

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

Мохамед Абделкарием Карам Абделкарием

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

Специальность 05.16.01  
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Джоулевская магнитострикция является обратимым изменением линейных размеров ферромагнитного материала при воздействии магнитного поля. Особый интерес представляют ферромагнитные материалы с высокими значениями магнитострикции, достигаемыми при низких полях. Их используют в качестве акустических датчиков и генераторов, линейных двигателей, исполнительных механизмов, демпфирующих устройств, датчиков крутящего момента и позиционирующих устройств. Магнитострикционные материалы будут играть все более важную роль в различных областях применения от активного контроля вибрации и сбора экологически чистой энергии до измерений напряжений, деформаций, крутящего момента и в качестве сенсоров. Одним из таких материалов является сравнительно новый класс функциональных магнитострикционных материалов – железо-галлиевые сплавы (Галфенолы). При частичном замещении атомов Fe атомами Ga в кристаллической структуре  $\alpha$ -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  $\sim 50$  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  $\sim 8$  кА/м, имеют низкий гистерезис и демонстрируют достаточную высокую прочность на растяжение ( $\sim 500$  МПа), а также слабую температурную зависимость магнитомеханических свойств в интервале климатических температур [4]. Сплавы системы Fe-Ga с содержанием менее 20 ат.% Ga\*, достаточно хорошо

---

\* Здесь и далее состав сплавов указан в атомных процентах.

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

Магнитострикция насыщения ( $\lambda_s$ ) существенно изменяется при содержании Ga в  $\alpha$ -Fe и, как следствие, магнитомеханическое поведение Fe-Ga сплавов также сильно изменяется при изменении содержания Ga [1,6,7]. На кривой зависимости магнитострикции от содержания Ga наблюдается два максимума в районе 18-20 и 27-28% [1]. Магнитострикция линейно увеличивается до 17%Ga и достигает максимального значения при ~19% Ga. При дальнейшем увеличении содержания Ga магнитострикция снижается, что связано с появлением упорядоченной D0<sub>3</sub> структуры. Второй пик магнитострикции обнаружен при содержании около 27% Ga, а затем вновь наблюдается падение магнитострикции. Равновесные и метастабильные фазы в структуре Галфенолов влияют как на величину, так и на знак магнитострикции [7,8]. Структура сплавов после литья или быстрого охлаждения значительно отличается [9-11] от равновесных структур на диаграммах состояния [12-16].

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

### **Личный вклад соискателя**

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

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

### **Цель работы**

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

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Экспериментально проверить существующую фазовую диаграмму равновесия Fe-Ga и установить температурно-временные условия, скорость и механизмы фазовых превращений из метастабильного в равновесное состояние;
- 2) Определить структуру литых Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 30 до 45 ат.% и фазовые превращения в них при термическом воздействии;
- 3) Изучить кинетику фазовых переходов первого рода ( $A2/D0_3 \rightarrow L1_2$ ) и второго рода ( $A2 \Rightarrow D0_3$ )\*\* в сплавах системы Fe-Ga в широком диапазоне содержания Ga при нагреве, охлаждении и изотермическом отжиге;
- 4) Определить критические скорости охлаждения, соответствующие началу и концу фазовых превращений из метастабильного в равновесное состояние, то есть построить термокинетические диаграммы перехода из метастабильного в равновесное состояние для сплавов с наиболее перспективным содержанием Ga (около 19, 23 и 27%);
- 5) Установить влияние легирования Fe-Ga сплавов (с 19%Ga и 27%Ga) редкоземельными металлами (РЗМ) (Pr, Sm, Tb, Dy, Er, и Yb) на их магнитострикцию и проанализировать механизмы этого влияния.

---

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

## Научная новизна

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

- граница между однофазной областью с A2 ( $\alpha$ -Fe) структурой и двухфазной областью (A2+L<sub>12</sub>) находится при более низком содержании Ga,
- однофазная область существования L<sub>12</sub> (Cu<sub>3</sub>Au) фазы начинается по крайней мере с 25,5% Ga, то есть она шире, чем указано на большинстве существующих диаграмм.

2) При охлаждении появление L<sub>12</sub> 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 (L<sub>12</sub>), вторая (~8 К/мин) – характеризует завершение перехода из метастабильного в равновесное состояние. Для Fe-*x*Ga сплавов с *x* = 17,5, 19,5, 23,1 и 24,2% определены первые критические скорости охлаждения (начало появления фазы L<sub>12</sub>). Увеличение доли A2(D<sub>03</sub>) фазы в двухфазной области A2(D<sub>03</sub>)+L<sub>12</sub> снижает первую критическую скорость и замедляет образование L<sub>12</sub> 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 (L<sub>12</sub>) с отрицательной магнитострикцией. Эффект легирования на замедление фазового превращения A2(D<sub>03</sub>) → L<sub>12</sub> 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 L<sub>12</sub> 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 D<sub>03</sub> (BiF<sub>3</sub>) постепенно заменяется B2 (CsCl), в структуре появляется интерметаллическая фаза Fe<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> (Ni<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub>), которая не идентифицирована на диаграмме Кёстера-Гёдике и была обозначена как М-фаза. Показаны температурные интервалы ее существования с последующим растворением с образованием  $\alpha$ -Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> структуры при

длительном отжиге (до 1800 ч) сплавов с содержанием Ga от 28,9 до 38,4%, в диапазоне температур от 300 до 500 °С. Результаты структурного анализа литого сплава с  $x=45,0\%$  показывают, что в образце сохраняется высокотемпературная фаза  $\beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$  ( $\text{Cr}_8\text{Al}_5$ ).

### **Практическая значимость**

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

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

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

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

### **Положения, выносимые на защиту**

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

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

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

4) Результаты легирования Fe-Ga (типа  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ ) сплавов РЗМ (Pr, Sm, Tb, Dy, Er, и Yb), в том числе на функциональные свойства сплавов и кинетику фазовых превращений при нагреве и изотермическом отжиге.

