

01,05

## Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо–галлий

© В.А. Лукшина<sup>1,2</sup>, Д.А. Шишкин<sup>1,2</sup>, А.Р. Кузнецов<sup>1,2</sup>, Н.В. Ершов<sup>1</sup>, Ю.Н. Горностырев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: lukshina@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2020 г.

Принята к публикации 28 апреля 2020 г.

Исследована концентрационная зависимость магнитных свойств сплавов железа с 3–25 at.% галлия. Показано, что по мере увеличения содержания галлия индукция насыщения монотонно уменьшается, а коэрцитивная сила демонстрирует ступенчатый рост со скачком от 85 до 135 A/m между 12 и 15 at.% Ga. Изучено влияние термомагнитной обработки в постоянном магнитном поле (magnetic field annealing (MFA)) на поведение остаточной индукции и коэрцитивной силы в образцах сплава, содержащих от 3 до 18 at.% галлия. В результате MFA в сплаве индуцируется магнитная анизотропия: петли магнитного гистерезиса становятся более узкими, увеличивается остаточная индукция и снижается коэрцитивная сила. Эффективность MFA достигает своего максимума при содержании Ga 15–18 at.%. Обсуждаются особенности структурного состояния сплавов железо–галлий и их роль в формировании магнитных свойств в процессе отжига в постоянном магнитном поле.

**Ключевые слова:** сплавы железо–галлий, термомагнитная обработка, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49899.095

### 1. Введение

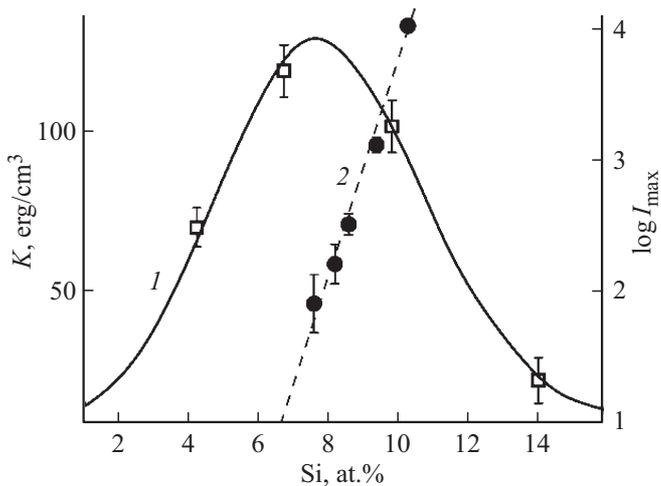
Сплавы Fe–X (X = Al, Si, Ga, Ge) на основе ОЦК-Fe с концентрацией легирующих элементов, близкой к границе двухфазной области, вызывают значительный интерес в связи с их необычными магнитными свойствами, такими как наведенная магнитная анизотропия (Fe–Al, Fe–Si) [1], большая (Fe–Al) [2] или гигантская магнитострикция (Fe–Ga, Fe–Ge) [3,4]. Явление наведенной магнитной анизотропии, формирующейся в результате термомагнитной обработки (отжиг и охлаждение в магнитном поле — magnetic field annealing (MFA)), впервые обнаружено [5] и детально исследовано для сплавов Fe–Si, Fe–Al [6–12]. В то же время, для сплавов Fe–Ga, Fe–Ge, в которых легирование сопровождается значительным увеличением магнитострикции [13–15], вопрос о влиянии MFA на их магнитные свойства остается не исследованным.

Особый интерес к системе Fe–Ga связан с необычно высоким значением тетрагональной магнитострикции  $(3/2)\lambda_{100} = 400 \cdot 10^{-6}$  в закаленном сплаве Fe–17 at.% Ga [16]. Установлено, что величина магнитострикции зависит от термической предыстории образца [13]: сплавы Fe–(17–27) at.% Ga, подвергнутые закалке, имеют магнитострикцию на 20% выше, чем образцы, медленно охлажденные после отжига. Это наблюдение указывает на существенную роль микроструктуры в формировании магнитных свойств сплавов Fe–Ga. Так в работе [17] с помощью первопринципных расчетов было

показано, что структура B2-типа обеспечивает наблюдаемое возрастание коэффициента магнитострикции (по сравнению с D0<sub>3</sub>-структурой) при увеличении содержания галлия. Согласно представлениям, сформулированным в [18], существование случайно ориентированных пар атомов галлия, являющихся вторыми соседями и представляющими собой элемент ближнего B2-порядка, является причиной увеличения магнитострикции, поскольку при концентрации до 17 at.% ее величина изменяется пропорционально квадрату концентрации галлия в  $\alpha$ -FeGa. В то же время, в работах [19–21] авторы предположили, что именно D0<sub>3</sub> локальное упорядочение важно для увеличения магнитострикции в сплавах железо–галлий.

Наши рентгендифракционные исследования атомной структуры образцов сплава Fe–18 at.% Ga показали [22], что в образце, закаленном после выдержки в парамагнитном состоянии, имеются субнанометровые (размером  $\sim 0.6$  nm) кластеры со структурой типа B2 и области D0<sub>3</sub>-фазы со средним размером около 1.6 nm. После отжига в ферромагнитном состоянии формируется дальний D0<sub>3</sub>-порядок. При этом доля и размеры B2-кластеров практически не изменяются.

Для магнитомягких сплавов системы Fe–Si [23], упомянутые выше разные способы термической обработки (закалка или отжиг) также приводят к различной тонкой атомной структуре, характеризующейся B2 или D0<sub>3</sub> ближним порядком. Подобное изменение структурного состояния наблюдалось в сплавах Fe–Si также после



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость магнитной анизотропии в сплавах железо–кремний (светлые квадраты), индуцированной вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ , и ее аппроксимация (сплошная линия) — кривая 1 (данные взяты из [7]) и логарифма интенсивности максимумов пика  $I_{\max}$  (черные кружки) от сверхструктуры  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ( $D0_3$ ), взятой из эксперимента по дифракции нейтронов [37] и ее линейная аппроксимация (штриховая линия) — прямая 2.

