



МРНТИ 29.19.15, 29.19.19

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-149-4-52-74>

Обзорная статья

Нейтронные дифракционные исследования структур и фазовых переходов в тройных сплавах Fe-Ga-RE (RE = Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb)

Б. Ержанов^{*1,2,3}, А.М. Балагуров^{1,4,5}, Б. Мухаметулы^{1,2,6}, Н.Ю. Самойлова¹,
С.В. Сумников^{1,5}, В.В. Палачева^{1,5}, И.С. Головин^{1,5}

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Институт ядерной физики министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

⁶Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

(E-mail: ¹bekarys@jinr.ru, bala@nf.jinr.ru, bogda@nf.jinr.ru, rny03@nf.jinr.ru,
sumnikovsv@gmail.com, lera.palacheva@mail.ru, i.golovin@misis.ru)

Аннотация: Приведены новые данные о фазовых составах и структурных превращениях в сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ и $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$, легированных микродобавками ($\sim 0.1-0.5$ ат.%) редкоземельных элементов (RE) (Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb). Структурные данные получены в нейтронных дифракционных экспериментах, выполненных с высоким разрешением и в режиме непрерывного сканирования по температуре при нагреве до 900°C и последующем охлаждении со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. При малом количестве RE-элемента (≤ 0.2 ат. %) структурные перестройки протекают в целом одинаковым образом и в исходных $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ и $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ сплавах, и в их легированных аналогах. Наоборот, в сплавах $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}\text{RE}$ с RE в количестве ~ 0.5 ат. % как последовательность образующихся и исчезающих структурных фаз, так и финальное состояние сплава зависят от типа редкоземельного элемента. В исходном (as-cast) состоянии микроструктура сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{RE}$ преимущественно представляет собой неупорядоченную матрицу (фаза A2) с областями ближнего порядка по типу $\text{D}0_3$. Процесс непрерывного медленного нагрева приводит к формированию кластеров упорядоченной фазы $\text{D}0_3$ с размерами в диапазоне $(200-300)$ Å. Микроструктура большей части сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}\text{RE}$ с RE в количестве 0.5 ат. % в исходном состоянии представляет собой структурно неупорядоченную матрицу (фаза A2) с дисперсно встроенными в нее кластерами фазы $\text{D}0_3$ с характерными размерами ~ 900 Å. В процессе медленных нагрева и охлаждения в этих сплавах формируется однородное состояние. Обнаруженная ранее в электронно-дифракционных исследованиях поверхностных слоев аналогичных сплавов тетрагональная фаза $\text{L}6_0$ в нейтронных дифракционных спектрах, формирующихся всем объемом образцов, ни в одном из исследованных Fe-Ga-RE сплавов не найдена.

Ключевые слова: сплавы Fe-Ga, редкоземельные элементы, структурные фазовые переходы, дифракция нейтронов, магнитострикция.

Поступила 03.10.2024. После доработки 7.11.2024. Принята к печати 19.11.2024. Доступно онлайн 25.12.2024

¹*автор для корреспонденции

Введение

Открытие повышенных магнитострикционных свойств сплавов Fe-Ga при добавлении Ga к α -Fe, привело к появлению большого числа работ, в которых изучалось влияние добавок третьих элементов на константу магнитострикции. Известно, что легирование RE элементами сплавов Fe-Ga могут заметно улучшать магнитострикционные свойства этих сплавов. Этот факт отражен в многочисленных оригинальных статьях и обзорах [1-6]. Особенно подробно изучено влияние Tb на физические и структурные свойства Fe-Ga сплавов [1, 4-9]. Значительное увеличение магнитострикции, вызванное микропримесями RE элементов, в основном объясняется (i) наличием у них сильной магнитной анизотропии, (ii) формированием локальных микронапряжений в кристаллитах вокруг ионов RE и (iii) стимулированием образования нанонеоднородностей в виде тетрагональной фазы $L6_0$, часто обозначаемой как *m*-D03 (modified-D03).

Присутствие $L6_0$ структуры в сплаве в количестве достаточном для влияния на такое объемное свойство, как магнитострикция, остается предметом дискуссий. Можно сказать, что достоверных свидетельств формирования объемных областей с упорядоченной по типу $L6_0$ структурой пока не найдено. Фактически все сведения, которые можно рассматривать как подтверждающие присутствие этой фазы в сплаве, получены методом SAED (selected area electron diffraction) (см., напр., [5, 9, 10]). Но использование этого метода предполагает специфическую подготовку образцов путем утоньшения сплава сфокусированным пучком ионов (focused ion-milling beam technique), которая может приводить к формированию разнообразных выделений на поверхности сплава. Ни в одном эксперименте с использованием излучений с относительно большой глубиной проникновения (рентгеновского, синхротронного или нейтронного) дифракционные пики, присущие только фазе $L6_0$, до сих пор зарегистрированы не были.

Помимо влияния на магнитострикционные свойства Fe-Ga сплавов и на формирование тетрагональных фаз, присутствие RE в сплаве может менять протекание в них структурных переходов в ходе температурных воздействий. В частности, как установлено в нейтронных исследованиях [4, 6], присутствие Tb в количестве (0.15-0.5) ат.% в сплавах с ~27 ат.% Ga подавляет образование плотноупакованных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$. Эффективность нейтронных дифракционных исследований фазовых переходов в сплавах типа Fe-Ga была продемонстрирована в ряде работ, результаты которых представлены в обзорах [6, 11]. В основном, она определяется объемным характером получаемой информации и возможностью проводить эксперименты в режиме *in situ* и в реальном времени со скоростью набора данных на уровне 1 минуты, что является необходимым условием для детального прослеживания структурных изменений в ходе непрерывного нагрева или охлаждения сплава.

В настоящей работе приведены новые данные о структурах и фазовых превращениях в сплавах $Fe_{81}Ga_{19}$ и $Fe_{73}Ga_{27}$, легированных микродобавками (~0.1-0.5 ат.%) RE элементов (Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb), что соответствуют двум пикам на зависимости магнитострикции от содержания Ga в двойном сплаве [12]. Данные получены в нейтронных дифракционных экспериментах в диапазоне температур от комнатной (КТ) до 900°C. Представленные

результаты частично вошли в наши предыдущие работы [13,14,15]. Физические и материаловедческие характеристики этих сплавов обсуждаться не будут, поскольку они уже подробно рассмотрены в обзоре [6]. Что касается фазы $L6_0$, то каких-либо следов ее присутствия в изученных составах найти не удалось и пришлось ограничиться верхней оценкой на долю объема образца, которую она могла бы занимать.

Образцы и эксперимент

Литые образцы $Fe_{81-x}Ga_{19}RE_x$ и $Fe_{73-x}Ga_{27}RE_x$ ($x \approx 0.1-0.5$ ат. %) с шестью разными редкоземельными элементами были получены плавлением соответствующей смеси чистых Fe, Ga и RE элементов в индукционной печи, заполненной аргоном, и последующей кристаллизацией в медной изложнице. Анализ химического состава слитков, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с точностью ± 0.2 ат.%, выявил содержание Fe и Ga, близкое к номинальному $Fe_{81}Ga_{19}$ (содержание Ga варьировалось от 18.5 до 19.5 ат.%) и $Fe_{73}Ga_{27}$ (содержание Ga варьировалось от 26.7 до 27.5 ат.%), и следующее содержание RE-элемента для сплавов $Fe_{81}Ga_{19}$: $Dy_{0.11}$, $Er_{0.2}$, $Dy_{0.05}$, $Tb_{0.05}$, $Tb_{0.15}$, $Yb_{0.1}$, и для сплавов $Fe_{73}Ga_{27}$: $Dy_{0.5}$, $Er_{0.5}$, $Tb_{0.5}$, $Yb_{0.5}$, $Er_{0.24}$, $Pr_{0.20}$, $Sm_{0.20}$, $Tb_{0.08}$, $Yb_{0.20}$. Для краткости далее будет использоваться обозначение $Fe_{81}Ga_{19}-RE_x$ и $Fe_{73}Ga_{27}-RE_x$. Из полученных слитков для нейтронных экспериментов вырезались образцы в форме параллелепипеда, размерами 4x8x50 мм.

Измерения дифракционных спектров выполнены на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [16]. Особенностью HRFD является возможность переключения между модами высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.002$, время накопления полного спектра – 1 час) и высокой светосилы со средним разрешением ($\Delta d/d \approx 0.015$). Во второй моде полный спектр в диапазоне $d_{hkl} = (1 - 5) \text{ \AA}$ с необходимой статистикой набирался за 1 минуту. Калибровка HRFD по длине волны и измерение функции разрешения дифрактометра были выполнены с использованием стандартного поликристалла $La^{11}B_6$ (из серии NIST standard). По спектрам высокого разрешения определяли фазовые состояния в исходном (до нагрева) и в конечном (после нагрева-охлаждения) состояниях и выполняли анализ профилей дифракционных пиков, что позволяло делать заключения о микроструктуре сплавов. Уровень разрешающей способности HRFD позволяет определять характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), если $L < 3000 \text{ \AA}$, и микродеформации в кристаллитах (статические флуктуации метрических параметров элементарной ячейки (микронапряжениями), $\varepsilon \approx \Delta a/a$, a – параметр ячейки), если $\varepsilon > 3 \cdot 10^{-4}$. Измерения дифракционных спектров в реальном времени вели в ходе нагрева до 900°C и последующего охлаждения до КТ при скоростях изменения температуры $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. По этим спектрам определяли температурные зависимости интенсивностей, положений и ширин нескольких характерных дифракционных пиков, которые затем переводились в кристаллографические характеристики структурных фаз.