### **Апробация работы**

Основные материалы диссертационной работы обсуждены и доложены на следующих конференциях:

- 1) В.В. Палачева, А.К. Мохамед, И.С. Головин «Механизмы неупругости в Fe-(8-33 %)Ga сплавах», с. 29. Школа молодых ученых «Молодежная конференция ФКС-2019» 11-16 марта 2019, Санкт-Петербург.
- 2) I.S. Golovin, V. Palacheva, A.K. Mohamed, A. Balagurov, I. Bobrikov, S. Divinski, G. Wilde, Between metastability and equilibrium in Fe-Ga alloys, Euromat-2019, 1-5 September 2019, Stockholm, Sweden.
- 3) Igor S. Golovin, V. Palacheva, A.K. Mohamed, A. Balagurov, I. Bobrikov, N. Samoylova, S. Sumnikov. Phase Transitions in Metastable Fe-Ga Alloys, SENSORDEVICES 2019: The Tenth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications Phase, 27-31 October 2019, Nice, France.
- 4) A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdnyakov, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J.-G. Gasser, P. Tabary, T. Mounier, I.S. Golovin, Study of structure, phase transition and anelastic effects in Fe-xGa alloys ( $x=25, 27$  and  $33$ ), Relaxation Phenomena in Solid-24, 24-27 September 2019, 44, Voronezh, Russia.
- 5) A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, I.S. Golovin, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, Application of in situ neutron diffraction to study thermo-kinetic transitions in Galfenols, condensed matter research at the IBR-2, 12-16 October 2020, Dubna, Russia.

### **Структура и объем работы**

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

### **Достоверность научных результатов**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** проведен аналитический обзор литературы о структуре и свойствах Fe–Ga сплавов, являющихся функциональными материалами с высокой магнитострикцией. Особое внимание уделено дифракционным методам, позволяющим как идентифицировать структуры фаз и микро-неоднородности в их структуре, так и контролировать фазовые

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

Для исследования структуры исследуемых сплавов использовался метод нейтронной дифракции, который проводился на реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ (Дубна) на установке Фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР). На ФДВР использовались два режима измерения нейтронограмм: высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0,0015$ , время измерения 1 час) и высокой светосилы ( $\Delta d/d \approx 0,015$ , время измерения 1 мин). Первый режим использовался для прецизионного анализа атомной структуры и определения характеристик микроструктуры материала. Второй режим использовался для анализа фазовых превращений в реальном времени, при непрерывном

Таблица 1. Состав двойных Fe-Ga сплавов

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

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

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

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

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

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

**В третьей главе** обсуждаются результаты исследования структур литых и быстро охлажденных Fe-(15-45)Ga сплавов, а также фазовые переходы в них при нагреве. Быстрая кристаллизация расплава в медной изложнице (средняя скорость при охлаждении из расплава до 100 °С составляла 2000 К/мин) использовалась для получения исследуемых слитков размерами 65×16×4 мм. Исследованные литые Fe-хGa сплавы по мере увеличения в них содержания Ga имеют следующие структуры при комнатной температуре: A2 ( $x < 19$ ), A2 + D0<sub>3</sub> ( $19 < x < 23$ ), D0<sub>3</sub> ( $23 < x < 27$ ), B2+D0<sub>3</sub> + Fe<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> ( $27 < x < 38$ ),  $\beta$ -Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> ( $x = 45$ ). Таким образом, структура Галфенолов после литья далека от предлагаемой равновесными диаграммами. D0<sub>3</sub> структура образуется в результате упорядочения A2 решетки и обнаруживается по появлению сверхструктурных отражений таких, как 111<sub>D03</sub> и 311<sub>D03</sub>, которые запрещены в неупорядоченном состоянии (рис. 1).

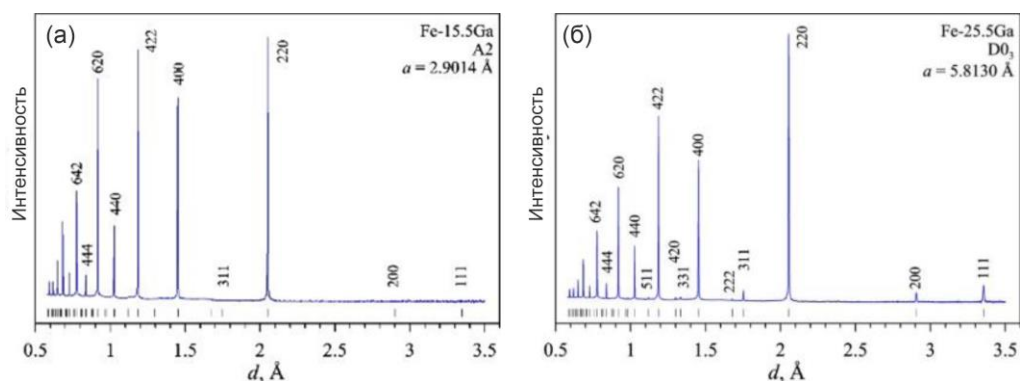


Рис. 1. Нейтронные дифракционные спектры высокого разрешения для литых Fe-15,5Ga (а) и Fe-25,5Ga (б) сплавов. Указаны индексы Миллера нескольких первых пиков, вертикальные полосы указывают расчетные положения пиков.

Параметр решетки Fe- $x$ Ga сплавов для  $D0_3$  фазы, в литом состоянии рассчитывался по положению фундаментальных отражений в спектре дифракции нейтронов, чтобы определить его связь со структурой и магнитоотрицательностью. На рис. 2 приведен тип структуры и соответствующий параметр решетки для Fe-Ga сплавов с содержанием Ga от 15 до 33% Ga в литом состоянии. Литой Fe-38,4Ga сплав имеет метастабильную структуру с интерметаллидной фазой  $Fe_{13}Ga_9$ , типа  $Ni_{13}Ga_9$ , и небольшим количеством B2 фазы, а литой Fe-45,0Ga сплав - метастабильную структуру с  $\beta$ - $Fe_6Ga_5$  фазой. Результаты зависимости параметров решетки от содержания Ga для литых Fe-Ga сплавов, представленных на рис. 2, хорошо согласуются с данными, полученными на синхротроне в работе [18].

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

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

1.  $x < 19$  - A2 структура;
2.  $19 < x < 23$  - A2 матрица с  $D0_3$  кластерами;
3.  $23 \leq x \leq 27$  -  $D0_3$  структура,
4.  $27 < x < 38$  - Уменьшение доли  $D0_3$  за счет появления (B2 +  $Fe_{13}Ga_9$ ) фаз.

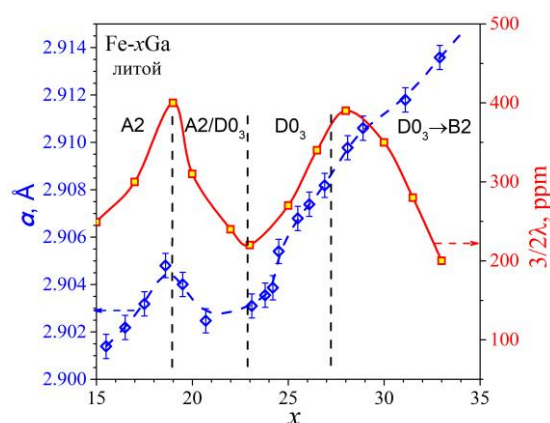


Рис. 2. Параметр решетки A2 или  $D0_3$  ( $a' = a/2$ ) для сплавов Fe-Ga с содержанием Ga от 15,5 до 32,9% в литом состоянии (левая шкала) и магнитоотрицательности для закаленных сплавов Fe-Ga, приведенной в работе [20] (правая шкала).