MFA [24–31] и после термомеханических обработок (выдержка и охлаждение образца в присутствии растягивающих нагрузок, tensile stress annealing (TSA)) [26,27,29,30]. Методом рентгеновской дифракции было показано, что в монокристаллических образцах сплавов, содержащих от 5 до 10 at.% Si, имеются кластеры, состоящие из ячеек, упорядоченных по типу  $B2$ -фазы [31]. Эти кластеры имеют анизотропную форму; они более вытянуты вдоль одной из осей  $\langle 100 \rangle$ , являющейся осью легкого намагничивания в  $\alpha$ -железе и в сплавах на его основе. Позднее такие же  $B2$ -кластеры были обнаружены в сплавах железа с 7 и 9 at.% алюминия [32,33].

Показано, что в сплавах Fe–Si наведение магнитной анизотропии при MFA в постоянном поле [24–27,29,30] или в процессе термомеханической обработки [25,29,30] сопровождается возникновением анизотропии ближнего порядка вдоль одного из трех легких направлений  $\langle 100 \rangle$ , которое ближе всего к направлению постоянного магнитного поля или направлению механического растяжения. Подавление наведенной магнитной анизотропии в процессе MFA в переменном магнитном поле [34] или закалки в воде из парамагнитного состояния [35,36] сопровождается уменьшением анизотропии ближнего порядка. Возникшие в ходе термических обработок особенности тонкой атомной структуры сплава определяют поведение магнитных свойств и магнитной доменной структуры при дальнейшем намагничивании и перемагничивании образцов.

Важной особенностью железокремнистых сплавов является концентрационная зависимость константы наведенной магнитной анизотропии,  $K$  [7]. Как показано

на рис. 1, константа наведенной магнитной анизотропии меняется немонотонно, достигая максимума при  $C_{\text{Si}} \approx 7\text{--}8$  at.%. Появление наведенной одноосной магнитной анизотропии объясняется в рамках представлений о направленном упорядочении пар атомов Si–Si, которые подтверждаются экспериментальным наблюдением  $B2$ -кластеров и их анизотропным распределением после MFA [24–26]. Дальнейшее уменьшение энергии анизотропии при  $C_{\text{Si}} > 8$  at.% до значения  $K$  близкого к нулю при  $C_{\text{Si}} = 14$  at.%, может быть связано с развитием дальнего порядка (образование сверхструктуры  $D0_3$ , кривая 2), который обнаруживается дифракционными методами в сплавах с концентрацией кремния от 8 at.% и выше [37].

Концентрационную зависимость эффекта MFA можно наблюдать, рассматривая поведение и других магнитных характеристик. Так в работе [38] изучено поведение максимальной проницаемости Fe–Si-сплавов после отжига без поля и в поле. Показано, что наибольшая эффективность отжига в магнитном поле приходится на концентрации от 10 до 12 at.% и спадает практически до нуля при 15 at.% кремния. В работе [12] исследованы сплавы Fe–Al, где на примере поведения константы магнитной анизотропии, наведенной вдоль направлений  $[001]$  или  $[011]$  показано, что эффективность MFA максимальна при концентрации 20–24 at.% алюминия и спадает до нуля в районе 30 at.%.

Сплавы железа с галлием также, как с кремнием, или алюминием, относятся к упорядочивающимся твердым растворам замещения, в которых при небольших концентрациях легирующего элемента имеются анизотропные кластеры  $B2$ -фазы субнанометрового размера [22,27,30,32] или модифицированной  $D0_3$ -фазы [39]. Поэтому можно ожидать, что для сплавов системы железо–галлий тоже будет эффективна термомагнитная обработка, приводящая к изменению атомной структуры, и, как следствие, — к изменению магнитных свойств. В условиях MFA  $B2$ -кластеры могут, вероятно, ориентироваться преимущественно вдоль одной из осей легкого намагничивания, составляющей наименьший угол с направлением внешнего поля. В результате формирования анизотропного ближнего порядка локальная намагниченность будет ориентироваться вдоль одной из осей  $\langle 100 \rangle$ , которая становится осью наилегчайшего намагничивания. Магнитомягкие свойства, измеренные при перемагничивании вдоль этой оси, будут существенно улучшаться, в поперечных направлениях — ухудшаться. Исследование влияния MFA на магнитные свойства сплавов железо–галлий проводится в настоящей работе.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для выполнения исследований были отлиты поликристаллические сплавы железа с галлием в виде стержней диаметром около 10 mm, размер кристаллических зерен в которых варьировался от 1 до 4 mm. Содержание

галлия изменялось от 3 до 25 at.% с шагом около 3 at.%. Из стержней на электроискровом станке вырезались диски диаметром 9–9.8 mm и толщиной 0.24–0.64 mm, из дисков — кольца с диаметром отверстия 5 mm. Первоначально все образцы для рафинирования и снятия внутренних механических напряжений проходили отжиг (thermal annealing, TA) в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg при температуре 1050°C в течение 4 h. Медленное охлаждение без внешних воздействий образцов после TA сопровождалось локальной MFA в насыщающем магнитном поле каждого отдельного домена по-разному ориентированных зерен. Это состояние образцов принимали за исходное.

На дисковых образцах всех составов в магнитном поле до 640 kA/m измерялись петли гистерезиса с помощью вибромагнетометра Lake Shore 7407 VSM (ЦКП ИФМ УрО РАН). Измерения проводились при комнатной температуре в двух взаимно перпендикулярных направлениях для усреднения возможного влияния преимущественной ориентации довольно больших зерен и анизотропии магнитных свойств, формирующейся при локальной MFA во время медленного охлаждения образцов. Относительная ошибка измерений не превышала 1%. Из петель вычислялись максимальная индукция —  $B_{\max}$  и коэрцитивная сила —  $H_c$ .

