А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, С. В. Сумников, И. С. Головин, В. В. Палачева

Нейтронные дифракционные исследования упорядоченных сплавов с гигантской магнитострикцией

Сравнительно недавно, в начале 2000-х гг., А. Е. Кларком с соавторами [1] в сплавах Fe–Ga было открыто новое явление, получившее название «гигантская магнитострикция». Его суть состоит в том, что при некотором количестве галлия магнитострикция сплава Fe–Ga увеличивается почти в 20 раз по сравнению с чистым железом и достигает 400 ppm. Это было признано прорывом в материаловедении магнитострикционных материалов и вызвало настоящий вал работ по изучению причин открытого явления. Следует признать, что, несмотря на уже почти 20-летние усилия, причины формирования гигантской магнитострикции в сплавах Fe–Ga остаются в значительной степени загадочными. На вопросы, почему немагнитный Ga столь радикально влияет на магнитострикцию, почему в зависимости константы магнитострикции от содержания галлия наблюдаются два максимума при 19 и 27 ат. %, — четкого ответа до сих пор нет. Одной из причин сложностей в построении физически обоснованных моделей является недостаток информации об организации субмикроскопической структуры (микроструктуры) этих материалов, под которой понимается нарушение идеального кристаллического порядка на атомном уровне.

В представленном в 2018 г. на конкурс ОИЯИ цикле работ «Корреляция структуры и физических свойств в упорядоченных сплавах на основе железа» (всего было представлено 9 статей, опубликованных в пе-

A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, S. V. Sumnikov, I. S. Golovin, V. V. Palacheva

Neutron Diffraction Studies of Ordered Alloys with Giant Magnetostriction

Relatively recently, in the early 2000s, A. E. Clark and co-authors [1] discovered a new phenomenon in Fe–Ga alloys, which was called “giant magnetostriction”. The essence of Clark’s discovery was that with a certain amount of gallium, the magnetostriction of Fe–Ga alloys increases by a factor of almost 20 in comparison with pure iron and reaches 400 ppm. It was recognized as a breakthrough in the materials science of magnetostrictive materials and resulted in an upsurge of studies on the causes of this phenomenon. It must be admitted though that, despite almost 20 years of efforts, the causes of the formation of giant magnetostriction in Fe–Ga alloys remain largely mysterious. There are still no clear answers to the questions why non-magnetic Ga so radically affects magnetostriction and why in the dependence of magnetostriction constant on the gallium content two maxima are observed at 19 and 27 at. %. One of the reasons for the difficulties in constructing physically grounded models is the lack of information about the organization of the submicroscopic structure (microstructure) of these materials, which is understood as a disruption of the ideal crystalline order at the atomic level.

A series of studies “Correlation of structure and physical properties in ordered iron-based alloys” presented in the JINR Prize competition in 2018 (a total of 9 papers published in 2016–2018 were submitted) sums up the intermediate results of the research into these problems carried out by JINR FLNP employees (A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, S. V. Sumnikov) and specialists from the National University of Science and Technology “MISiS” (I. S. Golovin, V. V. Palacheva). In all studies of the series, a combination of macroscopic techniques and neutron diffraction was used to analyze the unusual physical properties of Fe–*x*Me alloys, where Me = Al, Ga, Ge, Tb. It was neutron diffraction which made it possible to obtain unique data on the atomic structure of alloys, their micro-

риод 2016–2018 гг.) подведены промежуточные итоги усилий сотрудников ЛНФ ОИЯИ (А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, С. В. Сумников) и Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (И. С. Головин, В. В. Палачева) по изучению этих вопросов. Во всех работах цикла для анализа необычных физических свойств сплавов Fe–*x*Me, где Me = Al, Ga, Ge, Tb, использовалось сочетание макроскопических методов и дифракции нейтронов. Именно дифракция нейтронов позволила получить уникальные данные по атомной структуре сплавов, их микроструктуре и протеканию фазовых переходов. Все использованные в работах цикла нейтронные данные были получены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), действующем на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Особенностями ФДВР являются высокое разрешение по d_{hkl} ($\Delta d/d \approx 0{,}0015$) и возможность комбинировать его с накоплением дифракционных данных, получаемых со средним разрешением ($\Delta d/d \approx 0{,}01$), но с высокой светосилой. Увеличенная светосила позволила осуществить непрерывное сканирование по температуре с регистрацией данных каждую минуту (*real-time*, *in situ* режим). Соответственно, ФДВР дал возможность получить информацию высокого качества о структуре, выявить тонкие детали искажений кристаллической решетки, измерить слабые по интенсивности дифракционные пики и в реальном времени проследить вариацию структуры и микроструктуры при температурных фазовых переходах.