Далее в этой главе изучены фазовые переходы I и II-го рода при нагреве, в том числе с использованием измерений в режиме “*in situ*”. Для исследования фазового перехода при нагреве были проведены измерения намагниченности  $M(T)$ :  $M$  – намагниченность,  $T$  – температура. Намагниченность для первой группы литых сплавов с A2 структурой (рис. 3а) выше, чем для сплавов второй группы с (A2+D0<sub>3</sub>) структурой (рис. 4а,б). При повышении температуры намагниченность уменьшается по мере приближения к точке Кюри для существующих фаз. Фазовые превращения I и II-го рода при нагреве приводят к нескольким эффектам на кривой  $M(T)$  и образованию фаз с различной намагниченностью и различными температурами Кюри.

Fe-(15,5-16,5)Ga сплавы демонстрируют равномерное снижение намагниченности, которая практически становится нулевой при температуре Кюри в районе 710°C. При нагреве в Fe-17,5Ga сплаве имеет место эффект изменения намагниченности в интервале температур 275-425°C из-за упорядочения в структуре литого образца ( $A2 \Rightarrow D0_3$ ) и последующего разупорядочения при повышении температуры ( $D0_3 \Rightarrow A2$ ). Аналогичный эффект наблюдается и в сплавах Fe-18,6Ga и Fe-19,5Ga, но в более широком температурном диапазоне (рис. 3а). Эти фазовые превращения второго рода находят отражение в виде пиков рассеяния энергии на кривых температурно-зависимого внутреннего трения (ТЗВТ).

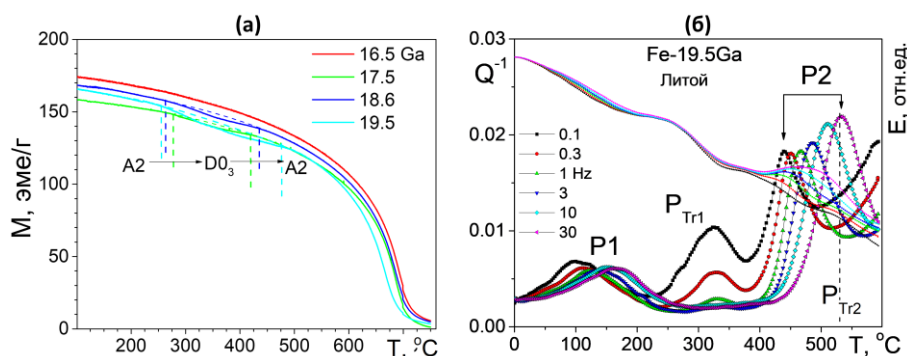


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности при нагреве со скоростью 6 К/мин Fe- $x$ Ga сплавов с  $x=16,5-19,5$  (а). Кривые внутреннего трения при нагреве со скоростью нагрева 2 К/мин для Fe-19,5Ga сплава (б).

Сопоставление результатов температурной зависимости намагниченности (рис. 3а) с измерениями ТЗВТ при нагреве (рис. 3б), показывает, что имеются четыре неупругих эффекта различной природы - два термически активированных эффекта (P1 и P2), температурное положение которых зависит от частоты измерения, и два эффекта (P<sub>Tr1</sub> и P<sub>Tr2</sub>), температурное положение которых практически не зависит от частоты измерения. Для термически активированных эффектов, эффективная энергия активации ( $H$ ) и характеристическое время релаксации ( $\tau_0$ ) позволяют считать, что P1 пик обусловлен релаксацией Снука, а P2 – релаксацией Зинера. Температурное положение P<sub>Tr1</sub> и P<sub>Tr2</sub> пиков

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

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

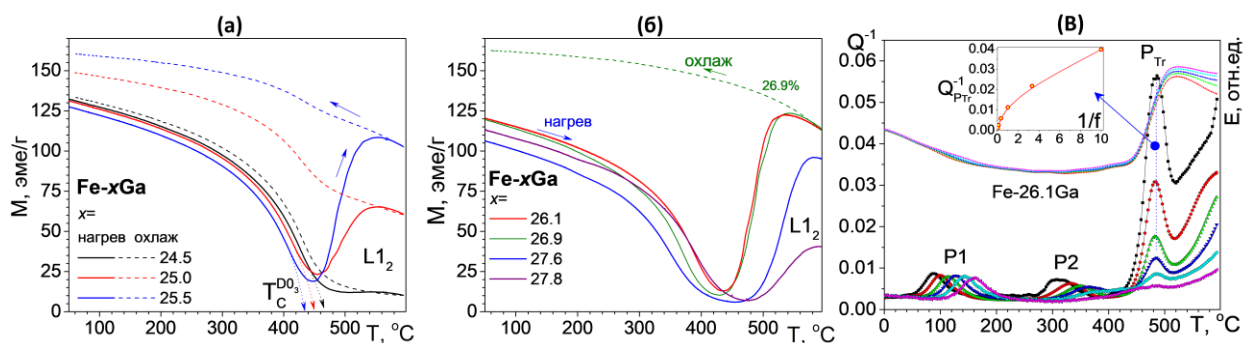


Рис. 4. (а) Температурные зависимости намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин Fe- $x$ Ga сплавов с  $x=24,5-25,5$  (б) и  $x=26,1-27,8$  (в). Температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости ( $E$ ) (в относительных единицах) при нагреве со скоростью 2 К/мин для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