Для изучения влияния MFA на магнитные свойства была выбрана кольцевая форма образцов, чтобы исключить воздействие размагничивающего фактора на поведение магнитных свойств. В связи с тем, что с увеличением содержания галлия материал становился все более хрупким, кольца были сделаны для сплавов, содержащих до 18 at.% Ga. Намагничивающее поле при MFA создавалось обмоткой, намотанной на кольцо (кольцо использовалось в качестве сердечника), поэтому магнитное поле было циркулярным, в любой точке лежащим в плоскости кольца и направленным перпендикулярно его радиусу. Величина магнитного поля при MFA около 2400 A/m (30 Oe) выбиралась, исходя из результатов исследований железокремнистых сплавов, проведенных ранее [10]. После MFA в поле такой величины на Fe–Si-сплавах достигалось максимальное улучшение магнитных свойств. Отжиг в магнитном поле проводился при температуре 450°C, выдержка составляла 5 min.

Магнитное состояние кольцевых образцов в исходном состоянии и после MFA контролировалось по частным петлям гистерезиса, измеренным с помощью гальванометрического компенсационного микроверметра в поле до 2000 A/m. Намагничивающая и измерительная обмотки наносились на кольцевой образец, то есть намагничивание и измерение образца проводилось вдоль того же направления (вдоль образца), вдоль которого было направлено магнитное поле в процессе обработки MFA. Частные петли гистерезиса обычно имеют несколько меньшие значения максимальной индукции, остаточной индукции и коэрцитивной силы, чем предельные. Тем не менее, измерение и анализ частных петель является обычной практикой при изучении поведения

магнитных свойств и правильно отражает содержание происходящих изменений.

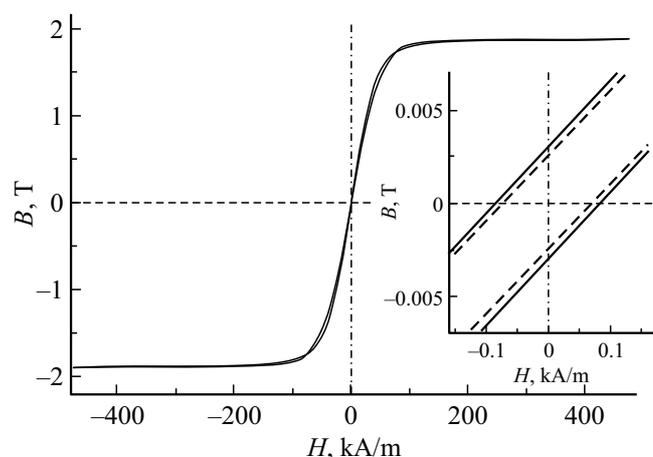
Из петель определялись максимальная (для намагничивающего поля 2000 A/m) индукция,  $B_m$ , остаточная индукция,  $B_r$ , и коэрцитивная сила,  $H_c$ . Погрешности измерения магнитных свойств составляли: 3% для  $H_c$  и 7% для  $B_r$  и  $B_m$ . Эффективность MFA оценивалась по изменениям этих параметров при определенной концентрации галлия.

### 3. Результаты и обсуждение

Петля магнитного гистерезиса, измеренная для дискового образца сплава железо–галлий, содержащего 9 at.% Ga приведена на рис. 2. Для образцов других составов петли не приводятся, потому что выглядят аналогично. Начиная примерно с поля напряженностью 240 A/m, намагниченность образца выходит на насыщение и при дальнейшем увеличении поля практически не изменяется. Магнитную индукцию образцов, содержащих от 3 до 25 at.% Ga, в поле напряженностью 640 A/m будем принимать в качестве индукции насыщения —  $B_{\max}$ , а петлю магнитного гистерезиса в пределах от –640 A/m до +640 A/m — считать предельной.

Концентрационная зависимость  $B_{\max}$  дисковых образцов сплава показана на рис. 3. При увеличении содержания галлия индукция снижается от 240 до 150 emu/g (или от 2 до 1.35 T) с видимым увеличением скорости снижения при концентрации  $C_{Ga} = 15$  at.%.

Пользуясь аналогией с железокремниевыми сплавами [40], изменение наклона кривой концентрационной зависимости максимальной индукции можно объяснить изменением фазового состава образцов. Вероятнее всего, по мере роста концентрации галлия, в сплаве сначала



**Рис. 2.** Предельная петля гистерезиса для сплава Fe–9 at.% Ga. На вставке показана часть петли гистерезиса при малых полях и индукциях. Разница в значениях  $H_c$  и  $B_r$ , полученных при измерениях диска в двух произвольных, но перпендикулярных направлениях (штриховая и сплошная линии на вставке), не превышает 6–7%.

Магнитные свойства образцов разного состава, рассчитанные из петель гистерезиса после ТА и MFA (индукция максимальная —  $B_m$  и остаточная —  $B_r$ , коэрцитивная сила —  $H_c$  и плотность энергии наведенной магнитной анизотропии —  $\Delta A$ ) при максимальной напряженности магнитного поля  $H_{max} = 2000$  А/м

Ga, at.%	$B_m$ , Т			$B_r$ , Т			$H_c$ , А/м			$\Delta A$ , $J/m^3$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	ТА	MFA	$\Delta$ , %	ТА	MFA	$\Delta$ , %	ТА	MFA	$\Delta$ , %	
3	1.43	1.43	0	1.13	1.17	+4	36	26	-7	18
6	1.43	1.43	0	0.84	0.91	+9	30	26	-14	26
9	1.40	1.37	-2	0.17	0.38	+120	36	29	-20	140
12	1.32	1.32	0	0.14	0.54	+270	29	15	-48	170
15	1.21	1.21	0	0.034	0.45	+1220	49	15	-69	370
18	0.87	1.03	+18	0.058	0.074	+28	75	22	-70	640

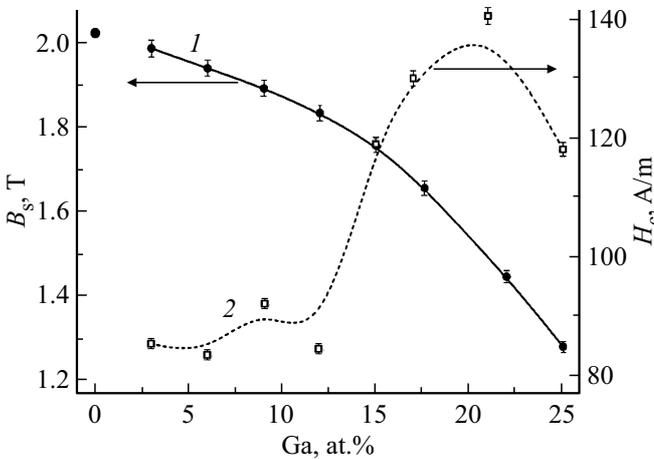


Рис. 3. Индукция насыщения (1) и коэрцитивная сила (2) образцов Fe–Ga в зависимости от содержания галлия. Индукция насыщения чистого  $\alpha$ -железа взята из [41].

