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

На правах рукописи

САВЧЕНКО Елена Сергеевна

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА Fe_2NiAl ПОСЛЕ ЛИТЬЯ И ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., доц. каф. ФМ,
зав. лаб. НИЛ ПМ
В. П. Менушенков

Москва 2016 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы 9

1.1 Магнитотвердые материалы 9
1.1.1 Основные характеристики магнитотвердых материалов 9
1.1.2 Классификация магнитотвердых материалов 11
1.1.3 Основные области применения магнитотвердых материалов 18
1.2 Сплавы на основе системы Fe-Ni-Al 22
1.2.1 Диаграмма состояния тройной системы Fe-Ni-Al 22
1.2.2 Кинетика фазовых превращений 26
1.2.3 Механизм структурообразования 29
1.2.4 Микроструктура сплава Fe-Ni-Al после различных режимов термической обработки 35
1.2.5 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства Fe-Ni-Al-сплавов 39
1.2.6 Влияние Co на свойства Fe-Ni-Al сплавов 43
1.3 Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования 56

ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования 60

2.1 Исследуемые материалы 60
2.1.1 Получение литых сплавов 60
2.1.2 Получение быстрозакаленных сплавов 60
2.2 Методы обработки материалов 62
2.2.1 Термическая обработка литых сплавов 62
2.2.2 Термическая обработка быстрозакаленных сплавов 63
2.3 Методы исследования 65
2.3.1 Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентного анализа 65
2.3.2 Дифференциально сканирующая калориметрия 67
2.3.3 Рентгеноструктурный анализ 69

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия 71
2.3.5 Мессбауэровская спектроскопия 72
2.3.6 Определение магнитных характеристик 76

ГЛАВА 3 Результаты экспериментов и обсуждение 83

3.1 Формирование структуры и магнитных свойств литого сплава Fe_2NiAl в процессе охлаждения из высокотемпературной однофазной области с различными скоростями 83
3.1.1 Структура и магнитные свойства литого сплава Fe_2NiAl после закалки в воде из высокотемпературной однофазной области 83
3.1.2 Структура и магнитные свойств литого сплава Fe_2NiAl после охлаждения из высокотемпературной однофазной области с критической скоростью до 20 ^oC 88
3.1.3 Формирование структуры и магнитных свойств литого сплава Fe_2NiAl в процессе охлаждения из высокотемпературной однофазной области с критической скоростью 94
3.1.4 Формирование структуры и магнитных свойств сплава Fe_2NiAl, закаленного в воде из однофазной области, в процессе последующих изотермических отпусков 104
3.2 Формирование структуры и магнитных свойств сплава Fe_2NiAl, полученного закалкой из расплава, в исходном состоянии и после отжигов 113
3.3 Определение коэффициентов термической стабильности магнитных свойств литых сплавов Fe_2NiAl в высококоэрцитивном состоянии 122

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 137
ПРИЛОЖЕНИЕ А 146

ВВЕДЕНИЕ

В XXI веке производство постоянных магнитов (ПМ) продолжает непрерывно расти, поскольку их используют практически во всех областях науки и техники: компьютерах, мобильных телефонах, ветрогенераторах, многочисленных узлах и устройствах автомобилей, кондиционерах, поездах на магнитной подушке, томографах, в широком спектре электродвигателей и генераторов. В последние годы резко повысился спрос на использование ПМ в установках и устройствах для получения и применения «чистой» энергии, не загрязняющих природу, таких как гибридные электромобили, электрические транспортные средства, ветряные турбины, устройства бытовой техники и электроники. В связи с этим, производство постоянных магнитов в настоящее время остается одной из наиболее динамично развивающихся отраслей мировой индустрии, а повышение качества магнитотвердых материалов способствует прогрессу во многих отраслях промышленности.

Магнитотвердые Fe-Ni-Al сплавы, открытые в 1932 г. Т. Мишимой [1], а также многокомпонентные сплавы на основе этой системы Альни (ЮНД), Альнико (ЮНДК) и Тикональ (ЮНДКТ), характеризуются высокой температурой Кюри $T_C \leq 850\ ^oC$, низкими значениями температурных коэффициентов индукции и коэрцитивной силы и относительно высоким уровнем максимальной магнитной энергии $(BH)_{max} \leq$ 88 кДж/м^3 (11 МГсЭ), что обуславливает их преимущество перед редкоземельными магнитами при высоких рабочих температурах $T_{раб} > 300\ ^oC$, особенно при использовании в устройствах специального назначения.

В новом столетии, в связи с укреплением монопольного положения Китая на рынке редкоземельных металлов (РЗМ) и ростом цен на Nd и Dy, начался интенсивный поиск экономно легированных и/или не содержащих РЗМ материалов, альтернативных Nd-Fe-B магнитам. Это реанимировало интерес к сплавам системы Fe-Co-Ni-Al и инициировало проведение новых исследований, нацеленных на улучшение их магнитных характеристик [2 – 8].

В работах, выполненных в последнее десятилетие, с использованием современных методов исследования материалов были получены новые данные о тонкой структуре, фазовых превращениях, морфологии продуктов распада твердого раствора, процессах перемагничивания сплавов Альнико, указывающие на потенциальную возможность улучшения их магнитных свойств. Особое внимание уделялось нанокристаллическим сплавам этой системы, свойства которых могут заметно отличаться от свойств массивных материалов. Однако приведенные выше работы ограничивались, в основном, сплавами Альнико и не включали в качестве объектов исследования тройные сплавы Fe-Ni-Al.

В связи с тем, что исследования тонкой структуры и магнитных свойств сплавов Альни завершились, в основном, еще в 60-е годы, остались не решенными вопросы, касающиеся, в частности, механизма распада твердого раствора и особенностей формирования модулированной структуры в процессе охлаждения сплавов с критической скоростью, преимущества этой термообработки, по сравнению с закалкой и последующим отжигом, характер и механизм упорядочения высокотемпературного твердого раствора, влияния неоднородной структуры закаленных образцов на распад твердого раствора при последующих изотермических отжигах, упорядочения не только никель-алюминиевой фазы, но и сильномагнитной фазы на основе железа. Следует отметить, что структурные исследования сплавов Альни были проведены только на литых образцах, подвергнутых после гомогенизации закалке и последующему отжигу, а изучение сплавов Альни, закаленных из жидкого состояния, не проводилось вовсе.

В настоящей работе были выполнены исследования, направленные на решение вышеперечисленных вопросов. В качестве объекта исследования был выбран сплав Альни (Fe_2NiAl), не содержащий кобальт и характеризующийся высокой скоростью распада твердого раствора, что обеспечивает оперативность при изучении механизма и кинетики распада твердого раствора и формирования высококоэрцитивного состояния в процессе различных термических обработок.

Цель работы: изучение особенностей фазовых превращений и закономерностей структурообразования в сплаве Fe_2NiAl, полученном методами литья и закалки из расплава, в процессе термических обработок для установления взаимосвязи между структурой и магнитными свойствами и выявление путей повышения гистерезисных характеристик сплавов Альни.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Исследование особенностей структурообразования и формирования магнитных свойств в литом сплаве Fe_2NiAl в процессе двух типов термической обработки: (1) охлаждение с критической скоростью (2 – 4 ^oC/мин) после предварительной гомогенизации в однофазной высокотемпературной области (> 1200 ^oC); (2) закалка в воде из однофазной области с последующими изотермическими отжигами в интервале температур 450 – 1000 ^oC.

2. Разработка методики получения сплава Fe_2NiAl путем кристаллизации расплава на быстро вращающемся медном барабане (быстрозакаленный сплав) и изучение особенностей структурообразования и формирования магнитных свойств в быстрозакаленных образцах при последующих отжигах.

