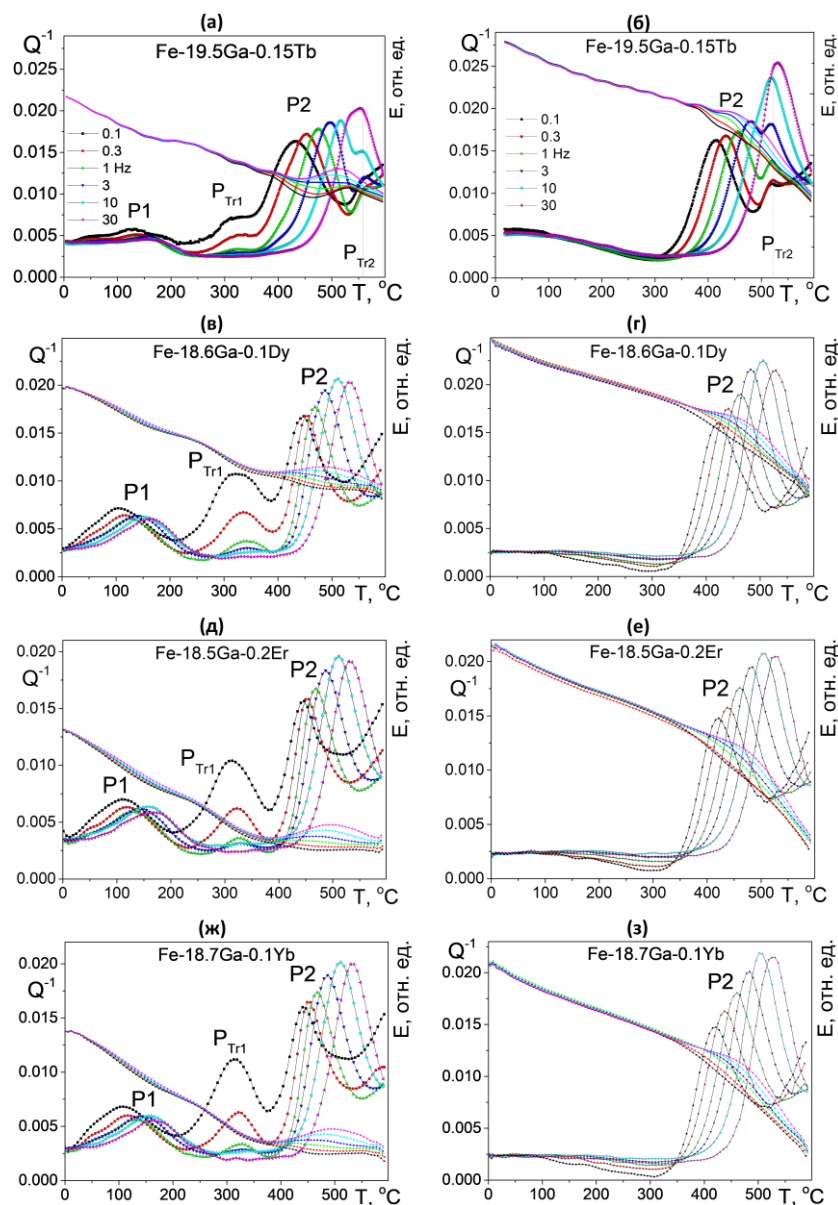


Рис. 3.24. Кривые ТЗВТ при нагреве (а, в, д, ж) и охлаждении (б, г, е, з) для Fe-19Ga-РЗМ (РЗМ= Tb, Dy, Er, Yb) сплавов со скоростями 2 К/мин.

Пики P1, P_{Tr1}, P2 и P_{Tr2} при нагреве и пик P2 при охлаждении наблюдаются практически во всех Fe-19Ga-РЗМ сплавах. Пик P_{Tr1} в РЗМ легированных Fe-(18-19)Ga сплавах очень похож на пик в двойном Fe-(18-19)Ga сплаве (раздел §3.2). Отмечается отсутствие какой-либо существенной разницы между двойными и РЗМ легированными Fe-(18-19)Ga сплавами по отношению к пику P_{Tr1}.

Пик P_{Tr2} хорошо виден на ТЗВТ в Fe-19,5Ga-0,15Tb сплаве, но его трудно различить, если таковые имеются, в Fe-18,5Ga-0,2Er, Fe-18,6Ga-0,1Dy, и Fe-18,7Ga-0,1Yb

сплавах. Такое поведение пика P_{T2} коррелирует с атомным номером РЗМ: увеличение атомного номера РЗМ приводит к уменьшению эффекта P_{T2} .

Подводя итог по влиянию элементов РЗМ: они не оказывают выраженного влияния на пики P_1 , P_2 , и P_{T1} в двойных сплавах, в то время как некоторые из них ("тяжелые" РЗМ) подавляют появление пика P_{T2} . Согласно фазовой Fe-Ga диаграмме [16] и разделами §3.2 и §3.3, температура Кюри и намагниченность в A2 фазе выше, чем в $D0_3$ фазе тех же сплавов.

Кривые намагниченности литых двойных (рис. 3.25 а) Fe-Ga и тройных (рис. 3.25 б) Fe-Ga-РЗМ сплавов демонстрируют отклонение от монотонного поведения Кюри-Вейса. Температурные диапазоны, в которых происходит такое отклонение, зависят от содержания Ga и выделены на рис. 3.25. Температуры начала и окончания этих отклонений хорошо совпадают с первым и вторым переходными эффектами внутреннего трения и предполагают, что упорядочение и разупорядочение сплавов вызывают эти неупругие эффекты.

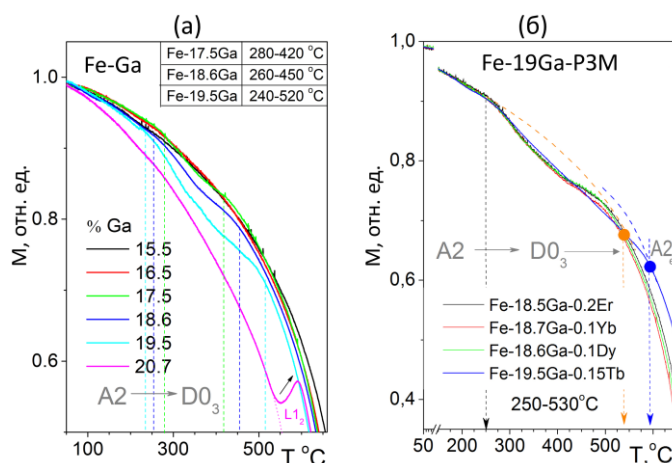


Рис. 3.25. Кривые намагниченности при нагреве (6 К/мин) для Fe-(17,5-19,5)Ga (а) и Fe-19Ga-РЗМ (б) сплавов.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффект P_{T1} связан с релаксацией дефектов и упорядочением $D0_3$, то есть с переходом из метастабильного в более равновесное состояние. Обратимый эффект P_{T2} обусловлен разупорядочивающимися реакциями. Параметры решетки значительно больше зависят от содержания Ga в этих сплавах, чем от наличия РЗМ элементов. Температуры для упорядочения и разупорядочения, которые определяются намагниченностью и внутренним трением хорошо коррелируют с результатами дифракции нейтронов в режиме "in situ".

3.5.3. Фазовые превращения при нагреве сплава типа Fe-27Ga после легирования РЗМ

Известно, что состав Fe-27Ga имеет максимальное значение магнитострикции среди всех Fe-Ga сплавов [42]. В нем наблюдается переход первого рода $D0_3 \rightarrow L1_2$ при нагреве выше $\sim 300^\circ\text{C}$, что отрицательно влияет на его магнитострикцию, так как $L1_2$ фаза имеет отрицательную магнитострикцию в отличие от $D0_3$ фазы [11]. Таким образом, дополнительная стабилизация метастабильной $D0_3$ фазы при комнатной и повышенных температурах является преимуществом для получения $D0_3$ фазы с более высокими значениями положительной магнитострикции. Показано, что легирование Fe-Ga сплавов Tb не только усиливает их магнитострикцию [87], но и подавляет переход $D0_3$ в $L1_2$ [88,89]. Данный эффект проверен в этом разделе по отношению к нескольким другим редкоземельные металлы (РЗМ: Pr, Sm, Tb, Yb и Er) были добавлены к сплаву типа Fe_3Ga .

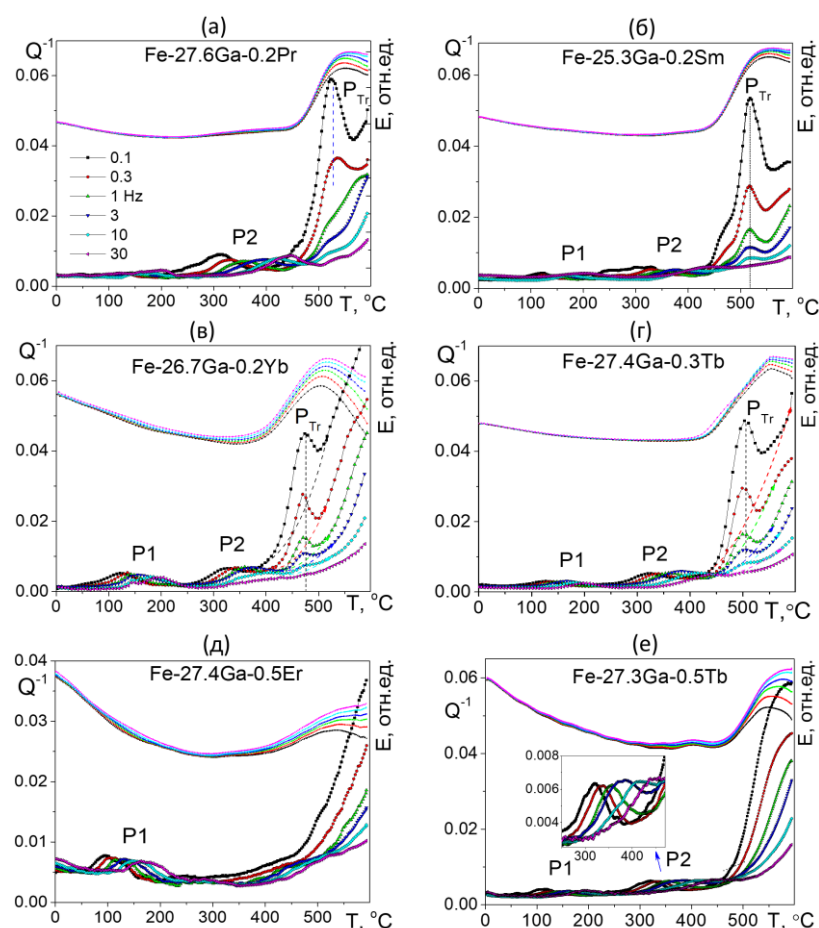


Рис. 3.26. Типичные температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости (E) (в относительных единицах) при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-27,6Ga-0,2Pr (а), Fe-25,5Ga-0,2Sm (б), Fe-26,7Ga-0,2Yb (в), Fe-27,4Ga-0,3Tb (г), и Fe-27,4Ga-0,5Er (д) Fe-27,3Ga-0,5Tb (е) сплавов.

Температурные зависимости внутреннего трения и намагниченности при нагреве показаны на рис. 3.26. Зависимости продемонстрировали термически активированные пики P1, P2, и подавление пика P_{Tr} . В случае легирования 0,2% РЗМ, пик P_{Tr} меньше, чем

в образцах без РЗМ, в то время как для сплавов с 0,5% РЗМ пик практически полностью подавлен.

Легирование Fe-27Ga сплава 0,2% Yb, Sm или Pr приводит к уменьшению или исчезновению эффекта P1, который связан с переориентацией Ga-Ga, поэтому Pr и Sm предотвращают это релаксационное явление (рис. 3.26 а, б). Легирование 0,5% Er уменьшает термически активированные эффекты (P1 и P2).

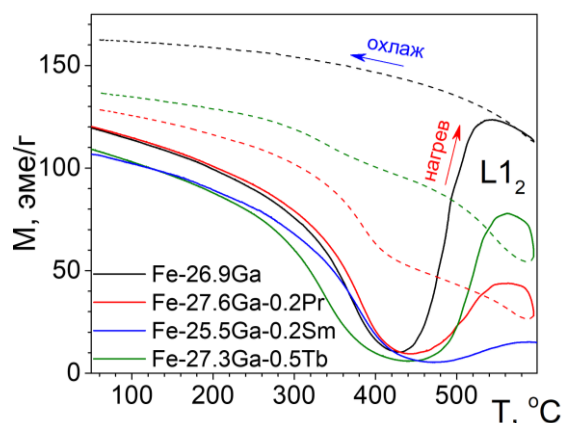


Рис. 3.27. Характерные кривые намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин для Fe-26,9Ga, Fe-27,6Ga-0,2Pr, Fe-25,5Ga-0,2Sm, и Fe-27,3Ga-0,5Tb сплавов.

Влияние легирования Fe-27Ga сплава РЗМ с различным содержанием также исследовано методом вибрационной магнитометрии при помощи анализа намагниченности при нагреве. Можно заметить на рис. 3.27, что все РЗМ уменьшают высоту намагниченности L_{12} фазы. Уменьшение высоты с увеличением содержания РЗМ в Fe-Ga логично и подтверждает результаты ТЗВТ.

Выводы по третьей главе

- 1) Формирование различных структур при комнатной температуре в литых образцах ($A2 \rightarrow A2 + D0_3 \rightarrow D0_3 + B2 \rightarrow B2 + Fe_{13}Ga_9 \rightarrow \beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ с увеличением содержания Ga в системе Fe-Ga), хорошо коррелируют с изменением параметра решетки в зависимости от содержания Ga и это объясняет изменение магнитострикции сплава. После почти линейного увеличения как параметра решетки, так и магнитострикции (до ~19%), ($A2 \rightarrow A2/D0_3$) оба значения уменьшаются до 23% из-за появления упорядоченных кластеров $D0_3$, ($A2/D0_3 \rightarrow D0_3$) параметр решетки увеличивается, и магнитострикция также достигает своего максимального значения, из-за увеличения упорядоченности и увеличения размера кластеров $D0_3$ до 27%, и ($D0_3 \rightarrow D0_3/B2$) уменьшения магнитострикции и изменения скорости увеличения параметра решетки по той причине, что упорядоченные кластеры занимают относительно небольшой объем по сравнению с объемом неупорядоченной матрицы.

- 2) Результаты структурного анализа литого сплава Fe-45Ga методами рентгеновской и нейтронной дифракции показывают, что в образце сохраняется высокотемпературная фаза $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_{13}$. Что противоречит данным, приведенных Окамото [14], параметры элементарной ячейки этой фазы близки к параметрам, определенным для состава Fe-50Ga в работе [131]: sp. gr. $R\bar{3}m$ (№166), $a_n = 12,437 \text{ \AA}$, $c_n = 7,764 \text{ \AA}$. Атомные структуры, описанные в нескольких работах как Fe_7Ga_6 (Fe-46,2Ga) [132], $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_{13}$ (Fe-50Ga, обозначаемые как $\zeta_2\text{-GaFe}$) [131] и $\beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ (Fe-45,5Ga) [14], являются одинаковыми.
- 3) При нагреве литых Fe-(15-19)Ga сплавов, превращение второго рода или упорядочения A2-решетки по $D0_3$ -типу был зафиксирован при температуре 200°C и ее разупорядочения ($D0_3 \Rightarrow A2$) при 480°C с помощью дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”. Результаты температурной зависимости внутреннего трения хорошо коррелируют с результатами дифракции нейтронов по появлению переходных эффектов P_{Tr1} и P_{Tr2} которые относятся к процессам упорядочения и разупорядочения. Также, эти процессы (упорядочения и разупорядочения) приводят к соответствующим эффектам в результатах намагниченности $M(T)$.
- 4) В Fe-Ga сплавах с содержанием Ga от 25,5 до 28,1% дифракция нейтронов в режиме “*in situ*” свидетельствует о 100% - ном окончании фазового перехода $D0_3 - L1_2$. Следовательно, большинство существующих фазовых диаграмм [13,14,16] не очень точны и диапазон существования фазы $L1_2$ начинается не с $\approx 26,3\%$ Ga, а по крайней мере с 25,5%Ga а A2 фазу в двухфазной области было бы правильнее заменить на $D0_3$. Неупругие эффекты (P_{Tr}), сопровождающие фазовые превращения из $D0_3$ в $L1_2$ и величина намагниченности $L1_2$ фазы при нагреве уменьшаются с увеличением концентрации Ga выше 26,5% Ga. В сплавах Fe-(25,5-28,1)Ga при нагреве со скоростью 2 К/мин до 850°C , происходят следующие фазовые переходы, т. е. в диапазоне $L1_2$ равновесной фазовой диаграммы: $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \Rightarrow A2$.
- 5) Сплавы с содержанием Ga $> 28,9\%$ показывает две неупругие эффекты на ТЗВТ кривых: P_{Tr1} и P_{Tr2} из-за более сложной переходной последовательности в случае сплавов с содержанием Ga от 28,9 до 33, $D0_3/B2 \rightarrow \text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ и $D0_3/B2 \rightarrow L1_2$ соответственно, в то время как в Fe-38,4Ga сплаве $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 + B2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ и $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 + B2 \rightarrow A1(L1_2)$ примерно $400\text{-}430$ и $550\text{-}600^\circ\text{C}$. Также из-за формирования Ga-обогащенной фазы: $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ и $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$. Аналогичное поведение наблюдается в результатах дилатометрии, калориметрии и намагниченности при нагреве. Эти

эффекты коррелируют с результатами дифракции нейтронов в режиме “in situ” с указанной последовательностью фазовых превращений.

- 6) Результаты легирования сплавов типа Fe-19Ga редкоземельными металлами позволяют сделать следующие выводы: Tb не оказывает выраженного влияния на пики P1, P2, и P_{T1} в кривых внутреннего трения для двойных сплавов Fe-19Ga, в то время как "тяжелые РЗМ": Dy, Er, Yb подавляют появление пика P_{T2} . Такое поведение формально коррелирует с атомным номером РЗМ: увеличение атомного номера РЗМ приводит к уменьшению эффекта P_{T2} .
- 7) Легирование сплавов Fe-(25-28)Ga с РЗМ (РЗМ = Tb, Er, Yb, Pr и Sm) оказывает явное подавляющее влияние на фазовый переход от $D0_3$ к $L1_2$, что подтверждается уменьшением пика P_{TR} на кривых ТЗВТ и несколькими вспомогательными методами. 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 повторно обогащенных выделений на границах зерен литого образца, которые подавляют зарождение фазы $L1_2$ при нагреве или отжиге литого сплава Fe-(24-28)Ga и, следовательно, стабилизируют структуру $D0_3$.

Глава 4. Влияние содержания Ga на сплавы Fe-Ga в их равновесном состоянии после длительного отжига, включая пересмотренную фазовую диаграмму равновесия

Структура и фазовый состав сплавов Fe-Ga исследовались в течение последних десятилетий [9,12-16,56,58,132-136] с помощью различных методов, включая рентгеновскую дифракцию, микроскопию, калориметрию, дилатометрию и мессбауэровскую спектроскопию. Совсем недавно особое внимание было уделено упорядочению D0₃ фаз на основе ОЦК решетки. Основные характерные точки на фазовой диаграмме Fe-Ga были получены авторами путем идентификации кривых ликвидуса и солидуса [12]. Диапазон существования Fe₆Ga₅ фазы на диаграмме состояния был определен Кёстером–Гёдеке [9,13,56], которая не была рассмотрена в работе [12].

В этой главе существующие фазовые диаграммы анализируются в контексте новых экспериментальных данных о структуре в районе температур ниже 600 °С, то есть в диапазоне, в котором метастабильные фазы в литых сплавах переходят в равновесные состояния, и скорости перехода от метастабильных (литых) к равновесным состояниям должны быть проанализированы. Этот переход изучается в режимах “*in situ*” в главе 3, наши экспериментальные данные указывают на несколько критических несоответствий и противоречий между различными версиями представленных фазовых диаграмм. Поэтому требовалось систематическое изучение фазовых превращений при длительных временных интервалах.

4.1 Влияние изотермических выдержек на структуру литых Fe-(15-21)Ga сплавов с метастабильной структурой

Согласно существующим диаграммам, в Fe-(15-21)Ga сплавах имеет место переход второго рода ($A2 \Rightarrow D0_3$). Для его изучения были проведены измерения температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) для Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов в интервале температур от комнатной до 600 °С, на которых был обнаружен эффект P_{T1} (глава 3, раздел §3.2) (при 320~330 °С). Зависимость высоты (или степени релаксации) пика P_{T1} в сплавах Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga (при частоте 0,1 Гц и температуре 320 °С) от времени отжига при 320 °С представлена на рис. 4.1. Подводя итог, можно сказать, что степень релаксации пика P_{T1} пропорциональна скорости нагрева (\dot{T}) и обратно пропорциональна частоте ($Q_{T1}^{-1} \sim \dot{T}/f^\xi$, при $\xi \approx 0,7-0,9$), она увеличивается с увеличением температуры отжига перед закалкой и уменьшается с увеличением времени отжига при температуре, близкой к пиковой.

Зависимость высоты пика внутреннего трения для Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов от времени отжига при 320 и 330 °C соответственно показаны на рис. 4.1. По данной зависимости с использованием уравнения Аврами $f(t) = 1 - \exp(-(kt)^n)$ были рассчитаны коэффициенты k и n [137,138]. По расчетам коэффициенты $n \approx 0,06$ для Fe-18,6Ga сплава и $n \approx 0,13$ для Fe-19,5Ga сплава, определенным по экспериментальным данным. Расчетные значения n не характерны для модели Аврами, т. е. они не предполагают каких-либо выделений второй фазы и фазового перехода первого рода.

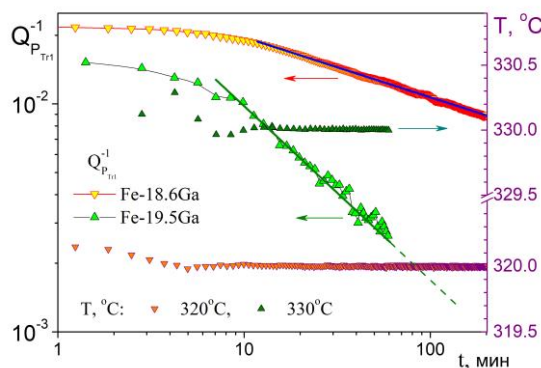


Рис. 4.1. Зависимость ВТ (высота P_{Tri} на частоте 0,1 Гц) от времени отжига при 320 и 330 °C в режиме “*in situ*” для Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов.