ла появляются небольшие кластеры  $D0_3$ -фазы ( $Fe_3Ga$ ), имеющие из-за большой доли галлия в них существенно меньшую индукцию насыщения, которые затем, за счет поглощения неупорядоченного твердого раствора ( $A2$ -фазы) вырастают и в размерах, и в объемной доле, что ускоряет процесс снижения  $B_{max}$  в зависимости от концентрации  $C_{Ga}$ .

Коэрцитивная сила, измеренная из предельных петель гистерезиса и также приведенная на рис. 3, ступенчато изменяется от 85–90 А/м при  $C_{Ga} = 3–12$  at.% до  $135 \pm 8$  А/м при 15–22 at.% и затем снижается до  $\sim 120$  А/м при 25 at.%. Характер концентрационной зависимости  $H_c$  возможно тоже связан с изменениями фазового состава образцов сплава железо–галлий по мере увеличения концентрации галлия.

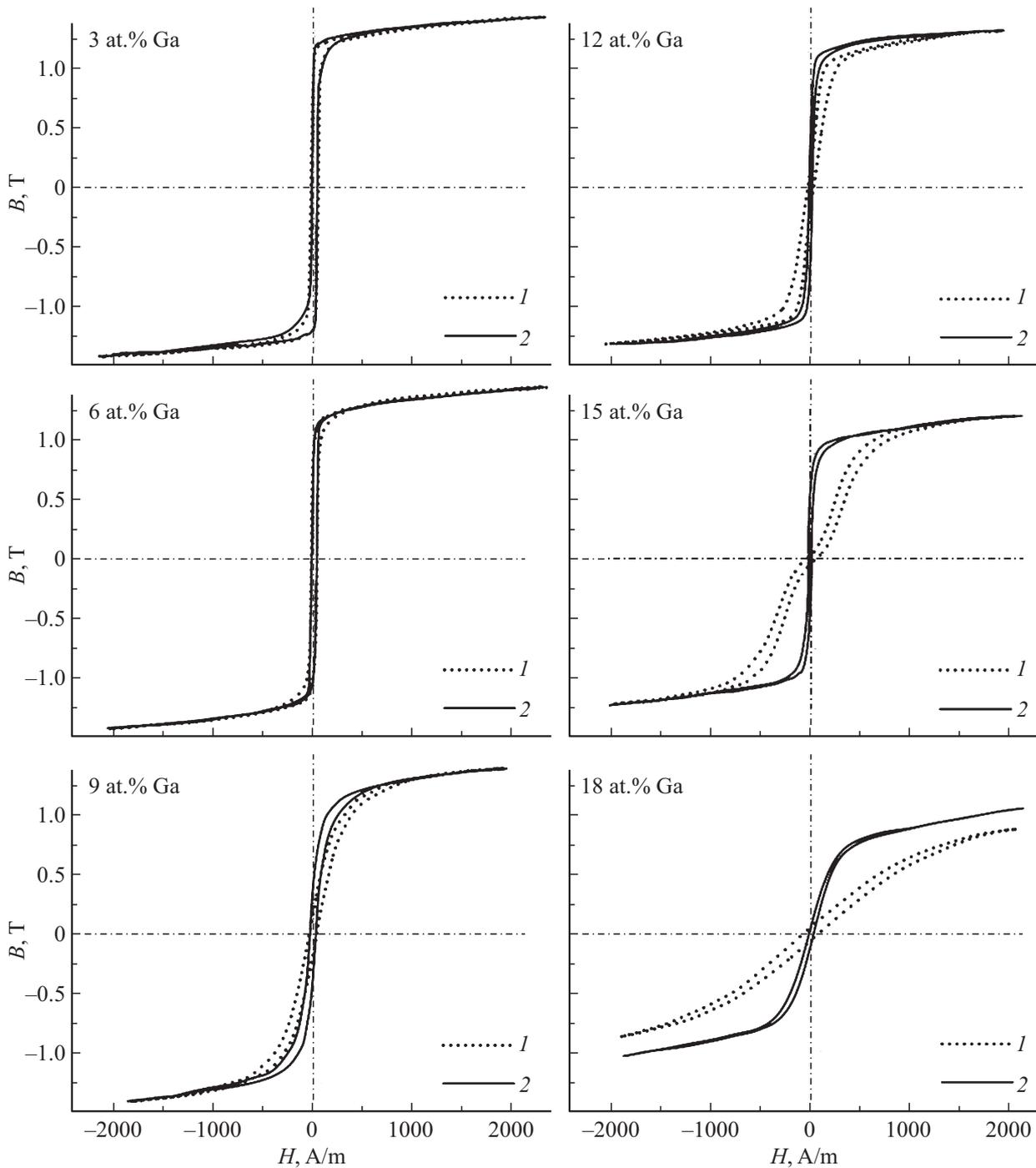
Эффективность MFA изучалась на кольцевых образцах, когда в процессе обработки MFA магнитное поле направлялось по замкнутой цепи вдоль кольца. Петли магнитного гистерезиса, измеренные на одном и том же кольцевом образце, приведены попарно на рис. 4,

который демонстрирует как поведение частной петли гистерезиса по мере увеличения содержания галлия в образцах сплава в исходном состоянии до MFA (кривые 1), так и ее изменение после MFA (кривые 2).