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

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

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

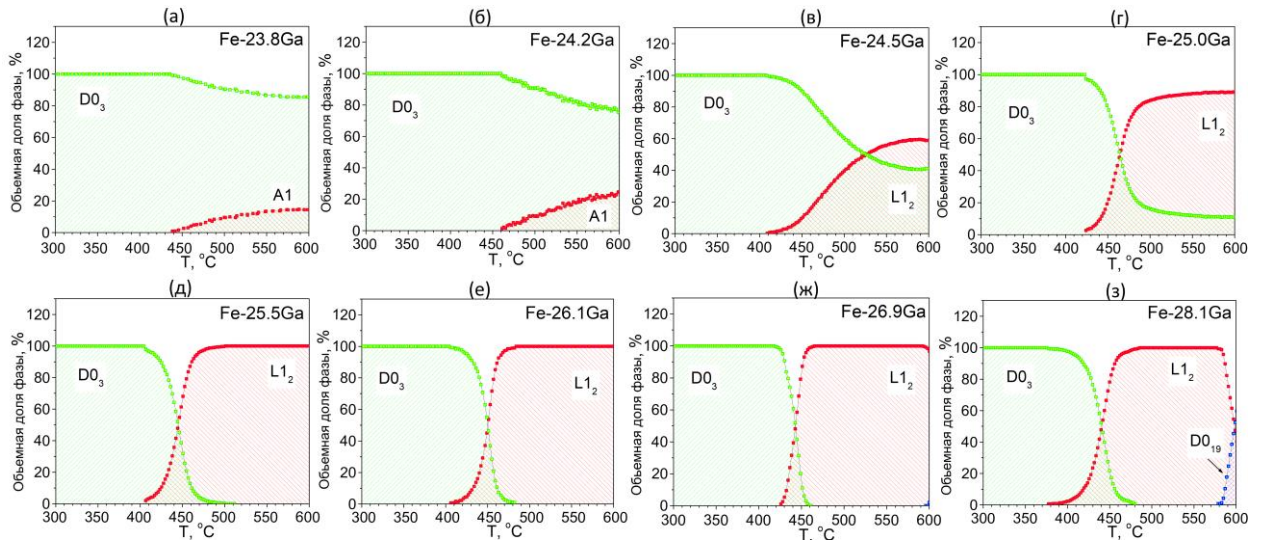


Рис. 5. Зависимости доли фаз от температуры при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-23,8Ga (а), Fe-24,2Ga (б), Fe-24,5Ga (в), Fe-25,0Ga (г), Fe-25,5Ga (д), Fe-26,1Ga (е), Fe-26,9Ga (ж) и Fe-28,1Ga (з) сплавов. Зависимости получены по результатам измерений дифракции нейтронов в режиме “*in situ*”.

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

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

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

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

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



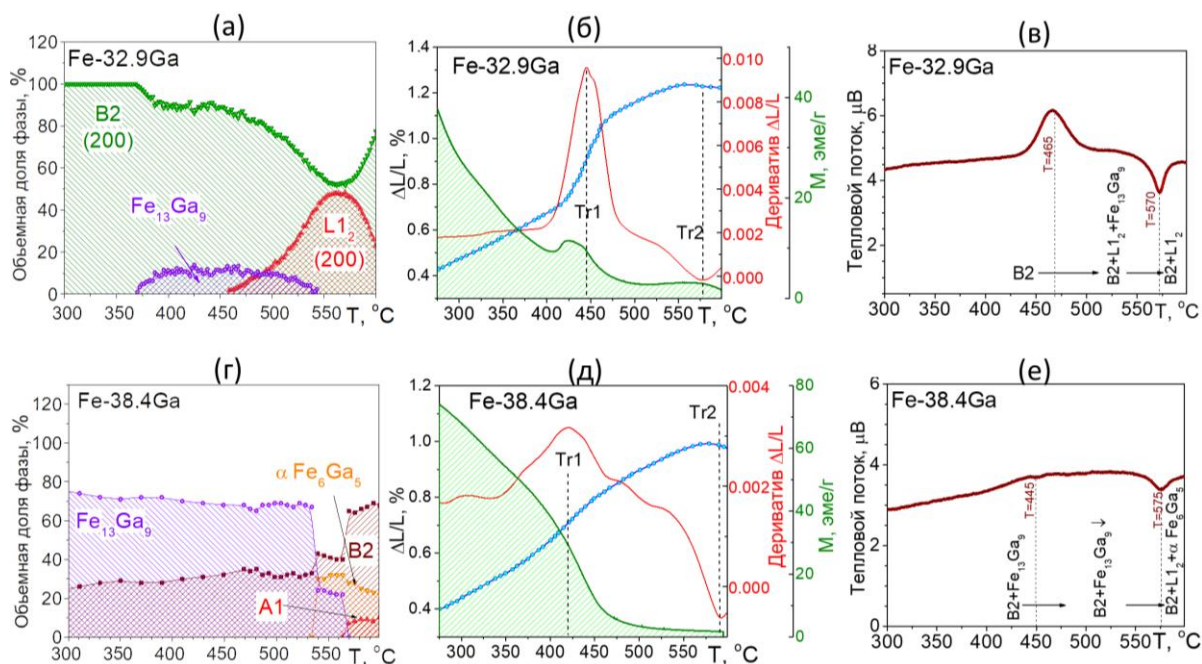


Рис. 6. Дифракция нейтронов в режиме “*in situ*” при нагреве со скоростью 2 К/мин для сплавов Fe-32,9Ga и Fe-38,4Ga (а), (г) и намагниченность при нагреве (6 К/мин), удлинение при нагреве (и его первая производная) (5 К/мин) (б), (д) и калориметрия (10 К/мин) (в), (е), соответственно.

Легирование редкоземельными элементами используется для повышения функциональных свойств. Известно, что состав Fe-27Ga имеет одно из самых высоких значений магнитострикции среди монокристаллов на основе системы Fe-Ga [20]. В сплавах этого типа при нагреве наблюдается переход первого рода  $D0_3 \rightarrow L1_2$ , который существенно меняет магнитострикцию сплава, так как  $L1_2$  фаза имеет отрицательную магнитострикцию в отличие от  $D0_3$  фазы [11]. Поэтому, дополнительная стабилизация метастабильной  $D0_3$  фазы при комнатной и повышенных температурах с помощью легирования Fe-Ga сплавов РЗМ является преимуществом для получения более высоких значений положительной магнитострикции. Изменение намагниченности при повышении температуры для двойных и тройных сплавов показано на рис. 7а. Легирование сплавов типа Fe<sub>3</sub>Ga РЗМ снижает скорость  $D0_3 \rightarrow L1_2$  превращения на кривых температурной зависимости намагниченности и сдвигает превращение к более высокой температуре. Зависимости  $Q^{-1}(T)$  и  $E(T)$  при нагреве для сплава типа Fe<sub>3</sub>Ga до и после легирования 0,2 и 0,5% РЗМ показаны на рис. 4в, и рис. 7б, в соответственно. Сплавы продемонстрировали термически активированные пики P1 и P2, и подавление пика P<sub>Tg</sub> на ТЗВТ. В случае легирования 0,2% РЗМ (например, Pr), пик P<sub>Tg</sub> меньше, чем в образцах без РЗМ, в то время как для сплавов с 0,5% РЗМ (например, Er) пик практически полностью подавлен.