Фазовые превращения в литом Fe-19,5Ga сплаве наблюдались и с помощью дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”, который нагревали до 320 °C и выдерживали при этой температуре в течение нескольких часов (рис. 4.2). Аналогично методу ТЗВТ, можно заметить, что переход второго рода происходит при низкой температуре (ниже 320 °C). Как указывалось ранее, быстрое снижение фона ВТ при 320 °C сопровождается упорядочением $D0_3$, которое, как видно из поведения пиков I_{200} и I_{311} на рис. 10, фактически начинается даже немного раньше этой температуры (при ~ 308 °C). Причем отклонение параметра решетки от линейного роста начинается задолго до этого, а именно при ~ 240 °C. Изменение параметра решетки при этом составляет около $0,0025$ Å. Область соответствующая 320 °C отмечена желтым цветом, а область начала зарождения $D0_3$ фазы отмечена серым цветом. Красные линии показывают экспоненциальное изменение интенсивности пиков сверхструктуры.

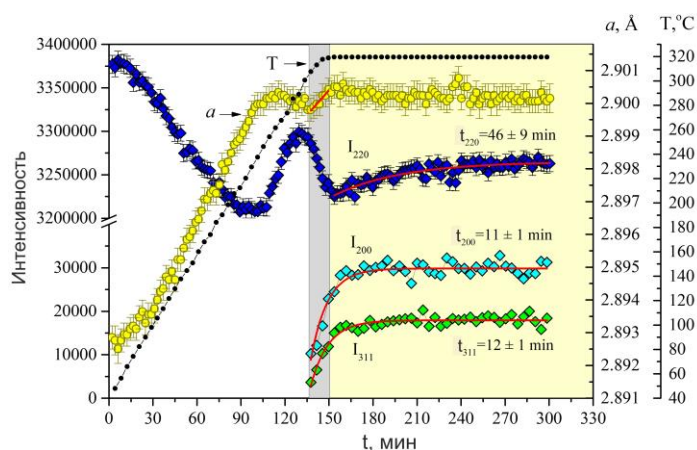


Рис. 4.2. Интенсивность сверхструктурных пиков и параметр решетки Fe-19,5Ga сплава при нагреве и изотермическом отжиге при температуре 320 °С.

Таким образом, можно сделать вывод, что в Fe-19,5Ga сплаве процесс упорядочения начинается при достаточно низкой температуре и продолжается до тех пор, пока кластеры упорядоченной $D0_3$ фазы не достигнут размера более 100 Å. Этот результат хорошо коррелирует с переходным эффектом при измерении TDIF при нагреве (глава 3, раздел §3.2) и при изотермическом отжиге (рис. 4.1).

4.2 Длительные выдержки и квазиравновесные структуры для Fe-(15-21)Ga сплавов

Для изучения структуры всех длительно отожженных образцов в этой главе используется следующая методика: большинство рентгеновских исследований проводилось с использованием объемных образцов. Примерно четверть всех испытанных объемных образцов, в том числе со структурами, отличающимися по сравнению со структурами, предложенными существующими фазовыми диаграммами, также исследовались в виде порошков для подтверждения результатов на объемных образцах. Для оценки содержания различных фаз в исследуемых образцах были использованы два метода:

- 1) сравнивали высоты пиков 110_{A2} ($=220_{D0_3}$) и 111_{L1_2} (рис. 4.4),
- 2) сравнивали площади под всеми пиками, соответствующими каждой из сосуществующих фаз.

Разница между этими двумя методами не превышала 2%.

Как обсуждалось в главе 3, литые Fe- x Ga сплавы с содержанием галлия имеют $x=15-19$ имеют только A2 фазу, а $x=19-21$ имеют $D0_3$ - фазу в A2-матрице в структуре при комнатной температуре, хотя на равновесной диаграмме состояния [13,14,16], сплавы в диапазоне содержания галлия $x=15-17,8$ имеют A2 фазу, а $x=17,8-26,3$ имеют A2+ $L1_2$ -фазы.

Для достижения равновесного состояния проводился длительный отжиг. После отжигов различной продолжительности была сделана количественная оценка объемной доли сосуществующих метастабильных и равновесных фаз с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Сплавы, отожженные при температурах от 300 до 575 °С в течение от 300 до 1800 ч (75 дней) в вакууме (рис. 4.3), снимались с шагом 0,02. Ниже 300 °С наблюдалась только исходное состояние структуры, признаков фазового перехода в равновесное состояние не наблюдалось.

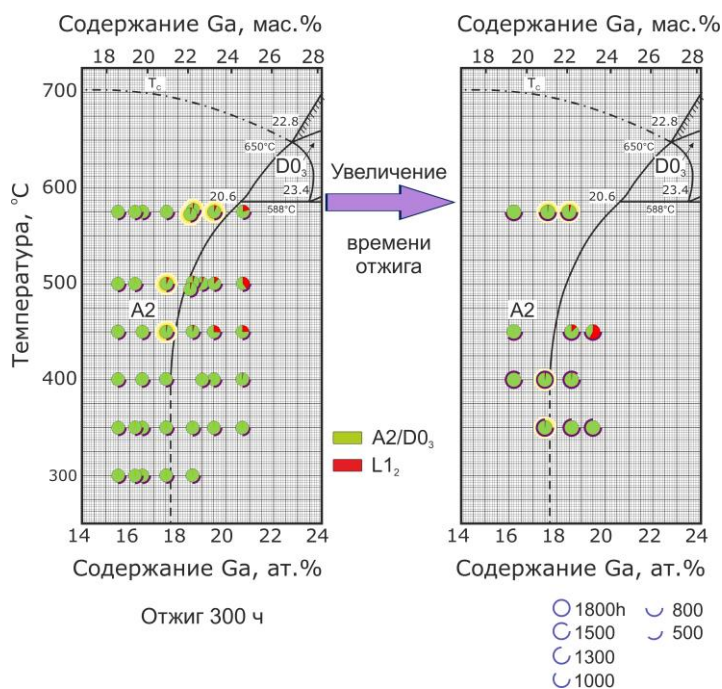


Рис. 4.3. Фазовые диаграммы равновесия Fe-Ga [16] со структурами Fe-(15-21)Ga сплавов после отжига 300 и 1800 ч на левой и правой диаграммах соответственно. Зеленым и красным цветом показаны A2 (или D0₃) и L1₂ фазы, соответственно.

С использованием методов структурного анализа для исследования длительно отожженных образцов (до 1800 ч) при температурах от 300 до 575 °С Fe-(15-21)Ga сплавов разработана зависимость фазовых превращений первого рода от температуры, характеризующая переход от метастабильной к равновесной фазовой структуре. Выявленные температурно-концентрационные интервалы формирования равновесных и метастабильных фаз были нанесены на равновесную диаграмму состояния с целью ее проверки. Результаты анализа выявили образование L1₂ фазы в более широкой области составов, чем это предполагается на равновесной диаграмме состояния – рис. 4.3.

Так например, установлено, что Fe-17,5Ga сплав, принадлежащий согласно диаграмме [13-16] однофазной A2 области, имеет некоторое количество равновесной L1₂ фазы после отжига при 450 и 500 °С в течение 300 ч (рис. 4.4 а, б). При изотермической выдержке 300 ч при 500 °С, количество L1₂ фазы для сплавов с содержанием 17,5; 18,5; 18,6; 19,5% Ga составило соответственно 4, 3, 4 и 12%. Этот факт обосновывает

необходимость смещения границы A2 / (A2+L1₂) в сторону более низкого содержания Ga, как показано на рис. 4.3. Этот вывод также подтверждается экспериментальными результатами для Fe-18,5Ga, Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов отожженных при 575 °С, в которых все еще присутствует 2-6% L1₂ фазы (рис. 4.4 в). При увеличении времени отжига до 1800 ч, как показано на рис. 4.3 справа, содержание L1₂ фазы несколько увеличивается, и для сплава Fe-17,5Ga появляется L1₂ фаза и при более низких температурах отжига: 400 и 575 °С.

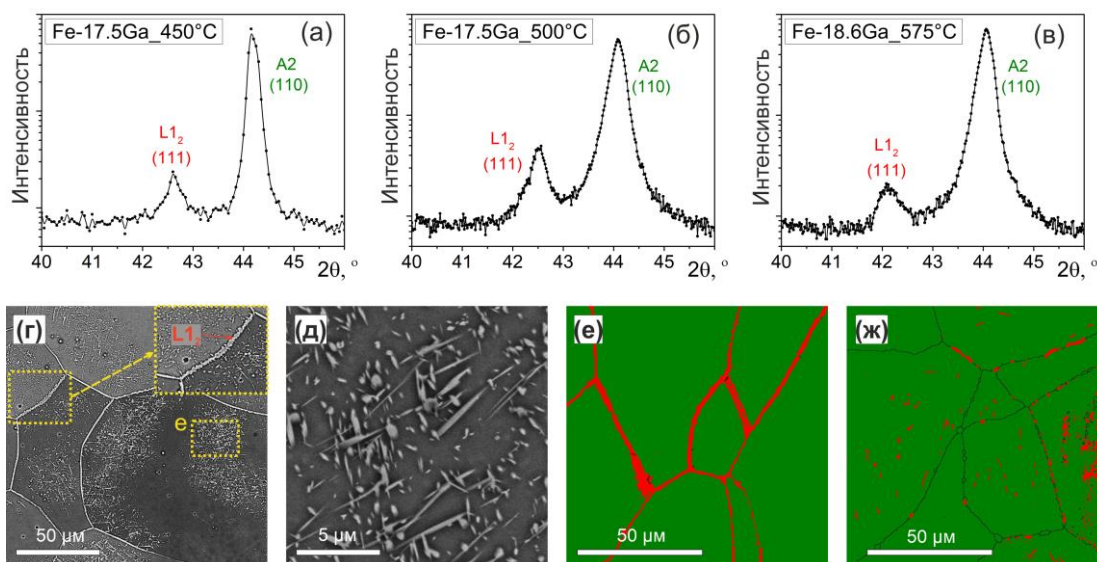


Рис. 4.4. Рентгенограммы сплава Fe-17,5Ga, отожженного при 450 (а), 500 °С (б) и Fe-18,6Ga отожженного при 575 °С (в) в течение 300 ч. Интенсивность пиков приведена в логарифмическом масштабе для наглядности. Микроструктура Fe-17,5Ga сплава, отожженного при 500 °С (г), при более высоком увеличении показана “е” область на (г), на которой видно игольчатые выделения L1₂ фазы внутри зерна (д), и фазовые структуры для того же образца с большим количеством L1₂ фазы (красный цвет) на границе зерен (е) и в теле зерна (ж).

Результаты рентгенографии подтверждают фазовые структуры для Fe-17,5Ga сплава отожженного при 500 °С в течение 300 ч, показанными на рис. 4.4 г-ж. Фаза L1₂ образуется на границах зерен (рис. 4.4 г, е) и внутри зерен в виде игольчатых выделений (рис. 4.4 д, ж). На рис. 4.4 г изображена увеличенная “е” область рисунка 4.4 д, на которой видно игольчатые выделения L1₂ фазы внутри зерна. Распределение элементов показывает, что игольчатые выделения L1₂ имеют среднее содержание Ga 25,5%, в то время как матрица A2/D0₃ имеет концентрацию 17,5% Ga.

4.3 Влияние изотермических выдержек на структуру литых Fe-(23-28)Ga сплавов с метастабильной структурой

При изотермическом отжиге исследованы два сплава, Fe-24,2Ga и Fe-27,2Ga. Для Fe-24,2Ga сплава измеряли дифракцию нейтронов в режиме “*in situ*” при изотермическом

отжиге при температуре 475 °С в течение 3 ч. На рис. 4.5 а показана 2D-визуализация фазовых переходов при изотермическом отжиге. Доли фаз (равновесная $L1_2$ и метастабильная $D0_3$), рассчитанные по интенсивности основных пиков $(111)_{L1_2}$, $(220)_{D0_3}$, соответственно, в зависимости от времени и температуры, показаны на рис. 4.5 б.

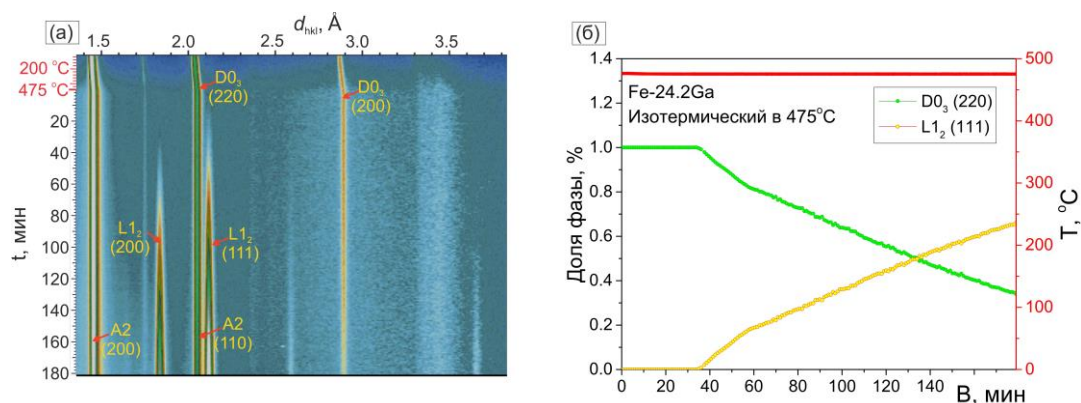


Рис. 4.5. 2D- визуализация результатов дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” и доля фаз для $L1_2$ и $A2/D0_3$ Fe-24,2Ga сплава при изотермическом отжиге при температуре 475 °С (а) и (б), соответственно. Красная горизонтальная линия в (б) представляет зависимость температуры от времени при измерении.

Равновесная фаза ($L1_2$) начинает проявляться после приблизительно 38 мин изотермического отжига (инкубационный период) при 475 °С. После 3 ч отжига доля $L1_2$ фазы достигает $\approx 70\%$.

На рис. 4.6 приведена кинетика фазового превращения между метастабильной фазой $D0_3$ и равновесной фазой $L1_2$ при изотермическом отжиге в диапазоне температур 405-475 °С и времени отжига 4 часа для литых Fe-27,2Ga сплавов. Реакции упорядочения-разупорядочения идут в следующей последовательности ($D0_3 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L1_2$).

Переход $A2$ (или $D0_3$) в $L1_2$ происходит быстрее при изотермическом отжиге при более высоких температурах выдержки как показано на рис. 4.6. Сравнивая поведение двух сплавов при изотермическом отжиге, очевидно, что скорость перехода от метастабильного к равновесному для Fe-24,2Ga сплава медленнее, чем для Fe-27,2Ga сплава. Причины такого поведения заключаются в том, что Fe-24,2Ga сплав находится в диапазоне сосуществования двух фаз ($A2+L1_2$) по равновесной диаграмме состояния, в то время как сплав Fe-27,2Ga находится в однофазной области ($L1_2$). Переход из метастабильного состояния в равновесное в случае сплавов с однофазной равновесной структурой протекает быстрее, чем для сплавов с двухфазной равновесной структурой.

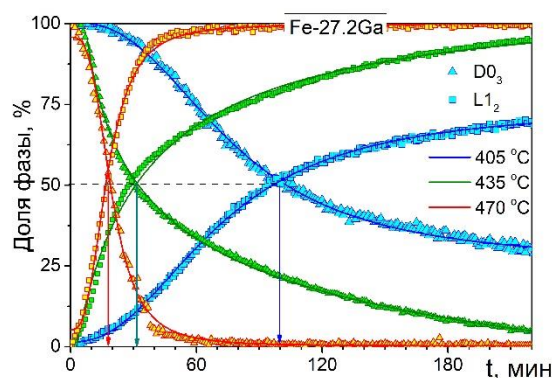


Рис. 4.6. Временная зависимость доли различных фаз ($D0_3$, $L1_2$) при изотермическом отжиге Fe-27,2Ga сплава при температурах 405, 435 и 470 °C.

В Fe-27,2Ga сплаве, ‘нос’ термокинетической диаграммы близок к 475 °C, как это более подробно описано в главе 5. Кинетика и морфология фазового перехода из метастабильного в равновесное ($L1_2$) состояние для Fe-27,2Ga сплава изучены методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ). На рис. 4.7 а-е показано постепенное зарождение и рост $L1_2$ фазы (красный цвет) на границах зерен $D0_3$ фазы (зеленый цвет), снятые с одного и того же места образца, что позволяет полностью проследить как кинетику, так и морфологию выделения $L1_2$ фазы в указанных условиях изотермического отжига.

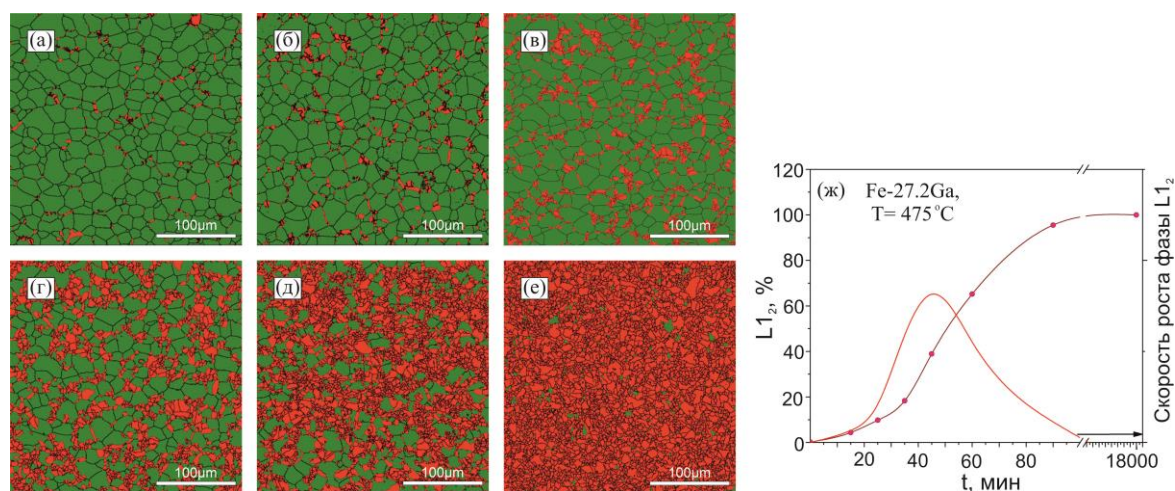


Рис. 4.7. Изменение структуры литого Fe–27,2Ga сплава при старении при 475 °C в течение 15 (а), 25 (б), 35 (в), 45 (г), 60 (д) и 90 мин (е). Зависимость количества $L1_2$ от времени старения (ж).

Согласно рис. 4.7 ж $L1_2$ фаза начинает зарождаться на границах зерен. Максимум скорости зарождения наблюдается на 45 минутах, при этом в структуре содержится около 40% $L1_2$. Более 97 % $L1_2$ фазы наблюдается уже после 90 минут выдержки при 475 °C. Зависимость содержания $L1_2$ от времени отжига принимает форму "С" кривой, то есть скорость роста $L1_2$ фазы сначала медленная (инкубационный период), затем быстрая и, наконец, становится опять медленной до тех пор, пока не достигнет 100%, что подтверждается кривой зависимости скорости роста $L1_2$ фазы.

4.4 Длительные выдержки и квазиравновесные структуры для Fe-(23-28)Ga сплавов

В литых Fe-(23-28)Ga сплавах при комнатной температуре имеют метастабильные структуры с $D0_3$ структурой. Для достижения равновесного состояния проводился длительный отжиг. При температурах ниже 300 °C не наблюдалось фазового превращения из метастабильного состояния в равновесное в пределах отжигов длительностью до 1800 часов в Fe-27Ga сплаве, который по нашим данным имеет самую быструю скорость превращения из метастабильного состояния в равновесное. Собственные экспериментальные данные, полученные по результатам рентгеновского анализа отожженных в течение 300 ч (рис. 4.8 слева) и до 1800 ч (рис. 4.8 справа) при различных температурах, были нанесены в виде круговых диаграмм на фазовую диаграмму состояния Fe-Ga [11] (рис. 4.8). Зеленым цветом обозначена ОЦК (A2) фаза, а также упорядоченные решетки на ее основе (B2 и $D0_3$), а красным цветом обозначена равновесная ГЦК фаза (A1 и $L1_2$ вариант ее упорядочения).

Сплавы с 25,5-28,1% Ga соответствуют однофазному равновесному состоянию $L1_2$ после отжига при 450 и 500 °C в течение 300 ч. Ниже и выше этих температур переход не является полным, то есть 300-часового отжига недостаточно для получения 100% $L1_2$ структуры в этих сплавах (рис. 4.8 слева). Эти результаты подтверждают термокинетическую диаграмму, рассмотренную в главе 5, которая объясняет температурную зависимость скоростей фазового перехода для сплавов с содержанием примерно 27% Ga. В работе [139] сообщается, что даже отжига в течение 720 ч при температуре 530 °C недостаточно для получения равновесного состояния в сплавах типа Fe₃Ga. Данные этой работы противоречат нашим экспериментам поскольку по нашим результатам при увеличении времени отжига до 500-1800 ч почти все Fe-(25,5-28,1)Ga сплавы имеют однофазную структуру $L1_2$ (рис. 4.8 справа).

Сплавы с 23,1-25,0% Ga имеют двухфазную структуру после 300 ч отжига. С целью получить однофазную структуру в сплавах этой группы продолжительность времени отжига была увеличена до 1800 ч. При этом содержание $L1_2$ фазы увеличивается с увеличением времени отжига для всех сплавов, но не достигается 100% (рис. 4.8).

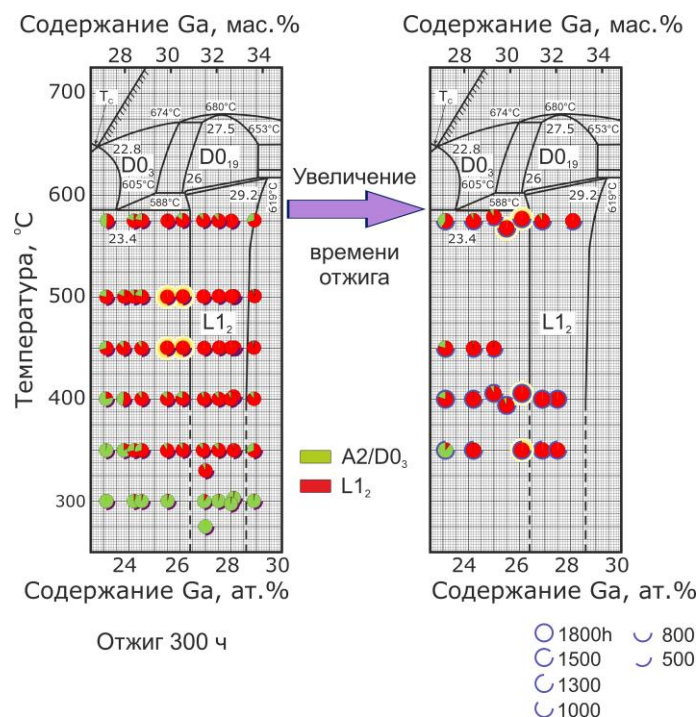


Рис. 4.8. Фазовые диаграммы равновесия Fe-Ga [16] и фазовые структуры сплавов Fe-(23-28)Ga после отжига 300 и до 1800 ч на левой и правой диаграммах соответственно. Зеленым и красным цветом обозначены фазы A2 (или D0₃) и L1₂, соответственно.