Сравнение между собой петель, измеренных для образцов сплава в исходном состоянии или до MFA (кривые 1), показывает, что при переходе от образца с концентрацией галлия 3 at.% к образцу с 6 at.% петля остается вертикальной, изменения мало заметны. При 9 и 12 at.% Ga форма петли становится более наклонной, а при 15 at.% галлия в петле появляется перетяжка, растет коэрцитивная сила, что свидетельствует о появлении в образце трудно перемагничиваемой фазы. Образец, содержащий 18 at.% галлия, имеет петлю без перетяжки, но с самым большим наклоном и коэрцитивной силой по сравнению с петлями от образцов с меньшими содержаниями галлия.

После MFA петли образцов со всеми составами стали более вертикальными (рис. 4, кривые 2), чем до MFA в исходном состоянии (кривые 1). Исчезла перетяжка петли, наблюдаемая на образце с 15 at.% галлия. После MFA индукция в петле образца с 18 at.% достигла более высокого значения  $B_m$  в поле 2000 А/м, чем до MFA. Наблюдаемые изменения формы и параметров петель магнитного гистерезиса свидетельствуют об облегчении процессов намагничивания и перемагничивания после MFA в кольцевых образцах всех составов, что является результатом наведения магнитной анизотропии вдоль кольца. При этом в каждом зерне одна из трех легких осей типа  $\langle 100 \rangle$  становится осью наиболее легкого перемагничивания, которая ориентирована ближе других к направлению поля, приложенному при MFA.

Параметры частных петель магнитного гистерезиса, измеренных в полях до 2000 А/м, такие как максимальная индукция,  $B_m$ , остаточная индукция,  $B_r$ , и коэрцитивная сила,  $H_c$ , приведены в таблице. Максимальная индукция снижается при увеличении содержания галлия (столбец 1), что аналогично изменениям индукции насыщения  $B_{max}$  в зависимости от  $C_{Ga}$ , приведенным на

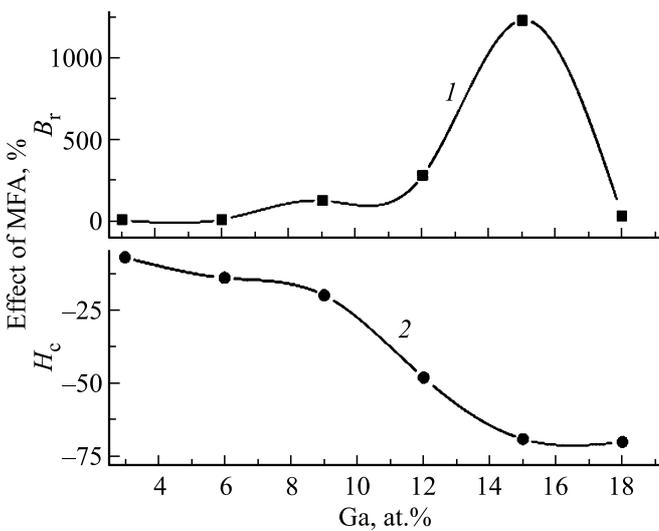


**Рис. 4.** Петли гистерезиса на кольцевых образцах сплава железо–галлий. До MFA, т.е. в исходном состоянии — кривые 1, после MFA — кривые 2.

рис. 2. Остаточная индукция (столбец 5) тоже снижается из-за увеличения наклона петли в связи с увеличением концентрации атомов замещения Ga. Коэрцитивная сила, как и в случае предельных петель гистерезиса, увеличивается с ростом содержания галлия (столбец 7). Частные петли магнитного гистерезиса, как и ожидалось, имеют более низкие значения максимальной индукции  $B_m$  и коэрцитивной силы  $H_c$  по сравнению с предельными

петлями, измеренными на дисковых образцах с помощью вибромагнетометра.

Значения параметров  $B_m$ ,  $B_r$  и  $H_c$  после MFA показаны в таблице, столбцы 2, 5 и 8, соответственно. Относительные изменения соответствующих параметров  $\Delta$  в процентах приведены в столбцах 3, 6 и 9. Если максимальная индукция в образцах, содержащих 3–15 at.% Ga до и после MFA практически совпадает,



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость эффективности MFA в постоянном поле по коэрцитивной силе (кривая 1) и остаточной индукции (кривая 2).

то при 18 ат. % Ga после MFA наблюдается ее рост на 18%. Такая разница в  $B_m$  до и после MFA объясняется тем, что напряженности магнитного поля недостаточно для того, чтобы намагнитить образец сплава, содержащего 18 ат. % галлия, до насыщения из-за гораздо более медленного роста индукции в нем при увеличении напряженности поля до 2000 А/м, по сравнению с этим же образцом после MFA (петля 1 на рис. 7 сильно наклонена). Но после MFA максимальная индукция  $B_m$  достигает 1.03 Т, что примерно на 30% меньше, чем  $B_m$  при 3 ат. % галлия, что соответствует изменению параметра  $B_{max}$  (рис. 3), в тех же пределах концентрации галлия в образцах сплава.

Остаточная индукция после MFA резко возрастает с увеличением содержания галлия (таблица, столбец 6), максимального увеличения (в 12 раз)  $B_r$  достигает при 15 ат. % Ga, а при 18 ат. % Ga  $B_r$  резко падает (увеличение  $B_r$  не превосходит 30%). Коэрцитивная сила  $H_c$  в образцах, прошедших MFA, с ростом концентрации галлия только уменьшается (столбец 9), причем максимальный эффект MFA на  $H_c$  наблюдается в образцах, содержащих 15 и 18 ат. % галлия, и составляет примерно — 70%. По изменению площади между кривыми намагничивания до и после MFA, можно подсчитать плотность энергии наведенной магнитной анизотропии ( $\Delta A$ ), и оценить, насколько облегчился процесс намагничивания или уменьшилась работа по намагничиванию образцов разных составов. Результат этих подсчетов приведен в таблице (столбец 10). С увеличением содержания галлия процесс намагничивания после MFA облегчается. Если на образце Fe — 3 ат. % Ga работа по намагничиванию после MFA уменьшилась на 18 Дж/м<sup>3</sup>, то на образце Fe — 18 ат. % Ga эта разница составляет 640 Дж/м<sup>3</sup>.