Результаты

1. Структурные состояния сплавов до нагрева и после охлаждения

С качественной точки зрения экспериментальные структурные данные, полученные для разных составов, в первом приближении оказались схожими. Их различия относятся, прежде всего, к некоторым количественным характеристикам, таким как температура начала (конца) упорядочения при охлаждении (нагреве), уровень упорядочения, характерные размеры упорядоченных областей и др. В связи с этим, общие свойства иллюстрируются далее только для отдельных составов, в которых они наиболее ярко проявляют себя, а особенно важные количественные характеристики обсуждаются для всех изученных составов. Более подробно отдельные аспекты проведенных исследований приведены в публикациях [13, 14, 15].

1.1. Структурные состояния сплавов $Fe_{81-x}Ga_{19}RE_x$

Типичный нейтронный дифракционный спектр высокого разрешения сплава $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$ в исходном литом (as-cast) состоянии (до нагрева) показан на рис. 1. Видно, что какие-либо признаки сверхструктурных пиков (111, 200, 311 и т.д.) фазы $D0_3$ отсутствуют.

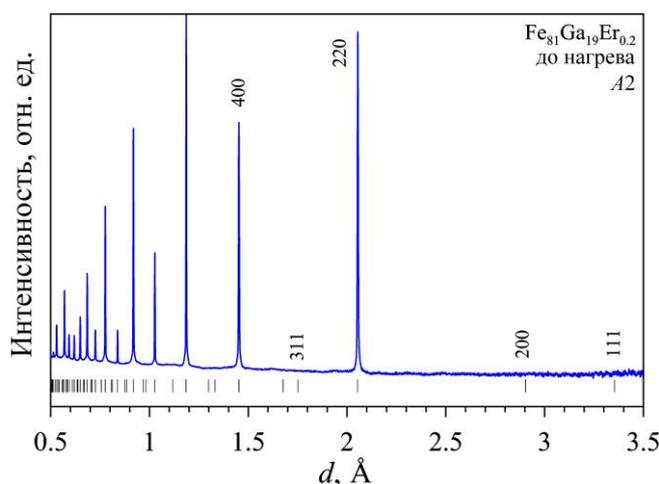


Рис. 1. Нейтронный дифракционный спектр сплава $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$, измеренный на HRFD (высокое разрешение) при комнатной температуре. Расчетные положения пиков (штрихи) и индексы Миллера приведены для ячейки $D0_3$

Это означает, что структура сплава неупорядочена. Профили дифракционных пиков регулярные, и могут быть хорошо аппроксимированы функцией Войта. В исходном состоянии все дифракционные пики несколько уширены по сравнению с пиками от стандарта $La^{11}B_6$. Для выявления причин уширения дифракционных пиков был проведен анализ с использованием метода Вильямсона-Холла. Он показал, что экспериментальные зависимости величин W^2 от d^2 , где W – ширина пика, d – межплоскостное расстояние, связаны с наличием статических флуктуаций размеров элементарной ячейки, $\varepsilon = \Delta a/a$.

Экспериментальные значения величин $W^2(d^2)$ для сплава $Fe_{81}Ga_{19}(Dy,Tb)_{0.1}$ хорошо ложатся на линейные зависимости, что означает отсутствие эффектов размера и анизотропии уширения [17], как показано рис. 2, где указаны индексы Миллера пиков, цифрами указаны величины микронапряжений в состояниях до нагрева и после охлаждения, пунктирная линия – вклад от функции разрешения дифрактометра, а ошибки точек близки к размеру символов.

В исходном (до нагрева) литом состоянии все сплавы, кроме содержащих Tb, находятся в неупорядоченном состоянии (фаза A2). В сплавах с Tb ($Fe_{81}Ga_{19}Tb_{0.15}$ и $Fe_{81}Ga_{19}(Dy,Tb)_{0.1}$) слабые и широкие сверхструктурные пики, принадлежащие фазе DO_3 , видны уже в исходном состоянии, а после медленного нагрева и последующего охлаждения образцов пики становятся заметно уже и интенсивнее. Анализ ширин сверхструктурных пиков по методу Вильямсона-Холла показал, что значения величин $W^2(d^2)$ являются линейными для основных и параболическими для сверхструктурных пиков и таким образом определено, что микроструктура сплавов организована в виде кластеров упорядоченной DO_3 фазы с размерами областей когерентного рассеяния не превышающими 300 \AA , встроенных в матрицу неупорядоченной фазы A2. Сплав с 0.15 ат.% Tb выделяется присутствием в нем уже в исходном состоянии небольшого количества фазы A1, которая во всех других сплавах появляется только после нагрева-охлаждения.

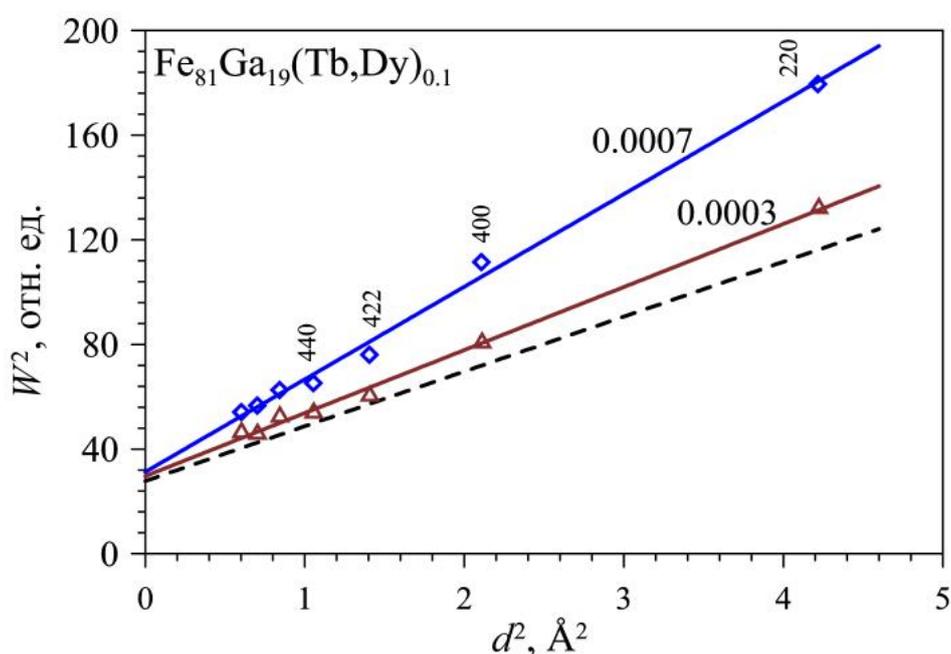


Рис. 2. Построение Вильямсона-Холла для ширин фундаментальных дифракционных пиков сплава $Fe_{81}Ga_{19}(Dy,Tb)_{0.1}$ в состояниях до нагрева (ромбы) и после охлаждения (треугольники)

Информация о фазовых составах сплавов в исходном состоянии и после нагрева-охлаждения приведена в табл. 1, где приведены параметры ячейки матрицы, характерные размеры кластеров упорядоченной фазы DO_3 (L_{coh}), определенные по методу Шеррера,

ошибка параметра элементарной ячейки составляет $\pm 0.001 \text{ \AA}$, величины L_{coh} определены с ошибкой около 30 \AA , объемная доля фазы A1 не превышает 1%.

Таблица 1. Фазовые составы литых сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{-RE}$ до (1) и после нагрева до 900°C и охлаждения до КТ (2)

Состав	1	$a, \text{ \AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{ \AA}$	2	$a, \text{ \AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{ \AA}$
$\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$	A2	2.905		$A2+D0_3+A1$	2.904	290
+ Dy _{0.10}	A2	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.903	230
+ Er _{0.20}	A2	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.904	310
+ Yb _{0.10}	A2	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.904	290
+ Tb _{0.15}	$A2+D0_3+A1$	2.904	70	$A2+D0_3+A1$	2.906	330
+ (Dy,Tb) _{0.1}	$A2+D0_3$	2.904	60	$A2+D0_3+A1$	2.905	250

1.2. Структурные состояния сплавов $\text{Fe}_{73-x}\text{Ga}_{27}\text{RE}_{xx} = 0.5 \text{ ат.}\%$

Нейтронные дифракционные спектры четырех сплавов $\text{Fe}_{73-x}\text{Ga}_{27}\text{RE}_{xx} = 0.5 \text{ ат.}\%$, RE = Dy, Er, Tb, Yb в начальном литом состоянии (до нагрева, as-cast), измеренные в моде высокого разрешения, в первом приближении одинаковы и содержат только основные и сверхструктурные пики фазы $D0_3$. Финальные состояния, после процедуры нагрева-охлаждения, оказались одинаковы для сплавов с Er, Tb и Yb (сохранилась фаза $D0_3$), но сплав с Dy практически полностью перешел в равновесную фазу $L1_2$ (осталась небольшая примесь фазы A2). В исходном состоянии основные дифракционные пики для всех сплавов несколько уширены по сравнению с пиками от La^{11}B_6 ($\Delta d/d \approx 0.0024$ вместо 0.0020) и остаются практически неизменными для сплавов с Er, Tb и Yb после их нагрева-охлаждения. Исключением является сплав с Dy, находящийся после нагрева-охлаждения в фазе $L1_2$, пики которого значительно и нерегулярно уширены. Анализ с использованием метода Вильямсона-Холла показал, что микроструктура сплавов с Er, Tb и Yb в исходном состоянии представляет собой структурно неупорядоченную матрицу фазы A2 с дисперсно встроенными в нее кластерами упорядоченной фазы $D0_3$, характерные размеры которых составляют $\sim 900 \text{ \AA}$. В результате медленных нагрева и охлаждения атомная структура всего объема сплавов упорядочилась, превратившись в фазу $D0_3$. Некоторое превышение ширин основных дифракционных пиков над вкладом функции разрешения HRFD связано исключительно с наличием статических флуктуаций параметра элементарной ячейки (микродеформациями). Следует отметить, что параметры элементарных ячеек, определенные по основным и по сверхструктурным дифракционным пикам практически идентичны, что означает высокую степень когерентности элементарных ячеек матрицы и кластеров (подробнее см. [11]). Совершенно другая ситуация реализуется для сплава с Dy, как показано на рис. 3, на котором сплошные линии – описание экспериментальных точек с использованием метода наименьших квадратов, штриховая линия по точкам фазы $L1_2$ на (рис. 3б) проведена для наглядности, приведены индексы Миллера первых дифракционных пиков, цифрами указаны величины микродеформаций, штриховая линия внизу –