3. Установление особенностей структуры в высококоэрцитивном состоянии образцов литого сплава Fe_2NiAl, полученных после охлаждения с критической скоростью (ТО 1) и после

закалки и последующего изотермического отжига (ТО 2), а также в быстрозакаленном сплаве после оптимального отжига.

4. Определение последовательности фазовых превращений в сплаве Fe_2NiAl в процессе закалки из жидкого состояния и уточнение характера упорядочения высокотемпературного твердого раствора.

Научная новизна работы

1. Обнаружена немонотонная зависимость коэрцитивной силы литого сплава Fe_2NiAl от температуры закалки при непрерывном охлаждении с критической скоростью с минимумом H_c при 850^{o}C, связанным с распадом периодической модулированной структуры из-за резкого изменения количества и состава β- и β_2-фаз вследствие асимметричной формы области расслоения твердого раствора в системе Fe-Ni-Al.

2. Впервые в литом сплаве Fe_2NiAl обнаружен «вторичный» распад при дополнительном отжиге ниже 700 ^{o}C, приводящий к дроблению частиц β- и β_2-фаз, сформировавшихся в структуре сплава, закаленного и отожженного при температурах 850 – 900 ^{o}C.

3. В структуре сплава Fe_2NiAl, полученного спиннингованием, обнаружена зонная структура, аналогичная зонной структуре литого сплава, закаленного в воде из однофазной высокотемпературной области, свидетельствующая о том, что скорость распада твердого раствора ниже границы области расслоения настолько высокая, что его не удается подавить даже закалкой из жидкого состояния.

4. Впервые в структуре сплава Fe_2NiAl после спиннингования обнаружены следы антифазных границ (АФГ), наблюдаемые благодаря их декорированию продуктами распада, присутствие которых служит подтверждением упорядочения высокотемпературного твердого раствора по типу B2.

5. Обнаружено, что отжиг сплава Fe_2NiAl, закаленного из жидкого состояния, при температурах выше 500 ^{o}C приводит к распаду твердого раствора, который в некоторых зернах протекает по механизму прерывистого (ячеистого) распада, впервые наблюдаемого в сплавах системы Fe-Ni-Al.

Теоретическая и практическая значимость

1. Показано, что характер магнитостатического взаимодействия между частицами ферромагнитной фазы в литом и быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl, определяемый по кривым Хенкеля, хорошо согласуется с экспериментальными данными о морфологии и параметрах микроструктуры, полученными с помощью ПЭМ.

2. Результаты работы могут быть использованы в промышленном производстве литых постоянных магнитов на основе сплавов системы Fe-Ni-Al, в том числе, при оптимизации параметров технологического процесса изготовления литых сплавов Альни и Альнико.

3. Результаты работы могут служить основой для оптимизации режимов термической обработки, обеспечивающих получение более совершенной структуры не только в литых магнитах, но и в быстрозакаленных порошках на основе сплава Fe_2NiAl, которые используются для изготовления композиционных магнитов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Трехстадийное формирование периодической модулированной структуры в процессе охлаждения литого сплава Fe_2NiAl с критической скоростью, с промежуточной стадией ее распада в районе 850 ^oC, обусловленного резким изменением количества и состава β- и β_2-фаз вследствие асимметричности формы области расслоения твердого раствора в системе Fe-Ni-Al. Выявленная последовательность структурных превращений приводит к немонотонной зависимости коэрцитивной силы от температуры прерывания охлаждения с критической скоростью с минимумом при 850 ^oC.

2. Необходимость периодической модулированной структуры для формирования высококоэрцитивного состояния в сплаве Fe_2NiAl и достижение ее оптимальных параметров, соответствующих максимальному значению коэрцитивной силы.

3. Моделирование изменений составов сильномагнитной и слабомагнитной фаз в процессе различных термических обработок по результатам мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии и термомагнитного анализа с использованием данных об изотермических разрезах области расслоения твердого раствора в сплавах системы Fe-Ni-Al с учетом ее несимметричности.

4. Последовательность фазовых превращений быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl в процессе закалки из жидкого состояния, включающая: (i) формирование при кристаллизации сплава зерен неупорядоченной A2 фазы; (ii) превращение A2 фазы в упорядоченную по типу B2 фазу путем образования и роста зародышей, столкновение которых приводит к формированию антифазных границ внутри зерен; (iii) распад высокотемпературной B2 фазы ниже границы области расслоения твердого раствора на β (A2) и β_2 (B2) фазы.

5. Экспериментальное подтверждение упорядочения высокотемпературного твердого раствора в сплавах Fe-Ni-Al по типу B2, основанное на наблюдении в быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl большого числа следов антифазных границ (благодаря декорированию АФГ продуктами распада твердого раствора).

6. Реализация распада твердого раствора в быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl после отжигов выше 500 ^oC по механизму ячеистого (прерывистого) распада, который не наблюдается при отжиге литых сплавов.

Достоверность научных результатов

Обеспечивается физической обоснованностью изучаемых задач, воспроизводимостью основных и промежуточных результатов, проведением исследований с использованием различных взаимодополняющих физических методов, использованием проверенных методов анализа и сравнением с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на (1) IX Международной конференции по постоянным магнитам МКПМ-11 (23–27 сентября 2013 г., г. Суздаль); (2) 23-th International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 2014) (USA, Annapolis, August 17–21, 2014); (3) V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (6–10 октября 2014 г., г. Суздаль); (4) IV Российско-Японском Научно-Техническом Семинаре «Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении» (23 октября, 2014 г., г. Москва); (5) VI Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (26–28 мая 2015 г. Москва); (6) 11-й Международной научно-технической конференции Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15) (23–27 июня 2015, г. Санкт-Петербург); (7) Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology – DINEMN (1–4 September 2015, San Sebastián); (8) XX Международной конференции по постоянным магнитам (21–25 сентября 2015 г., г. Суздаль); (9) 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials - METAL 2016 (25–27 мая 2016 г, г. Брно).

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Магнитотвердые материалы

В соответствии с «ГОСТ 19693-74: Материалы магнитные. Термины и определения» магнитотвердые материалы – это магнитные материалы с коэрцитивной силой по индукции не менее 4 кА/м [9]. Магнитотвердые высококоэрцитивные материалы относятся к классу ферромагнетиков или ферримагнетиков.

1.1.1 Основные характеристики магнитотвердых материалов

Основные магнитные свойства магнитотвердого материала (МТМ) принято характеризовать петлей гистерезиса – графической зависимостью его намагниченности I или индукции B от напряженности внешнего магнитного поля H, показанной на рисунке 1.

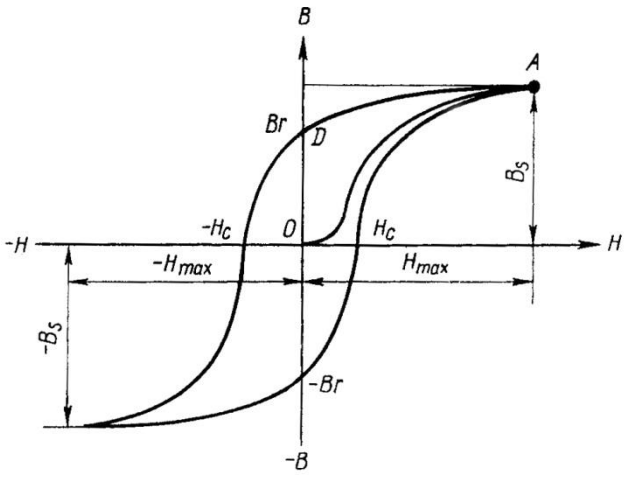


Рисунок 1 – Кривая намагничивания и петля гистерезиса

Возрастание намагниченности (индукции) от нулевого до максимального значения, равного намагниченности насыщения (индукции магнитного насыщения), изображается графически кривой намагничивания (кривая ОА) на рисунке 1. Ход намагниченности (индукции) при циклическом изменении напряженности внешнего поля в пределах от H_s до минус H_s – предельной петлей гистерезиса по намагниченности (по индукции), где H_s – напряженность поля, необходимая для достижения B_s.