Концентрационные зависимости влияния MFA на такие параметры петель магнитного гистерезиса, как коэрцитивная сила и остаточная индукция, образцов магнитомягкого сплава железо–галлий, приведены на рис. 5.

Эффект MFA на остаточную индукцию, как показывает кривая 1 на рис. 5, увеличивается с ростом концентрации галлия, достигая максимума при 15 ат. % галлия ( $\Delta = 1220\%$ ), и к 18 ат. % галлия резко уменьшается, однако остается заметно выше величины  $B_r$  в отсутствие MFA ( $\Delta = 28\%$ ). Кривая 2 на рис. 5 показывает, что коэрцитивная сила с увеличением концентрации галлия в образцах сплава после MFA только уменьшается. Причем, по-видимому, это уменьшение при концентрациях 15–18 ат. % достигает своего предельного значения. При дальнейшем увеличении концентрации галлия в сплаве следует ожидать, по-видимому, уменьшения влияния MFA на  $H_c$ .

Аналогичные концентрационные зависимости эффективности MFA наблюдаются в сплавах Fe–Si [6,7] и Fe–Al [12]. При этом максимальный эффект для каждого из сплавов приходится на свою определенную концентрацию. Для Fe–Si-сплавов это 7.5–12 ат. % Si, для Fe–Al-сплавов это 20–24 ат. % Al. Снижение эффективности MFA практически до нуля в Fe–Si-сплавах происходит при 15 ат. % Si, и при 30 ат. % Al в сплавах Fe–Al. Возможно, что в сплавах Fe–Ga исчезновение эффективности MFA следует ожидать при концентрациях Ga больших 18 ат. %.

В соответствии с фазовыми диаграммами бинарных богатых железом сплавов с кремнием [42], алюминием [43] и галлием [44] при низких концентрациях легирующего элемента в сплавах реализуются неупорядоченный твердый раствор (A2) и две упорядоченные фазы (B2 и D0<sub>3</sub>). На примере железокремниевых сплавов показано [25], что эффект MFA связан с присутствием в сплавах небольших анизотропных кластеров B2-фазы, которые формируются в парамагнитном состоянии и сохраняются после охлаждения. При MFA они преимущественно ориентируются вдоль одной из осей легкого намагничивания и впоследствии вызывают продольную, вдоль этой же оси ориентацию намагниченности атомов железа в ближайшем окружении B2-кластеров. При концентрации кремния около 8 ат. % появляются области с D0<sub>3</sub> локальным упорядочением атомов, которые быстро растут в размере и объеме по мере увеличения  $C_{Si}$  в сплаве. Предполагается, что при концентрациях кремния более 14 ат. % области D0<sub>3</sub>-фазы полностью поглощают все атомы кремния, имеющиеся в сплаве, B2-кластеры исчезают, в результате чего полностью подавляется эффект MFA. Следовательно, эффективность терромагнитной обработки магнитомягких сплавов на основе железа решающим образом зависит от их структурного состояния.

Для того, чтобы проанализировать особенности атомной структуры магнитомягких сплавов Fe–X (X = Al,

Si, Ga, Ge) в работе [45] были проведены первопринципные расчеты локальных деформаций, сопровождающих образование  $X-X$ -пар атомов легирующих элементов. Было показано, что образование  $X-X$ -пар в положении вторых соседей, когда ось пары совпадает с одной из осей  $\langle 100 \rangle$ , сопровождается локальной тетрагональной деформацией решетки, величина которой является наибольшей в случае сплавов Fe–Si и Fe–Ge. В тоже время в сплавах Fe–Ga следует ожидать появления значительной тетрагональности всей кристаллической решетки при ориентации Ga–Ga-пар вдоль одной из осей  $\langle 100 \rangle$ . Наличие тетрагональной деформации должно играть существенную роль в формировании наведенной анизотропии при MFA- и TSA-обработках.

В работе [45] были рассмотрены малые концентрации легирующего элемента (1.6% и 3.7%), в то время как максимальный эффект MFA наблюдается при существенно большем содержании Ga. С целью выяснения особенностей атомного упорядочения в системе Fe–Ga при повышенной концентрации был проведен первопринципный расчет сплава Fe–25 at.% Ga для двух упорядоченных структур, а именно:  $D0_3$  и так называемой модифицированной тетрагональной  $D0_3$  [39]. Элементарная ячейка последней получается из  $D0_3$ -ячейки поворотом оси одной из пар атомов Ga–Ga вокруг оси  $[100]$ , проходящей через середину оси пары на угол  $90^\circ$ . Если в  $D0_3$  все атомы галлия являются третьими соседями друг для друга, то в модифицированной  $D0_3$ -структуре пары Ga–Ga, ориентированные параллельно оси  $[100]$ , являются вторыми соседями, другие — третьими.

Расчет проводился с использованием метода PAW [46], реализованного в пакете VASP [47,48] с обменно-корреляционной энергией, рассчитанной в обобщенном градиентном приближении (GGA) [49]. Использовался 16-атомный кристаллит, который содержал 12 атомов Fe и 4 атома Ga. Энергия обрезания кинетической энергии плоских волн составляла 368 eV. В обратном пространстве использована сетка  $k$ -точек  $14 \times 14 \times 14$ , распределенных в соответствии со схемой Monkhorst-Pack [50]. Критерий сходимости для энергии составлял  $1 \cdot 10^{-5}$ . Результаты расчета показали, что модифицированная тетрагональная  $D0_3$ -структура, является энергетически более выгодной (на 0.2 eV/cell), чем кубическая  $D0_3$ -структура. При этом образование модифицированной  $D0_3$ -структуры будет сопровождаться необычно большой тетрагональностью решетки (около 26%); подобная величина тетрагональности была ранее получена в [51] для „квазикубической“  $D0_3$ -структуры. Значительная величина тетрагональных искажений делает затруднительным образование модифицированной  $D0_3$ -структуры в стесненных условиях в матрице ОЦК Fe. Тем не менее, можно ожидать появление выделений с подобной структурой при концентрации Ga меньше 25% в условиях приложения внешней нагрузки в процессе TSA или магнитострикционного удлинения во время MFA. Возможность формирования таких выделений требует дополнительного рассмотрения.