Дифракционные спектры упорядоченных сплавов содержат два типа пиков — основные и сверхструктур-

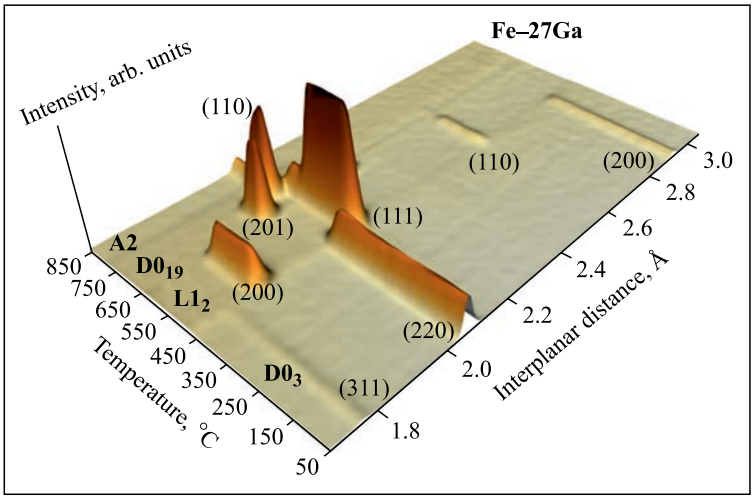

Рис. 1. Эволюция дифракционных спектров при нагревании состава Fe–27Ga от комнатной температуры до 850 ºС, в ходе которой происходят фазовые переходы $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow A2$. Индексы Миллера дифракционных пиков указаны для соответствующих структурных фаз. Пики с $h + k + l = 4n$ являются основными, пики (200), (110), (311) — сверхструктурные

Fig. 1. Diffraction peak evolution for Fe–27Ga alloy upon heating from room temperature to 850ºC, during which $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow A2$ phase transitions occur. Miller indices of diffraction peaks are specified for the corresponding structural phases. Peaks with $h + k + l = 4n$ are fundamental, peaks (200), (110), (311) are superstructure ones

structure, and the kinetics of phase transitions. All neutron data used in the series of studies were obtained using the High-Resolution Fourier Diffractometer (HRFD) operating at the IBR-2 pulsed reactor at JINR FLNP. Among specific features of HRFD are its high d_{hkl} resolution ($\Delta d/d \approx 0.0015$) and the possibility of combining it with the acquisition of diffraction data collected with medium resolution ($\Delta d/d \approx 0.01$) but with high luminosity. The enhanced luminosity allowed continuous temperature scanning with data recording every minute (*real-time*, *in situ* mode). Thus, HRFD made it possible to obtain high-quality information on the structure, reveal fine details of crystal-lattice distortions, measure weak-intensity diffraction peaks, and to follow the variation of the structure and microstructure during temperature phase transitions in real time.

The diffraction patterns of ordered alloys contain two types of peaks — fundamental and superstructure ones. The latter are of low intensity, since it is determined by the difference in the coherent scattering lengths of Fe and Ga. Nevertheless, in the case of neutron diffraction, they are reliably resolved (Fig. 1) due to a sufficiently large contrast between these values (in the case of X-ray diffraction, superstructure peaks are hardly visible). Already in the first study of the series [2], a variety of important new results were obtained in *real-time*, *in situ* neutron diffraction experiments in the analysis of the phase transformations and ordering processes in Fe–27.0Ga and Fe–27.4Ga alloys upon their heating in the temperature range from room temperature to almost 1000ºC; the results were correlated with the data collected with other methods.

In subsequent studies of the series, we performed a comparative analysis of the structural, mechanical inelastic and magnetic effects in Fe–25Ga and Fe–27Ga compounds, and studied the effect of addition of small amounts of Tb and almost stoichiometric Fe3Me compositions, where Me = Al, Ga, Ge, on the structural and physical properties. Besides, a new interpretation of the organization of their microstructure was proposed. For Fe_3Al it was shown that the bulk of the material is occupied by

ные. Последние имеют малую интенсивность, поскольку она определяется разностью когерентных длин рассеяния Fe и Ga. Тем не менее в случае дифракции нейтронов они уверенно регистрируются (рис. 1) вследствие достаточно большого контраста между этими величинами (в случае дифракции рентгеновских лучей сверхструктурных пиков почти не видно). Уже в первой работе цикла [2] было продемонстрировано, какие новые важные результаты могут быть получены в *real-time*, *in situ* нейтронных дифракционных экспериментах при анализе фазовых превращений и процессов упорядочения в составах Fe–27,0Ga и Fe–27,4Ga при их нагревании в диапазоне температур от комнатной и почти до 1000 ºC, и установлена их корреляция с данными, полученными другими методами.

В следующих работах цикла был выполнен сравнительный анализ структурных, механических неупругих и магнитных эффектов в составах Fe–25Ga и Fe–27Ga, исследовано влияние на структурные и физические свойства малых добавок тербия и почти стехиометрических составов Fe_3Me, где Me = Al, Ga, Ge. Кроме того, была предложена новая интерпретация организации микроструктуры сплавов. А именно, для Fe_3Al было показано, что основной объем материала занят неупорядоченной фазой, представляющей собой

Рис. 2. Схематическое представление кластеров структурно упорядоченной фазы (D), дисперсно распределенных в матрице неупорядоченной фазы (M)