Материал постоянного магнита при его использовании находится, как правило, в условиях размагничивающего поля, созданного его свободными поверхностями или внешним

источником. Поэтому качество материала характеризуют участком петли гистерезиса во втором квадранте, так называемой кривой размагничивания.

Чтобы полностью охарактеризовать кривую размагничивания, а, следовательно, и магнитотвердый материал, достаточно знать три величины: остаточную индукцию B_r, коэрцитивную силу H_c и максимальную магнитную энергию $(BH)_{max}$. Улучшение свойств магнитотвердого материала заключается в том, чтобы получить как можно большее значение остаточной индукции и высокое значение коэрцитивной силы. Такие свойства гарантируют высокое значение максимальной магнитной энергии $(BH)_{max}$, которая является одной из наиболее важных характеристик магнитотвердого материала [10]. Величина $(BH)_{max}$ соответствует оптимальному размагничивающему фактору магнитной системы и представляет собой наибольшую магнитную энергию, которую можно получить от данного магнитотвердого материала при оптимальной конструкции постоянного магнита. Таким образом, чем выше значение $(BH)_{max}$, тем меньше требуемый объем магнита для создания магнитного потока [11].

Максимальную магнитную энергию можно повысить путем увеличения коэффициента выпуклости кривой размагничивания (γ). Коэффициент γ зависит главным образом от наличия в материале текстуры (магнитной или кристаллографической), а его величина определяется выражением:

$$\gamma = (BH)_{max}/(B_r \cdot H_c) \qquad (1)$$

где γ – коэффициент кривой размагничивания;

$(BH)_{max}$ – максимальная магнитная энергия, Дж/м^3;

B_r – остаточная индукция, Тл;

H_c – коэрцитивная сила, А/м.

Значение коэффициента γ для различных магнитотвердых материалов может находиться в пределах от 0,25 до 1. Для материалов с близкими значениями остаточной индукции и коэрцитивной силы коэффициент γ характеризует степень текстуры: чем выше γ, тем совершеннее текстура [10].

Кроме основных характеристик магнитотвердых материалов большое значение имеют кривые возврата и обратимая проницаемость, которая характеризует частные циклы гистерезиса. Также большое значение имеет такая характеристика, как стабильность магнитных свойств. От стабильности во многом зависит надежность работы различных приборов и измерительной аппаратуры. Разделяют временную и температурную стабильности, а также стабильность магнитов при изменении внешних магнитных полей и механических

воздействиях. Целью любой стабилизации является уменьшение изменений магнитных свойств в результате внешних воздействий. Однако, при повышении стабильности магнитных свойств рабочие характеристики, как правило, снижаются [10; 12].

1.1.2 Классификация магнитотвердых материалов

На сегодняшний день существуют различные принципы классификации магнитотвердых материалов.

В зависимости от применения магнитотвердые материалы можно разделить на 3 группы [10; 12]:

1) Материалы для постоянных магнитов: сплавы систем Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co, Fe-Cr-Co, РЗМ-Co, РЗМ-Fe, Co-Pt, Fe-Co-V, Fe-Mo-Co, Cu-Ni-Co, углеродистые стали, бариевые и стронциевые ферриты;

2) Материалы для гистерезисных двигателей (роторы, статоры): сплавы систем Fe-Co-V, Fe-Co-Ni-V, Fe-Co-Cr-V, Fe-Cr-W и Fe-Co-W-Mo;

3) Материалы для магнитной записи: сплавы системы Fe-Cr-Ni.

Кроме того, можно классифицировать МТМ по видам анизотропии, обеспечивающим высококоэрцитивное состояние в сплавах [10; 12]:

1) Сплавы с наведенной анизотропией: Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co, Fe-Cr-Co;

2) Сплавы с высокой магнитной кристаллографической анизотропией: РЗМ-Fe, РЗМ-Co, РЗМ-Co-Cu, Co-Pt и ферриты;

3) Прочие сплавы для постоянных магнитов: Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, Fe-Mo-Co,,Fe-Co-V.

Классифицируют магнитотвердые материалы и по характеру фазовых и структурных превращений (дисперсионное твердение, расслоение или упорядочение твердого раствора, создание напряженного состояния при распаде пересыщенного твердого раствора), по химическому составу и принадлежности к той или иной диаграмме состояния.

По составу и способу получения магнитотвердые материалы подразделяют на литые, порошковые и прочие материалы для постоянных магнитов. Рассмотрим данную классификацию подробнее.

1.1.2.1 Литые магнитотвердые материалы

К литым магнитотвердым материалам относятся сплавы он основе систем железо - никель - алюминий (Fe-Ni-Al); железо - никель - алюминий - кобальт (Fe-Ni-Al-Co) и железо-хром-кобальт (Fe-Cr-Co). Эти сплавы являются прецизионными, так как их оптимальная структура и

магнитные свойства определяются строгим соблюдением технологических процессов.

Высококоэрцитивное состояние в сплавах системы Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co получают в результате дисперсионного твердения сплава при его охлаждении с определенной скоростью (критической) от температуры начала распада β_2-твердого раствора или в результате закалки сплава из однофазной области с последующими отпусками в магнитном поле и без него. В процессе магнитного твердения происходит распад высокотемпературного твердого раствора на β- и β_2-фазы. β-фаза по составу представляет собой твердый раствор на основе железа или железо-кобальта и является магнитной. Выделения данной фазы имеют пластинчатый или игольчатый характер. β_2-фаза близка по составу к интерметаллическому соединению NiAl и является слабомагнитной или немагнитной. Такая структура, состоящая из матричной, немагнитной фазы β_2 с однодоменными сильномагнитными включениями фазы β, характеризуется высокой коэрцитивной силой H_c до 176 кА/м (2,2 кЭ) [13].

Наиболее широкое распространение получили сплавы железо – никель – алюминий, легированные Co, Cu и Ti. Было установлено, что для сплавов, содержащих 12 % кобальта, термомагнитная обработка увеличивает магнитную энергию приблизительно на 20% а для сплавов, содержащих 25 – 40 % кобальта, на 90 % и более. Максимальный уровень магнитной энергии, достигнутый на сплавах типа Альнико, составляет $(BH)_{max}$ ~ 88 кДж/м^3 (11 МГсЭ).

Недостатками Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co магнитов является их высокая твердость и хрупкость, что значительно осложняет механическую обработку. К преимуществам этих сплавов можно отнести их высокую температурную стабильность, низкую стоимость и простоту технологии производства.

Аналогично сплавам типа Альни и Альнико, в сплавах системы Fe-Cr-Co высококоэрцитивное состояние достигается в процессе распада высокотемпературного твердого раствора на две изоморфные фазы ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$), причем частицы ферромагнитной α_1 фазы анизотропны по форме, а матричная α_2 немагнитная. Сплавы подвергают закалке из однофазной области с последующей изотермической термомагнитной обработкой и многоступенчатыми отпусками. Максимальное значение магнитного произведения, полученное на поликристаллических образцах, составляет $(BH)_{max}$ ~ 66,4 кДж/м^3 (8,3 МГсЭ) [14; 15], а на монокристаллах - $(BH)_{max}$ ~ 91,2 кДж/м^3 (11,4 МГсЭ) [16; 17].

К основным достоинствам Fe-Cr-Co сплавов, по сравнению со сплавами типа Альни и Альнико, можно отнести их высокую коррозионную стойкость, способность деформироваться в горячем и холодном состояниях, обрабатываться резанием, штамповаться и поставляться в различных заготовках: прутках, листах, лентах и проволоке [18]. Недостатком Fe-Cr-Co сплавов является более низкая коэрцитивная сила, по сравнению со сплавами Fe-Ni-Al и Fe-Ni-Al-Co.