Детали двухфазного состояния были уточнены нами по результатам исследования ПЭМ на образце Fe-26,9Ga. Небольшое количество L1₂ фазы образует выделения на границе зерен между двумя зернами с D0₃ структурой в образце Fe-26,9Ga, отожженном при 300 °C в течение 300 ч, как показано на рис. 4.9. Литой образец Fe-26,9Ga имеет в структуре матрицу A2/D0₃ как показано изображении в светлом поле (СП), рис. 4.9 а. На рис. 4.9 е показан отожженный образец с выделениями L1₂ фазы в матрице A2/D0₃. Выбранные электронограммы, с направлением оси зоны [011] для литого и отожженного состояний показаны на рис. 4.9 а и в, соответственно. Дифракционное отражение сверхрешетки (002) возникает из модифицированной фазы (*m*-D0₃) в соответствии с [61]. Дополнительные рефлексы (более слабые), окруженные светло-красным прямоугольником вблизи отражения от сверхрешетки (002), могут быть связаны с окислением поверхности в соответствии с источниками [42,140]. Индексированные дифракционные отражения сверхрешетки (113) и (111) соответствуют D0₃ фазе. Соотношение между интенсивностями отражений (002) и (111) составляет около 2 для обоих состояний, в то время как для одной D0₃ фазы это соотношение должно быть равным единице [42].

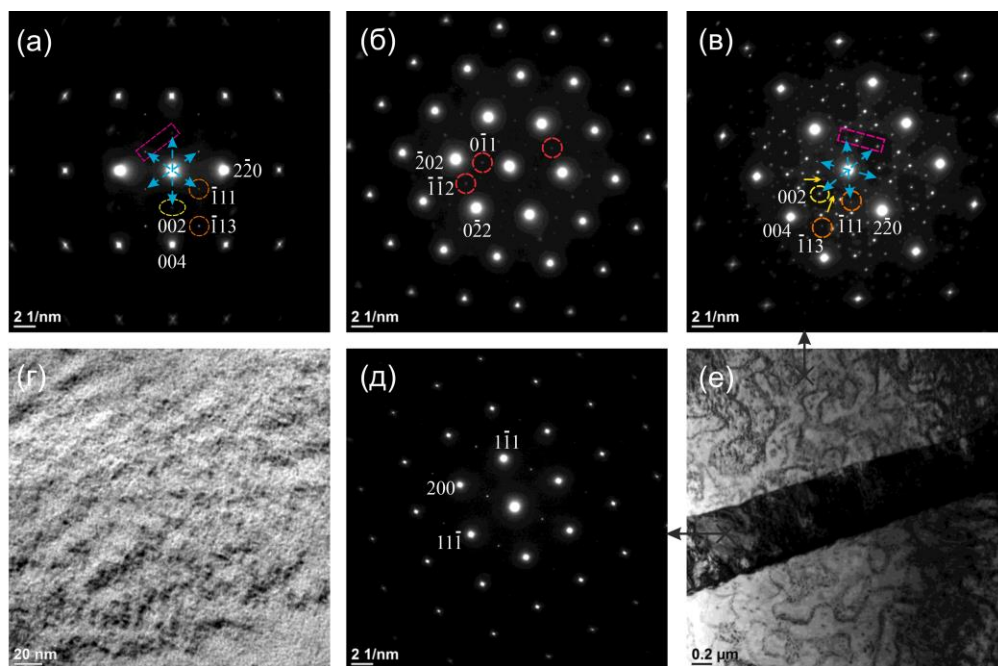


Рис. 4.9. Результаты ПЭМ для Fe-26,9Ga; (а и г) для литого состояния и (б, в, д, и е) для образцов, отожженных при 300 °С в течение 300 ч; (а) микроструктура матрицы A2/D0₃, (г) светлопольное изображение микроструктуры для литого образца. (е) Светлопольное изображение микроструктуры для отожженного образца, показывающее выделение L1₂ фазы вдоль границы зерен A2/D0₃, (е) дифрактограмма для образца со структурой L1₂, (б) и (в) дифрактограмма матрицы A2/D0₃ (а), (в) и (д). Дифрактограммы, с направлением оси зоны [011], (б) с направлением оси зоны вдоль [111] (в).

Таким образом, ПЭМ обосновывает наличие фазовой смеси D0₃ и A2 матрицы в литом образце. На рис. 4.9 в имеется два отражения, обозначенные двумя стрелками, они соответствуют поверхностным окислам, также присутствуют отражения от двух фаз. Дифрактограммы для отожженного образца, вдоль оси зоны [111], подтверждают наличие тетрагональной *m*-D0₃ (*L*6₀) фазы из-за наличия дифракционных отражений сверхрешетки, наблюдаемых на рис. 4.2 б. При анализе изображения в светлом поле для отожженного образца было выявлено, что образец состоит в основном из D0₃ фазы с некоторыми мелкими выделениями в несколько десятков нанометров на антифазных границах (рис. 4.9 е) [42].

4.5 Влияние редкоземельных металлов на формирование квази-равновесной структуры Fe-(23-28)Ga сплавов при использовании длительных выдержек

Основными целями легирования Fe-Ga сплавов редкоземельными металлами являются: первое – повышение их функциональных свойств (магнитострикции) и второе – затруднение перехода к равновесной L1₂ фазе, то есть стабилизация метастабильных фаз, образовавшихся при литье или закалке сплавов. Образование равновесной L1₂ фазы отрицательно влияет на магнитострикцию Fe-Ga сплавов: как известно, она, в отличие от

$D0_3$ фазы имеет отрицательную магнитострикцию. Таким образом, за счет стабилизации $D0_3$ фазы можно добиться более высоких и устойчивых функциональных свойств в том числе и при повышенных температурах.

Для изучения влияния легирования редкоземельными металлами (РЗМ) на структуру Fe-Ga при изотермическом отжиге, а именно, сплав типа Fe_3Ga , структурные анализы с использованием рентгеноструктурного проводили на тройных сплавах после отжига при различных температурах ниже $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение различного времени (до 300 ч). На рис. 4.10 а, б показана кинетика фазового перехода при повышении температуры изотермического отжига в течение 300 ч и при увеличении времени при температуре $575\text{ }^{\circ}\text{C}$. При одном и том же времени отжига переход происходит быстрее в диапазоне температур $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (раздел §4.2 и §4.4), при котором существует нос для "С" кривой термокинетической диаграммы. Это относится не только к Fe-26,9Ga сплаву, но и ко всем сплавам, как видно из результатов рентгенографии, представленных на фазовой диаграмме равновесия Fe-Ga (рис. 4.3 и 4.8).

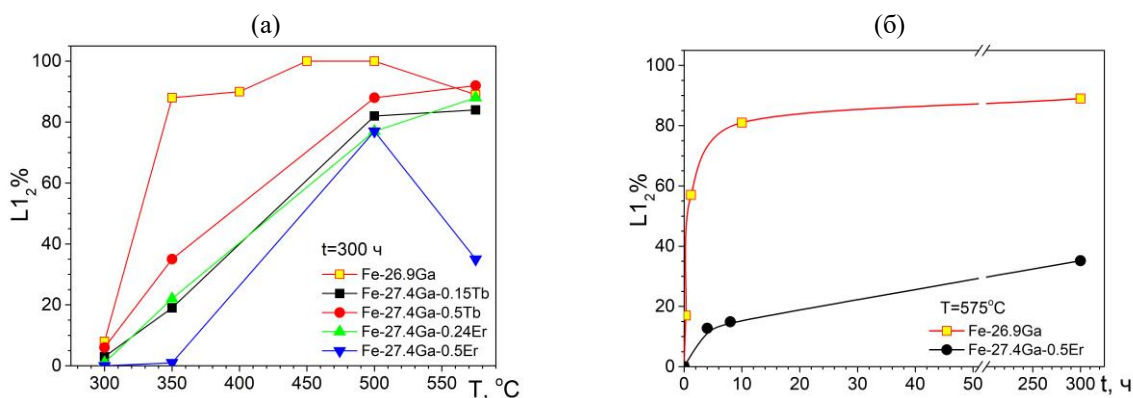


Рис. 4.10. Зависимости доли равновесной $L1_2$ фазы от температуры отжига (300 ч) для сплавов: двойного Fe-26,9Ga и после легирования РЗМ (а) и зависимость доли $L1_2$ от времени отжига при температуре $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ для Fe-26,9Ga и Fe-27,5Ga-0,5Er(б) сплавов.

Фаза, обогащенная одновременно РЗМ и Ga, зарождается на границе зерен. Однако, границы зерен являются предпочтительным местом зарождения $L1_2$ фазы. Благодаря конкуренции образования двух фаз на границе зерна переход $D0_3 \rightarrow L1_2$ замедляется и для него требуется более длительное время, как это видно в случае добавки 0,5% Er, или требуется более высокая температура, как в случае 0,15% Tb, 0,5% Tb, и 0,24% Er (рис. 4.10 а). Присутствие РЗМ в количестве более 0,1% стабилизирует метастабильные фазы ($D0_3$) в Fe-Ga сплавах, задерживая $D0_3 \rightarrow L1_2$ -превращение. А так как наличие $L1_2$ фазы в структуре сплава отрицательно влияет на его магнитострикцию поскольку ферромагнитные $D0_3$ и $L1_2$ фазы имеют противоположными знаками

константы магнитострикции, то легирование F-Ga сплавов РЗМ значительно повышает их рабочие характеристики.

4.6 Влияние отжига в магнитном поле на кинетику фазовых превращений в Fe-(23-28)Ga сплавах

Отжиг образцов в магнитном поле 25 Тесла проводился партнерами в National Laboratory of High Magnetic Fields (LNCMI-CNRS, Франция) и сопоставлялся с результатами дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при изотермическом отжиге. Установлено, что отжиг в магнитном поле (напряженность 25 Т) повышает скорость превращения из $D0_3$ в $L1_2$ фазу, результаты опубликованы в [141]. По всей видимости, это происходит из-за того, что при температурах старения фаза $D0_3$ является или парамагнитной, или слабо ферромагнитной в зависимости от содержания в них галлия, в то время как образующаяся фаза $L1_2$, обладающая гораздо более высокой температурой Кюри, является ферромагнитной.

4.7 Формирование равновесных структур при длительных выдержках в Fe-(29-45)Ga сплавах

При температуре 450-500 °С, 300 часовой отжиг, Fe-(25,5-28,1)Ga сплавов приводит к полному фазовому переходу из метастабильного в равновесное состояние, как это обсуждается в разделе §4.4. Полученные в работе результаты рентгеновской дифракции о структуре образцов Fe-(29-45)Ga сплавов после 300 - 1800 ч отжигов при различных температурах (300, 350, 500 и 575 °С) представлены на равновесной фазовой диаграмме [11] (рис. 4.11). Согласно диаграмме Fe-Ga эвтектоидная точка соответствует концентрации 33,5% Ga и температуре 625 °С. При этой температуре в интервале концентраций от 29,0 до 44,5% Ga имеет место реакция: $B2 \leftrightarrow D0_{19} + \alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$.

При увеличении времени отжига до 1500 ч как при более высоких, так и более низких температурах чем 450-500 °С, сплавы имеют практически равновесную структуру. Для сплавов с 28,9, 31,1, 32,9 и 38,4% Ga интерметаллическая $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ фаза наблюдается до температуры ≈ 500 °С, а при более высоких температурах появляется $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ фаза и $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ фаза исчезает. Доэвтектоидные Fe-28,9Ga, Fe-31,1Ga, и Fe-32,9Ga сплавы показывают более высокое содержание $L1_2$ фазы, чем заэвтектоидный Fe-38,4Ga сплав, в соответствии с диаграммой (рис. 4.11).

Fe-45,0Ga сплав имеет в структуре смесь фаз α - и $\beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$, их доли зависят от температуры отжига. Следует обратить внимание на общую тенденцию Fe-45,0Ga сплава при длительном отжиге: при увеличении температуры отжига структура сплава переходит

в равновесное состояние. Это означает, что «нос» термокинетической диаграммы смещается к более высокой температуре для этого сплава, чем для Fe-17,5Ga, Fe-19,5Ga, Fe-23,1Ga, Fe-24,2Ga и Fe-26,9Ga (см. главу 5), и 300 ч отжига недостаточно для достижения равновесного состояния. Увеличение времени отжига до 1800 ч приводит к переходу в равновесное состояние с α -Fe₆Ga₅ фаза при 575 °С. Как показано на рис. 4.11 справа, после отжига сплава Fe-45,0Ga в течение 500 ч при 575 °С структура полностью переходит в равновесное состояние с однофазной структурой α -Fe₆Ga₅. Результаты рентгеноструктурного анализа длительно отожженных образцов при различных температурах образцов использованы на рис. 4.11 для сопоставления равновесной диаграммы [16] с нашими экспериментальными данными.

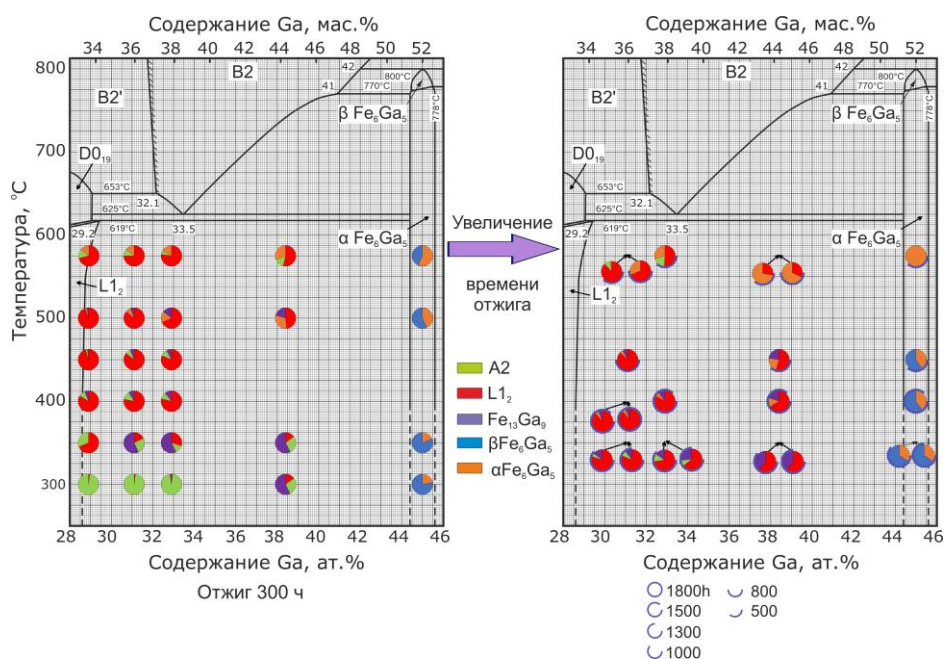


Рис. 4.11. Фазовые диаграммы Fe-Ga [16] со структурами Fe-(29-45)Ga сплавов после отжига 300 и до 1800 ч представлены на левой и правой диаграммах, соответственно. Зеленый, красный и темно-синий цвета соответствуют структурам A2 (или D0₃), L1₂, и Fe₁₃Ga₉, соответственно. А для Fe-45,0Ga сплава оранжевый и синий цвета соответствуют α - и β -Fe₆Ga₅ фазам, соответственно.

Для визуализации микроструктуры был выбраны различные длительно отожженные образцы на основе вышеприведенных результатов фазовых превращений в этих сплавах при длительном отжиге, который позволяет надежно исследовать структуру, близкую к равновесному состоянию. Именно, микроструктуры Fe-32,9Ga и Fe-38,4Ga сплавов в различных состояниях показаны на рис. 4.12 а и б, соответственно. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа, EBSD анализ Fe-38,4Ga сплава после отжига при 500 °С в течение 300 ч показывает существование фаз α -Fe₆Ga₅, Fe₁₃Ga₉ и небольшого количества L1₂, как показано на рис. 4.12 в. Желтый и синий цвета представляют Fe₁₃Ga₉ и α -Fe₆Ga₅ фазы, соответственно, L1₂ находятся в этих местах без

какого-либо цвета. Таким образом, можно отметить, что темно-серая область это фаза $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$.

Более высокое содержание L_{12} фазы (75%) в структуре и более низкое содержание $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ (15%) фазы в структуре наблюдается в Fe-32,9Ga сплаве после 50 ч отжига (рис. 4.12 а). На рис. 4.12 а, очевидно, что L_{12} фаза растет на границах зерен в виде линзовидных выделений. В Fe-32,9Ga сплаве наличие L_{12} фазы больше, чем в Fe-38,4Ga сплаве, поскольку он более близок к однофазной области L_{12} на равновесной диаграмме [16], показанной на рис. 4.11.

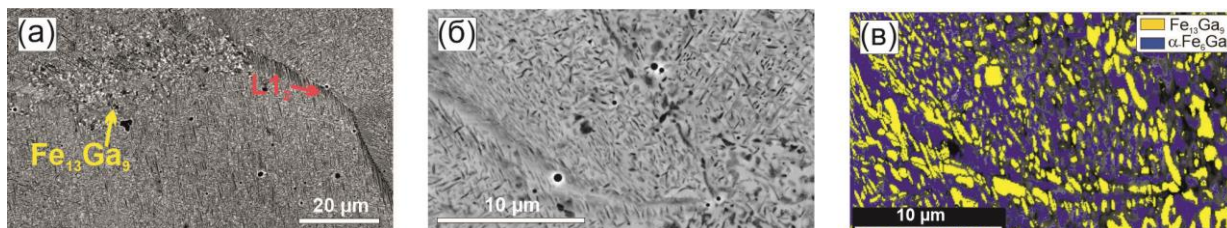


Рис. 4.12. Микроструктура сплавов: Fe-32,9Ga, отожженного при 500 °C в течение 50 ч (а) и Fe-38,4Ga, отожженного при 500 °C в течение 300 ч (б). EBSD анализ структуры Fe-38,4Ga сплава, отожженного при 500 °C в течение 300 ч (в).

Для подтверждения выявленных фаз исследованиями EBSD анализ этих сплавов в предыдущей части были проведены исследования ПЭМ. Сплавы с содержанием Ga более 30% имеет, помимо B_2 и L_{12} фаз, $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ фазу. Микрорентгенспектральный анализ “EDX” был использован для анализа химического состава всех выделений, образующихся на границах зерен метастабильной фазы после длительного отжига при 450 °C для Fe-32,9Ga сплава (рис. 4.13 а, б). Изображение в светлом поле и дифрактограмма для образца Fe-38,4Ga сплава после 8 часового отжига при 500 °C показаны на рис. 4.13 (в, г), соответственно.

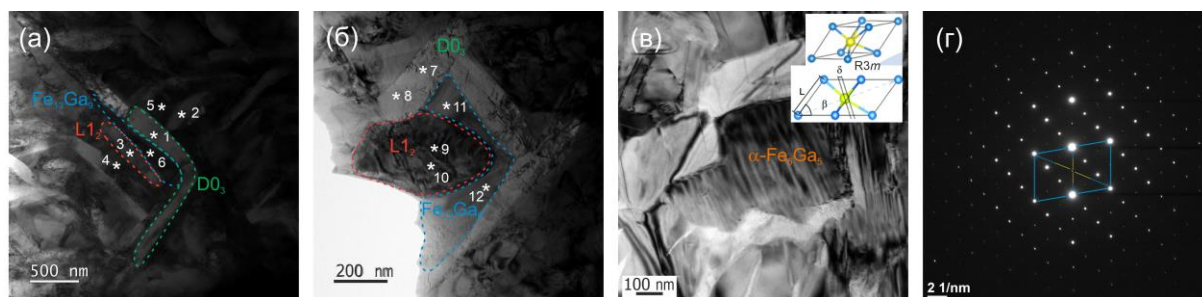


Рис. 4.13. ПЭМ; изображения в светлом поле для Fe-32,9Ga сплава, отожженного при 450 °C в течение 300 ч (а), для того же образца с более высоким увеличением (б), для Fe-38,4Ga сплава, отожженного при 500 °C в течение 8 ч (в), и дифрактограмма для Fe-38,4Ga сплава, отожженного при 500 °C в течение 8 ч (г).

В таблице 4.1 приведены химические составы областей, отмеченных на изображениях в светлом поле (СП) для Fe-32,9Ga сплава, отожженных при 450 °C.

Таблица 4.1. Химический состав фаз, изображенных на рис. 4.13 а, б.

No.	Fe, %	Ga, %	Фаза
1	73,1	26,9	D0 ₃
2	73,3	26,7	L1 ₂
3	74,3	25,7	L1 ₂
4	57,5	42,5	Fe ₁₃ Ga ₉
5	64,2	35,8	Fe ₁₃ Ga ₉
6	57,3	42,7	Fe ₁₃ Ga ₉
7	72,3	27,7	D0 ₃
8	73,1	26,9	D0 ₃
9	73,4	26,6	L1 ₂
10	73,5	26,5	L1 ₂
11	55,8	44,2	Fe ₁₃ Ga ₉
12	56,2	43,8	Fe ₁₃ Ga ₉

Из химического состава видно, что фаза Fe₁₃Ga₉, имеющая состав по галлию 41%, появляется в виде темно-серых выделений (рис. 4.13 а, б). Таким образом, результаты ПЭМ согласуются как с микроструктурой, так и с результатами рентгеновской дифракции после длительного (300 ч) отжига, представленными на рис. 4.12 и 4.11.

4.8 Критический анализ существующих фазовых диаграмм на базе полученных результатов

На рис. 4.14 совмещены три равновесные диаграммы состояния Fe-Ga: Кёстера–Гёдеке (синим), О. Кубашевски (черным), Дж. Браса (красным) и Х. Окамото (зеленым цветом) [13-16]. Общим для всех рассмотренных диаграмм является присутствие на них следующих фаз: A2, B2, D0₃, D0₁₉, L1₂. Основные отличия между этими диаграммами касаются следующих моментов:

(а) Область существования однофазной L1₂ структуры: так на диаграммах состояния Кубашевски и Кёстера–Гёдеке при комнатной температуре она находится в интервале 26,4-28,6% Ga, на диаграмме состояния Браса [15] этот интервал значительно шире и составляет от 25 до 32% Ga и на диаграмме Окамото интервал близок к диаграммам [13,16], однако он смещен влево и составляет 26,9-28,6% Ga.