## 4. Заключение

Измерены и проанализированы магнитные свойства образцов магнитомягкого сплава железо–галлий, содержащего от 3 до 25 at.% Ga. Образцы подвергались термообработкам, таким как медленное охлаждение из парамагнитного состояния после выдержки в вакууме в течение 4 h при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , что является отжигом с целью снятия напряжений и очистки образцов сплава от легких примесей. Образцы сплавов с содержанием галлия 3–18 at.% подвергались термомагнитной обработке в постоянном магнитном поле: выдержке в течение 5 min при температуре  $450^\circ\text{C}$ , не превосходящей точку Кюри сплава, и последующему охлаждению в постоянном внешнем магнитном поле — MFA. Исследовалась как зависимость магнитных свойств от концентрации галлия, так и влияние на них MFA.

Измерялись предельные и частные петли магнитного гистерезиса — зависимости индукции от напряженности приложенного внешнего поля, из которых рассчитывались параметры петель: коэрцитивная сила, индукция насыщения, максимальная и остаточная индукции. В результате проведенных исследований было показано, что индукция насыщения сплава монотонно уменьшается при уменьшении концентрации атомов магнитного железа от 97 до 75 at.% и увеличении концентрации немагнитных атомов галлия от 3 до 25 at.%, замещающих железо. Если в чистом  $\alpha$ -железе индукция насыщения составляет 2.16 Т, то в сплаве с 75 at.% Fe (25 at.% галлия) она понижается до 1.37 Т или на  $\sim 37\%$  от  $B_{\max}$  железа. Следовательно, относительное уменьшение индукции насыщения превосходит относительное уменьшение содержания железа в сплаве.

Термомагнитная обработка в постоянном магнитном поле эффективна в образцах сплава при всех (от 3 до 18 at.% Ga) исследованных составах. В кольцах индуцируется (наводится) магнитная анизотропия, частные петли магнитного гистерезиса становятся более узкими и более вертикальными, что приводит к увеличению остаточной индукции и снижению коэрцитивной силы. Концентрационная зависимость остаточной индукции и коэрцитивной силы показывает, что при увеличении концентрации галлия эффект MFA увеличивается. При этом наиболее резкое увеличение остаточной индукции имеет место при концентрации галлия  $C_{\text{Ga}} > 12$  at.% с максимумом  $B_r$  при 15 at.% Ga, а наиболее резкое уменьшение коэрцитивной силы при  $C_{\text{Ga}} > 9$  at.% с минимумом  $H_c$  при 15–18 at.% галлия. Концентрационная зависимость эффективности MFA имеет куполообразную форму, что так же характерно для магнитомягких сплавов железа с кремнием и алюминием. При этом максимальная эффективность MFA в сплаве железо–галлий приходится на концентрации легирующего элемента, занимающие его промежуточное положение между сплавами железа с кремнием и алюминием.

Таким образом, эффективность MFA связана с наличием в сплаве определенного объема областей, упорядо-

ченных по типу  $B2$ . Если с увеличением концентрации атомов замещения в магнитомягких сплавах железа эффективность MFA уменьшается до нуля, то это означает, скорее всего, что при данной конкретной концентрации кремния, алюминия или галлия в сплаве объема  $B2$ -кластеров недостаточно для обеспечения эффекта MFA как в формировании анизотропного распределения атомов в сплаве, так и в наведении осевой анизотропии магнитных свойств. Объем фазы, упорядоченный по типу  $D0_3$ , становится слишком большим, устанавливается дальний порядок со сверхструктурой  $D0_3$ . В сплавах с установившимся дальним порядком MFA не может быть эффективной. Поскольку наведение магнитной анизотропии при MFA обусловлено диффузионными изменениями в атомной структуре магнитомягких сплавов железа, для активации которых необходимы повышенные температуры, но не превосходящие точку Кюри сплава, магнитное поле и присутствие в достаточном количестве анизотропных  $B2$ -кластеров, то эффективность MFA определенно связана с атомной структурой сплавов. По-видимому, критическое соотношение объемов  $B2$ -кластеров и  $D0_3$ -фазы в каждом из сплавов железа с кремнием, алюминием и галлием происходит при конкретной концентрации атомов замещения.

Приведенная в работе [13] зависимость коэффициента тетрагональной магнитострикции от концентрации галлия и условий охлаждения образцов показывает, что коэффициент тетрагональной магнитострикции закаленного образца при 18 at.% Ga на 25% больше чем медленно охлажденного. С одной стороны, такое поведение магнитострикции в зависимости от термических условий приготовления образцов может целиком определяться тем, что в закаленном образце относительно мала доля областей с  $D0_3$ -упорядочением, а в результате медленного охлаждения или отжига в ферромагнитном состоянии они значительно вырастают в размерах и объемной доле [22]. В связи с этим предполагается, что  $D0_3$ -фаза оказывает негативное влияние на магнитоупругие свойства. С другой стороны, известно, что закалка и медленное охлаждение приводят к разным результатам в отношении формирования магнитной анизотропии, которая может быть наведена в образце сплава. Медленное охлаждение приводит к стабилизации доменной структуры за счет прошедшей при этом локальной MFA в поле каждого отдельного домена. А после закалки имеет место дестабилизация доменной структуры, вызываемая предотвращением возникновения локальной индуцированной анизотропии при быстром охлаждении материала. То есть измерение магнитострикции в [13] при намагничивании образцов до насыщения происходит с разного первоначального магнитного состояния образцов. Это обстоятельство также может объяснить разницу в поведении магнитострикции в закаленных и медленно охлажденных образцах сплава.