1.1.2.2 Порошковые магнитотвердые материалы

Порошковые магнитотвердые материалы представлены тремя основными классами сплавов для постоянных магнитов: ферриты, сплавы на основе системы Sm-Co и сплавы на основе системы Nd-Fe-B.

Постоянные магниты на основе оксидов были разработаны в 1952 году [19]. Эти соединения имеют гексагональную кристаллическую структуру и описываются формулой $MO\text{-}6Fe_2O_3$ или $MO\text{-}2Fe_2O_4\text{-}6Fe_2O_3$, где M это Ba, Sr или Pb и O - кислород. Однако в настоящее время ферритовые магниты на основе соединений Pb практически не производятся из-за их токсичности.

Бариевые и стронциевые магниты, известные как феррит бария/стронция или как гексаферрит бария/стронция, обладают достаточно высокой коэрцитивной силой ~ 170 – 300 кА/м (2 – 3,75 кЭ), но довольно низкой остаточной намагниченностью ~ 0,19 – 0,40 Тл (1,9 – 4 кГс) [20; 21]. Замена атомов Fe на атомы Co, одновременно с заменой атомов Ba/Sr на La приводит к заметному увеличению остаточной индукции (B_r) и коэрцитивной силы (H_c), однако при этом фазовая стабильность ограничена степенью легирования. При комнатной температуре намагниченность насыщения данных материалов составляет примерно 33 % от намагниченности насыщения постоянных магнитов типа Альни и Алнико [22], а максимальная магнитная энергия составляет всего $(BH)_{max}$ ~ 32 кДж/м^3 (4 МГсЭ).

Получают ферриты путем прессования предварительно измельченных порошков в магнитном поле, после чего прессзаготовки спекают при высоких температурах ~ 1250 ^oC для получения монолитных образцов.

На сегодняшний день ферриты по суммарному объему производства в мире на порядок превосходят объем производства всех остальных типов сплавов для постоянных магнитов, благодаря своей низкой стоимости и высокой коррозионной стойкости. Основными недостатками этих магнитов является их низкая температура Кюри и сильная зависимость магнитных свойств от рабочей температуры.

Второй большой класс постоянных магнитов, получаемых порошковым методом, составляют спеченные магниты на основе соединений $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17}. Интерметаллические соединения $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17} имеют гексагональную кристаллическую структуру, большие и положительные константы магнитокристаллографической анизотропии (20 МДж/м^3 и 3,2 МДж/м^3, соответственно), высокую коэрцитивной силу до 3200 кА/м (40 кЭ), намагниченности насыщения, превышающие 1 Тл, и высокие температуры Кюри (993 и 1100 К, соответственно). Благодаря своим высоким магнитным свойствам эти соединения нашли широкое применение в качестве материалов для постоянных магнитов. Максимальная удельная

магнитная энергия $SmCo_5$ магнитов составляет BH_{max} ~ 200 кДж/м^3 (25 МГсЭ) [23], а магнитов Sm_2Co_{17} – 256 кДж/м^3 (32 МГсЭ) [24].

Традиционная технология изготовления спеченных $SmCo_5$ магнитов включает, в качестве основных, следующие этапы: 1) получение сплава (сплавов) нужного состава, 2) приготовление тонкодисперсного порошка (смеси порошков), 3) прессование порошка (смеси порошков) в магнитном поле для формирования текстуры, 4) спекание порошковой заготовки и, наконец, 5) проведение термической обработки спеченного магнита для повышения коэрцитивной силы.

Спекание магнитов на основе $SmCo_5$ проводят при высоких температурах $T_{сп}$ = 1140 – 1170 ^oC, когда остаточная индукция B_r и магнитная энергия $(BH)_{мах}$, достигают своих максимальных значений, однако при этом величина коэрцитивной силы H_c, наоборот, очень низкая. Увеличение коэрцитивной силы более чем на порядок достигается путем снижения скорости охлаждения магнита от $T_{сп}$ до температуры 900 – 850 ^oC до 0,5 – 2 ^oC/мин. Скорость охлаждения от 850 ^oC до комнатной температуры, наоборот, должна быть максимально высокой, для подавления распада соединения $SmCo_5$ при температурах ниже 750 ^oC на две соседние фазы Sm_2Co_7 и Sm_2Co_{17}, что приводит к резкому падению коэрцитивной силы H_c [23].

Отличие технологии изготовления спеченных Sm_2Co_{17} магнитов от магнитов $SmCo_5$ заключается в более высоких температурах спекания ~ 1200 ^oC и проведении последующей термообработки, состоящей из гомогенизирующего отжига и многоступенчатых отпусков. Магниты на основе Sm_2Co_{17} обладают более высокой температурой Кюри и более высокими магнитными свойствами, а самое главное они являются более дешевыми, по сравнению с магнитами на основе $SmCo_5$. Недостатками магнитов на основе соединений $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17}, по сравнению с ферритами и магнитами типа Альнико, является их высокая стоимость и дефицитность исходных компонентов.

Интерметаллическое соединение $Nd_2Fe_{14}B$ послужило основой для создания постоянных магнитов, которые в настоящий момент обладают самыми высокими значениями магнитной энергии до 440 кДж/м^3 (55 МГсЭ) (теоретический предел 512 кДж/м^3 (64 МГсЭ)) [23; 25]. Это соединение имеет тетрагональную кристаллическую структуру с 68 атомами в элементарной ячейке, его магнитные свойства составляют: намагниченность насыщения $4\pi I_s$ = 1,6 Тл (16 кГс), Температура Кюри ~ 315 ^oC, константа анизотропии K_1 = 5 МДж/м^3.

На рисунке 2 представлена общая схема получения высококоэрцитивных порошков и различных типов постоянных магнитов (изотропных и анизотропных) с помощью технологии быстрой закалки из расплава [23]. В результате реализации различных технологий получения постоянных магнитов из быстрозакаленных сплавов на основе Nd-Fe-B получают: изотропные композиционные магниты, изотропные горячепрессованные магниты и анизотропные горячедеформированные магниты.

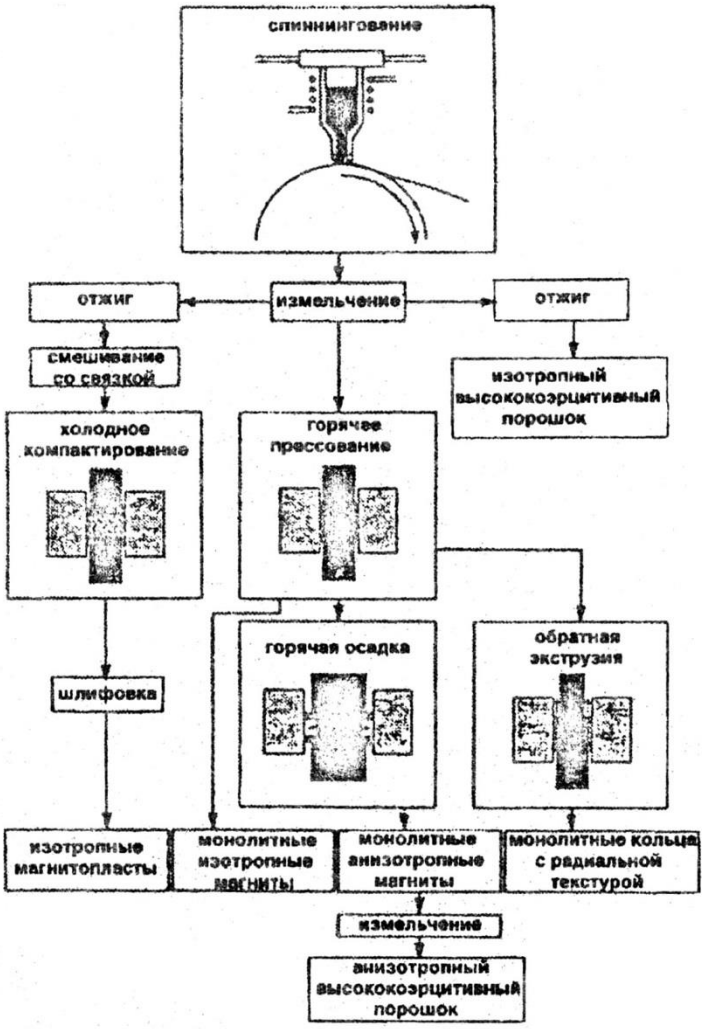


Рисунок 2 – Схема получения различных типов постоянных магнитов и высококоэрцитивных порошков из быстрозакаленных сплавов на основе системы Nd-Fe-B

Изотропные композиционные магниты имеют самую простую технологию производства, однако их плотность не превышает 80 – 85 %. Магнитные свойства изотропных магнитопластов составляют: остаточная индукция B_r = 0,61 Тл (6,1 Гс), коэрцитивная сила H_c = 424 кА/м (5,3 кЭ), магнитная энергия BH_{max} ~ 64 – 80 кДж/м^3 (8 – 10 МГсЭ).