(б) Зависимость температуры L1₂ → D0₁₉ превращения от содержания Ga в сплаве: на диаграммах [13-16] она увеличивается от 605 до 619 °С при увеличении концентрации Ga от 26,2 до 29,1%, в то время как на диаграмме Браса она уменьшается от 625 до 595 °С при увеличении концентрации Ga от 25 до 32%.

(в) На диаграмме Браса область существования A2 фазы шире и, соответственно предельная растворимость Ga в Fe составляет 22,7% Ga. Для диаграмм Кубашевски и

Кёстера-Гёдике эта точка – 20,6% Ga. Можно отметить, что вся диаграмма Браса как бы смещена вправо по концентрациям Ga и вверх по температурам относительно диаграмм Кубашевски, Кёстера-Гёдике и Окамото, а при температурах ниже 550 °C и концентрациях от 22,7-25% Ga отмечено появление метастабильной $D0_3$ фазы.

На рис. 4.14 нанесены полученные в рамках диссертационной работы экспериментальные точки по данным рентгеновского анализа, EBSD и дифракции нейтронов литых образцов, отожженных в течение 300 ч при различных температурах. Эти результаты дают возможность высказать некоторые замечания по поводу существующих равновесных диаграмм [13-16]:

- 1) Во-первых, следует отметить, что даже 300 ч выдержки при температурах 400 °C и ниже не достаточны для достижения сплавами равновесного состояния. При увеличении времени отжига ряда образцов до 1800 ч, изменения фазового состава продолжают происходить.
- 2) Уточнены области предельной растворимости (линия сольвуса) Ga в твердом растворе α -Fe (A2 фаза). Установлено, что область растворения атомов Ga в A2 фазе на основе α -Fe уже, чем указано на всех существующих равновесных диаграммах состояния Fe-Ga. Так, при изотермической выдержке при 500 °C количество $L1_2$ фазы для сплавов с содержанием 17,5; 18,5; 18,6; 19,5% Ga составило соответственно 4, 3, 4 и 12%, в то время как ни одна диаграмма не предполагает появления $L1_2$ фазы в этой области. $L1_2$ фаза обнаружена также как при более высокой температуре – 575 °C для составов с 18,5 и 19,5% Ga, так и при более низкой температуре – 450 °C для состава Fe-17,5Ga. Совокупность полученных результатов предполагает необходимость изменения существующей диаграммы Fe-Ga в сторону сужения области существования A2 области. (На рис 4.14 жирной пунктирной линией проведена линия сольвуса с учетом полученных данных)
- 3) Однофазное состояние со 100% содержанием $L1_2$ фазы при 500 °C обнаружено у состава 25,5% Ga, то есть однофазная область существования $L1_2$ фазы шире, чем на существующих равновесных диаграммах состояния Fe-Ga. Вероятно, границу между областями (A2 + $L1_2$) и $L1_2$ необходимо перенести в район 24,5-25,5% Ga а A2 фазу в двухфазной области было бы правильнее заменить на $D0_3$ как это было утверждено результатами ПЭМ (раздел §4.4). Ближайшая фазовая диаграмма к нашим результатам – это диаграмма, представленная Дж. Брасом [15] (красный цвет на рис. 4.14).

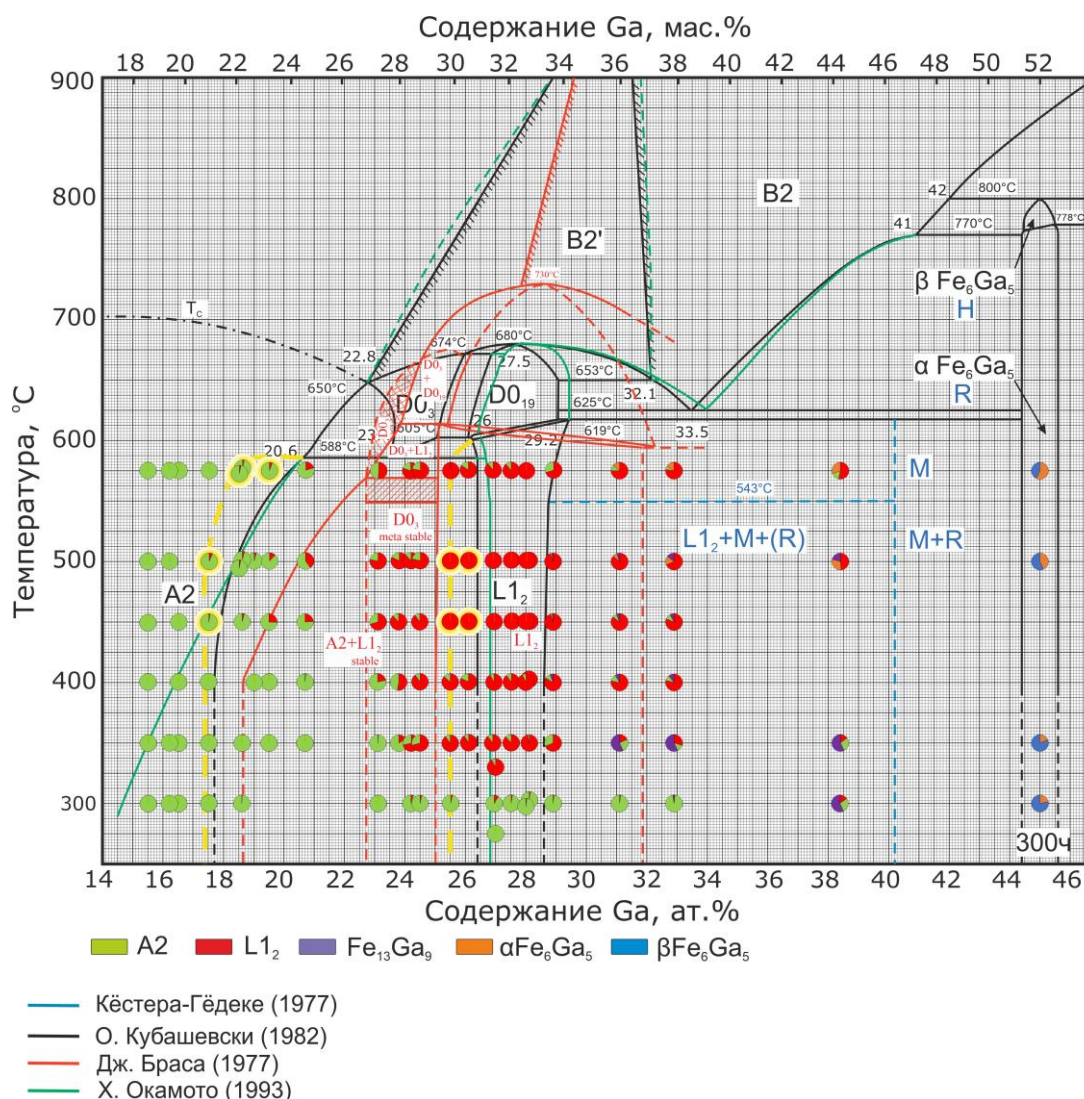


Рис. 4.14. Фазовые диаграммы равновесия Fe-Ga [13-16], дополненные экспериментальными данными о структуре исследованных литых сплавов после их 300-часового отжига. Зеленый, красный и темно-синий цвета соответствуют структурам A2 (или D0₃), L1₂, и Fe₁₃Ga₉ соответственно. Для состава Fe-45Ga оранжевый 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].

При введении рекомендуемых изменений, а именно смещения границы, разделяющей области A2 фазы и смеси A2+L1₂ фаз (линии сольвуса) на фазовой диаграмме в сторону более низких концентраций по Ga, правило рычага хорошо воспроизводило бы все экспериментальные результаты для длительно отожженных образцов Fe-(17,5-24,5)Ga. Это особенно верно для образцов, отожженных при 450 и 500 °C, то есть при температуре, при которой переход от метастабильного состояния к равновесному завершается отжигом в течение 300 ч.

Выводы по четвертой главе

- 1) Согласно данным дифракции нейтронов изотермический отжиг Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов при 320-330 °C приводит к появлению упорядоченной D0₃ фазы в A2 матрице литых сплавов, что соответствует фазовому превращению второго рода.
- 2) Результаты рентгеноструктурного и структурного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа выявили появление L1₂ фазы в Fe-17,5Ga сплаве в результате длительного (300 ч) отжига при температурах (450 и 500 °C). Полученные результаты свидетельствуют о неточностях существующих равновесных диаграмм Fe-Ga и показывают необходимость смещения границы между A2 и A2+L1₂ (линии сольвусы) в сторону меньших концентраций по Ga.
- 3) Полученные результаты рентгеноструктурного и структурного анализа показали, что граница между A2+L1₂ и L1₂ проходит в согласии с диаграммой Дж.Брасом [15], то есть при концентрации ниже, чем 25.5% Ga в Fe-Ga сплавах и не соответствует диаграммам [13,14,16], в которых эта граница соответствует 26.3% Ga а A2 фазу в двухфазной области было бы правильнее заменить на D0₃. По сравнению с кинетикой фазового перехода сплава Fe-27Ga при изотермическом отжиге, в сплаве Fe-24.2 Ga наблюдается более медленная кинетика метастабильно-равновесного фазового перехода. Это связано с более низким содержанием Ga, которого недостаточно для формирования единой фазовой структуры fcc (L1₂).
- 4) Экспериментальные результаты показали, что Fe-28,9Ga сплав вообще не имеет однофазной структуры L1₂ даже после 1800 ч отжига, поэтому полученные результаты подтверждают положение конечной границы однофазного диапазона L1₂ на диаграммах [13,14,16]. Существование фазы Fe₁₃Ga₉ в длительно отоженных образцах с содержанием Ga от 28,9 до 38,4% подтверждает предложенную диаграммой Кёстера–Гёдеке [13] для этого диапазона, помимо исчезновения этой фазы при 500 °C и появления вместо нее α-Fe₆Ga₅. При 575 °C полученные результаты подтверждают эвтектоидную реакцию на диаграммах [13,14,16] существованием смеси фаз, а именно L1₂, α-Fe₆Ga₅ и очень малого количества B2 фаз.
- 5) Изучение кинетики перехода первого рода в Fe-27Ga сплаве с помощью EBSD анализ позволило заключить, что зарождение и рост L1₂-фазы происходят границах зерен D0₃ фазы. Полученные результаты рентгеноструктурного и структурного анализа показали, что легирование Fe-Ga сплавов с РЗМ задерживает этот переход (который отрицательно влияет на магнитострикцию Fe-Ga сплавов) на более длительное время, что положительно сказывается на сроке их службы, так как их можно использовать

при более высокой температуре в течение более длительного времени без снижения их магнитострикции.

- 6) В соответствии с фазовой диаграммой, предложенной Кёстера–Гёдеке [13], идентифицирована структура М-фазы, показаны интервалы ее устойчивости и возможность ее растворения с образованиям $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ 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.
- 7) Результаты рентгеноструктурного показали, что в сплаве с 45% Ga, находится в однофазном диапазоне $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ на диаграмме равновесия [13,14,16], 300 ч отжига недостаточно для достижения равновесной фазы только при увеличении времени до 500 ч, при температуре 575 °С сплав имеет одиночную $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$ или равновесную фазу.
- 8) Сравнение полученных результатов с предсказаниями четырех существующих фазовых диаграмм Fe-Ga, предложенных Кёстером–Гёдеком (1977) [13], Дж.Брасом (1977) [15], Кубашевским (1982) [16] и Окамотом (1993) [14], показывает, что обнаружено несколько важных несоответствий и требуется коррекция положений трех равновесных границ.

Глава 5. Влияние скорости охлаждения на структуру и функциональные свойства Fe-Ga сплавов

Структура литых Fe-Ga сплавов существенно отличается от структуры, предложенной равновесными фазовыми диаграммами [13-16]. Метастабильная фазовая диаграмма была предложена Икеда с соавт. [58], в ней объясняются расхождения между структурой литых сплавов и равновесными фазовыми диаграммами. К сожалению, термин "метастабильная" диаграмма не был определен в достаточной мере авторами ни в отношении скоростей охлаждения образцов, ни в отношении их размеров, которые неминуемо влияют на разницу в скорости охлаждения поверхности и внутренней части образцов. Увеличение размеров слитков, очевидно, уменьшает скорость охлаждения внутренней части слитка и приводит к различному строению внешней и внутренней частей образца.

Влияние структуры сплавов Fe-Ga на их функциональные свойства обсуждается в главах 3 и 4, а радикальное различие свойств образцов после "быстрого" и "медленного" охлаждения отмечается в ряде работ [59,60,142]. Почти во всех публикациях термины "быстрый" и "медленный" не определены количественно в отношении скорости охлаждения и размеров образцов. В данной главе впервые представлены термокинетические диаграммы и *in situ* исследования фазовых переходов при охлаждении ряда наиболее важных Fe-Ga сплавов в хорошо контролируемых условиях.

5.1 Влияние скорости охлаждения на структуру Fe-Ga сплавов. Критические скорости охлаждения

Огромная разница между структурой и свойствами равновесных и метастабильных сплавов Fe-Ga наряду с весьма неопределенным описанием их метастабильного состояния в литературе приводит к необходимости понимания роли скорости охлаждения в формировании структуры сплавов. Согласно равновесной диаграмме Fe-Ga [14], Fe-27Ga сплав имеет одну фазу $L1_2$ в равновесном состоянии. Среди Fe-Ga сплавов, Fe-19Ga и Fe-27Ga сплавы имеют максимальное значение магнитострикции. Исследование литого Fe-27Ga сплава, как указано в [42], дает возможность изучить кинетику фазового перехода от неравновесного к равновесному состоянию. В этом разделе изучена структура Fe-27Ga сплава после охлаждения, *in situ* при охлаждении с различными скоростями охлаждения и после изотермического отжига до 1800 ч (75 дней) при температурном диапазоне между 300 и 575 °C, чтобы определить структуру сплава и построить термокинетическую диаграмму перехода из метастабильной ОЦК ($A2$) решетки в равновесную ГЦК ($L1_2$) в

сплаве Fe-27Ga. Критические скорости охлаждения определены в работе как начало и конец образования равновесной фазы $L1_2$.

В отличие от литых и охлажденных на воздухе образцов, медленно охлаждаемые в печи образцы (скорость охлаждения 2 К/мин от 850 до 250 °С, затем более медленное естественное охлаждение в печи) также как литой в подзаголовке 3.1, могут быть объединены в несколько групп но, естественно, они имеют другие структуры:

1. $x < 18,6$ -A2,
2. $18,6 < x < 22$ -A2 в качестве матрицы с $D0_3$ кластерами,
3. $22 < x < 25$ - $D0_3 + A1 (L1_2)$,
4. $25 < x < 30$ - $L1_2 + A3 (D0_{19})$,
5. $30 < x$ - $(D0_3 + B2) + A1 (L1_2) + Fe_{13}Ga_9$.

Таким образом, равновесная $L1_2$ фаза вместе с некоторым количеством фазы $D0_{19}$, метастабильной при комнатной температуре, появляется в образцах с $25 < x < 30$, охлажденных в печи со скоростью охлаждения 2 К/мин. В частности, это находит отражение в структуре массивных слитков печного охлаждения (раздел §5.8).

Для исследования влияния скорости охлаждения на структуру образцы из сплавов с максимальными значениями магнитострикции охлаждали со скоростью охлаждения до 0,8 К/мин. Результаты дифракции нейтронов высокого разрешения для Fe-19,5Ga и Fe-26,9Ga сплавов после охлаждения в печи показаны на рис. 5.1. В отличие от литого (см. глава 3) и охлажденного на воздухе состояния, охлажденный в печи образец Fe-19,5Ga демонстрирует $D0_3$ упорядочение (рис. 5.1 а). Структура охлажденного в печи образца Fe-26,9Ga, а также образцов с более высоким содержанием Ga не показывает метастабильной фазы $D0_3$, а представляет собой смесь фаз равновесной $L1_2$ и неравновесной при комнатной температуре $D0_{19}$ фаз (рис. 5.1 б). Таким образом, очевидные различия в структуре образцов, охлажденных с разной скоростью, демонстрируют необходимость выявления критических скоростей охлаждения: V_{cr1} – скорость охлаждения, соответствующая появлению первых кристаллов равновесной фазы и V_{cr2} – скорость охлаждения, соответствующая завершению фазового перехода.

Две критические скорости охлаждения могут быть определены относительно начала и завершения перехода первого рода ($D0_3 \rightarrow L1_2$). А именно, первая критическая скорость охлаждения.

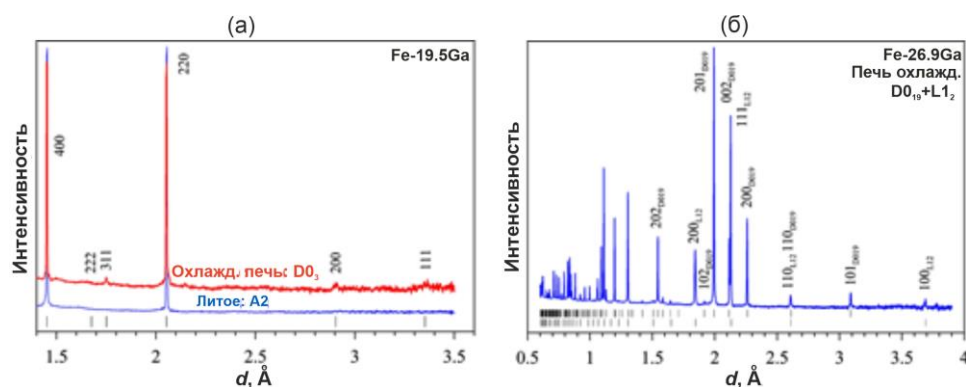


Рис. 5.1. Нейтронные дифракционные спектры высокого разрешения для Fe-19,5Ga (а) и Fe-26,9Ga (б) сплавов после охлаждения в печи со средней скоростью 2 К/мин. Для сплава Fe-19,5Ga приведены также данные для литого состояния. Указаны индексы Миллера для наиболее характерных пиков.

Чтобы начать процесс построения термокинетической диаграммы, концепция была основана на определении критических скоростей охлаждения, например для Fe-26,9Ga сплава. Образец Fe-26,9Ga охлаждали после отжига при 900 °С с несколькими хорошо контролируемыми (выше 250 °С) скоростями охлаждения от 1 до 2000 К/мин для определения критических скоростей охлаждения. Термокинетическая диаграмма (на английском известная как CCT - continuous-cooling-transformation диаграмма) приведена на рис. 5.2.

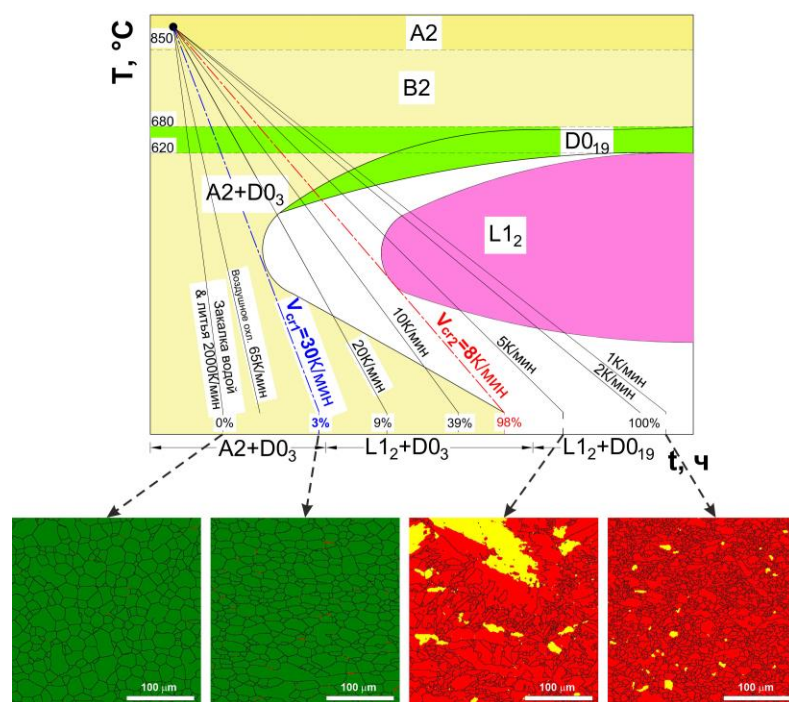


Рис. 5.2. Схема термокинетической диаграммы для Fe-26,9Ga сплава с двумя критическими скоростями охлаждения около 30 и 8 К/мин и индикацией (по шкале времени) конечных структур при комнатной температуре, образующихся для заданных скоростей охлаждения по результатам исследования. Обе шкалы: температурная и временная – представлены в этой схеме в относительных единицах за исключением указания трех температур равновесных переходов в этом сплаве около 850, 680 и 620 °С по фазовой диаграмме [16].

Для определения критических скоростей охлаждения была использована дифракция нейтронов в режиме “*in situ*” при охлаждении с различными скоростями и при комнатной температуре, рентгеновская дифракция для охлажденных образцов с различными скоростями охлаждения. Результаты обсуждаются в разделах §5.2, §5.4 и §5.6. На рис 5.2, приведены изображения СЭМ-EBSD для образцов Fe-26,9Ga сплава, охлаждаемых со скоростями: выше первой критической скорости охлаждения, в начале появления первого кристалла $L1_2$ и после завершения перехода к $L1_2$ с высоким и низким количеством $D0_{19}$ (критические скорости охлаждения для $D0_{19}$ подробно обсуждаются в разделе §5.2). Критические скорости охлаждения для Fe-Ga сплавов разного состава обобщены в таблице 5.1.

5.2 Построение термокинетической диаграммы фазового распада высокотемпературной $A2$ фазы в сплаве типа Fe-27Ga

Для построения количественной термокинетической диаграммы были использованы четыре типа экспериментов, а именно:

1. Исследование структуры образца после охлаждения от 900 °C при различных скоростях охлаждения (от 0,8 до 2000 К/мин);
2. Исследование структурных фазовых превращений образца методом дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при охлаждении с нескольких скоростей охлаждения от 1 до 8 К/мин;
3. Исследование фазовых превращений образца методом дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при изотермическом отжиге в интервале температур 400-475 °C в течение нескольких часов (раздел §4.1, §4.3);
4. Исследование структуры образца после длительного (до 1800 ч) изотермического отжига в интервале температур 300-575 °C (раздел §4.4).