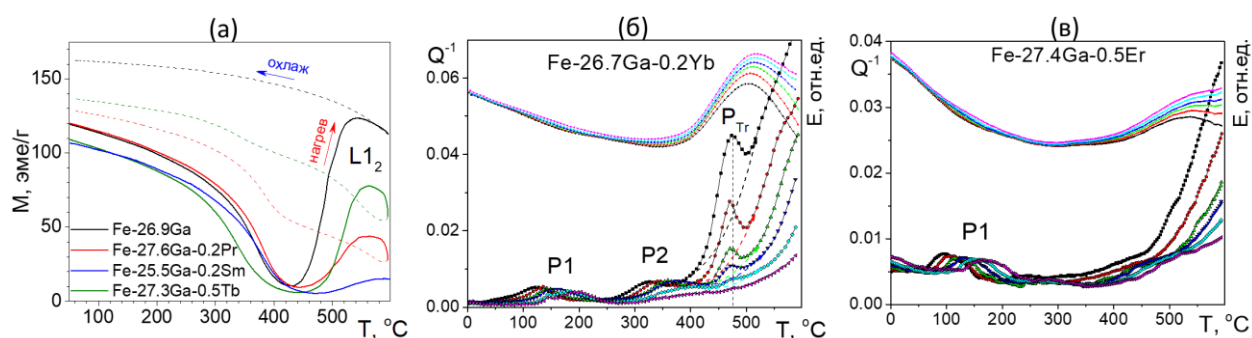
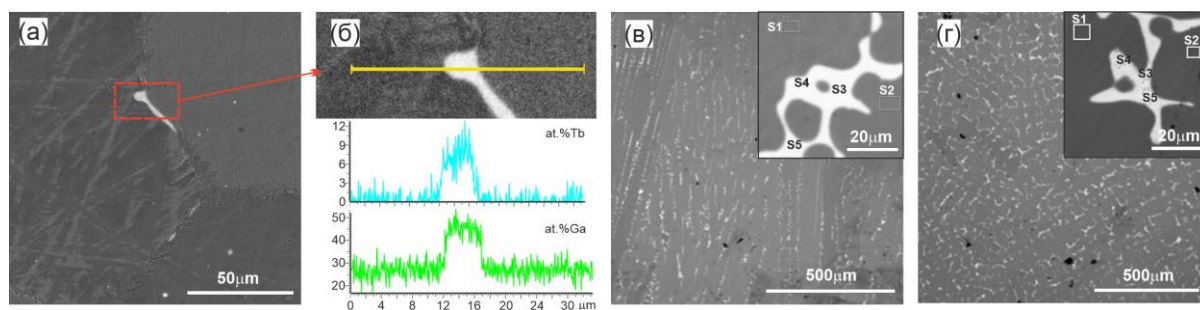


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности при нагреве и охлаждении со скоростями 6 К/мин Fe-26,9Ga, Fe-27,6Ga-0,2Pr, Fe-25,5Ga-0,2Sm, и Fe-27,4Ga-0,5Tb сплавов (а). Кривые ТЗВТ при нагреве со скоростью 2 К/мин для Fe-26,7Ga-0,2Yb (б) и Fe-27,4Ga-0,5Er (в) сплавов.

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



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

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

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



**Четвертая глава** посвящена изучению влияния содержания Ga на структуру Fe-Ga сплавов в равновесном состоянии, то есть после длительных отжигов. С целью анализа уже имеющихся в литературе диаграмм состояния, мы совместили их на рис. 9: Кёстер–Гёдеке [13], О. Кубашевски [16], Дж. Брас [15] и Х. Окамото [14]. Структура собственных сплавов, отожженных при температурах от 300 до 575°C в течение от 300 ч до 1800 ч (75 дней), анализировалась по данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре, в том числе с высоким разрешением с шагом 0,02 в интервале  $2\theta$  от 40 до 46°, характерном для основных отражений от A2/D0<sub>3</sub> (110) и L1<sub>2</sub> (111) фаз. Расчеты проводились как по соотношению основных отражений от D0<sub>3</sub> решетки с индексами Миллера (110) и от L1<sub>2</sub> решетки (111), так и по отношению площадей всех пиков, лежащих в интервале от 20 до 120°.