Преимущество изотропных магнитопластов состоит в относительно низкой стоимости, широких возможностях изменения размера и формы производимых изделий, в высоких значениях электросопротивления и более высокой температурной стабильности, по сравнению с другими магнитами на основе системы Nd-Fe-B. К их недостаткам следует отнести относительно низкую магнитную энергию, склонность к коррозии при повышенной температуре и работе во влажной среде и низкие механические свойства.

Изотропные горячепрессованные магниты имеют плотность, близкую к 100 %, остаточную индукцию $B_r \leq 0{,}8$ Тл, что выше, чем у композиционных магнитов, но существенно ниже, чем у

спеченных, коэрцитивную силу H_c = 520 кА/м (6,5 кЭ), магнитную энергию BH_{max} ~ 104 кДж/м^3 (13 МГсЭ). Недостатком этих магнитов является высокая твердость, что затрудняет их механическую обработку. Для повышения коррозионной стойкости горячепрессованных магнитов, их покрывают специальными покрытиями.

Анизотропные горячедеформированные магниты имеют самые высокие магнитные свойства среди рассматриваемых материалов, остаточную индукцию B_r = 1,175 Тл (11,75) Гс, коэрцитивную силу H_c = 840 кА/м (10,5 кЭ), магнитную энергию BH_{max} ~ 256 кДж/м^3 (32 МГсЭ). Исследования показали, что оптимальные условия для формирования совершенной кристаллической текстуры при проведении горячей деформации отвечают двухфазному состоянию сплавов на основе системы Nd-Fe-B. Реализация такого состояния достигается при составе быстрозакаленного сплава $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, в этом случае равноосные нанозерна основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ разделены прослойкой второй фазы, обогащенной неодимом ($Nd_{70}Fe_{30}$). Эта фаза облегчает процесс деформации при осадке горячепрессованного магнита, в результате чего можно достичь практически 100 % степени совершенства кристаллической текстуры в магните [23].

Отметим, что, помимо обогащенной неодимом фазы, в структуре спеченных магнитов может встречаться фаза $Nd_2Fe_4B_4$, а в низконеодимовых сплавах могут образовываться метастабильные фазы α-Fe, $Nd_2Fe_{23}B_3$ и Fe_3B.

В качестве недостатков всех типов магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B стоит отметить низкое значение максимальной рабочей температуры ~ 125 – 150 ^oC вследствие низкой температуры Кюри.

Помимо этих трех основных классов сплавов для постоянных магнитов, получаемых порошковым методом, существуют и менее распространенный класс магнитов специального назначения, которые также получают из порошков. Например, магниты на основе сплавов Mn-Bi получают прессованием специально подготовленного микропорошка. Для этого марганцево-висмутовый сплав (23% Mn; 77% Bi) подвергают механическому дроблению до получения частиц однодоменных размеров (5 – 8 мкм). Пропуская порошок через магнитный сепаратор, отделяют ферромагнитную фазу Mn-Bi от немагнитных частиц марганца и висмута. В результате прессования микропорошка ферромагнитной фазы при температуре примерно 300 °C в магнитном поле получают магниты, которые состоят из отдельных частиц с одинаковой ориентацией осей легкого намагничивания; сохраняющие свои магнитные свойства только до температуры не ниже 20 ^oC (при более низких температурах свойства быстро ухудшаются и для их восстановления необходимо повторное намагничивание), что существенно ограничивает их применение. Магнитные свойства, полученные на анизотропных сплавах Mn-Bi, составляют M_r ~ 0.64 Т H_c ~ 880 – 960 кА/м (11 – 12 кЭ) [26].

Интерес представляют магниты на основе метастабильной τ-фазы MnAl со структурой $L1_0$. По теоретическим оценкам магниты MnAl могут иметь величину магнитной энергии $(BH)_{max}$ ~ 96 кДж/м^3 (12 МГсЭ). Метастабильная τ-фаза обладает константой анизотропии, близкой по величине к константе анизотропии соединения $Nd_2Fe_{14}B$, но уступает ему по значению намагниченности (лишь~ 40 % от намагниченности соединения $Nd_2Fe_{14}B$).

Метастабильную τ-фазы MnAl получают методами механического помола или закалки из расплава в виде высокодисперсного порошка, который подвергается последующей термообработке. Для получения высококоэрцитивного состояния, необходимо строго соблюдать оптимальные режимы термообработки, поскольку метастабильная τ-фаза при нагреве склонна к распаду на две стабильные парамагнитные фазы [27; 28]. Авторами работы [29] было предложено решение проблемы термостойкости τ-фазы MnAl путем ее легирования, приводящего к стабилизации метастабильной τ-фазы. В качестве стабилизатора τ-фазы был использован углерод, однако такое легирование приводит к существенному снижению поля анизотропии H_A от 4400 до 3120 кА/м (от 55 до 39 кЭ) и температуры Кюри T_C (от 380 до 285 ^oC) τ-фазы. На данный момент максимальные магнитные свойства, достигнутые на сплавах Mn-Al и Mn-Al-C, составляют $(BH)_{max}$ ~ 32 – 56 кДж/м^3 (4 – 7 МГсЭ), соответственно.

1.1.2.3 Прочие материалы для постоянных магнитов

К этой группе относятся материалы, которые получают специальными методами или они имеют узкоспециальное применение: пластически деформируемые сплавы, магнитопласты и магнитоэласты, жидкие магниты.

Пластически деформируемые магниты обладают высокими пластическими свойствами и легко поддаются всем видам механической обработки (хорошо штампуются, режутся ножницами, обрабатываются на металлорежущих станках). Основной их недостаток – имеют высокую стоимость. К этим сплавам относятся:

Кунифе – сплав системы медь–никель–железо (Cu–Ni–Fe), которые намагничиваются в направлении прокатки. Применяются в виде проволоки и штамповок.

Викаллой – сплав системы кобальт–ванадий (Co–V) получают в виде высокопрочной магнитной ленты и проволоки. Из него изготавливают также очень мелкие магниты сложной конфигурации.

Магнитопласты представляют собой композиционные магниты на полимерной связке, полученные путем формования методами экструзии, прямого прессования или литья под давлением. В качестве наполнителей используют изотропные микро- и нанокристаллические порошки различных магнитотвердых материалов. Такие композиционные магниты обладают

целым рядом преимуществ по сравнению с магнитами, получаемыми методами порошковой металлургии [30].

Композиционные магниты можно получать любой сложной формы, в том числе тонкостенные (трубы и кольца большого диаметра, длинные ленты и т.д.), они имеют высокое электросопротивление, следовательно, в них не наводятся вихревые токи, что весьма благоприятно влияет на температурный режим работы соответствующих магнитных систем в переменных магнитных полях.