Основными режимами охлаждения на практике являются: закалка в воду, охлаждение на воздухе и в печи. Наши оценки скоростей охлаждения для методики (1) дают средние значения для поверхности образцов. Естественная скорость охлаждения объемных образцов не линейна и замедляется с понижением температуры. 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.

Скорости охлаждения для исследования дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” в испытаниях (2) были выбраны равными 1, 2, 4 и 8 К/мин в вакуумной печи. При нагревах температура росла линейно (как обсуждалось в разделе §3.3), при охлаждениях температура уменьшалась линейно до 100 °С при скорости 1 К/мин, до 150 °С при скорости 2 К/мин, до 200 °С при скорости 4 К/мин, до 300 °С при скорости 8 К/мин. То есть она была строго контролируемой до температуры 300 °С, а при более низкой температуре могла иметь отклонение в сторону более медленного охлаждения от заданной скорости. Тем не менее, фазовые переходы в сплавах Fe-Ga ниже 300 °С протекают очень медленно [143], что позволяет пренебречь структурными превращениями при этих температурах.

Для изотермического отжига методом дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” (метод (3)) литые образцы нагревали со скоростью 20 К/мин до выбранной температуры от 400 до 475 °С, а затем отжигали в течение четырех часов, контролируя при этом фазовые превращения со скоростью одно измерение в одну минуту (раздел §4.3).

По результатам исследования была построена обобщенная по данным непрерывного охлаждения и изотермического отжига обобщенная диаграмма распада высоко температурной A2 фазы для Fe-27Ga сплава, которая представлена на рис. 5.3. Эта диаграмма включает экспериментальные точки, полученные в ходе четырех типов испытаний: 1, 2, 3 и 4. Справа от диаграммы добавлен вертикальный столбик, на котором указаны равновесные фазы в том же температурном интервале в соответствии с равновесной диаграммой [16]. Эксперименты с различными скоростями охлаждения (методика 1) позволяют количественно определить первую и вторую критические скорости охлаждения (раздел §5.1) относительно образования равновесной L1₂ фазы: как описано в разделе 5.1, V_{Cr1} (≈ 30 К/мин) определяется как начало, а V_{Cr2} (5-8 К/мин) - как конец образования равновесной L1₂ фазы в сплаве типа Fe₃Ga при быстром охлаждении.

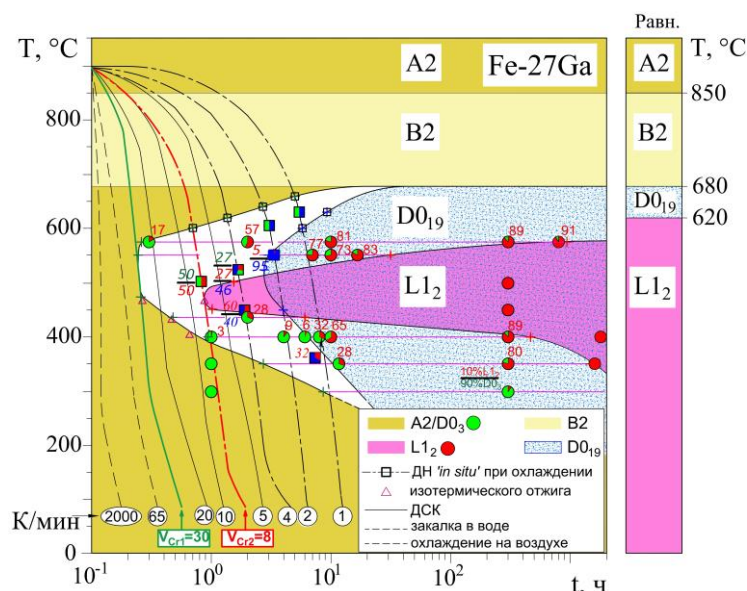


Рис. 5.3. Термокинетическая диаграмма для Fe-27Ga сплава. Первая и вторая критические скорости охлаждения представлены зелеными и красными линиями соответственно. Результаты рентгеновской дифракции показаны маленькими круговыми диаграммами, в которых красный цвет – доля равновесной $L1_2$ фазы и снабжены горизонтальными конодами. Линии для различных скоростей охлаждения показаны в К/мин.

Кинетика фазовых превращений, измеренных с помощью дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” с различными скоростями охлаждения, представлены на рис. 5.4 а-в. Величины долей фаз дают новую информацию о последовательности и диапазонах переходов $A2 \Rightarrow B2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow L1_2$ в зависимости от скорости охлаждения образца. Термокинетическая диаграмма ограничена диапазоном температур от 800 до 400 °С, так как никаких существенных структурных изменений выше или ниже этого температурного интервала не происходит.

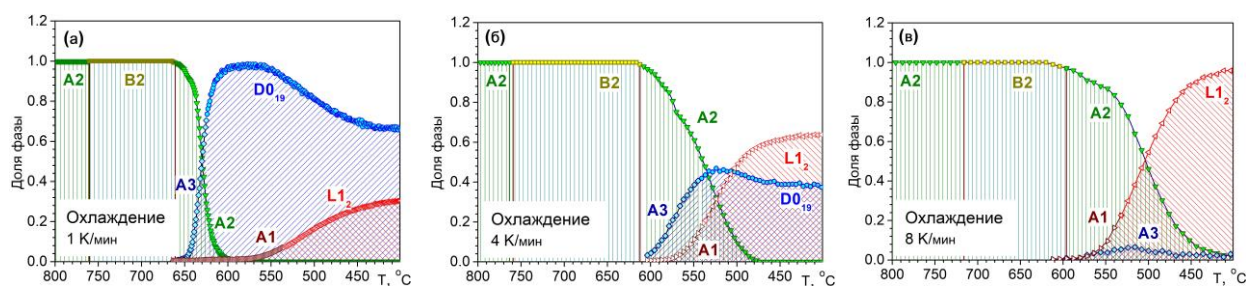


Рис. 5.4. Зависимость доли различных фаз от температуры при охлаждении Fe-27Ga сплава из однофазной структуры ($A2$) с различными скоростями охлаждения: 1 (а), 4 (б) и 8 К/мин (в).

Доли фаз рассчитывались по интенсивностям соответствующих дифракционных пиков на нейтронных спектрах.

Последовательность фазовых превращений обобщена на схеме на рис. 5.5 в виде серии элементарных ячеек или структуры (в случае $D0_{19}$) каждой из фаз. Относительно медленное охлаждение образцов (4 К/мин и медленнее) приводит к фазовым переходам по схеме $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A3 \Rightarrow D0_{19} \rightarrow L1_2$ (верхняя ветвь схемы). Соотношение между

образующимися $D0_{19}$ и $L1_2$ фазами зависит от скорости охлаждения. При скорости охлаждения 8 К/мин или выше структурный переход выглядит как: $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L1_2$. В этом случае $D0_{19}$ фаза не успевает сформироваться в ходе охлаждения (нижняя ветвь схемы).

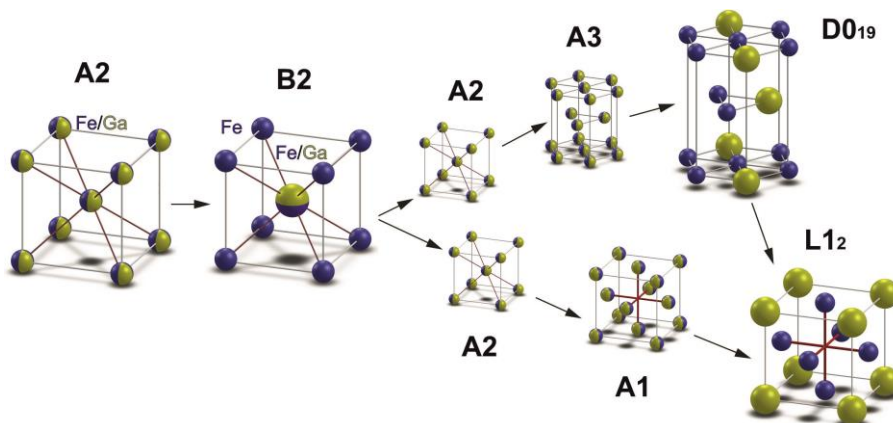


Рис. 5.5. Последовательность фазовых переходов: A1, A2 и A3 являются промежуточными структурами ГЦК, ОЦК и ГПУ при переходе от A2 (B2) структуры к фазам $D0_{19}$ и $L1_2$ при охлаждении.

Результаты демонстрируют скорости перехода между фазами: во-первых, неупорядоченная A2 фаза получает некоторую степень порядка B2, этот переход происходит между 760 и 720 °С, в зависимости от скорости охлаждения. Затем, в зависимости от скорости охлаждения, B2 фаза переходит или в равновесную $D0_{19}$ фазу в интервале температур от 660 до 600 °С (при скорости охлаждения 1 К/мин) или, при более высоких скоростях охлаждения и более низкой температуре (от 600 до 570 °С) в равновесную $L1_2$ фазу. Причем этот переход первого рода в обоих случаях осуществляется через промежуточные превращения первого рода: разупорядочение B2 до A2 решетки, превращения A2 либо в A3, либо в A1 решетку (переход первого рода, сопровождающийся деформацией Бейна), и наконец упорядочением атомов Ga в образовавшихся плотно упакованных решетках.

Указанные выше особенности перехода от B2 фазы к равновесным $D0_{19}$ и $L1_2$ фазам представлены на рис. 5.4 а-в. А именно, вместо прямого перехода "порядок-порядок" (от B2 к $D0_{19}$ или от B2 к $L1_2$) происходит двухступенчатый переход. Первый шаг - переход $B2 \rightarrow (A3 + A2)$, то есть неупорядоченной B2 фазы в структуру A2 и одновременный рост неупорядоченной A1 фазы. На втором этапе происходят реакции упорядочения: $A3 \Rightarrow D0_{19}$ и $A1 \Rightarrow L1_2$ с конечным соотношением $D0_{19} / L1_2$ управляемым скоростью охлаждения, как описано выше. Эти последовательности фазовых переходов, показанные на рис. 5.5, согласуются с аналогичными реакциями при мгновенном нагреве в главе 3 (раздел §3.3) и изотермическом отжиге [110].

Количественные зависимости скорости реакции от температуры изотермической выдержки (раздел §4.3) использовались для построения термокинетической диаграммы (рис. 5.3): соответствующие экспериментальные точки на термокинетической диаграмме показаны красными треугольниками.

5.3 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-27Ga сплава

Измерение магнитострикции образцов, охлажденных с различными скоростями после высокотемпературного отжига, показано на рис. 5.6. Полученные результаты магнитострикции подтверждаются структурой и полученными критическими скоростями охлаждения. Образец с наибольшей скоростью охлаждения (~2000 К/мин), т. е. со структурой A2/D0₃ имеет максимальную магнитострикцию более 90 ppm. Образец со скоростью охлаждения 30 К/мин, соответствующий первой критической скорости охлаждения, т. е. началу появления L₁₂, вызывает уменьшение величины магнитострикции на 26%, как показано на рис. 5.6.

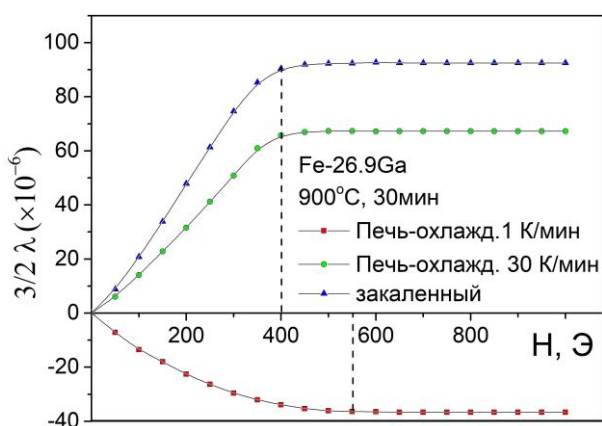


Рис. 5.6. Зависимость магнитострикции от напряженности магнитного поля для образцов Fe-27Ga сплава, охлажденных после высокотемпературного отжига с тремя различными скоростями охлаждения: 1, 30 К/мин (охлаждение в печи) и 2000 К/мин (закаленный).

Отрицательное значение магнитострикции связано с наличием в образце только L₁₂ фазы, что подтверждается результатами кинетики, поскольку при медленной скорости охлаждения (медленнее второй критической скорости охлаждения 8 К/мин) в структуре находится только L₁₂ фаза. Таким образом, полученные значения магнитострикции согласуются с критическими скоростями охлаждения и объясняются структурой сплава.

5.4 Построение термокинетической диаграммы распада метастабильной фазы в Fe-(17-19)Ga сплавах

Согласно всем существующим фазовым диаграммам считается, что сплав железа с 17,5% Ga не испытывает фазовых переходов первого рода (A2/D0₃ → A1/L₁₂),

уменьшающих магнитострикцию по равновесной диаграмме [16], в то время как в сплаве с 19,5% Ga эта реакция возможна. Наши экспериментальные результаты показывают, что это не так и в Fe-17,5Ga сплаве наблюдается переход первого рода при достаточно длительном отжиге. В этом разделе обсуждается кинетика этого фазового перехода для двух сплавов с содержанием Ga < 19,5%. Кроме того, в этом разделе обсуждается кинетика фазового перехода второго рода для Fe-19,5Ga сплава, построенная методом дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при охлаждении с различными скоростями охлаждения. Скорость охлаждения оказывает очевидное влияние на возможность протекания фазового перехода от высокотемпературной фазы A2 к равновесной фазе.

Сплавы Fe-(17-19)Ga имеют одну A2 структуру в литом состоянии, полученную методом дифракции нейтронов, описанной в разделе §3.1 [144]. Для изучения фазовых переходов в переохлажденной A2 фазе (α -Fe-Ga твердый раствор) и их кинетики использовались три типа экспериментов, а именно:

1. Исследование структуры образца после охлаждения от 850°C при различных скоростях охлаждения (от 0,8 до 2000 К/мин) (раздел §5.2);
2. Исследование структурных фазовых превращений образца методом дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” при охлаждении с несколькими скоростями от 1 до 8 К/мин;
3. Исследование структуры образца после длительного (до 1800 ч) изотермического отжига в интервале температур 300-575 °C (раздел §4.2).

Имеется два существенных различия между Fe-(17-19)Ga сплавами и Fe-27Ga сплавом (раздел §5.1):

- Согласно равновесной фазовой диаграмме, появление фазы L1₂ не ожидается в сплавах с Ga < 18% [14,16],
- Переход первого рода в Fe-(17-19)Ga сплавах происходит медленнее, чем в Fe-27Ga, из-за более низкого термодинамического стимула к упорядочению.

Согласно существующим диаграммам состояния переходом второго рода в Fe-(17-19)Ga сплавах является переход $A2 \Rightarrow D0_3$, о котором также сообщается во многих работах [145], но переход от A2 к B2 также упоминается в нескольких исследованиях, например, [144]. Из-за разности в кинетиках метастабильно-равновесного перехода для Fe-27Ga и Fe-19Ga сплавов было важно выяснить, как изменяется этот переход с уменьшением содержания Ga. Поскольку Fe-Ga сплав с 17% Ga имеет переход первого рода, он был выбран в качестве сплава с содержанием галлия до 19%. Зависимости интенсивностей некоторых фундаментальных (A2) и сверхструктурных (D0₃) пиков в зависимости от температуры для скоростей охлаждения 1, 2, 4 и 8 К/мин для Fe-19,5Ga

сплава приведены на рис. 5.7 а-г, зависимости аналогичны для скоростей охлаждения. Появление сверхструктурных пиков (200) и (311) однозначно указывает на формирование упорядоченной структуры $D0_3$ при охлаждении.

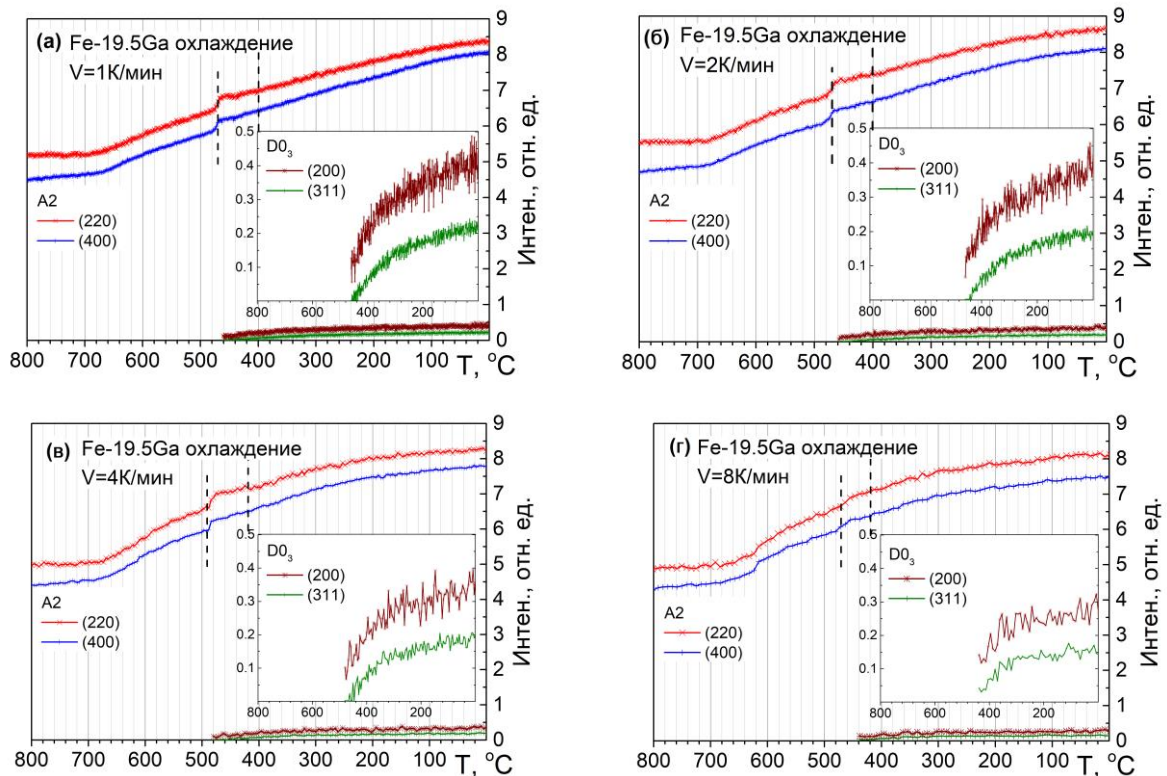


Рис. 5.7. Интенсивности двух фундаментальных пиков (220) и (400) в зависимости от температуры при охлаждении со скоростями 1 (а), 2 (б), 4 (в) и 8 К/мин (г) для Fe-19,5Ga сплава. Интенсивности сверхструктурных пиков (200) и (311) с большим увеличением показаны на вставках.

Температура упорядочения для выбранной скорости охлаждения может быть более точно определена из зависимости изменения параметра решетки (рис. 5.8 а-г). Зависимость параметра решетки (a) от температуры (T) наглядно иллюстрирует уменьшение размера кристаллической ячейки при переходе между неупорядоченным и упорядоченным состояниями. Хотя переход растянут в температурном диапазоне, его начало можно точно определить. Упорядочение начинается в интервале от 490 до 470 °С и заканчивается от 420 до 400 °С при скоростях охлаждения 1, 2, 4 и 8 К/мин (с точностью ± 10 °С).

Слабые пики от ГЦК фазы (A1), менее 1%, появляются в спектре дифракции нейтронов после охлаждения со скоростями 1 и 2 К/мин. Упорядочение A1 фазы в Fe-19,5Ga приводит к образованию $L1_2$ фазы на основе ГЦК решетки, кинетика упорядочения была исследована в работе [110]. В случае небольшого количества ГЦК фазы сверхструктурные пики слишком малы, и невозможно различить A1 и $L1_2$ фазы между собой.

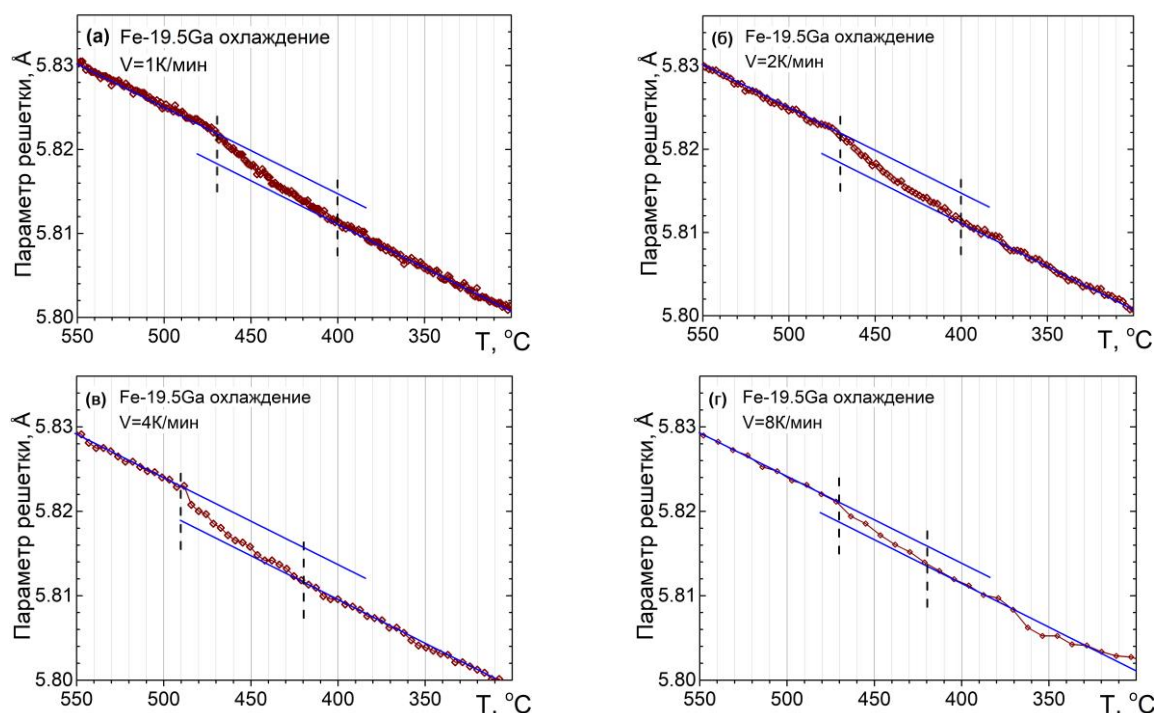


Рис. 5.8. Параметр решетки $a(T)$ для $D0_3$ фазы определяется из положения дифракционного пика (220) при охлаждении со скоростями 1 (а), 2 (б), 4 (в) и 8 К/мин (г) для Fe-19,5Ga сплава. Вертикальные пунктирные линии представляют собой начальную и конечную температуры упорядочения-разупорядочения.