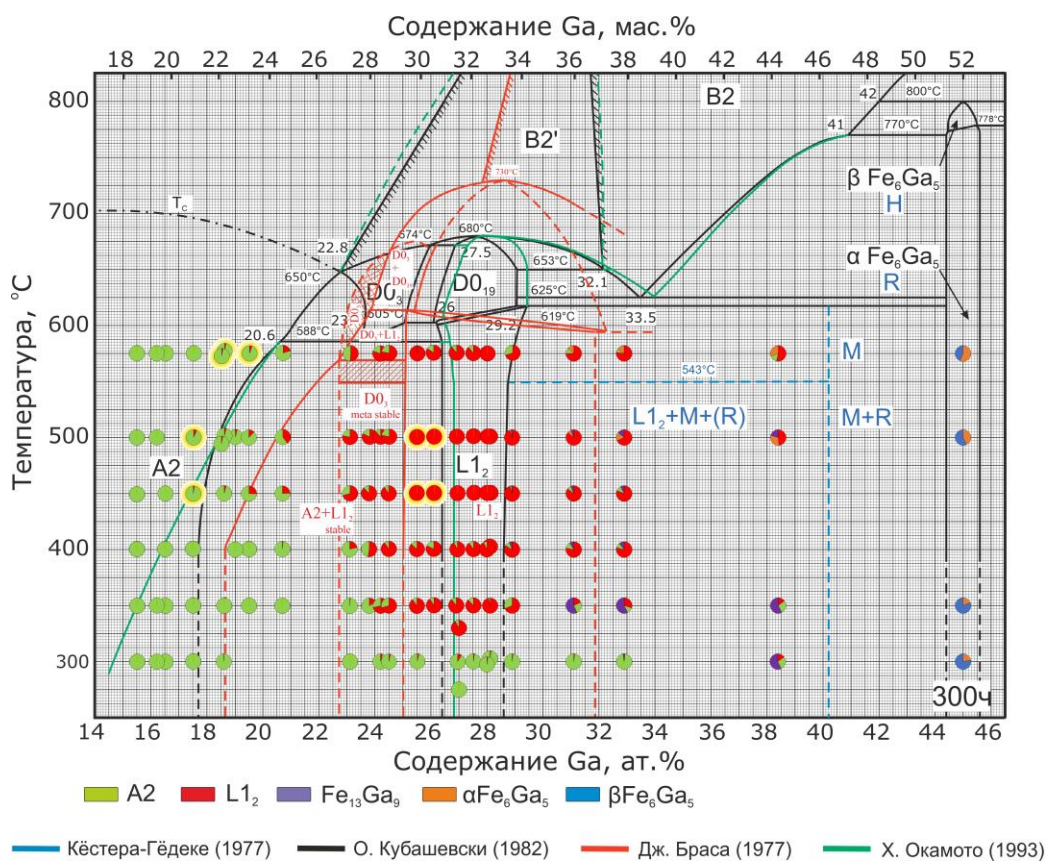


Рис. 9. Фазовые диаграммы равновесия Fe-Ga [13-16], дополненные экспериментальными данными о структуре исследованных литых сплавов после их 300-часового отжига. Зеленый, красный и темно-синий цвета соответствуют структурам A2 (или D0<sub>3</sub>), L1<sub>2</sub>, и Fe<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> соответственно. Для состава Fe-45Ga оранжевый и синий цвета соответствуют фазам  $\alpha$ - и  $\beta$ -Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>. Желтыми кружками дополнительно выделены сплавы, фазовый состав которых не согласуется с фазовой диаграммой О. Кубашевски [16].

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

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

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

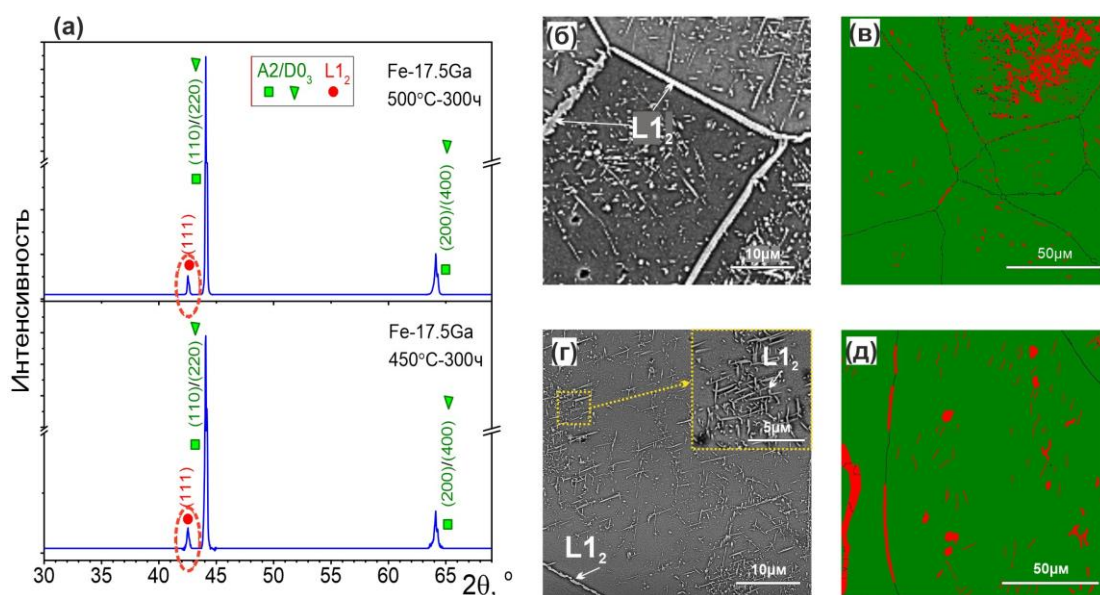


Рис. 10. Фрагмент рентгенограммы Fe-17,5%Ga сплава после 300 ч отжига при 450 и 500 °C (а). Микроструктура и EBSD структуры анализ Fe-17,5Ga сплава после отжига при 500 °C (б), (в) и 450 °C (г), (д), соответственно.

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

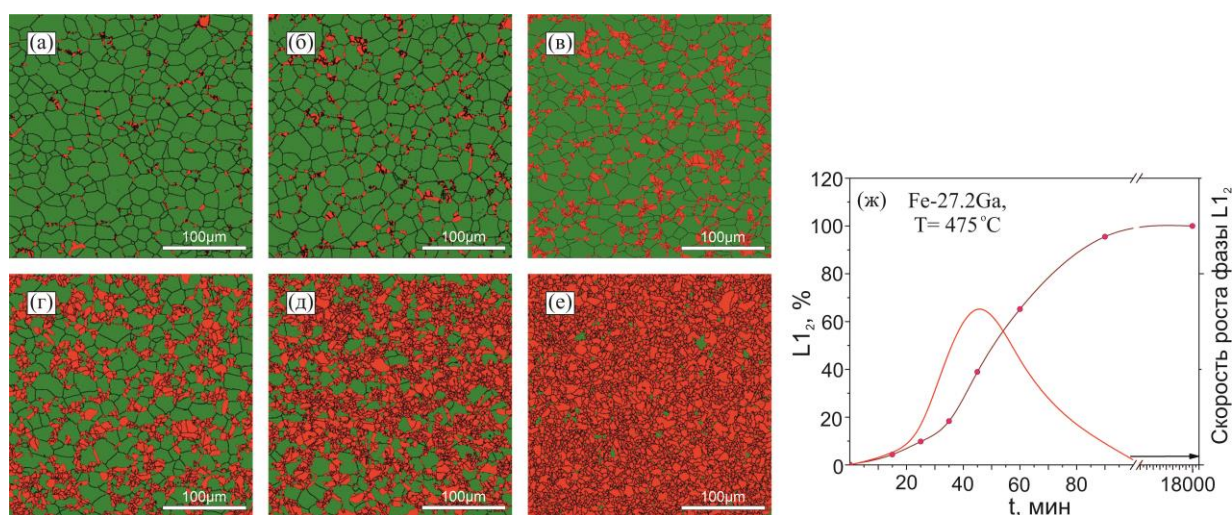


Рис. 11. Изменение структуры литого Fe-27,2Ga сплава при старении при 475 °С в течение 15 (а), 25 (б), 35 (в), 45 (г), 60 (д) и 90 мин (е). Зависимость количества  $L_{12}$  от времени старения (ж).

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

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



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

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

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

II) Исследование фазовых превращений образцов при охлаждении в режиме “*in situ*” методом нейтронной дифракции для нескольких скоростей в интервале от 1 до 8 К/мин (рис. 12). Для состава Fe-27Ga были определены две критические скорости охлаждения начала и конца перехода из метастабильного состояния в равновесное при охлаждении: первая критическая скорость – это скорость охлаждения, при которой начинается формирование равновесной L1<sub>2</sub> фазы ( $V_{Cr1} \approx 30$  К/мин), вторая критическая скорость ( $V_{Cr2} \approx 8$  К/мин) – это скорость охлаждения, при которой формирование равновесной фазы успевает практически полностью пройти в образце.