Магнитопласты обладают широким спектром механических свойств, зависящих только от вида и объемного содержания полимерной связки, они изотропны по своей структуре, поэтому при получении магнитов нет необходимости прикладывать текстурирующее магнитное поле, что существенно упрощает технологическую оснастку и ускоряет производственный цикл.

Недостатком всех композиционных магнитов является пониженные, по сравнению с исходными порошками, магнитные свойства. Экспериментальным путем было получено, что снижение остаточной индукции составляет около 20 % в не зависимости от типа используемого порошка-наполнителя [31]. Отличие магнитоэластов от магнитопластов заключается лишь в материале, используемом в качестве основы для наполнителя. Магнитоэласты - это магниты на резиновой основе с наполнителем из порошка магнитотвердого материала.

Ферромагнитные жидкости представляют собой коллоидные системы, состоящие из ферромагнитных или ферримагнитных частиц нанометровых размеров, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости. В качестве несущей жидкости используется органический растворитель или вода. Жидкие магниты на кремний органической основе не расслаиваются даже под воздействием сильных магнитных полей, сохраняют работоспособность в диапазоне температур от –70 до +150 °С. В настоящее время жидкие магниты используются для уплотнения поршней и валов, для вечной смазки, для сбора разлитой нефти и т. д. [32; 33].

1.1.3 Основные области применения магнитотвердых материалов

Современный мир невозможно представить без постоянных магнитов, они окружают нас повсюду. Области их применения не имеют границ, причем увеличение свойств материалов для постоянных магнитов приводит к ускорению технического прогресса, а поиск новых материалов - к развитию таких важных областей как медицина и нанотехнологии. В таблице 1 приведены примеры применения постоянных магнитов в настоящее время.

Таблица 1 – Примеры применения постоянных магнитов [30; 35; 36]

Компьютеры и офисная техника	Приводы дисководов и считывающих головок Приводы оптических дисководов и адаптеров Шаговые двигатели принтеров и факсов Головки матричных принтеров Барабаны копировальных машин и т.д.
Автомобили	Стартеры Направляющие Датчики Топливные насосы Инструмент Бесщеточные электродвигатели Генераторы Источники питания и т.д.
Бытовая электроника	Видеомагнитофоны Камеры Динамики, наушники Микрофоны Пейджеры Проигрыватели лазерных дисков Часы Мобильные телефоны и т.д.
Автоматизация производства	Магнитные захваты Насосы Электромоторы Серводвигатели Генераторы Муфты и подшипники Подвесы Сепараторы Инструмент и т.д.
Медицина	ЯМР-томографы Хирургический инструмент Имплантанты Микродвигатели для систем жизнеобеспечения «Терапевтические» средства и т.д.
Электротехническая промышленность	Электродвигатели Магнитоэлектрические преобразователи Электровентиляторы Гениратоы постоянного и переменного тока Датчики положения Поляризованные реле и т.д.
Различные приспособления	Переносной электроинструмент Двигатели бытовой техники Весы Кондиционеры Водяные насосы Системы безопасности и охранной сигнализации и т.д.

Природный постоянный магнит (ПМ) – магнетит (Fe_3O_4), был известен еще более 5000 лет назад. Его начали использовать для создания компаса в Европе около 1200 г. н. э., однако, по-видимому, изобретен он был в Китае еще за два тысячелетие до этого [37; 38].

Самым первым рукотворным материалом, использованнным в качестве ПМ была закаленная углеродистая сталь (Гилберт 1600 г.), ее использовали в основном для создания орудий. Однако, она имела низкие магнитные характеристики H_c < 4 кА/м (< 50 Э), а энергетическое произведение BH_{max} < 2 кДж/м^3 (0,25 МГсЭ). На смену углеродистой стали, примерно в 1880 г, пришли легированные стали, которые позволили повысить магнитную энергию BH_{max} до 2,4 кДж/м^3 (0,3 МГсЭ) (1900 г.). В 1917 г. в Японии были открыты кобальтовые стали, которые стали использоваться в качестве материалов для ПМ, содержащие до 35 – 40% Co, на них были достигнуты максимальные магнитные свойства для сталей: коэрцитивная сила около 20 кА/м (250 Э) и максимальное магнитное произведение ~ 8 кДж/м^3 (1 МГсЭ). Для повышения коэрцитивной силы их подвергали термообработке в аустенитной области и закаливали, получая мартенсит, который был хрупким и не поддавался механической обработке [29; 30]. В связи с этим нужно было разработать новый материал, который имел бы более высокие магнитные свойства, наряду с хорошими механическими свойствами.

Открытые Т. Мишимой [1] в 1932 г. магнитотвердые Fe-Ni-Al сплавы, а также многокомпонентные сплавы на основе этой системы, содержащие Co, Cu, Ti, Nb, образовали важный класс литых сплавов для постоянных магнитов, которые являлись лучшими магнитотвердыми материалами вплоть до появления в 70-80 годы редкоземельных магнитов. Эти сплавы характеризуются высокой температурой Кюри $T_C \leq 850\ ^oC$, низкими значениями температурных коэффициентов индукции и коэрцитивной силы и относительно высоким уровнем максимальной магнитной энергии $(BH)_{max} \leq 96$ кДж/м^3 (12 МГсЭ). Благодаря чему, они нашли широкое применение в электронной и электротехнической промышленности и по сей день используются в специализированных областях [34; 37; 38].

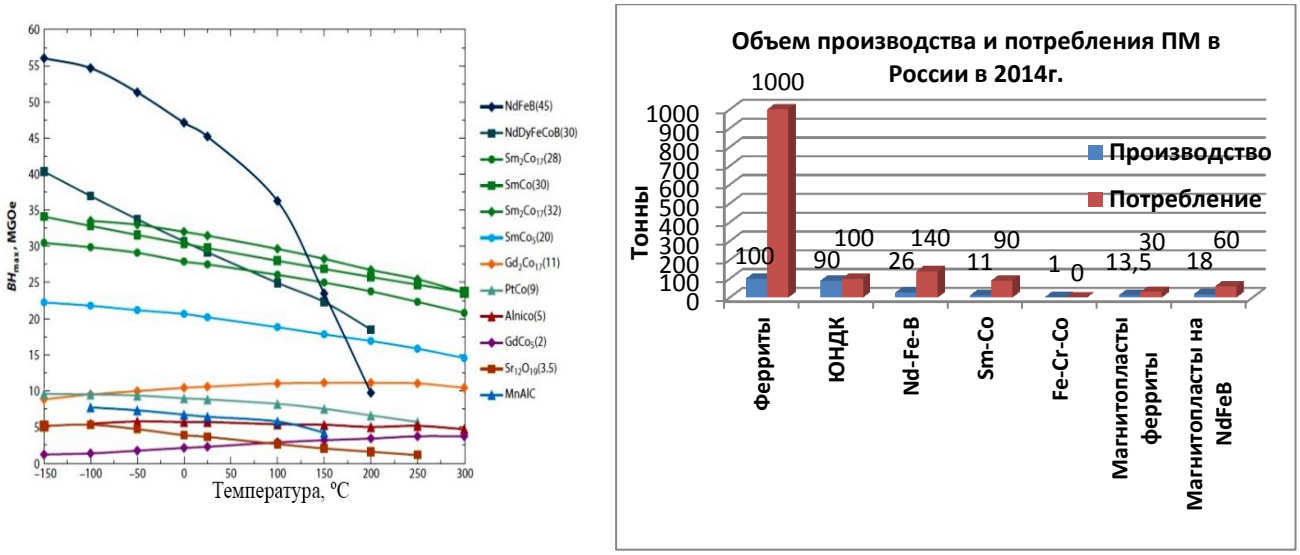
Обнаруженный в 1950 году в лабораториях фирмы Филипс гексаферрит бария ($BaFe_{12}O_{19}$) привел к революции в использовании постоянных магнитов, началась эпоха ферритов. Несмотря на то, что ферриты имеют относительно низкие значения индукции насыщения 0,47 Тл (~ 4,7 кГс) и температуры Кюри (~ 450 ^{o}C), сравнительно низкую величину остаточной индукции от 0,2 до 0,43 Тл (от 2,0 до 4,3 кГс) и магнитной энергии от 8 до 36 кДж/м^3 (от 1 до 4,5 МГсЭ), их коэрцитивная сила достигает 320 кА/м (4 кЭ). Ферритовые магниты широко применяются во многих промышленных областях, например, в радиотехнике, электронике, приборостроении, автомобильной промышленности и т.д. Большим достоинством этих магнитов является их низкая стоимость.