Для изучения перехода $A2 \rightarrow A1$ ($L1_2$) был использован рентгенофазовый анализ длительно отожженных образцов (раздел §4.2). Результаты рентгеновской дифракции представлены круговыми диаграммами на равновесной фазовой диаграмме Fe-Ga [16] (рис. 5.9 а). Зеленый и красный цвета представляют долю $A2$ и $L1_2$ фаз, соответственно. На рис. 5.9 б показаны рентгенограммы для Fe-17,5Ga сплава, длительно отожженных образцов (300 ч) при 450, 500 °C и Fe-19,5Ga сплава при 575 °C. Появление фазы $A1$ ($L1_2$) заметно по росту интенсивности пика $(111)_{L1_2}$ относительно $(220)_{D0_3}$. Интенсивности по оси «у» представлены в логарифмических координатах и отмасштабированы. Результаты для длительно отожженных образцов показывают, что переход первого рода происходит в Fe-17,5Ga сплаве.

Микроструктурное исследование длительно отожженного образца Fe-17,5Ga сплава при 450 °C показало наличие ОЦК фаз $A2(D0_3)$ матрицы с игольчатыми выделениями (рис. 5.9 в, г). Эти выделения игольчатой формы соответствуют равновесной $A1(L1_2)$ фазе. Они расположены не только на границах зерен, но и внутри зерен. На рис. 5.9 д, е, показано изображение после EBSD анализа для длительно отожженного образца сплава Fe-18,6Ga при 575 °C с аналогичной микроструктурой с $L1_2$ фазой, расположенной в основном на границах зерен. Игольчатые выделения $L1_2$ внутри зерен и по границам зерен представлены на СЭМ-изображениях для Fe-18,6Ga отожженных образцов в течение

300 ч при 500 °С, Fe-19,5Ga при 450, 500, и 575 °С с двумя различными увеличениями рис. 5.9 ж-л. Исходя из представленных микроструктур с наличием $L1_2$ фазы следует, что существующие фазовые диаграммы [16] нуждаются в корректировке, как это уже обсуждалось в главе 4 (раздел §4.8).

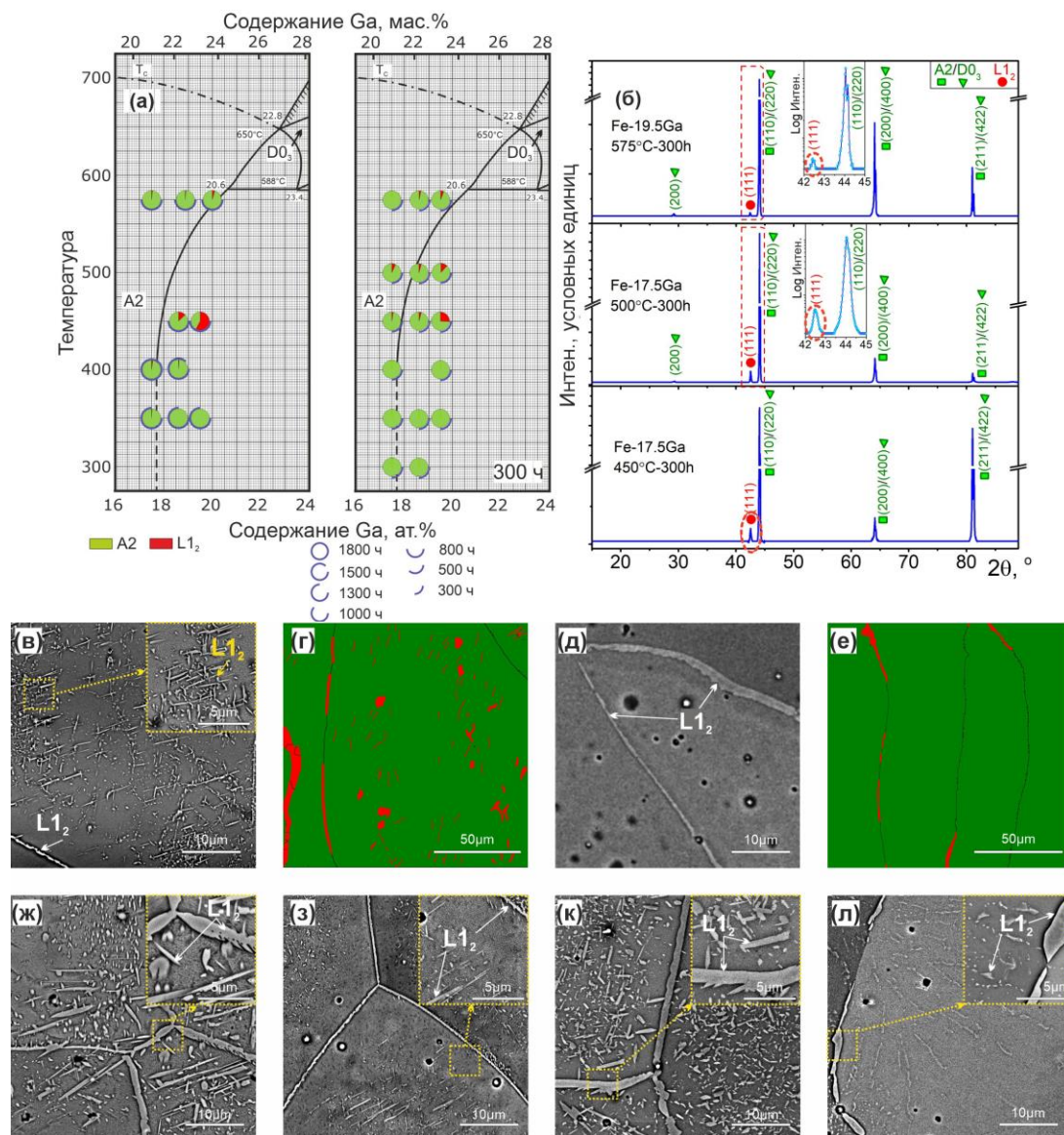


Рис. 5.9. (а) Фазовая диаграмма равновесия Fe-Ga [16] с экспериментальными точками, иллюстрирующими соотношение фаз $A2(D0_3)$ и $A1(L1_2)$ после 300 ч отжига. (б) Рентгенограммы для Fe-17,5Ga 300 ч отжига образцов при 450, 500 °С и Fe-19,5Ga при 575 °С. (в),(г) Изображение СЭМ-EBSD для 300 ч отожженных образцов для Fe-17,5Ga при 450 °С и (д),(е) для Fe-18,6Ga при 575 °С. (ж) Микроструктуры для Fe-18,6Ga 300 ч отожженных образцов при 500 °С, (з) Fe-19,5Ga при 450, (к) 500, и (л) 575 °С. Зеленым и красным цветом обозначены фазы $A2(D0_3)$ и $L1_2$, соответственно.

Рассмотренные выше результаты используются для построения равновесных диаграмм для Fe-17,5Ga и Fe-19,5Ga сплавов (рис. 5.10 а, б). Эти диаграммы включают экспериментальные точки, полученные в результате указанных трех типов экспериментов: 1, 2 и 3. В работе [96] сообщается, что в образцах Fe-19Ga охлажденных на воздухе и

закаленных в воду не наблюдается признаков упорядочения, эти результаты были использованы для определения критической скорости охлаждения для упорядочения A2-решетки по D0₃-типу. Первый эксперимент (с различными скоростями охлаждения) показывает, что критическая скорость охлаждения для начала упорядочения составляет около 65 К/мин (зеленая вертикальная пунктирная линия рис. 5.10 б), а для метастабильной фазы A2 до равновесного фазового перехода A2 + D0₃ + A1(L1₂) - 2 К/мин (красная вертикальная сплошная линия).

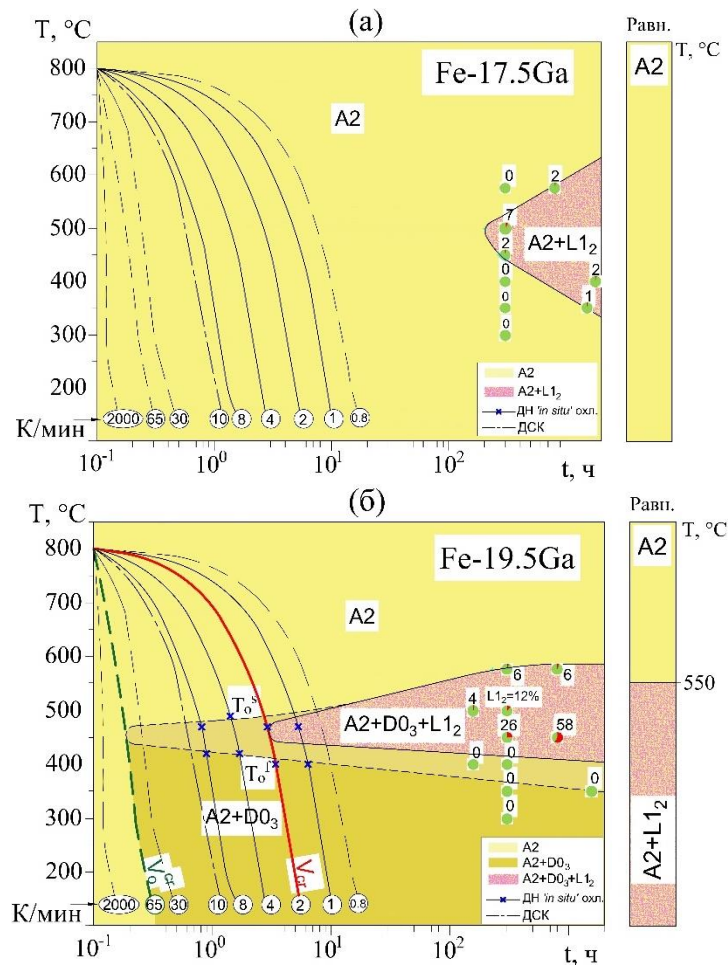


Рис. 5.10. Термокинетические диаграммы для Fe-17,5Ga (а) и Fe-19,5Ga сплавов (б). Столбик справа от термокинетических диаграмм представляет собой равновесные фазовые диапазоны температур [16]. Красные, светлые и темно-желтые области представляют собой A2+D0₃+L1₂, A2 и A2+D0₃ области, соответственно.

Все критические скорости охлаждения для всех переходов обобщены в таблице 5.1. Синие точки на рис. 5.10 б представляют собой начало и конец упорядочения при скоростях охлаждения 1-8 К/мин. Для Fe-17,5Ga сплава, поскольку невозможно достичь скорости охлаждения, необходимой для начала перехода первого порядка, "С" кривая строилась с помощью результатов рентгеновской дифракции для длительно отожженных (при времени отжига 1800 ч) образцов (рис. 5.10 а). Таким образом, полученные экспериментально термокинетические диаграммы для сплавов Fe-17Ga и Fe-19Ga (рис.

5.10 а, б) дают совершенно новую информацию о фазовых переходах в Fe-Ga сплавах, и в дальнейшем будут полезны для практического применения.

Таблица 5.1. Критические скорости охлаждения для сплавов Fe-Ga.

Сплав	V_{Cr1} , К/мин Начало формирования равновесной $L1_2$ фазы из метастабильной $D0_3$ фазы	V_{Cr2} , К/мин Конец образования равновесной $L1_2$ фазы из метастабильной $D0_3$ фазы	V_{Cr0}^{Cr} , К/мин Начало упорядочения A2 фазы в $D0_3$ фазу
Fe-17,5Ga	> 0.8	-	-
Fe-19,5Ga	2	-	65
Fe-23,1Ga	4	-	-
Fe-24,2Ga	10	-	-
Fe-26,9Ga	~ 30	5-8	-

5.5 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-(17-19)Ga сплавов

Результаты измерения магнитострикции для Fe-(17-19)Ga сплавов в различных состояниях приведены в таблице 5.2. Зависимости магнитострикции ($3/2\lambda_s$) от величины приложенного магнитного поля для Fe-17,5Ga, Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga образцов приведены на рис. 5.11 а-в. Сплав Fe-19,5Ga имеет самую высокую магнитострикцию насыщения ($3/2\lambda_s$), эти результаты согласуются с работой [42].

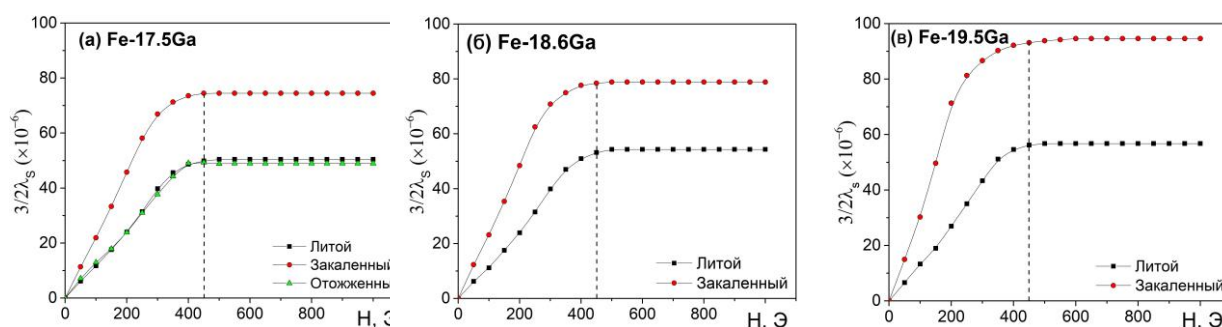


Рис. 5.11. Результаты магнитострикции ($3/2\lambda_s$) для Fe-17,5Ga (а), Fe-18,6Ga (б) и Fe-19,5Ga (в) сплавов в литом состоянии, закаленном от 850 °С (2000 К/мин), и отожженном при 400 °С в течение 300 ч (состояние после отжига представлено только для Fe-17,5Ga сплава на рисунке а).

После высокотемпературного отжига (850 °С) с последующей закалкой в воду (2000 К/мин), Fe-19,5Ga сплав имеет максимальное значение $3/2\lambda_s$. Образец с наибольшей скоростью охлаждения имеет A2 структуру, как показывает анализ результатов дифракции нейтронов, представленных на термокинетической диаграмме на рис. 5.10 б.

Таблица 5.2. Продольная ($\lambda_{||}$), поперечная (λ_{\perp}) и суммарные значения магнитострикции для Fe-17,5Ga, Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga сплавов.

Сплав	Состояние	$\lambda_{ }$	λ_{\perp}	$3/2 \lambda_s$
Fe-17,5Ga	Литой	35.2	-14.7	49.9
	Закаленный	52.8	-21.7	74.5
	400°C	30.1	-18.2	48.3
Fe-18,6Ga	Литой	38	-16.3	54.3
	Закаленный	55.9	-23	78.9
Fe-19,5Ga	Литой	40.2	-16.6	56.8
	Закаленный	64.2	-30.4	94.6

Длительный отжиг Fe-17,5Ga сплава при 400 °C вызывает снижение магнитострикции. Это связано с появлением в этом состоянии равновесной $L1_2$ фазы (рис. 5.9), которая отрицательно влияет на его магнитострикцию.

5.6 Построение термокинетической диаграммы фазового распада Fe-(23-24)Ga сплавов

Исходное состояние образца – кластерное: упорядоченная $D0_3$ фаза в виде кластеров, дисперсно распределенных в матрице неупорядоченной $A2$ фазы. При охлаждении со скоростью 4 К/мин зависимости интенсивностей и параметра решетки Fe-23,1Ga сплава показаны на рис. 5.12 а и б. При $T \approx 680$ °C появляется очень слабый пик (200), принадлежащий $A1$ фазе. Признаков появления $A3$ фазы нет. При охлаждении со скоростью 2 К/мин, сверхструктурные пики (111) и (311) для $D0_3$ фазы появляются при $T \approx 620$ °C, практически одновременно, что означает начало формирования $D0_3$ фазы. Появление сверхструктурных пиков сопровождается характерным уменьшением параметра решетки. При $T \approx 660$ °C появляется очень слабый пик (200), принадлежащий $A1$ фазе.

Переход второго рода или упорядочение (происходит также при охлаждении со скоростями 4 и 8 К/мин, но при разных температурах (рис. 5.12). При охлаждении со скоростью 4 К/мин появляется очень слабый пик (200), принадлежащий фазе $A1$ при $T \approx 620$ °C, в то время как пики от фазы $A1$ не появляются при 8 К/мин.

Так что при охлаждении Fe-23,1Ga сплава с разными скоростями (1, 2, 4, и 8 К/мин) формируется однородная фаза $D0_3$, фаза $A3$ не образуется, фаза $A1$ образуется в очень небольших объемах (<1%) (только со скоростью 1, 2, 4 К/мин). Переходы $D0_3 \Rightarrow A2 \Rightarrow D0_3$ были определены по исчезновению – появлению сверхструктурных пиков (200), (311) и др. Они сопровождаются характерными изменениями параметра решетки, связанными с разупорядочением – упорядочением структуры.

Критическая скорость охлаждения для появления $L1_2$ фазы в Fe-23,1Ga сплаве составляет 4 К/мин, что используется для построения термокинетической диаграммы

помимо результатов рентгеновской дифракции для отожженных образцов при различных температурах и в разное время достигает 1800 ч (раздел §4.4).

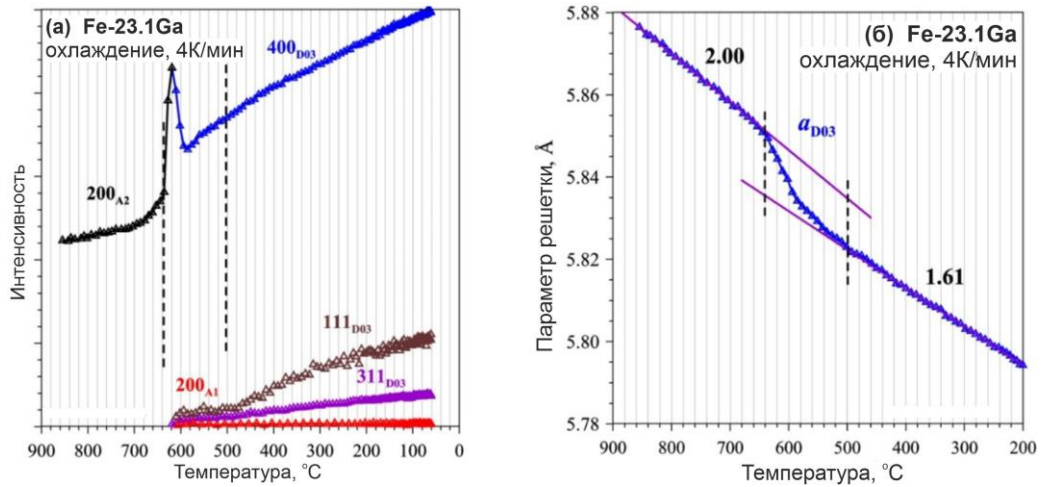


Рис. 5.12. Интенсивности пиков (а) и параметр решетки (б) как функция температуры при охлаждении со скоростью 4 К/мин.

2D-визуализация измерений дифракции нейтронов в режиме “*in situ*” для Fe-24,2Ga сплава со скоростями ± 2 К/мин при нагреве и охлаждении, показаны на рис. 5.13. На приведенных результатах видно, что фазовый переход при нагреве представляет собой последовательность: $D0_3 \rightarrow D0_3+L1_2 \rightarrow A2$, в то время как при охлаждении наблюдаются следующие фазовые превращения: $A2 \rightarrow D0_3+L1_2 \rightarrow D0_3$. Для Fe-24,2Ga сплава имеются отражения от пиков фазы $L1_2$, в то время как для Fe-23,1Ga сплава видны только отражения от фазы $A1$, которая является неупорядоченной фазой ГЦК, что приводит к образованию фазы $L1_2$, как обсуждается в разделе §5.5.

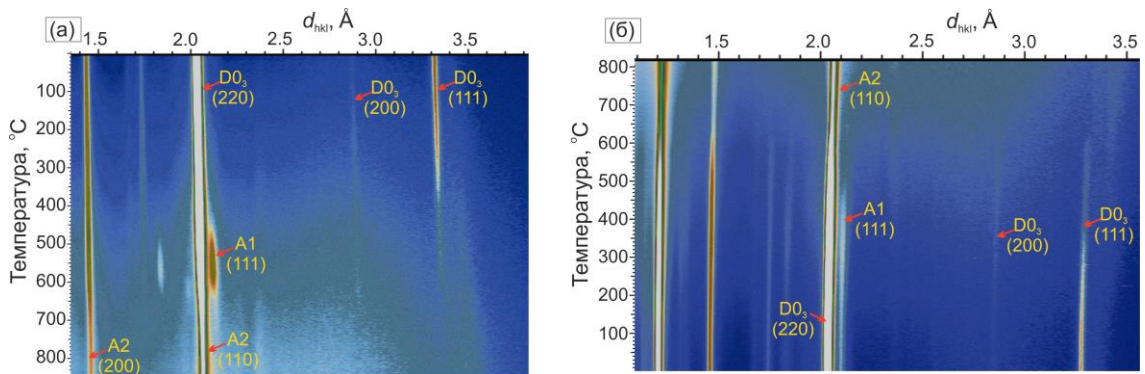


Рис. 5.13. 2D-дифракционное изображение фазовых превращений в Fe-24,2Ga сплаве при нагреве (а) и охлаждении (б).

Результаты рентгеновской дифракции для охлажденных образцов из однофазной области ($A2$) до комнатной температуры с различными скоростями охлаждения для Fe-24,2Ga сплава показывают, что критическая скорость охлаждения для начала перехода к $L1_2$ структуре составляет 10 К/мин. Все критические скорости охлаждения исследуемых сплавов сведены в таблицу 5.1.

Результаты рентгеновской дифракции для отожженных образцов Fe-23,1Ga и Fe-24,2Ga сплавов при различных температурах и времени выдержки используются для построения термокинетической диаграммы для двух сплавов, показанных на рис.5.14 а, б, соответственно.