В зависимости от режима охлаждения в интервале между первой и второй критической скоростью в сплавах с 27% Ga могут реализоваться две схемы превращения (рис. 12 а–в):  $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A3 \Rightarrow D0_{19} \rightarrow L1_2$  или  $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L1_2$ . При медленном охлаждении, при котором успевают пройти все превращения согласно равновесной фазовой диаграмме, сначала реализуется первая схема с образованием D0<sub>19</sub> фазы (верхняя ветвь на рис. 12г), которая при понижении температуры переходит в L1<sub>2</sub> фазу. При увеличении скорости охлаждения D0<sub>19</sub> фаза не успевает образовываться и L1<sub>2</sub> фаза образуется в результате ОЦК → ГЦК-превращения (рис. 12г, нижняя ветвь схемы).

Для сплавов Fe-23,1Ga и Fe-24,2Ga определены только первые критические скорости охлаждения по отношению к образованию L1<sub>2</sub> фазы: 4 и 10 К/мин, соответственно (рис. 13). Для сплава Fe-19,5Ga определена первая критическая скорость охлаждения: 2К/мин, при которой начинается формирование равновесной L1<sub>2</sub> фазы. Дополнительно выявлена

скорость охлаждения (65 K/мин), при которой начинается D0<sub>3</sub>-упорядочение высокотемпературной A2 фазы.

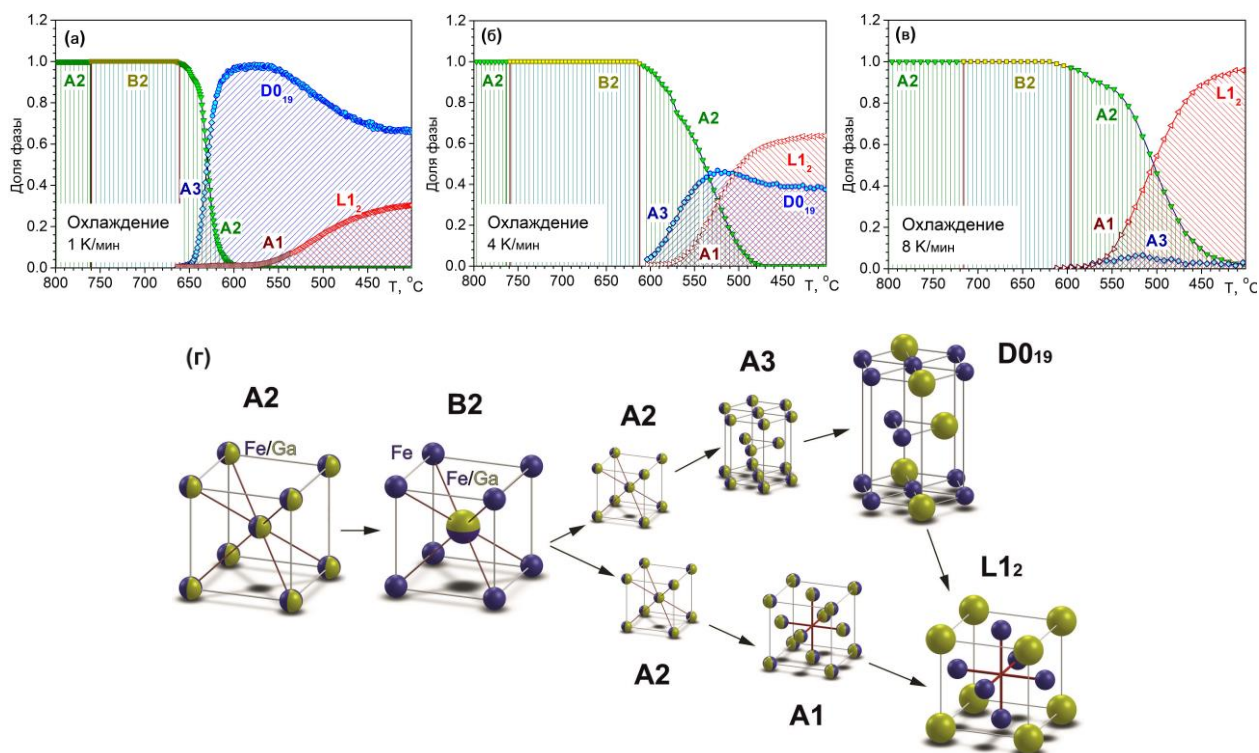


Рис. 12. Относительная доля фаз при охлаждении со скоростью 1 (а), 4 (б), 8 (в) К/мин. Схемы фазовых превращений в сплавах типа Fe–27Ga при охлаждении (г).