вклад в ширины пиков от функции разрешения дифрактометра. Исходное состояние – однородное (фаза $D0_3$), состояние после нагрева-охлаждения (фаза $L1_2$) – сильно и анизотропно напряженное. Параметры элементарных ячеек вместе с информацией о фазовых состояниях сплавов в исходном состоянии и после нагрева и охлаждения приведены в табл. 2, где до нагрева приведены параметры ячейки фазы $D0_3$, в последней колонке приведены атомные объемы основной ($L1_2$ или $D0_3$) и дополнительной ($D0_{19}$ или $A2$) фаз после охлаждения сплава, ошибки параметров ячейки составляют около $\pm 0.0005 \text{ \AA}$, ошибки атомных объемов – $\pm 0.05 \text{ \AA}^3$. Поскольку после охлаждения в сплавах присутствуют разные структурные фазы, то размеры их элементарных ячеек удобнее анализировать, сравнивая атомные объемы (объем ячейки, приходящийся на один атом).

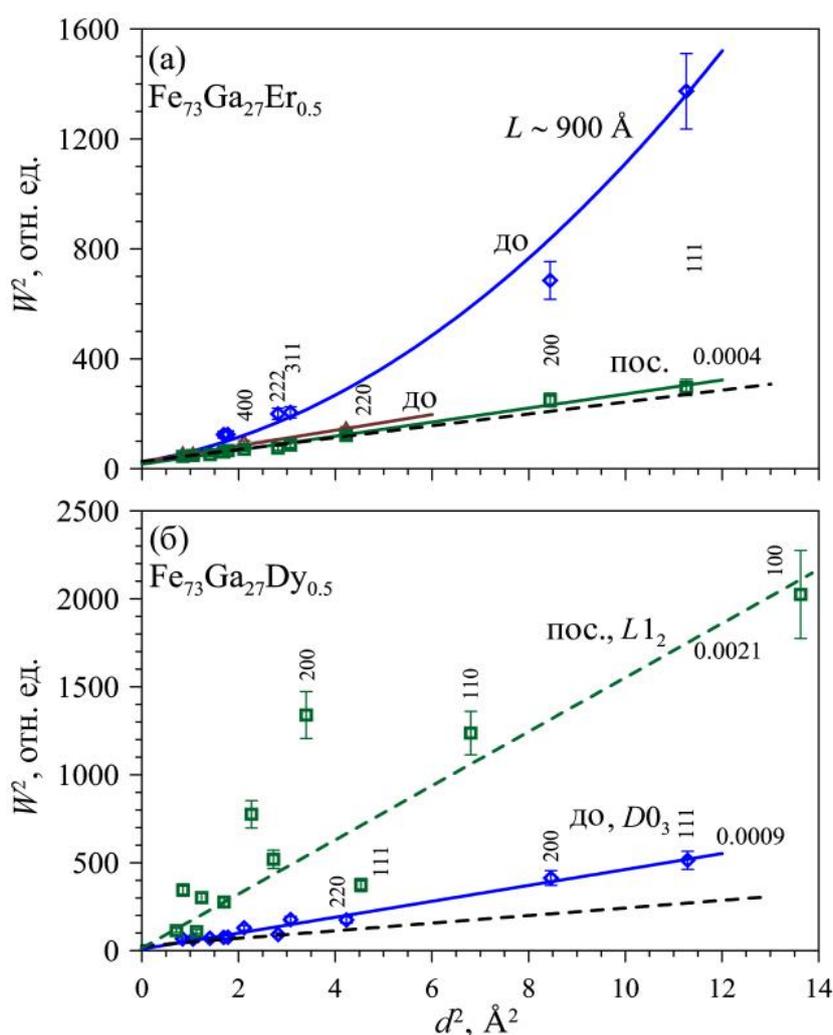


Рис. 3. Построение Вильямсона-Холла для ширины дифракционных пиков сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}\text{Er}_{0.5}$ (а) и $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}\text{Dy}_{0.5}$ (б) в исходном состоянии (ромбы, обозначены до) и после охлаждения (квадраты, обозначены пос.)

Таблица 2. Фазовые состояния сплавов Fe₇₃Ga₂₇-RE (0.5 ат.%) до нагрева и после охлаждения.

Состав	до нагрева	a, Å	после охлаждения	Va, Å ³
Fe ₇₃ Ga ₂₇	D0 ₃	5.817	L1 ₂ + D0 ₁₉	12.52 / 12.48
+ Dy _{0.5}	D0 ₃	5.819	L1 ₂ + A2	12.54 / 12.29
+ Er _{0.5}	A2 + D0 ₃	5.810	D0 ₃	12.30
+ Tb _{0.5}	A2 + D0 ₃	5.819	D0 ₃	12.32
+ Yb _{0.5}	A2 + D0 ₃	5.806	D0 ₃	12.26

1.3. Структурные состояния сплавов Fe_{73-x}Ga₂₇RE_{xx} = 0.1–0.2 ат. %

Нейтронogramмы всех Fe₇₃Ga₂₇RE_{xx} = 0.1–0.2 ат. % сплавов, за исключением Fe₇₃Ga₂₇Yb_{0.2}, в исходном (литом) состоянии, измеренные в режиме высокого разрешения, в первом приближении одинаковы и содержат только основные и сверхструктурные пики фазы D0₃. Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость ±2°C/мин) приводит к формированию преимущественно равновесной фазы L1₂ со следами A2/D0₃ и A3/D0₁₉. От общей картины заметно отличается сплав с Yb. В его исходном состоянии дополнительно к D0₃ присутствует фаза L1₂ с объемной долей ~17%, параметр ячейки которой заметно превышает стандартную величину. При охлаждении сплава с Yb, также как в других составах, формируется стандартная фаза L1₂-I с параметром ячейки a ≈ 3.687 Å, которая становится основной при T < 500°C, но дополнительно к ней в сплаве остается необычная фаза L1₂-II (ее доля ~20%) с параметром ячейки a ≈ 3.708 Å. Соответственно, все дифракционные пики этой фазы выглядят раздвоенными (рис. 4).

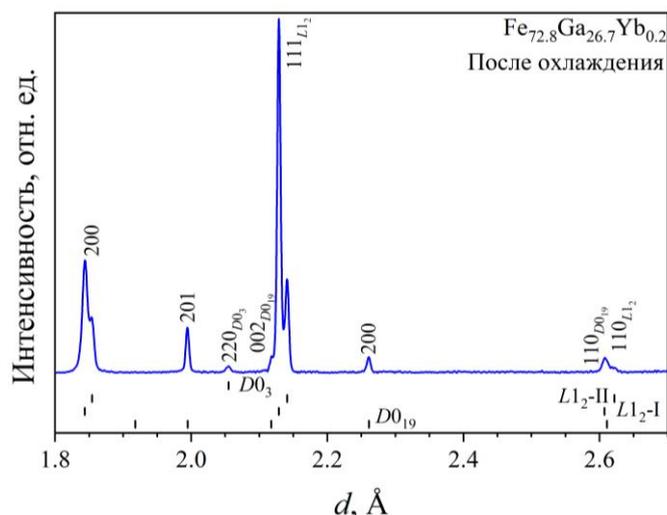


Рис. 4. Участок спектра Fe₇₃Ga₂₇Yb_{0.2} сплава после его охлаждения: фазы L1₂, D0₁₉ и D0₃. Фаза L1₂ присутствует в виде двух модификаций (I и II) с разными параметрами ячейки

В исходном состоянии основные дифракционные пики для всех сплавов немного уширены по сравнению с пиками от La¹¹B₆ ($\Delta d/d \approx 0.0023$ вместо 0.0020) и остаются

уширенными ($\Delta d/d \approx 0.003$) после медленного нагрева и охлаждения сплавов. Анализ показал, что микроструктура для большинства сплавов, кроме сплавов с Tb и Yb, является однородной с большими ($>3000 \text{ \AA}$) ОКР. Микроструктура сплава с Tb представляет собой частично упорядоченную матрицу фазы B2 с дисперсно встроенными в нее кластерами упорядоченной фазы $D0_3$ с размерами ОКР $\sim 400 \text{ \AA}$. У сплава с Yb зависимость ширины пиков фазы $L1_2$ линейная, а для фазы $D0_3$ наблюдается анизотропное уширение пиков, анализ которого с использованием модифицированного метода Вильямсона-Холла [18], показал влияние дислокационного фактора анизотропии как причины уширения пиков этой фазы (подробнее см. [17]). После нагрева-охлаждения во всех сплавах обнаружено резко выраженное анизотропное уширение пиков фазы со структурой $L1_2$. Для сплавов с Pr, Sm, Tb и Yb его причиной уширения является дислокационный фактор, тогда как в сплаве с Er более вероятной причиной является размерный эффект. В табл. 3 приведена информация о фазовых составах сплавов в исходном состоянии и после нагрева-охлаждения. Также на табл. 3 приведены атомные объемы основных ($D0_3$ или $L1_2$) и дополнительных ($D0_{19}$, A2 или A3) фаз до нагрева и после охлаждения сплавов, ошибки определения атомных объемов: $\pm 0.025 \text{ \AA}^3$, а радиусы RE-ионов взяты из таблиц Шеннона для валентного состояния +3 и координации VI.