Для выяснения механизмов, с помощью которых появляется гигантская магнитострикция в сплавах

железо–галлий, требуются дополнительные исследования магнитной доменной и атомной структуры, а также фазового состава сплавов системы железо–галлий в зависимости от концентрации и условий термической обработки, в том числе и от влияния MFA.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам „Магнит“ № АААА-А18-118020290129-5, „Структура“ № АААА-А18-118020190116-6 и проекту № 18-10-2-5 программы УрО РАН при поддержке РФФИ (грант № 18-02-00391).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.Г. Лесник. Наведенная магнитная анизотропия. Наук. думка, Киев (1976). 163 с.
- [2] J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, K.B. Hathaway, A.E. Clark, T.A. Lograsso, G. Petculescu. *J. Appl. Phys.* **111**, 3, 023905 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3674318>
- [3] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. *J. Appl. Phys.* **93**, 8621 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1540130>
- [4] D. Wu, Q. Xing, R.W. McCallum, T.A. Lograsso. *J. Appl. Phys.* **103**, 07B307 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2829393>
- [5] H. Pender, R.L. Jones. *Phys. Rev. Sec. Ser.* **1**, 4, 259 (1913).
- [6] M. Goertz. *J. Appl. Phys.* **22**, 7, 964 (1951).
- [7] K. Forsch. *Phys. Status Solidi* **42**, 1, 329 (1970).
- [8] И.Е. Старцева, В.В. Шулика, Я.С. Шур. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **36**, 7, 1597 (1972).
- [9] В.В. Шулика, И.Е. Старцева, Я.С. Шур. *ФММ* **40**, 2, 296 (1975).
- [10] И.Е. Старцева, В.В. Шулика, Я.С. Шур. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 7, 1389 (1975).
- [11] H.I. Birkenbeil, R.W. Cehn. *Proc. Phys. Soc.* **79**, 831 (1962).
- [12] J. Steinert. *Phys. Status Solidi* **21**, K13 (1967).
- [13] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. *J. Appl. Phys.* **93**, 10, 8621 (2003). DOI: 10.1063/1.1540130
- [14] J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, K.B. Hathaway, A.E. Clark, T.A. Lograsso, G. Petculescu. *J. Appl. Phys.* **111**, 023905 (2012). [doi.org/10.1063/1.3674318](http://dx.doi.org/10.1063/1.3674318)
- [15] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle. *J. Mater. Sci.* **42**, 9582 (2007). DOI:10.1007/s10853-007-2096-6
- [16] J.R. Cullen, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso. *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 948 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00612-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00612-0)
- [17] R. Wu. *J. Appl. Phys.* **91**, 7358 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1450791>
- [18] J. Cullen, P. Zhao, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **101**, 123922 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2749471>
- [19] J. Boisse, H. Zapolsky, A.G. Khachatryan. *Acta Mater.* **59**, 2656 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.002>

- [20] T.A. Lograsso, E.M. Summers. *Mater. Sci. Eng. A* **416**, 240 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.035>
- [21] M. Huang, T.A. Lograsso. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 171907-1 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3254249>
- [22] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина. *ФТТ* **61**, 1, 12 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46889.174
- [23] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **51**, 3, 417 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409030019
- [24] N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B* **372**, *Issues 1-2*, 152 (2006). [doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.037](https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.037)
- [25] N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Phys. Met. Metallogr.* **101**, *Suppl. 1*, S59 (2006).
- [26] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, Н.В. Ершов. *ФТТ* **52**, 2, 316 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410020198
- [27] Б.К. Соколов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров, Н.В. Ершов. *ДАН* **399**, 2, 185 (2004).
- [28] Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, N.V. Ershov. *JMMM* **254-255**, 346 (2003).
- [29] N.V. Ershov, V.A. Lukshina, B.K. Sokolov, Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov. *JMMM* **300**, e469 (2006).
- [30] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B* **396**, 1-2, 220 (2007).
- [31] Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов. *ФММ* **92**, 2, 95 (2001).
- [32] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов. *ФТТ* **60**, 9, 1619 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46375.028
- [33] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина. *ФТТ* **61**, 11, 2000 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48398.525
- [34] Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Н.М. Клейнерман, В.В. Сериков. *ФТТ* **54**, 3, 480 (2012).
- [35] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **54**, 9, 1813 (2012).
- [36] Н.В. Ершов, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, В.П. Пилюгин, В.В. Сериков. *ФТТ* **51**, 6, 1165 (2009).
- [37] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach. *Acta Metallurg. Mater.* **42**, 3, 743 (1994). [doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90271-2)
- [38] M. Goertz. *J. Appl. Phys.* **22**, 7, 964 (1951).
- [39] Y. Wu, Y. Chen, Ch. Meng, H. Wang, X. Ke, J. Wang, J. Liu, T. Zhang, R. Yu, J.M.D. Coey, Ch. Jiang, H. Xu. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 033401 (2019).
- [40] Р. Бозорт. Ферромагнетизм. Под редакцией Е.И. Кондорского и Б.Г. Лифшица. Изд. ИЛ, Москва (1956). С. 31.
- [41] Р. Бозорт. Ферромагнетизм / Под ред. Е.И. Кондорского и Б.Г. Лифшица. ИЛ, М. (1956). С. 51.
- [42] Binary Alloy Phase Diagrams. Editor-in-chief: Thaddeus V. Massalski. ASM International, Ohio (1990). V. 2. P. 1792.
- [43] U.R. Kattner, V.P. Burton. *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*. 2nd ed. Phase diagrams of binary iron alloys / Ed. H. Okamoto. ASM International, Materials Park, OH (1993). P. 12. [http://www.asminternational.org/documents/10192/1850140/57751G\\_Frontmatter.pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d](http://www.asminternational.org/documents/10192/1850140/57751G_Frontmatter.pdf/c36eeb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d)
- [44] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **347**, 198 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00791-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00791-0)
- [45] М.В. Петрик, Ю.Н. Горностырев. *ФММ* **114**, 6, 514 (2013).
- [46] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [47] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [48] G. Kresse, J. Hafner. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 8245 (1994). DOI: 10.1088/0953-8984/6/40/015
- [49] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [50] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [51] R. Wu. *J. App. Phys.* **91**, 7358 (2002). DOI: 10.1063/1.1450791

Редактор Т.Н. Василевская