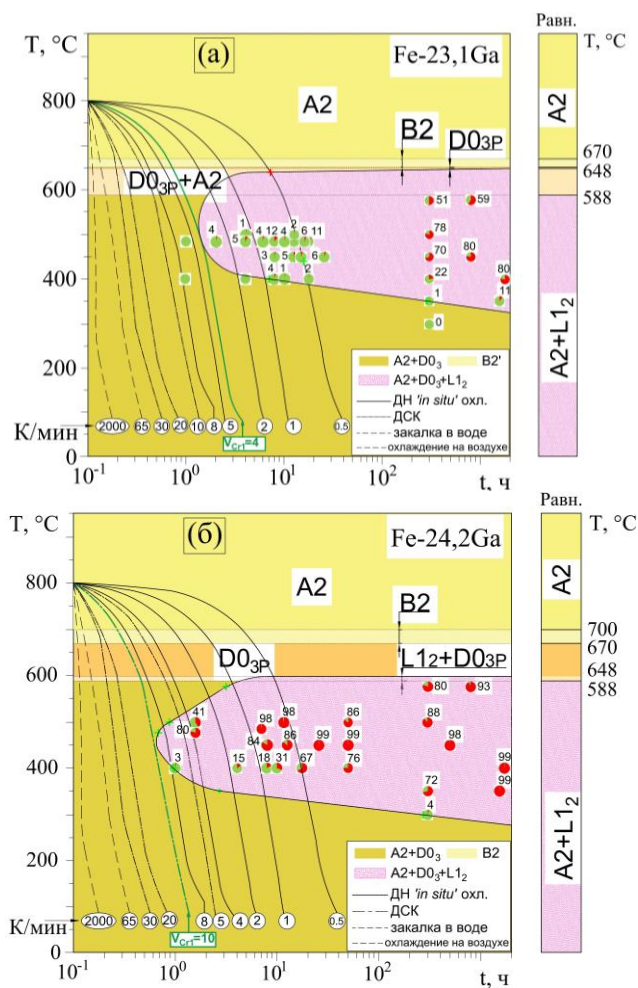


Рис. 5.14. Термокинетические диаграммы для Fe-17,5Ga (а) и Fe-19,5Ga сплавов (б). Столбик рядом с термокинетическими диаграммами представляет собой равновесные фазовые диапазоны температур [16]. Красные, светлые и темно-желтые области представляют собой A2+D0₃+L1₂, A2, и A2+D0₃.

EBSD анализ структуры подтверждает результаты рентгеновской дифракции, так как отожженные образцы при 450 °C в течение 26 и 50 ч показывают почти 99% равновесной фазы L1₂ (рис. 5.15).

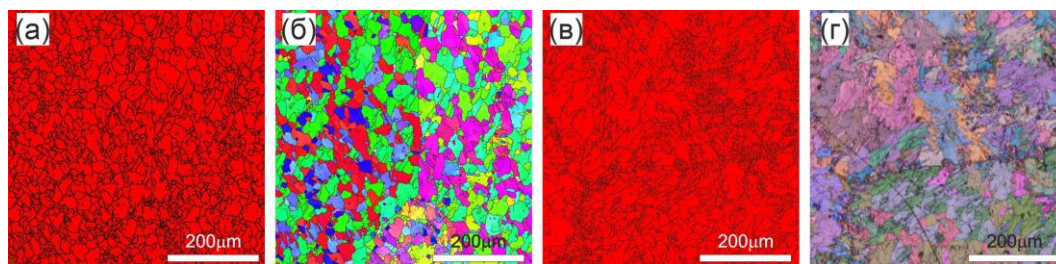


Рис. 5.15. EBSD анализ для Fe-24,2Ga сплава отожженного при 450 °C в течение 26 ч (а, б) и 50 ч (в, г)

Красным цветом обозначена равновесная $L1_2$ фаза (на рис. 5.15 а, в), а разориентировка зерен для отожженных образцов при 450 °С в течение 26 и 50 ч показана на рис.5.15 б, г, соответственно.

5.7 Влияние скорости охлаждения на функциональные свойства Fe-(23-24)Ga сплавов

Результаты магнитострикции для охлажденных образцов с различными скоростями для Fe-24,2Ga сплава приведены на рис.5.16. Образец с наибольшей скоростью охлаждения (2000 К/мин) демонстрирует максимальную магнитострикцию. Этот образец имеет $A2/D0_3$ фазовую структуру в соответствии с термокинетической диаграммой (рис. 5.14 б). Появление $L1_2$ фазы в структуре медленно охлажденного образца (1 К/мин) приводит к уменьшению его магнитострикционной величины, что видно на рис. 5.16.

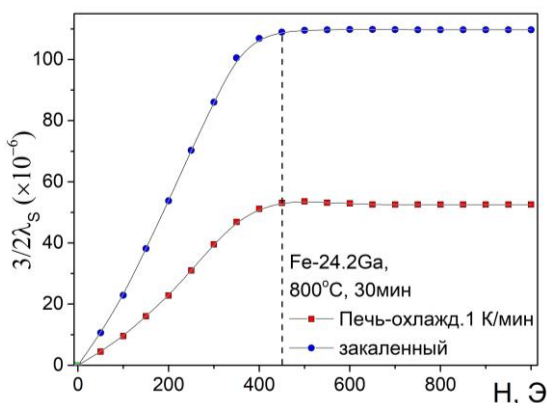


Рис. 5.16. Результаты магнитострикции ($3/2\lambda_s$) для Fe-24,2Ga сплава охлажденного после высокотемпературного отжига с двумя различными скоростями охлаждения.

5.8 Сравнительный анализ структуры слитков, полученных с различной скоростью охлаждения

Выполненные выше исследования нашли практическое применение при анализе кристаллизации Fe-27Ga сплава. Результаты, приведенные в диссертационной работе, доказывают, что скорость охлаждения образцов играет большую роль в формировании конечной структуры сплава и, следовательно, его магнитострикционной величины.

В этом разделе проанализировано строение двух типов слитков состава Fe-27Ga. Первый слиток был получен литьем в медную изложницу после индукционной плавки, малой массы (40 г) и размером 62×16×4 мм со средней скоростью охлаждения ~ 2000 К/мин. Образцы, вырезанные из этих слитков, использовались для исследований свойств литых и закаленных в воду образцов, то есть метастабильной структуры Fe-Ga сплавов. Второй тип слитка был разработан с учетом выявленных недостатков предыдущих плавок, охлажденных в медной изложнице, и представлял собой массивный слиток размером

65×48×18 мм и с массой ~ 500 г, охлажденный в графитовой изложнице со средней скоростью ~ 7,8 К/мин (рис. 5.17 а). Для изучения структуры обоих слитков в литом состоянии использовали методы рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Массивный слиток (500 г) имеет почти 10% фазы L1₂, как показано на рентгенограмме (рис. 5.17 б), а также подтверждается наличием L1₂ на границах зерен, как это показано на микроструктурном изображении (рис. 5.17 в). Быстро закристаллизованный слиток имеет только ОЦК-фазу (A2+D0₃) в структуре, что подтверждено рентгеновской дифракцией и изображениями микроструктуры (рис. 5.17 г, д). Результаты исследований для литых слитков подтвердили построенную термокинетическую диаграмму и полученные критические скорости охлаждения в работе.

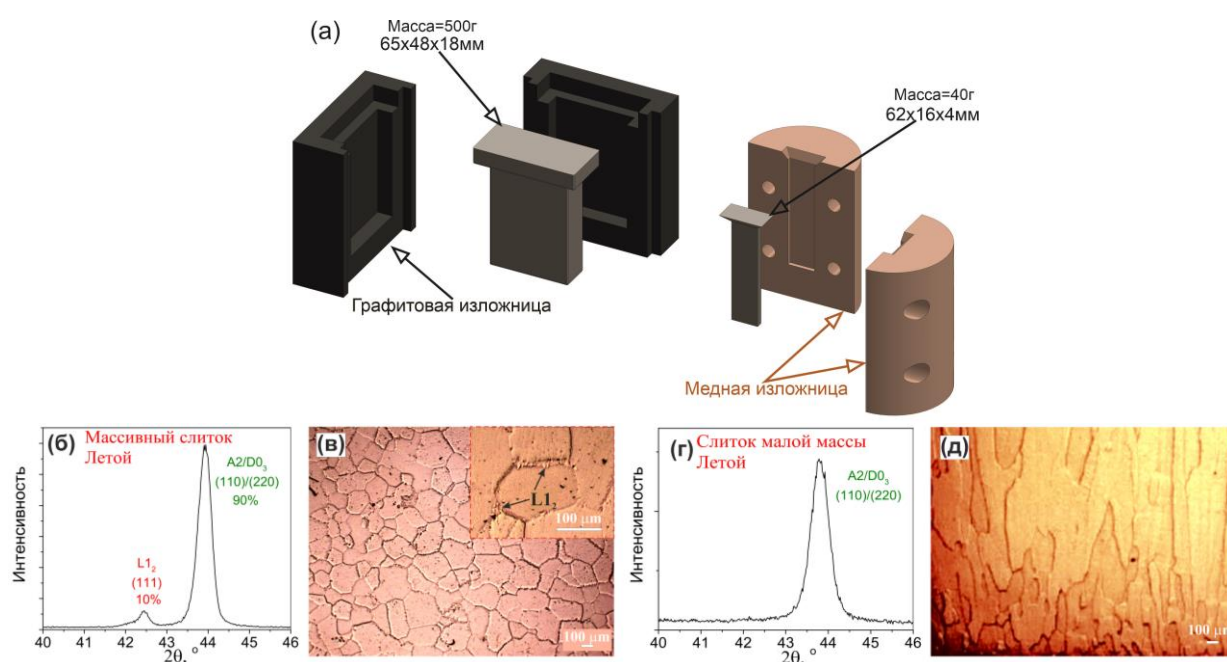


Рис. 5.17. Сравнение размеров и формы медной и графитовой изложниц и размеров, полученных слитков (а). Рентгенограммы и оптическая микроструктура массивного слитка (б),(в) и слитка малой массы в литом состоянии (г),(д).

Сравнивая форму зерен в двух типах сплавов, очевидно, что в первом случае структура слитка хотя и характеризуется довольно равномерным распределением равноосных зерен (средний размер зерна ≈ 145 мкм) и параметром решетки 5.8264 Å для фазы D0₃ (рис. 5.17 в), но из-за присутствия в структуре 10% L1₂ фазы (рис. 5.17 б), образцы, изготовленные из 0,5 кг слитка не показывают оптимальные свойства. Слиток, охлажденный в медной изложнице, характеризуется неравномерным распределением зерен и параметром решетки 5.8391 Å, в том числе, наличием значительной доли столбчатых кристаллов со структурой (A2+D0₃) (Рис. 5.17 г, д). Параметры решетки были рассчитаны из положения пика (220).

Быстро закристаллизованный слиток малой массы имеет больший параметр решетки, чем массивный слиток, из-за более низкой степени упорядочения фазы A2 и высокой скорости охлаждения.

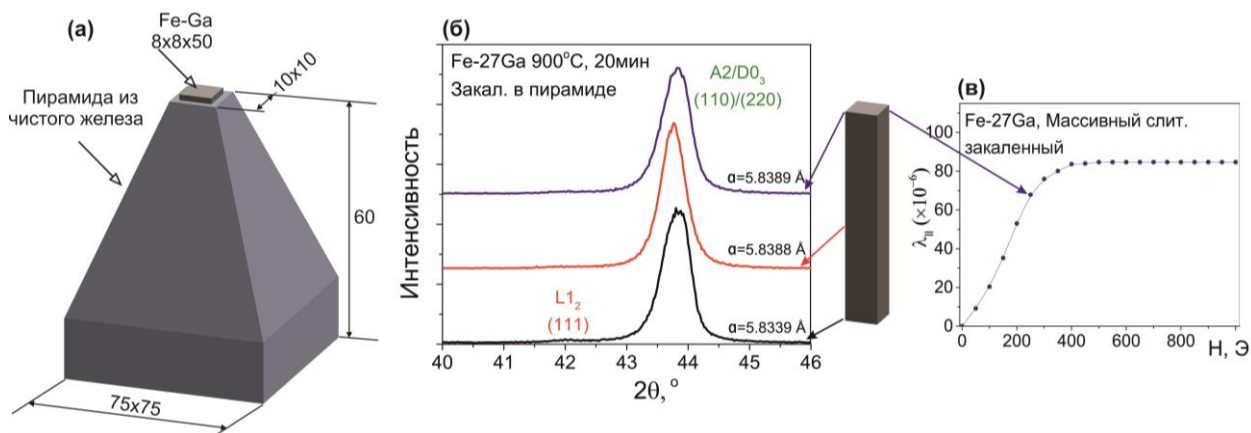


Рис. 5.18. (а) Схема термообработки заготовки для получения градиентной скорости охлаждения в слитке сплава Fe-27Ga. (б) Рентгенограммы для нижней, средней и верхней части закаленного стержня. (в) Результаты магнитострикции (λ_{II}) для массивного слитка после закалки.

Для исследования влияния скорости охлаждения при термообработке на микроструктуру массивного слитка был вырезан стержень размером 8×8×50 мм, и затем закален внутри пирамидального тигля (75×75×60 мм) из чистого железа (для получения градиентной скорости охлаждения внутри стержня) от 900 °С, как показано на рис. 5.18. Рентгенограммы для трех поверхностей с различными скоростями охлаждения показаны на рис. 5.18, а именно верхней (с максимальной скоростью охлаждения), нижней (с минимальной скоростью охлаждения) и посередине между ними. Параметры решетки были рассчитаны и оказались равными: для нижней поверхности-5.8339 Å, средней-5.8388 Å и верхней-5.8389 Å соответственно. Можно заметить, что параметр решетки для нижней поверхности является наименьшим и увеличивается при приближении к верхней поверхности, это происходит из-за высокой скорости охлаждения на верхней поверхности, которая контактирует с водой во время закалки. Высокая скорость охлаждения на верхней поверхности не позволяет полностью осуществить D0₃-упорядочение и сохраняет A2 фазу, а также, как было указано ранее в разделах 5.4 и 5.6, появление упорядоченных D0₃ кластеров приводит к уменьшению параметра решетки.

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 (рис. 5.18 в).

Выводы по пятой главе

В этой главе с применением дифракционных методик была проанализирована структура Fe-(15-33)Ga сплавов после различных скоростей охлаждения. На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) С точки зрения кристаллографической структуры, образцы массой около 40 граммов после литья в массивный медный тигель, а также после закалки в воде от 850 °С (скорость охлаждения около 2000 К/мин) и охлаждения на воздухе (60-70 К/мин) имеют одинаковую или очень близкую структуру для всех исследуемых сплавов. Эти режимы охлаждения препятствуют образованию плотноупакованных структур (равновесной L_{12} и метастабильной $D0_{19}$) при комнатной температуре.
- 2) В случае охлаждения вместе с печью (2 К/мин) образцы с содержанием галлия менее 22% также имеют сходную структуру с закаленными образцами (A2 фаза с кластерами $D0_3$ структуры при содержании Ga > 20%), в то время как при содержании галлия более 22% охлаждение в печи приводит к образованию плотноупакованных L_{12} и $D0_{19}$ фаз. При содержании галлия в сплаве от 25 до 30% фазы A2, B2 и $D0_3$ исчезают после охлаждения в печи.
- 3) Содержание Ga в сплавах от 22 до 25% недостаточно для образования фазы $D0_{19}$ при комнатной температуре в качестве равновесной фазы после охлаждения со скоростью 1 К/мин. Для сохранения ее в структуре сплава после охлаждения требуется более высокая скорость охлаждения.
- 4) Изучены двойные Fe-Ga сплавы с содержанием Ga: 17,5, 19,5, 23,1, 24,2 и 26,9, и определены критические скорости начала и конца образования равновесной L_{12} фазы при комнатной температуре.
- 5) На основе полученных результатов впервые построены термокинетические диаграммы метастабильных и стабильных фазовых переходов в Fe-17, 19, 23, 24 и 27% Ga.
- 6) Для Fe-(17,5-19,5)Ga сплавов после длительного отжига наблюдается появление фазы L_{12} . Сплав Fe-17,5%Ga имеет наличие фазы L_{12} после 300-часового отжига при 450-500 °С в отличие от существующих фазовых диаграмм.
- 7) Появление фазы L_{12} на границах зерен или в зернах в виде игольчатых выделений снижает магнитострикцию сплава.

Выводы по работе

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 $(L1_2 + A2) \leftrightarrow L1_2$ 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 $D0_3 \rightarrow L1_2$ 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 М(Т). 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 заэвтектоидном сплаве (Fe-38,4Ga) ее количество составляет около 70%, остальное - $B2$ фаза. В сплаве с 45,0%Ga после литья присутствует 100% β - 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 α - 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 α - Fe_6Ga_5 при отжиге в течение 300 ч при 575 °C, а Fe-45,0Ga сплав имеет равновесное состояние с однофазным α - 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, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, A.R. Ross, D.L. Schlagel // Magnetostrictive Galfenol/Alfenol Single Crystal Alloys Under Large Compressive Stresses / Proceedings of the 7th International Conference on New Actuators, Ed. H. Borgmann, Messe Bremen GmbH, Bremen, Germany. – 2000. – P. 111.
- [2] J.P. Joule // On a new class of magnetic forces / Ann. Electr. Magn. Chem. – 1842. – Vol. 8. – P. 219.
- [3] F.J. Darnell // Magnetostriction in Dysprosium and Terbium / Physical review. – 1963. – Vol. 132. № 1. – P. 128-133.
- [4] R.A. Kellogg. Development and modeling of iron–gallium alloys; PhD Thesis Engineering Mechanics. – Iowa State University, Ames, Iowa, 2003.
- [5] T.V. Jayaraman, N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy, M.L. Free // Corrosion studies of single crystals of iron–gallium alloys in aqueous environments / Corros. Sci. – 2007. – Vol. 49. – P. 4015-4027.
- [6] I.S. Golovin // Anelasticity of Fe-Ga based alloys / Mater. Des. – 2015. – Vol. 88. – P. 577-587.
- [7] J.B. Restorff, A.E. Clark // Magnetomechanical Coupling in Stress-Annealed Fe–Ga (Galfenol) Alloys / IEEE Trans. Magn. – 2006. – Vol. 42 – P. 3120-3122.
- [8] N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy // Influence of ordering on the magnetostriction of Fe–27.5 at. % Ga alloys // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 5371.
- [9] W. Köster, T. Gödeke // Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung III. Ein Unterk / Z. Metallkd. – 1977. – Vol. 68. – P. 758-764.
- [10] 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 / J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 675. – P. 393–398.
- [11] 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. – 2017. – Vol. 130. – P. 229-239.
- [12] C. Dasarthy, W. Hume Rothery // The system iron-gallium / Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. – 1965. – Vol. 286. – P. 141-157.

- [13] W. Köster, T. Gödecke // Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung, I. Das Diagramm der raumzentrierten Phasen / Z. Metallkd. – 1977. – Vol. 68. – P. 582-589.
- [14] H. Okamoto. Fe-Ga (Iron-Gallium); in Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. H. Okamoto. ed. – ASM International, Materials Park, OH. 1993. P. 51-147.
- [15] J. Bras, J. Couderc, M. Fagot, J. Ferre // Transformation ordered-disordered solution in Fe-Ga / J. Acta Metall. – 1977. – Vol. 25. – P. 1077-1084.
- [16] O. Kubaschewski. Iron-Binary Phase Diagrams. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 1982.
- [17] T.V. Jayaraman, R.P. Corson, S. Guruswamy // Ordering, magnetostriction, and elastic properties in Fe-27.5 at.% Ga alloy single crystals / J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. – P. 053905.
- [18] Z. Nie, Z. Wang, Y. Liang, D. Cong, G. Li, C. Zhu, C. Tan, X. Yu, Y. Ren, Y. Wang // Structural investigations of Fe-Ga alloys by high-energy x-ray diffraction / J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 763. – P. 223–227.
- [19] J.P. Joule // On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars / Phil. Mag. – 1847. – Vol. 30. – P. 76-87.
- [20] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их технические приложения. – М.: Наука. 1987. 160 с.
- [21] К.П. Белов. Магнитные превращения. М.: Государственное Издательство Физико. – Математической Литературы. 1959. 260 с.
- [22] К.П. Белов. Редкоземельные магнетики и их применение. – М. 1980. 240 с.
- [23] U. Atzmony, M.P. Dariel, G. Dublon // Spin-orientation diagram of the pseudobinary $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ Laves compounds / Phys.Rev. – 1972. Vol. 15. – P. 3565.
- [24] J.H. Liu, C.B. Jiang, H.B. Xu // Giant magnetostrictive materials / Sci. China, Ser. E: Technol. Sci. – 2012. – Vol. 55. – P. 1319.
- [25] U. Atzmony, M. P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, S. Ofer // Magnetic anisotropy and spin rotations in $Ho_xTb_{1-x}Fe_2$ cubic Laves compounds / Phys. Rev. Lett. – 1972. – Vol. 28. – P. 244.
- [26] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle // Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys / Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 9582-9594.

- [27] H.D. Chopra, M. Wuttig // Non-Joulian magnetostriction / *Nature*. – 2015. – Vol. 521. – P. 340-343.
- [28] Y. He, C. Jiang, W. Wu, B. Wang, H. Duan, H. Wang, T. Zhang, J. Wang, J. Liu, Z. Zhang, P. Stamenov, J.M.D. Coey, H. Xu // Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: Effect of trace element doping / *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 109. – P. 177-186.
- [29] Y. He, C. Jiang, J.M.D. Coey, H. Xu // Joulian magnetostriction of Galfenol Fe₈₃Ga₁₇ / *J. Magn. Magn. Mat.* – 2018. – Vol. 466. – P. 351-353.
- [30] S. Guruswamy, N. Srisukhumbowornchai, A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle // Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga / *Scripta Materialia*. – 2000. – Vol. 43. № 3. – P. 239-244.
- [31] Y.N. Zhang, J.X. Cao, R.Q. Wu // Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron-gallium alloys / *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – P. 062508.
- [32] Y.N. Zhang, H. Wang, R.Q. Wu // First-principles determination of the rhombohedral magnetostriction of Fe_{100-x}Al_x and Fe_{100-x}Ga_x alloys / *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 224410.
- [33] H. Wang, Y.N. Zhang, R.Q. Wu, L.Z. Sun, D.S. Xu, Z.D. Zhang // Understanding strong magnetostriction in Fe_{100-x}Ga_x alloys / *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 3521.
- [34] A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, J.R. Cullen // Effect of Quenching on the Magnetostriction of Fe_{1-x}Ga_x (0.13 < x < 0.21) / *IEEE Trans. Magn.* – 2001. – Vol. 37 – P. 2678-2680.
- [35] M. Wuttig, L. Dai, J. Cullen // Elasticity and magnetoelasticity of Fe-Ga solid solutions / *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – P. 1135-1137.
- [36] T.A. Lograsso, A.R. Ross, D.L. Schlagel, A.E. Clark, M. Wun-Fogle // Structural transformations in quenched Fe-Ga alloys / *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 350. – P. 95-101.
- [37] A.G. Khachaturyan, D. Viehland // Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for Fe-Ga and similar magnetic alloys. Part II. / *Metall. Mater. Trans. A*. – 2007. – Vol. 38. – P. 2317-2328.
- [38] T.Y. Ma, S.S. Hu, G.H. Bai, M. Yan, Y.H. Lu, H.Y. Li, X.L. Peng, X.B. Ren // Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe-Ga-Tb: Tetragonal nanoparticles / *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – P. 112401.