Таблица 3. Фазовые состояния сплавов $Fe_{73}Ga_{27}RE$ (0.1 -0.2 ат.%) до нагрева и после охлаждения

RE	R, \AA	as-cast	Va, \AA^3	после охлаждения	Va, \AA^3
Er	1.03	$D0_3$	12.30	$L1_2, D0_{19}$	12.52, 12.50
Pr	1.13	$D0_3$	12.32	$L1_2, D0_3, D0_{19}$	12.54, 12.30, 12.51
Sm	1.098	$D0_3$	12.27	$L1_2, D0_3, A3$	12.51, 12.28, 12.47
Tb	1.063	$D0_3$	12.32	$L1_2, D0_3, A3$	12.54, 12.29, 12.51
Yb	1.008	$D0_3, L1_2$	12.25, 12.68	$L1_2\text{-I}, L1_2\text{-II}, D0_3, D0_{19}$	12.53, 12.74, 12.27, 12.49

2. Фазовые переходы при нагреве и охлаждении

Используя моду высокой светосилы, на HRFD были проведены термодифрактометрические эксперименты с рассматриваемыми сплавами. Анализ нейтронных дифракционных спектров, измеренных в ходе непрерывного нагрева и последующего охлаждения сплава со скоростью изменения температуры $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$, позволяет детально проследить за происходящими в нем структурными фазовыми переходами. Для количественного анализа характеристик фаз определяли температурные зависимости интегральных интенсивностей, положений и ширин отдельных характерных дифракционных пиков.

2.1 Нагрев и охлаждение сплавов $Fe_{81-x}Ga_{19}RE_x$

Пример визуализации происходящих в сплаве фазовых превращений в ходе его медленного нагрева до 900°C и последующего охлаждения до КТ показан на рис. 5, где исходное состояние сплава – фаза A2, при охлаждении в матрице фазы A2 образовались кластеры упорядоченной фазы $D0_3$ и в незначительном количестве присутствует A1, индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам A2 и $D0_3$, приведены для ячейки $D0_3$, а время измерения одного спектра – 1 минута, всего 2D карта содержит около 900 спектров.

Типичной особенностью, видимой на такого рода картах, является исчезновение при нагреве и появление при охлаждении дифракционных линий, соответствующих сверхструктурным пикам 111, 200 и т.д. кластеров фазы $D0_3$ в матрице A2.

В сплавах $Fe_{81}Ga_{19}$, $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$ и $Fe_{81}Ga_{19}Yb_{0.1}$ кластеры фазы $D0_3$ отсутствовали в исходном состоянии, но образовывались в ходе первого нагревания [19]. Имеющиеся нерегулярности (особенно заметные при первом нагреве) коррелируют с появлением или исчезновением упорядоченных кластеров и связаны с экстинкционными эффектами. А именно, увеличение экстинкции при упорядочении структуры и ее уменьшение при переходе в неупорядоченное состояние приводят к уменьшению или увеличению интенсивности сильных пиков. Характерный провал интенсивности, сопровождающийся последующим ее скачкообразным увеличением, присутствует и для $Fe_{81}Ga_{19}Dy_{0.1}$ сплава в диапазоне $(320-450)^\circ\text{C}$, хотя явного появления сверхструктурных пиков в этом случае не наблюдается. Однако изменения интенсивностей основных пиков явно указывают на происходящий в этом диапазоне температур процесс формирования кластеров упорядоченной фазы $D0_3$, который, однако, не приводит к установлению в них дальнего порядка.

В подобных сплавах, помимо поведения интенсивностей сверхструктурных пиков, о переходах порядок-беспорядок можно судить по зависимости параметров элементарной ячейки (атомного объема) от температуры. Поведение параметра кристаллической решетки является более чувствительным индикатором перехода, чем интенсивности сверхструктурных пиков. Для сплава $Fe_{81}Ga_{19}$ это проявляется в том, что при первом нагреве образца сплава в литом состоянии явных признаков сверхструктурных пиков не появляется, как показано на рис. 6, где наклонные линии – описание экспериментальных точек линейной функцией в некотором интервале температур, а цифрами указан температурный коэффициент линейного расширения (в ед. $10^{-5} 1/\text{K}$). В то же время, в зависимости $a(T)$ хорошо видно отклонение от линейного роста в интервале температур $(200 \div 500)^\circ\text{C}$. Аналогичное S-образное поведение $a(T)$ наблюдается и для всех составов сплавов, содержащих RE-элемент.

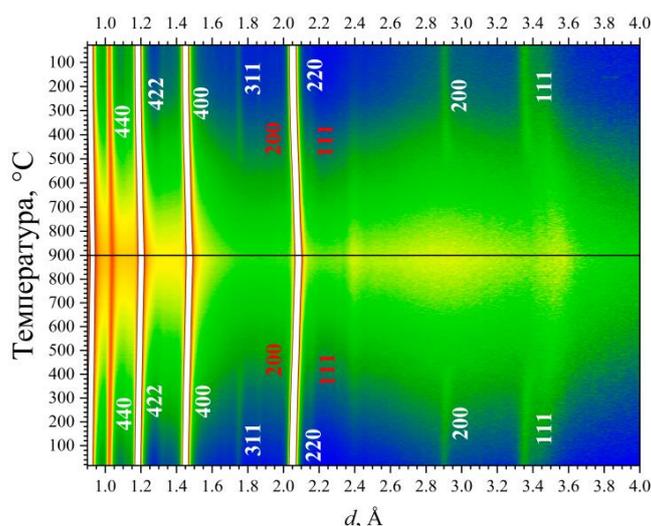


Рис. 5. Дифракционные спектры сплава $Fe_{81}Ga_{19}Dy_{0.1}$, измеренные в ходе его повторного нагрева до 900°C ($+2^\circ\text{C}/\text{мин}$) и последующего охлаждения до КТ ($-2^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Ось температуры – снизу вверх, ось межплоскостных расстояний – слева направо.

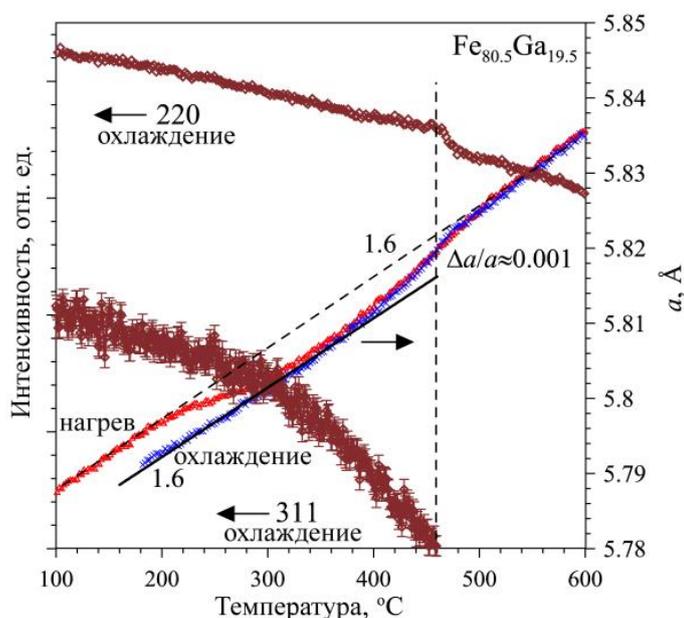


Рис. 6. Зависимость от температуры параметра элементарной ячейки (правая шкала) сплава $Fe_{80.5}Ga_{19.5}$ при его нагреве и последующем охлаждении и интенсивностей основного (220) и сверхструктурного (311) пиков (левая шкала) в ходе охлаждения (переход $A2 \rightarrow A2 + D0_3$)

2.2 Нагрев и охлаждение сплавов $Fe_{73-x}Ga_{27}RE_{x\%} = 0.5 \text{ ат.}\%$

3D визуализация фазовых переходов сплава $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ представлена на рис. 7, где видны сильные основные и слабые сверхструктурные дифракционные пики всех четырех структурных фаз, существующих в этом сплаве при разных температурах. На рис. 7 исходное состояние образца – фаза $D0_3$, при нагреве происходят переходы $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \rightarrow A2$, при охлаждении происходят переходы $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow L1_2$, индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам $A2$, $B2$ и $D0_3$, приведены для ячейки $D0_3$, а время измерения одного спектра – 1 минута, всего 3D карта содержит около 900 спектров.

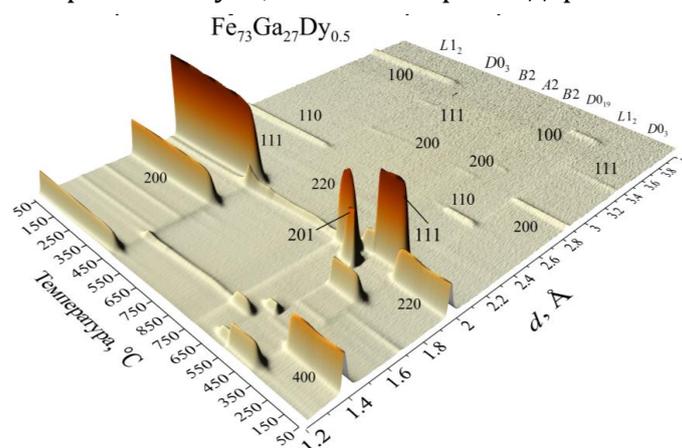


Рис. 7. Дифракционные спектры сплава $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$, измеренные в ходе нагрева и последующего охлаждения со скоростью $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Ось температуры (и времени) направлена снизу вверх, ось межплоскостных расстояний – слева направо

В этом сплаве трансформации структуры во многом повторяют фазовые переходы, наблюдавшиеся для исходного сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ [17, 20]. Отличием от переходов в исходном сплаве стало формирование фазы $B2$ при нагреве в интервале $(680 - 795)^\circ\text{C}$ и при охлаждении в интервале $(810 - 500)^\circ\text{C}$ и формирование фазы $D0_3$ при охлаждении в интервале $(635 - 500)^\circ\text{C}$. Интенсивности сверхструктурных пиков этих фаз относительно малы. Можно предполагать, следовательно, что либо эти фазы формируются в малых изолированных объемах образца, либо мала степень упорядочения их структуры. Но основной особенностью фазовых переходов в сплаве с Dy является полное отсутствие гексагональной фазы $D0_{19}$ при охлаждении, тогда как при охлаждении исходного сплава (без Dy) ее объемная доля и доля фазы $L1_2$ становились примерно одинаковыми при КТ.