В начале 1970-х годов, с появлением спеченных магнитов $SmCo_5$, началась эра

магнитотвердых материалов на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами переходных групп. Эти материалы обладают высокими магнитными свойствами $(BH)_{max} \sim 160$ кДж/м^3 (20 МГсЭ) [37; 38]. Несмотря на то, что эти материалы являются дорогостоящими, по сравнению с ферритами и сплавами Альнико, Sm-Co магниты, благодаря большим значениям магнитной энергии и высокой коэруитивной силе, обеспечили возможность миниатюризации машин и устройств. Постоянные магниты $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17} нашли широкое применение в электродвигателях и генераторах.

В 1935 году Дрожжина и Янус сообщили о высокой коэрцитивной силе, обнаруженной на литом сплаве Nd-Fe, однако этот уникальный результат не привлек внимание исследователей. Лишь в 1979 г. Н.Ф. Чабан с соавторами обнаружили в системах R-Fe-B новую фазу $R_3Fe_{16}B$. Два года спустя Кроат на быстрозакаленных аморфных сплавах Nd-Fe получил H_c = 12 – 16 кА/м (1,5 – 2 кЭ) при 20 ^oC, которая росла до H_c = 2800 – 4160 кА/м (35 – 52 кЭ) при 20 К. В 1983 г. Штадельмайер с соавторами определили состав магнитотвердой фазы - $Nd_3Fe_{21}B$ и получили на литых образцах H_c = 16 кА/м (2 кЭ) при 20 ^oC. И уже в 1984 г. в работе Сагавы с сотрудниками были получены спеченные постоянные магниты на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ с H_c более 800 кА/м (10 кЭ) и $(BH)_{max}$ = 320 кДж/м^3 (30 МГсЭ). [37; 38]. Максимальная величина магнитной энергии, полученная на сплавах Nd-Fe-B, достигает 440 кДж/м^3 (55 МГсЭ), в настоящий момент — это самые высокоэнергетические магниты [25]. Эти сплавы оказались более дешевыми и обладали более высокими магнитными свойствами, по сравнению с Sm-Co магнитами, поэтому они нашли широкое применение практически во всех областях науки и промышленности.

На рисунке 3 а приведена зависимость величины магнитной энергии различных сплавов для постоянных магнитов от температуры, из которого видно, что наиболее стабильными являются сплавы типа Альнико, а свойства магнитов на основе РЗМ, напротив, сильно зависят от рабочей температуры, а именно, резко уменьшаются с ее увеличением. В связи с этим, магнитотвердые материалы типа Альни, Альнико, Кунифе, Викаллой, Альмакс и Ремаллой продолжают оставаться востребованными в областях специального назначения и по сей день. В настоящее время в России практически весь объем потребления постоянных магнитов приходится на более дешевые, по сравнению с остальными магнитотвердыми сплавами, ферриты (рисунок 3 б), однако следует отметить, что магниты типа ЮНД, ЮНДК занимают первое место по объему производства на российских предприятиях.



а **б**

Рисунок 3 – Зависимость магнитной энергии сплавов для постоянных магнитов от температуры (а), объем производства и потребления ПМ в России различных классов (б)

1.2 Сплавы на основе системы Fe-Ni-Al

1.2.1 Диаграмма состояния тройной системы Fe-Ni-Al

На рисунке 4 приведена диаграмма состояния тройной системы Fe-Ni-Al, построенная Бредли и Тейлором при комнатной температуре [39]. На диаграмме α фаза имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), α_1 фаза - сверхструктура типа Ni_3Al, β – фаза с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК), β_1 – фаза со структурой типа Fe_3Al, β_2 - фаза со структурой типа FeAl или NiAl, β_m – магнитная фаза, β_n – немагнитная фаза.

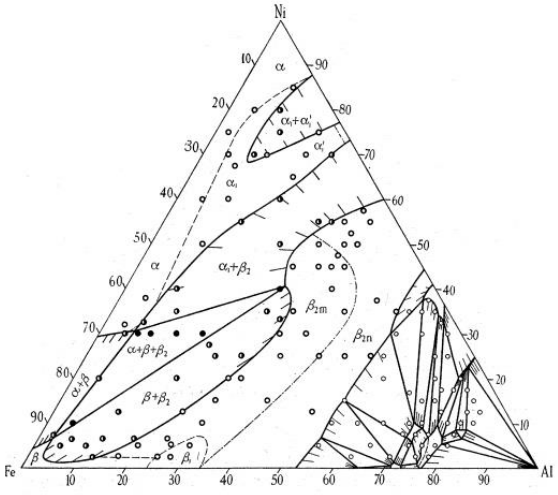


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Fe-Ni-Al при комнатной температуре [39]

В фазе α_1 соблюдается упорядочение, никель занимает в основном центры граней куба, а алюминий - вершины. Атомы железа могут замещать как атомы никеля, так и атомы алюминия. В β_1 фазе центры куба и половина их вершин заняты атомами железа, другая половина вершин заняты алюминием, причем при увеличении концентрации алюминия, его атомы могут частично замещать железо. При введении в состав никеля, он также замещает атомы железа, при этом β_1 фаза становится уже трехкомпонентной. В фазе β_2 вершины куба заняты атомами алюминия, а центры – атомами железа и никеля.

Составы сплавов, применяемых для постоянных магнитов, находятся в области $\beta + \beta_2$, где β является ферромагнитной фазой, обогащенной железом и содержащей всего 2 – 3 % Ni и столько же Al. Период решетки β-фазы, измеренный авторами в работе [39], составляет 2,8680 Å. Богатая никелем и алюминием β_2-фаза является слабомагнитной, ее период составляет 2, 8778 Å. Бредли и Тейлор показали, что, не смотря на кристаллографическую близость β- и β_2 фаз, они очень резко различаются по составу, хотя разница периодов не превышает 0,4 %. Эти данные были подтверждены Сэксмитом [40], исследовавшим точки Кюри на тех же образцах.

Структуры сплавов Fe-Ni-Al, примыкающие к железному углу, были исследованы в работе Киути [41]. Его исследования подтвердили выводы Бреда и Тейлора, и было показано, что высококоэрцитивные сплавы сосредоточены в $\alpha + \alpha'$ области (α соответствует β, а α' - β_2 фазе).

А.П. Комар и Д.М. Тарасов [42] проводили исследования на образцах близких по составу к Fe_2NiAl и подтвердили, что при температуре ниже 850 ^oC высококоэрцитивные сплавы испытывают превращение $\beta \rightarrow \beta + \beta_2$.

Температура перехода Fe-Ni-Al сплавов в однофазное состояние была определена Б.Г. Лившицом [43] при исследовании 26 сплавов в узком концентрационном интервале: 8,5 – 17,5 % Al, 15 – 30 % Ni. Он определил, что при 1100 – 1150 ^oC происходит образование β - раствора из $\beta + \beta_2$ фаз.

Снук, исследовавший образцы Fe-Ni-Al сплавов только магнитным методом, показал, что сплавы, лежащие на линии концентраций, соединяющей Fe с NiAl, распадаются на две фазы и при медленном охлаждении имеют более высокие магнитные свойства, чем при быстром. Следовательно, границы $\beta + \beta_2$ области должны быть расширены практически до соединения NiAl. Снук считал, что линия Fe – NiAl является конодой. Эти результаты были подтверждены измерениями коэрцитивной силы, магнитного насыщения и температурной зависимостью электросопротивления отожженных и закаленных сплавов [44].