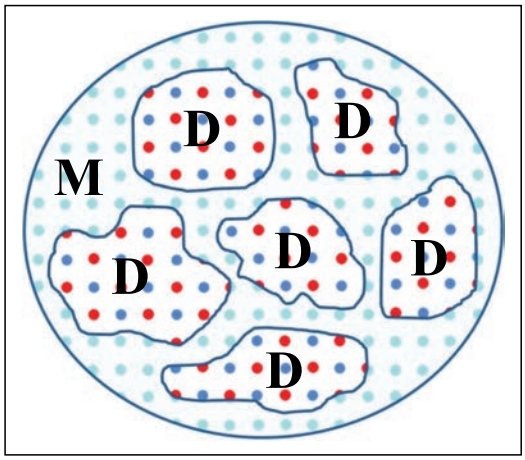

Fig. 2. Schematic representation of clusters of structurally ordered phase (D) that are dispersedly distributed in a matrix of disordered phase (M)

Рис. 3. Построение Вильямсона–Холла для ширин дифракционных пиков состава Fe–27Al (*d* — межплоскостное расстояние). Экспериментальные точки с четными индексами Миллера (200, 220 и т. д., пики от матрицы) ложатся на (почти) линейную зависимость, тогда как точки с нечетными индексами Миллера (311, 331 и т. д., сверхструктурные пики от кластеров) ложатся на параболическую зависимость, соответствующую размеру когерентно рассеивающих областей около 230 Å. Нижняя линия — функция разрешения ФДВР

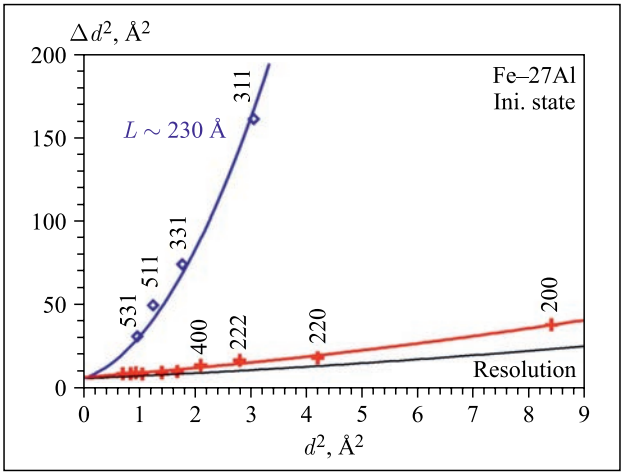

Fig. 3. Williamson–Hall plot for the widths of diffraction peaks for Fe–27Al (*d* is interplanar spacing). The experimental points with even Miller indices (200, 220, etc., peaks from the matrix) fit a close-to-linear dependence, while points with odd Miller indices (311, 331, etc., superstructure peaks from clusters) follow a parabolic dependence corresponding to the size of coherently scattering domains of about 230 Å. The bottom line shows the resolution function of HRFD

a disordered phase, which is a matrix in which clusters of the ordered phase are dispersedly distributed (Fig. 2). The cluster sizes are mesoscopic (i.e., at the level of hundreds of angström) and depend on the preparation and annealing procedures and can increase several times after heating and slow cooling of the alloy. This model predicts an increased width of superstructure peaks, which is observed in the experiment (Fig. 3). Subsequently, these results were generalized to the microstructure of Fe–Ga alloys, which allowed us to relate its changes with the physical properties of the alloys.

Characterizing the performed studies as a whole, it can be said that the combination of high-resolution neutron diffraction with *real-time*, *in situ* mode proved to be an exceptionally powerful method for analyzing structural transformations in ordered iron-based alloys, which allowed us to obtain a large set of results of interest from the viewpoint of materials science, as well as of fundamental interest.

Part of the studies of the series was carried out with the financial support of RFBR, projects 18-02-00325 and 17-52-44024.

матрицу, в которой дисперсно распределены кластеры упорядоченной фазы (рис. 2). Размеры кластеров — мезоскопические, т. е. на уровне сотен ангстрем, зависят от процедур приготовления и температурных отжигов и могут увеличиваться в несколько раз после нагрева сплава и медленного охлаждения. Эта модель предсказывает увеличенную ширину сверхструктурных пиков, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3). Впоследствии эти результаты были обобщены на микроструктуру Fe–Ga сплавов, на основании чего была рассмотрена корреляция изменений их микроструктуры и физических свойств.

Характеризуя выполненные работы в целом, можно сказать, что сочетание дифракции нейтронов высокого разрешения с режимом *in situ – real-time* оказалось исключительно мощным методом анализа структурных трансформаций в упорядочивающихся сплавах на основе железа, что позволило получить большой набор результатов, представляющих как материаловедческий, так и фундаментальный интерес.

Часть работ цикла выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 18-02-00325 и 17-52-44024.

Список литературы / References

1. *Clark A.E. et al.* Extraordinary Magnetoelasticity and Lattice Softening in BCC Fe–Ga Alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8621–8623.

2. *Golovin I.S., Balagurov A.M., Palacheva V.V., Bobrikov I.A., Zlokazov V.B.* In-Situ Neutron Diffraction Study of Bulk Phase Transitions in Fe–27Ga Alloys // Mater. Design. 2016. V. 98. P. 113–119.