Совершенно другая ситуация наблюдается в сплавах с Er и Tb, а именно, при нагреве происходит почти полное подавление образования плотноупакованных фаз $D0_{19}$ и $L1_2$, а при охлаждении они вообще не появляются. Возникающие при нагреве *fcc* и *hcp* фазы неупорядочены ($A1$ вместо $L1_2$ и $A3$ вместо $D0_{19}$), а температурные интервалы их существования невелики: $(450 - 580)^\circ\text{C}$ для $A1$ и $(580 - 650)^\circ\text{C}$ для $A3$. Фазы, основанные на *bcc*-решетке, существуют во всем температурном интервале: $D0_3$ до $\approx 620^\circ\text{C}$, а далее следует $A2$. При охлаждении упорядоченная фаза $D0_3$ образуется при $T \approx 620^\circ\text{C}$. В сплаве с Yb картина переходов еще более упростилась – плотно упакованные фазы отсутствуют не только при охлаждении, но и при нагреве.

2.3 Нагрев и охлаждение сплавов $Fe_{73-x}Ga_{27}RE_{xx} = 0.1 - 0.2 \text{ ат.}\%$

Во всех исследованных сплавах трансформации структуры схожи и в основных чертах повторяют фазовые переходы, наблюдающиеся для исходного сплава $Fe_{73}Ga_{27}$. Основное отличие состоит в том, что в то время как в $Fe_{73}Ga_{27}$ после охлаждения фазы $L1_2$ и $D0_{19}$ присутствуют в примерно равной пропорции [20], во всех сплавах с RE-элементами гексагональная фаза ($D0_{19}$ или $A3$) практически отсутствует. В сплавах, содержащих Er, Pr, Sm и Tb, повышается стабильность фаз со структурами $A2$, $B2$ и $D0_3$ и происходит частичное подавление фазы с $A1$, $L1_2$ при нагреве, что подтверждает выводы, сделанные ранее [4]. В сплаве с Yb в отличие от всех остальных составов структура на основе *fcc*-ячейки ($L1_2$ -II или $A1$ -II) присутствует в количестве 17 % уже в исходном состоянии и сохраняется вплоть до 900°C . Образование в этом составе двух фаз $L1_2$ с различающимися параметрами ячейки происходит при $T \approx 400^\circ\text{C}$ в процессе нагрева и при $T \approx 600^\circ\text{C}$ (рис. 8) в процессе охлаждения. В режиме среднего разрешения расщепления пиков почти не видно, но их ширина увеличивается сразу на $\sim 20\%$. При этой же температуре заметно смещается положение максимумов пиков. Формирование двухфазного состояния происходит в довольно узком температурном интервале, $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$. Такое поведение обусловлено образованием фазы со структурой $L1_2/A1$ -I характерной для сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ при нагреве и охлаждении при уже имеющейся после отливки фазы со структурой $L1_2/A1$ -II, у которой, как ранее было подмечено, параметр ячейки чуть больше.

Так же по скачкообразным изменениям атомного объема определялась степень упорядоченности структуры. Параметр ячейки определяется с высокой точностью из положений интенсивных основных пиков, что делает его более чувствительным

показателем переходов порядок-беспорядок по сравнению с анализом интенсивностей слабых сверхструктурных пиков. Так, у исследованных сплавов наблюдается, что появившееся при охлаждении сверхструктурные пики 111 и 200 фазы $D0_3$, исчезают при достижении определенной температуры. Однако, видимое S-образное изменение атомного объема этой фазы свидетельствует о том, что фаза $D0_3$ продолжает присутствовать, но ее доля в образце слишком мала для регистрации сверхструктурных пиков. Подобное поведение обнаружено во всех исследованных сплавах, в которых после охлаждения сохранились структуры на основе бсс-ячейки.

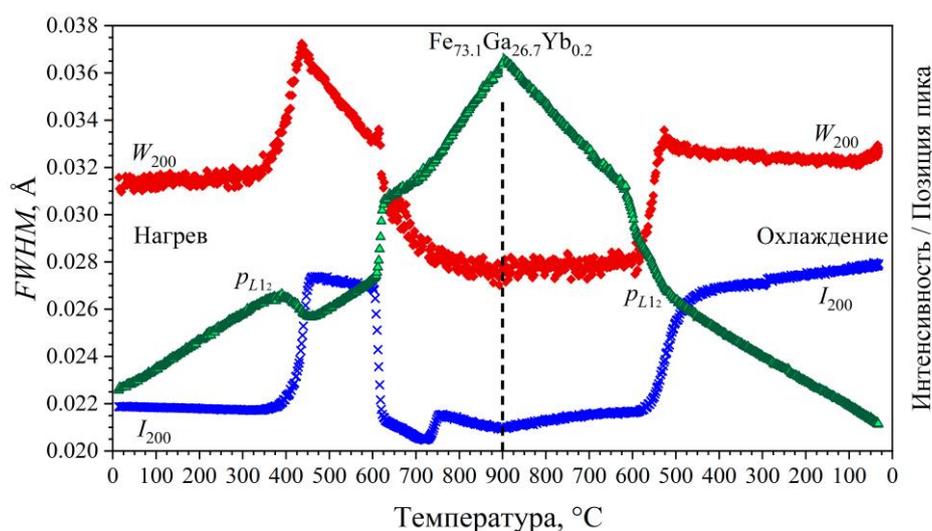


Рис. 8. Корреляция между резким увеличением интенсивности основного пика фазы $L1_2$ (I_{200}), изменением его положения (p_{L1_2}), резким увеличением его ширины (W_{200}) при нагреве и охлаждении сплава $Fe_{73}Ga_{27}Yb_{0.2}$

3. Оценка объемной долитетрагональной $L6_0$ фазы.

Большая часть работ, в которых обсуждается формирование тетрагональной фазы в сплавах Fe-Ga, относится к сплавам с ~19 ат.% Ga. Данные по присутствию этой фазы в сплавах с ~27 ат.% Ga, полученные методом SAED, приведены в работе [10]. Признаков наличия сверхструктурных пиков (011, 211 и т.д.) и характерного расщепления профилей основных дифракционных пиков, которые можно было бы отнести к тетрагональным фазам, ни в одном из измеренных нейтронных дифракционных спектров обнаружено не было (рис. 9). На рис. 9. штрихами отмечены положения основных и сверхструктурных пиков фазы $L1_2$ (100, 110, 111, 200) и расчетные положения пиков возможных тетрагональных фаз $L6_0$ и $D0_{22}$ (сверху вниз), указаны пики, связанные с окружением образца (печь) и следами фазы A2.

Поэтому была сделана попытка оценить возможную долю фазы $L6_0$ в образцах с помощью анализа флуктуаций фона в нейтронограммах. Из сравнения уровня фона с интенсивностями сверхструктурных пиков фазы $D0_3$ и из оценки доли объема, занимаемого кластерами $D0_3$, следует, что если тетрагональная $L6_0$ фаза и присутствует

во всех упомянутых в этом исследовании образцах (как это отмечалось в ряде ТЕМ исследований [7, 5, 9]), то она занимает не более 3% их объема. Подробная информация о том, как проводилась оценка описана в нашем исследовании [13].

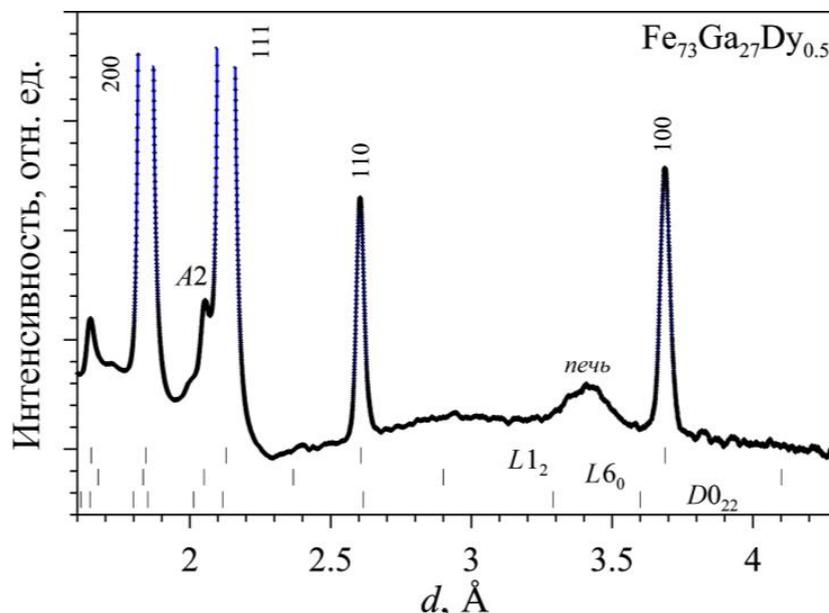


Рис. 9. Нейтронный дифракционный спектр $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}\text{Dy}_{0.5}$, измеренный в области больших $dhkl$ после нагрева и охлаждения сплава. Масштаб по оси ординат увеличен

Обсуждение и выводы

Из приведенных данных по анализу нейтронограмм при высоком разрешении следует, что в исходном as-cast состоянии сплавы $\text{Fe}_{81-x}\text{Ga}_{19}\text{RE}_x$ ($x \approx 0.1$ ат.%) с RE = Dy, Er, Tb и Yb в большинстве своем однородны с фазой неупорядоченной структуры A2, как и исходный сплав $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$. Только в сплавах с Tb уже в исходном состоянии присутствуют упорядоченные $D0_3$ -кластеры с характерными размерами на уровне 60 Å. Это различие, может определяться тем, что в составах с Tb реальное содержание Ga несколько больше, чем в других составах. В исходном состоянии сплавов с другими RE-элементами упорядочение по типу $D0_3$ тоже присутствует, но в виде областей ближнего порядка, не приводящего к появлению дифракционных пиков.

Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) приводит к формированию кластеров фазы $D0_3$ с размерами в диапазоне (200 ÷ 300) Å. Температура их формирования при охлаждении примерно одинакова для всех составов сплавов, а именно, около 480°C . Из анализа ширин сверхструктурных дифракционных пиков следует, что размеры и объемная доля кластеров (~ 0.3 от объема образца) слабо зависят от температуры.

Методом *in situ* дифракции нейтронов в режиме реального времени получена детальная информация о фазовых превращениях в ряде сплавов $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{RE}_x$ (RE = Dy, Er, Tb, Yb)

в диапазоне температур от комнатной до 900°C. Установлено, что в сплавах с ~19 ат.% Ga и $x \leq 0.2$ ат.% структурные перестройки протекают одинаково как в исходном $Fe_{81}Ga_{19}$ сплаве, так и в его легированных микроколичествами RE-элементов аналогах.

При легировании $Fe_{73}Ga_{27}$ сплава редкоземельными элементами RE = Dy, Er, Tb и Yb в количестве ~0.5 ат.% фаза $D0_3$ сохраняется, но организация микроструктуры сплава заметно изменяется. Построения Вильямсона-Холла позволяют сделать вывод, что при легировании Dy микроструктура сплава становится более однородной, что отражается в значительном увеличении характерных размеров ОКР ($L > 3000 \text{ \AA}$). Наоборот, при легировании Er, Tb и Yb микроструктура становится неоднородной, превращаясь в матрицу со структурой фазы A2 с дисперсно встроенными в нее кластерами фазы $D0_3$ с характерными размерами ~900 Å. В результате процедуры контролируемого нагрева и охлаждения со скоростью $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ кластеры фазы $D0_3$ в сплавах с Er, Tb и Yb значительно увеличиваются в размерах (сливаются), что переводит микроструктуру сплавов в однородное состояние с большими размерами ОКР ($L > 3000 \text{ \AA}$).

Структурные перестройки в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ при их нагревании и последующем охлаждении протекают существенно по-разному для разных RE элементов. Фазовые переходы в сплаве с Dy во многом аналогичны переходам в исходном сплаве $Fe_{73}Ga_{27}$, хотя их финальные состояния после охлаждения различаются существенно. В сплавах с Er и Tb в значительной степени подавляется образование плотноупакованных фаз и происходит замещение их упорядоченных состояний на неупорядоченные аналоги. В сплаве с Yb образования плотноупакованных фаз не происходит.

В исходном as-cast состоянии сплавы $Fe_{73}Ga_{27}RE$ с RE = Er, Pr, Sm и Tb в количестве ~0.1 – 0.2 ат.% находятся в метастабильном состоянии со структурой фазы $D0_3$. В сплаве с 0.2 ат.% Yb уже в исходном состоянии присутствует в количестве 17 % фазы $L1_2$. Микроструктура всех сплавов, за исключением $Fe_{73}Ga_{27}Tb_{0.1}$, в исходном состоянии однородная с большими ($>3000 \text{ \AA}$) характерными размерами ОКР и малым (<0.001) уровнем микродеформаций. В сплаве с Tb микроструктура представляет собой матрицу частично упорядоченной фазы B2 с дисперсно встроенными в нее кластерами упорядоченной фазы $D0_3$ с характерными размерами ОКР ~400 Å.

В ходе медленных нагрева и последующего охлаждения сплавов (скорость $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) происходит серия структурных переходов в общих чертах почти одинаковых во всех изученных составах. При нагреве структурные перестройки в сплавах с RE-элементами протекают в целом схоже с $Fe_{73}Ga_{27}$ сплавом. Добавка малого количества Er приводит к небольшой стабилизации структур на основе bcc-ячейки. Сплавы с Pr, Tb и Sm оказались близки друг другу, во всех трех составах повышается стабильность фаз со структурами на основе bcc-ячейки и происходит частичное подавление фазы с $A1/L1_2$ и $A3/D0_{19}$ при нагреве. Причем эффект подавления $A1/L1_2$ и $A3/D0_{19}$ фаз и стабилизации фаз со структурами на основе bcc-ячейки сильнее проявляется у сплава с Tb в количестве 0.08 ат.%, нежели у сплавов с Pr и Sm в которых количество RE больше в 2.5 раза, что указывает на явное влияние конкретного RE на вышеупомянутый процесс. Со сплавом содержащий Yb в количестве 0.2 ат.% все происходит иначе, структуры с fcc-ячейкой, а именно неупорядоченная A1 и упорядоченная $L1_2$ просуществовали во всем исследованном

температурном интервале, чего в сплаве Fe₇₃Ga₂₇ не происходило. Подробный анализ дифрактограмм показал, что фаза (II) со структурой на основе fcc-ячейки, которая существует с момента отливки сплава, изначально отличается от характерной для сплава Fe₇₃Ga₂₇ фазы (I) A1/L1₂ возникающей в процессе медленного нагрева и охлаждения. Причем фаза (II) не исчезает полностью, а лишь разупорядочивается в процессе нагрева и аналогично фазе (I) упорядочивается в процессе охлаждения. Достоверные причины такого поведения сплава с Yb не установлены и требуют дальнейших исследований.

Поскольку ни в одном из изученных сплавов не было обнаружено признаков тетрагональной фазы со структурой L6₀, была сделана попытка оценить возможную долю этой фазы в образцах с помощью анализа флуктуаций фона в нейтронограммах. Из сравнения уровня фона с интенсивностями сверхструктурных пиков фазы D0₃ и из оценки доли объема, занимаемого кластерами D0₃, следует, что если фаза L6₀ и присутствует в образцах, то она занимает не более 3% их объема.

Резюмируя, можно сказать, что результаты нейтронных дифракционных экспериментов демонстрируют отсутствие особых отличий при легировании сплавов Fe₈₁Ga₁₉RE элементами в количестве ~ 0.1 ат.%, однако сплавы с большим количеством галлия Fe₇₃Ga₂₇ показывают явные отличительные признаки при добавлении к сплавам микроколичества RE элемента, будь то ~ 0.1 или 0.5 ат.%. Результаты нейтронных дифракционных экспериментов подтверждают выводы, сделанные в [4] и [8] о подавлении формирования фаз со структурами на основе fcc- (L1₂/A1) и hcp-ячеек (D0₁₉/A3) и стабилизации фаз со структурами на основе bcc-ячейки при легировании Fe₇₃Ga₂₇ сплавов RE элементами. Достоверные причины этих эффектов пока не ясны. Можно предполагать разные фактические доли RE элементов, встроенных в структуру сплава и сконцентрированных по границам кристаллитов. Некоторое различие использованных RE элементов по ионным радиусам вряд ли может вызывать столь значимые следствия. Одной из вероятных причин, может быть, влияние магнитных характеристик этих элементов

Благодарность, конфликт интересов

Авторы благодарят **А. Мохамеда** за помощь в подготовке образцов для исследований. Нейтронные дифракционные эксперименты проведены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Жас ғалым» ИРН AP14971722 (**А.М. Балагуров** и **Б. Мухаметулы**) и РФФ, проект 22-42-04404.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов

Ержанов Б. – существенный вклад в концепцию и дизайн работы; анализ и интерпретация результатов работы, написание текста;

Балагуров А.М. – руководство по исследованию, утверждение окончательного варианта статьи для публикации;

Мухаметулы Б. – проведение инструментальных исследований (нейтронных дифракционных экспериментов);

Самойлова Н.Ю. – анализ результатов работы;

Сумников С.В. – проведение инструментальных исследований (нейтронных дифракционных экспериментов);

Палачева В.В. – пробоподготовка образцов (отливка исследованных образцов);

Головин И.С. – пробоподготовка образцов (отливка исследованных образцов), утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

Список литературы

1. Ma T.Y., Hu S.S., Bai G.H., Yan M., Lu Y.H., Li H.Y., Peng X.L., Ren X.B. Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe–Ga–Tb: Tetragonal nanoparticles//Appl. Phys. Lett.-2015.-№106.-P.112401. <https://doi.org/10.1063/1.4915308> – журнал на англ языке

2. He Y., Jiang C., WuW., Wang B., Duan H., Wang H., Zhang T., Wang J., Liu J., Zhang Z., Stamenov P., Coey J.M.D., Xu H. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping//Acta Mater.-2016.-№109.-P.177-186.<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.056> – журнал на англ языке

3. He Y., Ke X., Jiang C., Miao N., Wang H., Coey J.M.D., Wang Y., Xu H. Interaction of trace rare earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe-Ga alloys//Adv. Funct. Mater.-2018.-№28.-P.1800858.<https://doi.org/10.1002/adfm.201800858> – журнал на англ языке