- [39] N. Rahman, J. Gou, X. Liu, T. Ma, M. Yan // Enhanced magnetostriction of Fe₈₁Ga₁₉ by approaching an instable phase boundary / Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 146. – P. 200-203.
- [40] G. Petculescu, R. Wu, R. McQueeney. Magnetoelasticity of bcc Fe-Ga alloys; Handbook of Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 20. – P. 123-226.
- [41] S. Bhattacharyya, J.R. Jinschek, A.G. Khachaturyan, H. Cao, J. Li, D. Viehland // Nanodispersed D0₃-phase nanostructures observed in magnetostrictive Fe–19%Ga Galfenol alloys / Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 104107.
- [42] Q. Xing, Y. Du, R.J. McQueeney, T.A. Lograsso // Structural investigations of Fe-Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior / Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56. № 16. – P. 4536-4546.
- [43] M.P. Ruffoni, P. Pascarelli, R. Grössinger, R.S. Turtelli, C. Bormio-Nunes, R.F. Pettifer // Direct Measurement of Intrinsic Atomic Scale Magnetostriction / Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 147202.
- [44] H. Cao, P.M. Gehring, C.P. Devreugd, J.A. Rodriguez-Rivera, J. Li, D. Viehland // Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Galfenol (Fe_{1-x}Ga_x) Alloys / Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102. – P. 127201.
- [45] M. Laver, C. Mudivartha, J.R. Cullen, A.B. Flatau, W.-C. Chen, S.M. Watson, M. Wuttig // Magnetostriction and Magnetic Heterogeneities in Iron-Gallium / Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105. – P. 027202.
- [46] Y.K. He, X.Q. Ke, C.B. Jiang, N.H. Miao, H. Wang, J.M.D. Coey, Y.Z. Wang, H.B. Xu // Interaction of Trace Rare-Earth Dopants and Nanoheterogeneities Induces Giant Magnetostriction in Fe-Ga Alloys / Adv. Funct. Mater. – 2018. – Vol. 28. – P. 1800858.
- [47] М.В. Петрик, Ю.Н. Горностырев // Локальные деформации и химическая связь в магнитомягких сплавах Fe–X (X = Si, Al, Ga, Ge) / ФММ. – 2013. – Т. 114. – С. 514-518.
- [48] В.А. Лукшина, Д.А. Шишкин, А.Р. Кузнецов, Н.В. Ершов, Ю.Н. Горностырев // Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо – галлий / ФТТ. – 2020. – Vol. 62. №. 10 – С. 1578-1586
- [49] K. Otsuka, C.M. Wayman. Shape Memory Materials. – Cambridge University Press, Cambridge. 1998. p.284.

- [50] Liu Xiaolian, Li Meixun, Gou Junming, Li Qiaochu, Lu Yunhao, Ma Tianyu, Ren Xiaobing // Evidence for lattice softening of the Fe-Ga magnetostrictive alloy: Stress-induced local martensites / *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 140, – P. 1-6.
- [51] A.G. Khachaturyan, D. Viehland // Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar. Magnetic Alloys: Part I. Decomposition and Confined Displacive Transformation / *Metallurgical and materials Transaction A*. – 2007. – Vol. 38. – P. 2308-2316.
- [52] J. Gou, T. Yang, R. Qiao, Y. Liu, T. Ma // Formation mechanism of tetragonal nanoprecipitates in Fe-Ga alloys that dominate the material's large magnetostriction. / *Scripta Materialia*. – 2020. – Vol. 185. – P. 129-133.
- [53] X. Liu, J. Gou, C. Zhang, B. Peng, T. Ma, X. Ren // Martensitic transformation in ordering-treated Fe₇₄Ga₂₆ alloy / *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 767. – P. 270-275.
- [54] R.Q. Wu // Origin of large magnetostriction in FeGa alloys / *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91. – P. 7358-7360.
- [55] J. Steiner, S. Pokharel, A. Lisfi, J. Fleischer, P. Wyrough, L. Salamanca-Riba, J. Cumings, M.R. Wuttig // Transformation-Induced Magnetoelasticity in FeGa Alloys / *Adv. Eng. Mater.* – 2019. Vol. 21. – P. 1900399.
- [56] W. Köster, T. Gödeke // Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium z zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung II. Das Gleichgewichtsdiagramm / *Z. Metallkd.* – 1977. – Vol. 68. – P. 661-668.
- [57] C. Dasarathy // Order-Disorder Change in Fe-Ga Alloys / *J. Iron Steel Inst.* – 1964. – Vol. 202(1). – P. 51. (London).
- [58] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma // Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system / *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 347. – P. 198-205.
- [59] J. Zhang, T. Ma, M. Yan // Anomalous phase transformation in magnetostrictive Fe₈₁Ga₁₉ alloy / *J. Magn. Magn. Mat.* – 2010. – Vol. 322. № 19. – P. 2882-2887.
- [60] J. Zhang, T. Ma, M. Yan // Magnetic force microscopy study of heat-treated Fe₈₁Ga₁₉ with different cooling rates / *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. № 15. – P. 3129-3134.
- [61] T. Jin, H. Wang, I.S. Golovin, C. Jiang // Microstructure investigation on magnetostrictive Fe_{100-x}Ga_x and (Fe_{100-x}Ga_x)_{99.8}Tb_{0.2} alloys for $19 \leq x \leq 29$ / *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 115. – P. 106628.

- [62] R.C. Hall // Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe / J Appl Phys. – 1959. – Vol. 30. №6. – P. 816-819.
- [63] R.C. Hall // Single-Crystal Magnetic Anisotropy and Magnetostriction Studies in Iron-Base Alloys / J Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31. – P. 1037-1038.
- [64] N. Kawamiya, K. Adachi // The magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Ga}$ / J. Magn. Magn. Mater. – 1983. – Vol. 145. – P. 31-34.
- [65] Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, N. Kawamiya // Stability of the D0_3 phase in $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Ga}$ (M; 3d transition metals) / Scr. Metall. Mater. – 1991. – Vol. 25. – P. 2291-2296.
- [66] P. Mungsantisuk, R. Corson, S. Guruswamy // Rare Earth Free Magnetostrictive FeGaX Alloys for Actuators // In: Advanced materials for energy conversion II. Chandra D, Bautista RG, Schlapbach L (eds). TMS. – 2004. – P. 275.
- [67] L. Dai, J. Cullen, M. Wuttig, T.A. Lograsso, E. Quandt // Magnetism, elasticity, and magnetostriction of FeCoGa alloys / J Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 8627-8629.
- [68] P. Mungsantisuk, R. Corson, S. Guruswamy // Influence of Be and Al on the magnetostrictive behavior of FeGa alloys / J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 123907.
- [69] A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel // Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys / IEEE Trans. Magn. – 2000. – Vol. 36. – P. 3238.
- [70] A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel // Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys / J.Appl.Phys. – 2003. – Vol. 93. P. 8621-8623.
- [71] I.S. Golovin, J. Cifre // Structural mechanisms of anelasticity in Fe–Ga-based alloys / J Alloys Comp. – 2014. – Vol. 584. – P. 322-326.
- [72] Y. Liu, J. Li, X. Gao // Effect of Al substitution for Ga on the mechanical properties of directional solidified Fe-Ga alloys / J. Magn. Magn. Mat. – 2017. – Vol. 423. – P. 245-249.
- [73] J.A. Garcia, J. Carrizo, L. Elbaile, D. Lago-Cachon, M. Rivas, D. Castrillo, A.R. Pierna // Magnetic anisotropy and magnetostriction in nanocrystalline Fe-Al alloys obtained by melt spinning technique / J. Magn. Magn. Mat. – 2014. – Vol. 372. – P. 27-32.

- [74] 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*. – 2014. – Vol. 78. – P. 93-102.
- [75] C. Bormio-Nunes, R.S. Turtelli, H. Mueller, R. Grössinger, H. Sassik, M.A. Tirelli // Magnetostriction and structural characterization of Fe-Ga-X (X=Co, Ni, Al) mold-cast bulk / *J Mag Mat Mag*. – 2005. – Vol. 820. – P. 290-291.
- [76] E. Hristoforou, A. Ktena, S. Gong // Magnetic Sensors: Taxonomy, Applications and New Trends / *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2019. – Vol. 55. №. 7. – P. 4002814.
- [77] К.П. Белов, Р.З. Левитин, С.А. Никитин // Ферромагнетизм и антиферромагнетизм редкоземельных металлов / *Физика металлов и металловедение*. – 1964. – Т. 11. – С. 948.
- [78] К.П. Белов, В.И. Соколов // Magnetostriction of Rare-earth Ferrite Garnets at Low Temperatures / *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1965. – Т. 48. – С. 979.
- [79] Y. Wu, Y. Chen, C. Meng, H. Wang, X. Ke, J. Wang, J. Liu, T. Zhang, R. Yu, J. M. D. Coey, C. Jiang, H. Xu // Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe-Ga crystals / *Physical Review Materials*. – 2019. – Vol. 3. – P. 033401.
- [80] Y. Ke, H.-H. Wu, S. Lan, H. Jiang, Y. Ren, S. Liu, C. Jiang // Tuning magnetostriction of Fe-Ga alloys via stress engineering / *J. Alloys Compd*. – 2020. – Vol. 822. – P. 153687.
- [81] Y. Han, H. Wang, T. Zhang, Y. He, C. Jiang // Exploring structural origin of the enhanced magnetostriction in Tb-doped Fe₈₃Ga₁₇ ribbons: Tuning Tb solubility / *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 150. – P. 101-105.
- [82] L. Zhao, X. Tian, Z. Yao, X. Zhao, R. Wang, H. O, L. Jiang, V.G. Harris // Enhanced magnetostrictive properties of lightly Pr doped Fe₈₃Ga₁₇ alloys / *Journal of Rare Earths*. – 2020. – Vol. 38. – P. 257-264.
- [83] C. Bormio-Nunes, F. M. Cardoso // Assessment of Fe–Ga–B alloy magnetomechanical behavior / *J. Mater. Res*. – 2018. – Vol. 33. №. 15. – P. 2207-2213.
- [84] C. Meng, H. Wang, Y. Wu, J. Liu, C. Jiang // Investigating enhanced mechanical properties in dual-phase Fe-Ga-Tb alloys / *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 34258.

- [85] C. Meng, Y. Wu, C. Jiang // Design of high ductility FeGa magnetostrictive alloys: Tb doping and directional solidification / *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 130. – P. 183-189.
- [86] A. Emdadi, V. Palacheva, V. Cheverikin, A. Yu. Churyumov, I.S. Golovin // Fe-Ga-Tb alloys for soft magnetic applications / *J. Magn. Magn. Mat.* – 2020. – V. 497. – P. 165987.
- [87] 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 / *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 758. – P. 214-223.
- [88] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, V.V. Palacheva, A. Emdadi, I.A. Bobrikov, A. Yu. Churyumov, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdniakov, A.V. Mikhaylovskaya, S.A. Golovin // Influence of Tb on structure and properties of Fe-19%Ga and Fe-27%Ga alloys / *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 707. – P. 51-56.
- [89] A. Emdadi, V.V. Palacheva, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, V.V. Cheverikin, J. Cifre, I.S. Golovin // Tb-dependent phase transitions in Fe-Ga functional alloys / *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 93. – P. 55-62.
- [90] Z. Yao, X. Tian, L. Jiang, H. Hao, G. Zhang, S. Wu, Z. Zhao, N. Gerile // Influences of rare earth element Ce-doping and melt-spinning on microstructure and magnetostriction of Fe₈₃Ga₁₇ alloy / *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 637. – P. 431-435.
- [91] W. Wu, J. Liu, C. Jiang // Tb solid solution and enhanced magnetostriction in Fe₈₃Ga₁₇ alloys / *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 622. – P. 379-383.
- [92] S. Guruswamy, P. Mungsantisuk, R. Corson, N. Srisukhumbowornchai // Rare Earth Free Magnetostrictive FeGaX Alloys for Actuators and sensors / *Trans. Indian Inst. Met.* – 2004. Vol. 57. №. 4. – P. 315-323.
- [93] L. Jiang, J. Yang, H. Hao, G. Zhang, S. Wu, Ya. Chen, O. Obi, T. Fitchorov, V.G. Harris // Giant enhancement in the magnetostrictive effect of FeGa alloys doped with low levels of terbium / *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 222409.
- [94] 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*. – 2019. – Т. 9. Вып. 1. – С. 51-57.
- [95] 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 / *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 751. – P. 364-369.
- [96] 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.* – 2019. – Vol. 105. – P. 6-12.
- [97] W. Wu, J. Liu, C. Jiang, H. Xu // Giant magnetostriction in Tb-doped Fe₈₃Ga₁₇ melt-spun ribbons / *Applied Physics Letters.* – 2013. – Vol. 103. – P. 262403.
- [98] T. Jin, W. Wu, C. Jiang // Improved magnetostriction of Dy-doped Fe₈₃Ga₁₇ melt-spun ribbons / *Scripta Materialia.* – 2014. – Vol. 74. – P. 100-103.
- [99] Jiheng Li, Ximing Xiao, Chao Yuan, Xuexu Gao, Xiaoqian Bao // Effect of yttrium on the mechanical and magnetostrictive properties of Fe₈₃Ga₁₇ alloy / *Journal of Rare Earths.* – 2015. – Vol. 33. №. 10. – P. 1087-1092.
- [100] R. Barua, P. Taheri, Y. Chen, A. Koblishka-Veneva, M.R. Koblishka, L. Jiang, V.G. Harris // Giant Enhancement of Magnetostrictive Response in Directionally-Solidified Fe₈₃Ga₁₇Er_x / *Compounds. Materials.* – 2018. – Vol. 11. – P. 1039.
- [101] W. Wu, C.B. Jiang // Improved magnetostriction of Fe₈₃Ga₁₇ ribbons doped with Sm / *Rare Metals.* – 2017. – Vol. 36. – P. 18-22.
- [102] M. Huang, T.A. Lograsso // Effect of interstitial additions on magnetostriction in Fe–Ga alloys / *J. of Appl. Physics.* – 2008. – Vol. 103. – P. 07B314.
- [103] C.G. Shull, S. Siegel // Neutron Diffraction Studies of Order-Disorder in Alloys / *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 75. – P. 1008-1010.
- [104] В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров // Дифракция нейтронов на импульсных источниках / *УФН.* – 2016. – Т. 186. – С. 293-320.
- [105] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Cifre // Structure induced anelasticity in Fe₃Me (Me = Al, Ga, Ge) alloys / *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 688. – P. 310-319.
- [106] B. Yoo, S.-M. Na, D. J. Pines // Influence of particle size and filling factor of galfenol flakes on sensing performance of mangetostrictive composite transducers / *IEEE Trans. Magn.* – 2015. – Vol. 51. – P. 2442247.
- [107] 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.* – 2018. – Vol. 100. – P. 20-26.

- [108] 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 & Design*. – 2016. – Vol. 98. – P. 113-119.
- [109] 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 thermodiffractometry / *J. Applied Crystallography*. – 2017. – Vol. 50. – P. 198-210.
- [110] A.M. Balagurov, N. Samoylova, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, I.S. Golovin // The first- and second-order isothermal phase transitions in Fe₃Ga-type compounds / *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2019. – Vol. 75. – P. 1024-1033.
- [111] X. Li, X. Bao, X. Yu, X. Gao // Magnetostriction enhancement of Fe₇₃Ga₂₇ alloy by magnetic field annealing / *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 147. – P. 64-68.
- [112] S. Wen, Y. Ma, D. Wang, Z. Xu, S. Awaji, K. Watanabe // Magnetostriction enhancement by high magnetic field annealing in cast Fe₈₁Ga₁₉ alloy / *J. Magn. Magn. Mat.* – 2017. – Vol. 442. – P. 128-135.
- [113] A.A. Emdadi, J. Cifre, O.Yu. Dementeva, I.S. Golovin // Effect of heat treatment on ordering and functional properties of the Fe-19Ga alloy / *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 619. – P. 58-65.
- [114] M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov // Magnetic properties of Fe_{100-x}Ga_x: Ab initio and Monte Carlo study / *J. Magn. Magn. Mat.* – 2019. – Vol. 470. – P. 118-122.
- [115] M. Matyunina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov // Ab initio study of magnetic and structural properties of Fe-Ga alloys / *EPJ Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 185. – P. 04013.
- [116] И.С. Головин, В.В. Палачева, А.К. Мохамед, А.М. Балагуров // Структура и свойства Fe-Ga сплавов - перспективных материалов для электроники / *ФММ*. – 2020 – Т. 121. – С. 937-980.
- [117] E.A. Brandes, G.B. Brook. *Smithells. Metals Reference Book 7th Edition*; Butterworth-Heinemann. 2013.
- [118] Derek W. Smith. *Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry*; Cambridge: Cambridge University Press. 1990.

- [119] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Г.Д. Бокучава, В.В. Журавлев, В.Г. Симкин. Корреляционная фурье-дифрактометрия: 20-летний опыт эксплуатации на реакторе ИБР-2. Физика элементарных частиц и атомного ядра. Том 46/3. 2015. С. 453-501.
- [120] R. Jenkins, R.L. Snyder. Introduction to X-ray Powder Diffractometry; John Wiley & Sons Inc. Vol. 1. 1996. P. 89-91.
- [121] В.А. Семин, И.С. Головин, С.А. Головин. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006611738 “Программа аппроксимации температурной и частотной зависимости внутреннего трения”. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ. 24 мая 2006.
- [122] И.С. Головин. Внутреннее трение и механическая спектроскопия металлических материалов; учеб. М. : Изд. Дом МИСиС, 2012. – с. 247.
- [123] E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner // A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis / Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36. – P. 1233-1238.
- [124] C.J. Quinn, P.J. Grundy, N.J. Mellors // The structural and magnetic properties of rapidly solidified $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys, for $12.8 \leq x \leq 27.5$ / J. Magn. Magn. Mater. – 2014. – Vol. 361. – P. 74-80.
- [125] M. Sun, W. Huang, L. Li, W. Jiang, R. Gao, W. Wen, T. Hao, X. Wang, Q. Fang // Behaviors and mechanism of internal friction peak in quenched Fe-18 at.% Ga alloy // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 856. – P. 158178.
- [126] A. Bychkov, V. Simonova, V. Zarubin, I. Kudinov, E. Cherepetskaya, A. Karabutov // Toroidally focused sensor array for real-time laser-ultrasonic imaging: The first experimental study / Photoacoustics. – 2020. – Vol. 17. – P. 100160.
- [127] A. Bychkov, V. Simonova, V. Zarubin, E. Cherepetskaya, A. Karabutov // The progress in photoacoustic and laser ultrasonic tomographic imaging for biomedicine and industry: A review / Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – P. 1931.
- [128] R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud. Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001: with Applications to Materials Science. – Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2001, 683.
- [129] S. Geller // Crystal Structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ / The of Chemical Physics. – 1960. – Vol. 33. №. 3. – P. 676-684.
- [130] R.W. Cahn // Lattice parameter changes on disordering / Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – P. 1089-1094.

- [131] O. Gourdon, S.L. Bud'ko, D. Williams, G.J. Miller // Crystallographic, electronic, and magnetic studies of ζ_2 -GaM (M = Cr, Mn or Fe): Trends in Itinerant Magnetism / Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 43. – P. 3210-3218.
- [132] H.G. Meissner, K.Z. Schubert // Zum Aufbau einiger zu T5-Ga homologer und quasihomologer Systeme / Z. Metallkd. – 1965. – Vol. 56. – P. 523-530.
- [133] H.L. Luo // Lattice Parameters of Iron-Rich Iron-Gallium Alloys / Trans. Metall. AIME. – 1967. – Vol. 239. – P. 119-120.
- [134] B. Malaman, M.J. Philippe, B. Roques, A. Courtois, J. Protas // Structures cristallines des phases Fe₆Ge₅ et Fe₆Ga₅ / Acta Crystallogr. B. – 1974. – Vol. 30. – P. 2081-2087.
- [135] K. Schubert, S. Bhan, W. Burkhart, R. Gohle, H.G. Meissner, M. Poetschke, E. Stolz // Structural Data on Metallic Phases / Naturwissenschaften. – 1960. – Vol. 47. – P. 303.
- [136] E.E. Moore, P.E.A. Turchi, A. Landa, P. Söderlind, B. Oudot, J.L. Belof, S.A. Stout, A. Perron // Development of a CALPHAD thermodynamic database for Pu-U-Fe-Ga alloys / Appl. Sci. – 2019. – Vol. 9. – P. 1-25.
- [137] M. Avrami // Kinetics of phase change. I General theory / J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7. – P. 1103-1112.
- [138] M. Avrami // Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei / J. Chem. Phys. – 1940. – Vol. 8. – P. 212-224.
- [139] J. Gou, T. Yang, X. Liu, T. Ma // Internal structure evolution of L1₂ variants in aged Fe-Ga alloys / J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 835. – P. 155282.
- [140] Q. Xing, T.A. Lograsso // Phase identification of quenched Fe-25at.% Ga / Scr. Mater. – 2009. – Vol. 60. – P. 373-376.
- [141] V.A. Milyutin, I.V. Gervasyeva, D.A. Shishkina, Yu.N. Gornostyrev, E. Beaunon, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, A.K. Mohamed, I.S. Golovin // Effect of high magnetic field on the phase transformation in Fe-24%Ga and Fe-27%Ga alloys during isothermal annealing / J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – Vol. 514. – P. 167284.
- [142] Q. Xing, T.A. Lograsso // Effect of cooling rate on magnetoelasticity and short-range order in Fe-Ga alloys / Scr. Mater. – 2011. – Vol. 65. – P. 359-362.
- [143] S.U. Jen, Y.Y. Lo, L.W. Pai // Temperature dependence of mechanical properties of the Fe₈₁Ga₁₉ (Galfenol) alloy / J. Phys. D. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49. – P. 145004.
- [144] M. Sun, X. Wang, L. Wang, H. Wang, W. Jiang, W. Liu, T. Hao, R. Gao, Y. Gao, T. Zhang, L. Wang, Q. Fang, C. Liu // High-temperature order-disorder phase transition in

Fe-18Ga alloy evaluated by internal friction method / J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 750. – P. 669-676.

- [145] M. Sun, Y. Jiang, X. Wang, L. Zhang, W. Jiang, R. Liu, H. Wang, M. Kong, Y. Gao, T. Hao, L. Wang, Q. Fang, C. Liu // Synchronously enhanced mechanical and damping properties of Fe-18Ga alloy by mechanical treatment / Mater. Sci. Eng. A. – 2019. – Vol. 766. – P. 138287.