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

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

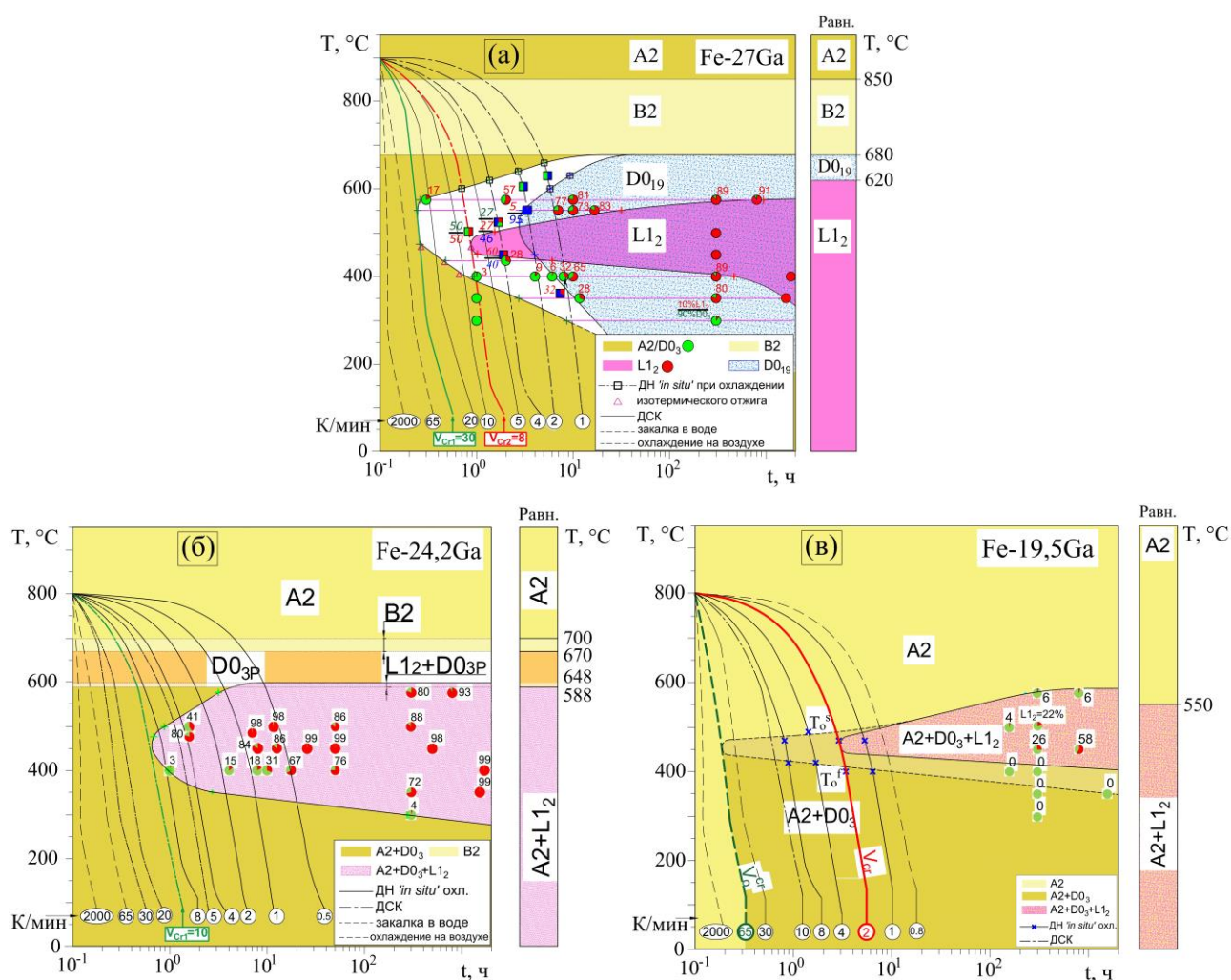


Рис. 13. ТТТ диаграммы для Fe-27Ga (а), Fe-24,2Ga (б) и Fe-19,5Ga (в) сплавов.

Выполненные выше исследования нашли практическое применение при анализе кристаллизации сплава состава Fe-27Ga. В главе проанализирована структура 0,5 кг слитка, охлажденного в графитовой изложнице со средней скоростью 7,8 К/мин и 50 г слитка, охлажденного в медной изложнице со средней скоростью 2000 К/мин. Показано, что в первом случае структура слитка хотя и характеризуется довольно равномерным распределением равноосных зерен (средний размер зерна  $\approx 145$  мкм), но из-за присутствия в структуре 5-10% L<sub>12</sub> фазы, образцы, изготовленные из 0,5 кг слитка не показывают оптимальные свойства. Слиток, охлажденный в медной изложнице, характеризуется неравномерным распределением зерен, в том числе наличием значительной доли столбчатых кристаллов и метастабильной структурой (A2+D0<sub>3</sub>). Оптимальным является вариант изготовления образцов из слитка, охлажденного в графитовой изложнице с последующей их закалкой от 900 °C в воде, что позволяет получить равномерную зеренную структуру и удовлетворительные значения магнитострикции около 100 ppm.

### **Выводы:**

1) Скорость охлаждения и содержание галлия в Fe-Ga сплавах играют решающую роль в формировании структуры с максимальной магнитострикцией. В литом состоянии при быстрой кристаллизации в сплавах Fe-Ga с увеличением содержания Ga происходит образование следующих структур:  $A2 (\alpha\text{-Fe}) \rightarrow A2 + D0_3 (\alpha\text{-Fe} + \text{BiF}_3) \rightarrow D0_3 + B2 (\text{BiF}_3 + \text{CsCl}) \rightarrow B2 + \text{Fe}_{13}\text{Ga}_9 (\text{CsCl} + \text{Ni}_{13}\text{Ga}_9) \rightarrow \beta\text{-Fe}_6\text{Ga}_5 (\text{Cr}_8\text{Al}_5)$ . Эта последовательность формирующихся структур коррелирует с изменением магнитострикции при увеличении %Ga в сплавах: магнитострикция увеличивается до 17-18% Ga (равновесная A2 фаза), достигая максимума при 18-20%Ga (A2+D0<sub>3</sub> ближнее упорядочение). При увеличении содержания Ga до 23% магнитострикция снижается из-за дальнего D0<sub>3</sub> упорядочения структуры. Второй пик магнитострикции при содержании около 27% Ga соответствует максимальной степени упорядочения (доля фазы D0<sub>3</sub>). При содержании Ga > 28% наблюдается резкое снижение магнитострикции из-за образования структуры из смеси B2 и Fe<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> 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<sub>2</sub> 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 D0<sub>3</sub>. 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 D0<sub>3</sub> 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 A2 и  $A2+L_{12}$  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  $\sim 2000$  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  $D0_{19}$ ) при комнатной температуре. В случае контролируемого охлаждения в печи (2 К/мин) образцы с  $17 < Ga < 19\%$  имеют смесь A2 и  $D0_3$  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% A2, B2 и  $D0_3$  фазы на основе ОЦК решетки при охлаждении вместе с печью не наблюдаются, структура сплавов состоит из  $L_{12}$  и  $D0_{19}$  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)  $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A3 \Rightarrow D0_{19} \rightarrow L_{12}$  или (ii)  $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow A2 \rightarrow A1 \Rightarrow L_{12}$ . При медленном охлаждении (не более 8 К/мин) сначала реализуется первая (i) схема с образованием  $D0_{19}$  фазы, которая при понижении температуры переходит в  $L_{12}$  фазу. При увеличении скорости охлаждения  $D0_{19}$  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%  $\beta$ - $Fe_6Ga_5$  ( $Cr_8Al_5$ ). При нагреве сплавов с содержанием Ga от 29 до 33% наблюдается переход:  $D0_3/B2 \rightarrow Fe_{13}Ga_9$  и  $L1_2$  при 400-430 и 550-600 °C. В Fe-38,4Ga сплаве при нагревании  $Fe_{13}Ga_9$  превращается в  $\alpha$ - $Fe_6Ga_5$  примерно при 580 °C. При длительном отжиге в сплавах с содержанием Ga от 29 до 38%, фаза  $Fe_{13}Ga_9$  практически исчезает с появлением  $\alpha$ - $Fe_6Ga_5$  при отжиге в течение 300 ч при 575 °C, а Fe-45,0Ga сплав имеет равновесное состояние с однофазным  $\alpha$ - $Fe_6Ga_5$  при температуре 575 °C примерно через 500 ч отжига.

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

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

### **Список использованных источников**

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

**Основные результаты работы представлены в публикациях:**

**Журналы из перечня ВАК**

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