4. Emdadi A., Palacheva V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Cheverikin V.V., Cifre J., Golovin I.S. Tb-dependent phase transitions in Fe-Ga functional alloys//Intermetallics.-2018.-№93.-P.55-62.<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.017> – журнал на англ языке

5. Wu Y., Chen Y., Meng Ch., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J.M.D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe-Ga crystals//Phys. Rev. Mat.-2019.-№3.-P.033401.<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.033401> – журнал на англ языке

6. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe-Ga сплавов - перспективных материалов для электроники//ФММ.-2020.-№121.-С.937-980.<http://dx.doi.org/10.31857/S0015323020090053> – журнал на англ языке

7. Jin T., Wang H., Golovin I. S., Jiang C. 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.-№115.-P.106628.<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106628> – журнал на англ языке

8. Golovin I.S., Mohamed A.K., Palacheva V.V., Zanaeva E.N., Cifre J., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of phase transitions in Fe-(23-38)Ga-RE alloys//J. Alloy and Comp.-2021.-№874.-P.159882.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159882> – журнал на англ языке

9. Jin T., Wang H., Chen Y., Li T., Wang J., Jiang C. Evolution of nanoheterogeneities and correlative influence on magnetostriction in FeGa-based magnetostrictive alloys//Materials Characterization.-2022.-№186.-P.111780.<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111780> – журнал на англ языке

10. Gou J., Yang T., Qiao R., Liu Y., Ma T. Formation mechanism of tetragonal nanoprecipitates in Fe-Ga alloys that dominate the material's large magnetostriction//Scr. Mater. 2020. V. 185. P. 129-133.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.04.024> – журнал на англ языке
11. Балагуров А.М., Головин И.С. Рассеяние нейтронов в исследованиях функциональных сплавов на основе железа (Fe-Ga, Fe-Al)//УФН.-2021.-№191(7).-С.738-759.<https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.11.038886> – журнал на англ языке
12. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M.J. Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys//Mater. Sci.-2007.-№42.-P.9582.<https://doi.org/10.1007/s10853-007-2096-6> – журнал на англ языке
13. Balagurov A.M., Yerzhanov B., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., Order-disorder phase transitions in Fe₈₁Ga₁₉-RE alloys (RE = Dy, Er, Tb, Yb) according to neutron diffraction data//Phys.Met.Metallogr.-2024.-№125.-P.185–195. <http://dx.doi.org/10.1134/S0031918X2360286X> – журнал на англ языке
14. Balagurov A.M., Yerzhanov B., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., Phase States and Structural Phase Transitions in Fe₇₃Ga₂₇RE_{0.5} (RE = Dy, Er, Tb, Yb) Alloys: A Neutron Diffraction Study//Phys.Met.Metallogr.-2024.-№125.-P.525–534, <http://dx.doi.org/10.1134/S0031918X24600131> – журнал на англ языке
15. Yerzhanov B., Balagurov A.M., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., RE-dependent structures and phase transformations in Fe₇₃Ga₂₇-RE alloys//submitted. – журнал на англ языке
16. Balagurov A.M. Scientific reviews: high-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor//Neutron News.-2005.-№16.-P.8–12.<http://dx.doi.org/10.1080/10446830500454346> – журнал на англ языке
17. Balagurov A.M., Golovin I.S., Bobrikov I.A., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Zlokazov V.B. Comparative study of structural phase transitions in bulk and powdered Fe-27Ga alloy by real-time neutron thermodiffraction//J. Appl.Cryst.-2017.-№50.-P.198–210.<https://doi.org/10.1107/S1600576716020045> – журнал на англ языке
18. Ungar T., Borbely A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis//Appl.Phys.Letters.-1996.-№69.-P.3173–3175.<https://doi.org/10.1063/1.117951> – журнал на англ языке
19. Golovin I.S., Palacheva V.V., Mohamed A.K., Cifre J., Dubov L.Yu., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of atomic ordering in Fe-(16-21)Ga-RE alloy//J. Alloy and Comp.-2021.-№864.-P.158819.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158819> – журнал на англ языке
20. Golovin I.S., Mohamed A.K., Palacheva V.V., Cheverikin V.V., Pozdnyakov A.V., Korovushkin V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Fazel N., Mouas M., Gasser J.- G., Gasser F., Tabary P., Lan Q., Kovacs A., Ostendorp S., Hubek R., Divinski S., Wilde G. Comparative study of structure and phase transitions in Fe-(25-27)%Ga alloys//J. Alloy and Comp.-2019.-№811.-P.152030.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152030> – журнал на англ языке

**Б. Ержанов^{*1,2,3}, А.М. Балагуров^{1,4,5}, Б. Мұхаметұлы^{1,2,6}, Н.Ю. Самойлова¹, С.В. Сумников^{1,5},
В.В. Палачева^{1,5}, И.С. Головин^{1,5}**

¹Ядролық зерттеулердің біріккен институты, Дубна, Ресей

²Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігінің Ядролық физика институты,
Алматы, Қазақстан

³Қазан федералды университеті, Қазан, Ресей

⁴М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу мемлекеттік университеті, Мәскеу, Ресей

⁵«МИСиС» Ұлттық зерттеу технологиялық университеті, Мәскеу, Ресей

⁶Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Fe-Ga-RE үштік қорытпаларындағы құрылымдар мен фазалық ауысуларды нейтрондық дифракциялық зерттеулер (RE = Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb)

Аңдатпа. Сирек жер элементтерінің (RE) (Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb) микроқоспаларымен (~0.1 – 0.5 ат.%) легирленген Fe₈₁Ga₁₉ және Fe₇₃Ga₂₇ қорытпаларындағы фазалық құрамдар мен құрылымдық өзгерістер туралы жаңа деректер ұсынылған. Құрылымдық деректер 900°C дейін қыздыру және 2 °C/мин жылдамдықпен кейінгі салқындату кезінде жоғары рұқсатпен және үздіксіз температураны сканерлеу режимінде орындалған нейтрондық дифракциялық тәжірибелерде алынды. RE элементінің аздаған мөлшерінде (≤ 0.2 ат.%) құрылымдық қайта құрулар бастапқы Fe₈₁Ga₁₉ және Fe₇₃Ga₂₇ қорытпаларында да, олардың легирленген аналогтарында да бірдей жүреді. Керісінше, ~0.5 ат.% мөлшерінде RE бар Fe₇₃Ga₂₇RE қорытпаларында құрылымдық фазалардың түзілу және жойылу реттілігі де, қорытпаның соңғы күйі де сирек жер элементінің түріне байланысты. Бастапқы (құйылған) күйде Fe₈₁Ga₁₉RE қорытпаларының микроқұрылымы негізінен D03 типті қысқа диапазонды ретті аймақтары бар ретсіз матрица (A2 фазасы) болып табылады. Үздіксіз баяу қыздыру процесі (200 – 300) Å диапазонында өлшемдері бар реттелген D0₃ фазасының кластерлерінің пайда болуына әкеледі. Көптеген Fe₇₃Ga₂₇RE қорытпаларының бастапқы күйінде 0.5 ат.% мөлшерінде RE бар микроқұрылымы ~ 900 Å тән өлшемдері бар D0₃ фазасының кластерлері дисперсті түрде енгізілген құрылымдық ретсіз матрица (A2 фазасы) болып табылады. Баяу қыздыру және салқындату процесі кезінде бұл қорытпаларда біртекті күй пайда болады. Үлгілердің барлық көлемінен құрылған нейтрондық дифракциялық спектрлердегі ұқсас қорытпалардың беткі қабаттарының электронды дифракциялық зерттеулерінде бұрын ашылған тетрагональды фаза L6₀ зерттелген Fe-Ga-RE қорытпаларының ешқайсысында табылмады.

Түйін сөздер: Fe-Ga қорытпалары, сирек жер элементтері, құрылымдық фазалық ауысулар, нейтрондық дифракция, магнитострикция

B. Yerzhanov*^{1,2,3}, **A.M. Balagurov**^{1,4,5}, **B. Mukhametuly**^{1,2,6},
N.Yu. Samoylova¹, **S.V. Sumnikov**^{1,5}, **V. V. Palacheva**^{1,5}, **I. S. Golovin**^{1,5}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

²Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan,
Almaty, Republic of Kazakhstan

³Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

⁴Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

⁵National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russian Federation

⁶Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Neutron diffraction studies of structures and phase transitions in ternary Fe-Ga-RE alloys (RE = Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb)

Abstract. New data on the phase compositions and structural transformations in Fe₈₁Ga₁₉ and Fe₇₃Ga₂₇ alloys doped with trace amount (~0.1 – 0.5 at.%) of rare earth elements (RE) (Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb) are presented. The structural data were obtained in neutron diffraction experiments performed with high resolution and in the continuous temperature scanning mode during heating to 900°C and subsequent cooling at a rate of 2 °C/min. At a small amount of the RE element (≤ 0.2 at.%), structural rearrangements proceed in generally the same way both in the initial Fe₈₁Ga₁₉ and Fe₇₃Ga₂₇ alloys and in their alloyed analogs. On the contrary, in Fe₇₃Ga₂₇ RE alloys with RE in the amount of ~0.5 at.%, both the sequence of forming and disappearing structural phases and the final state of the alloy depend on the type of rare earth element. In the initial (as-cast) state, the microstructure of Fe₈₁Ga₁₉RE alloys is predominantly a disordered matrix (phase A2) with regions of short-range order of the D0₃ type. The process of continuous slow heating leads to the formation of clusters of the ordered phase D0₃ with sizes in the range of (200 – 300) Å. The microstructure of most Fe₇₃Ga₂₇RE alloys with RE in the initial state is a structurally disordered matrix (phase A2) with dispersedly embedded clusters of the D0₃ phase with characteristic sizes of ~900 Å. During slow heating and cooling, a homogeneous state is formed in these alloys. The tetragonal phase L6₀, previously discovered in electron diffraction studies of surface layers of similar alloys, was not found in neutron diffraction spectra formed by the entire volume of samples in any of the studied Fe-Ga-RE alloys.

Keywords: Fe-Ga alloys, rare earth elements, structural phase transitions, neutron diffraction, magnetostriction

References

1. Ma T.Y., Hu S.S., Bai G.H., Yan M., Lu Y.H., Li H.Y., Peng X.L., Ren X.B. Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe–Ga–Tb: Tetragonal nanoparticles//Appl. Phys. Lett.-2015.-№106.-P.112401. <https://doi.org/10.1063/1.4915308>
2. He Y., Jiang C., WuW., Wang B., Duan H., Wang H., Zhang T., Wang J., Liu J., Zhang Z., Stamenov P., Coey J.M.D., Xu H. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping//Acta Mater.-2016.-№109.-P.177-186.<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.056>
3. He Y., Ke X., Jiang C., Miao N., Wang H., Coey J.M.D., Wang Y., Xu H. Interaction of trace rare earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe-Ga alloys//Adv. Funct. Mater.-2018.-№28.-P.1800858.<https://doi.org/10.1002/adfm.201800858>

4. Emdadi A., Palacheva V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Cheverikin V.V., Cifre J., Golovin I.S. Tb-dependent phase transitions in Fe-Ga functional alloys//Intermetallics.-2018.-№93.-P.55-62.<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.017>
5. Wu Y., Chen Y., Meng Ch., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J. M. D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe-Ga crystals//Phys. Rev. Mat.-2019.-№3.-P.033401.<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.033401>
6. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe-Ga сплавов - перспективных материалов для электроники//ФММ.-2020.-№121.-С.937-980.<http://dx.doi.org/10.31857/S0015323020090053>
7. Jin T., Wang H., Golovin I. S., Jiang C. Microstructure investigation on magnetostrictive Fe_{100-x}Ga_x and (Fe_{100-x}Ga_x)_{99.8}Tb_{0.2} alloys for 19 ≤ x ≤ 29//Intermetallics.-2019.-№115.-P.106628.<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106628>
8. Golovin I.S., Mohamed A.K., Palacheva V.V., Zanaeva E.N., Cifre J., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of phase transitions in Fe-(23-38)Ga-RE alloys//J. Alloy and Comp.-2021.-№874.-P.159882.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159882>
9. Jin T., Wang H., Chen Y., Li T., Wang J., Jiang C. Evolution of nanoheterogeneities and correlative influence on magnetostriction in FeGa-based magnetostrictive alloys//Materials Characterization.-2022.-№186.-P.111780.<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111780>
10. Gou J., Yang T., Qiao R., Liu Y., Ma T. Formation mechanism of tetragonal nanoprecipitates in Fe-Ga alloys that dominate the material's large magnetostriction//Scr. Mater. 2020. V. 185. P. 129-133.<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.04.024>
11. Балагуров А.М., Головин И.С. Рассеяние нейтронов в исследованиях функциональных сплавов на основе железа (Fe-Ga, Fe-Al)//УФН.-2021.-№191(7).-С.738-759.<https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.11.038886>
12. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M.J. Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys//Mater. Sci.-2007.-№42.-P.9582.<https://doi.org/10.1007/s10853-007-2096-6>
13. Balagurov A.M., Yerzhanov B., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., Order-disorder phase transitions in Fe₈₁Ga₁₉-RE alloys (RE = Dy, Er, Tb, Yb) according to neutron diffraction data//Phys.Met.Metallogr.-2024.-№125.-P.185-195. <http://dx.doi.org/10.1134/S0031918X2360286X>
14. Balagurov A.M., Yerzhanov B., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., Phase States and Structural Phase Transitions in Fe₇₃Ga₂₇RE_{0.5} (RE = Dy, Er, Tb, Yb) Alloys: A Neutron Diffraction Study//Phys.Met.Metallogr.-2024.-№125.-P.525-534, <http://dx.doi.org/10.1134/S0031918X24600131>
15. Yerzhanov B., Balagurov A.M., Mukhametuly B., Samoylova N.Yu., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Golovin I.S., RE-dependent structures and phase transformations in Fe₇₃Ga₂₇-RE alloys//submitted.
16. Balagurov A.M. Scientific reviews: high-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor//Neutron News.-2005.-№16.-P.8-12.<http://dx.doi.org/10.1080/10446830500454346>
17. Balagurov A.M., Golovin I.S., Bobrikov I.A., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Zlokazov V.B. Comparative study of structural phase transitions in bulk and powdered Fe-27Ga alloy by real-time neutron thermodiffraction//J. Appl.Cryst.-2017.-№50.-P.198-210.<https://doi.org/10.1107/S1600576716020045->

18. Ungar T., Borbely A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis//Appl. Phys. Letters.-1996.-№69.-P.3173–3175.<https://doi.org/10.1063/1.117951>
19. Golovin I.S., Palacheva V.V., Mohamed A.K., Cifre J., Dubov L.Yu., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of atomic ordering in Fe-(16-21)Ga-RE alloy//J. Alloy and Comp.-2021.-№864.-P.158819.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158819>
20. Golovin I.S., Mohamed A.K., Palacheva V.V., Cheverikin V.V., Pozdnyakov A.V., Korovushkin V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Fazel N., Mouas M., Gasser J.- G., Gasser F., Tabary P., Lan Q., Kovacs A., Ostendorp S., Hubek R., Divinski S., Wilde G. Comparative study of structure and phase transitions in Fe-(25-27)%Ga alloys//J. Alloy and Comp.-2019.-№811.-P.152030.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152030>

Сведения об авторах:

Ержанов Б. – автор для корреспонденции, аспирант казанского федерального университета, 420008, ул. Кремлевская, 18, Казань, Россия; стажер-исследователь объединенного института ядерных исследований, лаборатории нейтронной физики, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия; научный сотрудник Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, ул. Ибрагимова, 1, 050032 Алматы, Казахстан;

Балагуров А.М. – доктор физико-математических наук, профессор Московского государственного университета, главный научный сотрудник объединенного института ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия;

Мухаметулы Б. – PhD, заместитель директора лаборатории по научной работе, объединенного института ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия; заместитель главного инженера КИР ВВР-К Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, ул. Ибрагимова, 1, 050032 Алматы, Казахстан;

Самойлова Н.Ю. – PhD, старший научный сотрудник объединенного института ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия;

Сумников С.В. – младший научный сотрудник объединенного института ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия;

Палачева В.В. – PhD, младший научный сотрудник Университета науки и технологий МИСИС, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1, 119049, Москва, Россия;

Головин И.С. – доктор физико-математических наук, профессор Университета науки и технологий МИСИС, Ленинский проспект д. 4, стр. 1, 119049, Москва, Россия.

Yerzhanov B. – corresponding author, postgraduate student, Kazan Federal University, 420008, Kremlevskaya str., 18, Kazan, Russia; research assistant, Joint Institute for Nuclear Research, Laboratory of Neutron Physics, Joliot-Curie str., 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia; research associate, Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Ibragimova str., 1, 050032 Almaty, Kazakhstan;

Balagurov A.M. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Moscow State University, Chief Researcher, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie str., 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia;

Mukhametuly B. – PhD, Deputy Director of the Laboratory for Research, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia; Deputy Chief Engineer of the WWR-K Research and Development Department of the Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Ibragimova str., 1, 050032 Almaty, Kazakhstan;

Samoylova N.Y. – PhD, Senior Researcher, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia;

Sumnikov S.V. – Junior Researcher, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia;

Palacheva V.V. – PhD, Junior Researcher, MISIS University of Science and Technology, Leninsky pr-kt, 4, building 1, 119049, Moscow, Russia;

Golovin I.S. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, MISIS University of Science and Technology, Leninsky st., 4, building 1, 119049, Moscow, Russia.

Ержанов Б. – хат-хабар авторы, Қазан федералды университетінің аспиранты, 420008, Кремлевская, 18, Қазан, Ресей; Біріккен ядролық зерттеулер институтының нейтрондық физика зертханасының стажер-зерттеушісі, Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей; Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігі Ядролық физика институтының ғылыми қызметкері, Ибрагимова, 1, 050032 Алматы, Қазақстан;

Балагуров А.М. – физика-математика ғылымдарының докторы, Мәскеу мемлекеттік университетінің профессоры, Біріккен ядролық зерттеулер институтының бас ғылыми қызметкері, Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей;

Мұхаметұлы Б. – PhD, Біріккен ядролық зерттеулер институты зертханасы директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары, Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей; Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігі КИР ВВР-К Ядролық физика институты бас инженерінің орынбасары, Ибрагимова, 1, 050032 Алматы, Қазақстан;

Самойлова Н.Ю. – PhD, Біріккен ядролық зерттеулер институтының аға ғылыми қызметкері, Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей;

Сумников С.В. – ғылыми дәрежесі жоқ, Біріккен ядролық зерттеулер институтының кіші ғылыми қызметкері, Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей;

Палачева В.В. – PhD, Ғылым және технология университетінің кіші ғылыми қызметкері МИСиС, Ленинский даңғылы, 4, 1 ғимарат, 119049, Мәскеу, Ресей;

Головин И.С. – физика-математика ғылымдарының докторы, Ғылым және технология университетінің профессоры МИСиС, Ленинский даңғылы, 4, 1 корпус, 119049, Мәскеу, Ресей.



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).