Пространственная диаграмма системы Fe-Ni-Al была построена О.С. Ивановым [45]. На рисунке 5 видно, что при низких температурах куполообразная область $\beta + \beta_2$ простирается от Fe угла практически до соединения NiAl и смыкается при 970 ^oC.

Позже эти данные подтвердил Ю.А. Скаков [46], в работе которого было показано, что во всех исследуемых сплавах при охлаждении ниже 875 – 900 °С происходит распад высокотемпературного твердого раствора на две фазы: β-фазу, близкую к чистому Fe, и β_2-фазу – твердый раствор на основе NiAl.

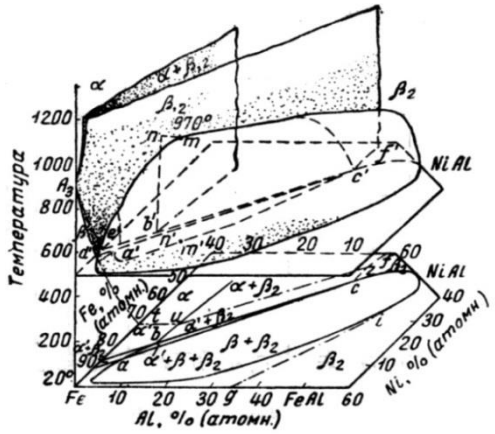


Рисунок 5 – Пространственная диаграмма системы Fe-Ni-Al

В 1949 – 1952 гг. Бредли провел работы с целью уточнения своей первой диаграммы. Были исследованы равновесные состояния сплавов от 750 до 1350 °С через каждые 100 °. В результате были получены следующие данные: вместо трехфазных областей α + β, α + β + β_2 и α + β_2 металлографический анализ показал три двухфазные области α + β, α + β_2 и α’ + β_2, разделенные двумя трехфазными α + β + β_2 и α + α’ + β_2 [47]. Было подтверждено, что диаграмма Бредли и Тейлора (рисунок 4) отвечает равновесию между 850 и 750 °С [48], а не 500 °С. На рисунке 6 представлен полученный разрез по лучу Fe-NiAl, видно, что область β + β_2 очень узкая вплоть до 950 °С, а затем быстро расширяется.

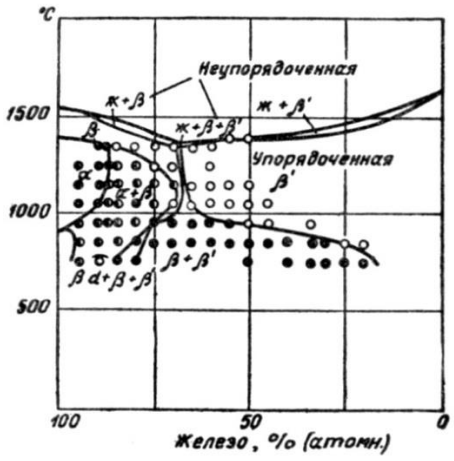


Рисунок 6 – Вертикальный разрез диаграммы системы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl

О.С. Иванов в 1951 г. [49] построил политермический разрез диаграммы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl (рисунок 7) для проверки своей первой версии диаграммы. В результате было подтверждено, что $\beta + \beta_2$ область при низкой температуре почти вплотную приближается к соединению NiAl.

Данные работы [49] не соответствуют представлениям, полученным в работах Бредли [47; 48] о распространении этой области до поверхности солидус (пик на рисунке 6).

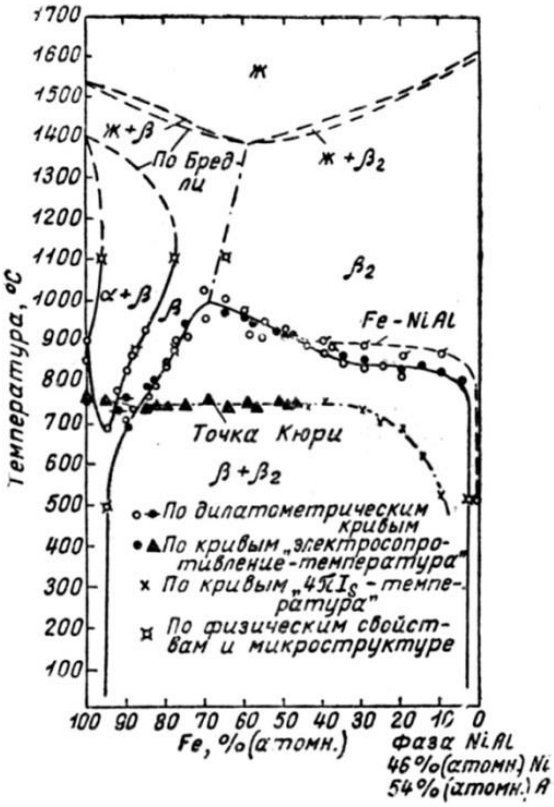


Рисунок 7 – Политермический разрез диаграммы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl

В 1978 г. Марсон, Пефинкс и Лемэйр опубликовали работу, в которой был построен вертикальный разрез диаграммы системы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl (рисунок 8). Они установили, что при концентрации железа равной 0,5, двухфазная область L + α-твердый раствор (с упорядоченной ОЦК структурой) существует в диапазоне 1435 – 1415 ^{o}C. В работе было также установлено, что в равновесном состоянии α_1 – это фаза на основе железа, ферромагнитная, с температурой Кюри равной 743 ^{o}C, а α_2 – неферромагнитная фаза на основе NiAl [50].

Обобщая результаты представленных работ можно сделать вывод о том, что состав сплавов, используемых для изготовления постоянных магнитов, находится в области вблизи состава Fe_2NiAl. Распад высокотемпературного твердого раствора $\beta \rightarrow \beta + \beta_2$ происходит при

температурах 900 – 1000 °С, в зависимости от состава сплава. В равновесном состоянии, при комнатной температуре, в структуре сплава присутствуют две фазы: β – неупорядоченный твердый раствор, по составу близкий к чистому Fe, и β_2 – упорядоченная фаза на основе NiAl.

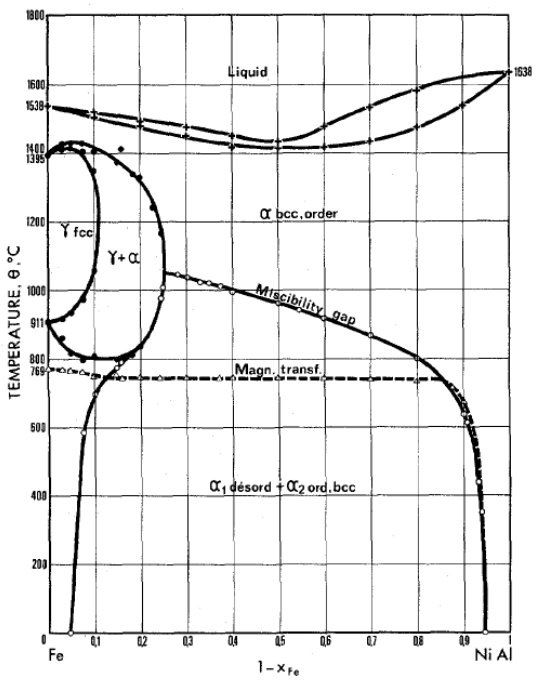


Рисунок 8 – Вертикальный разрез диаграммы системы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl

1.2.2 Кинетика фазовых превращений

А.С. Займовский и Б.Г. Лившиц впервые высказали мнение [51] о том, что характер распада высокотемпературного β_2-раствора на β- и β_2-фазы в сплавах Fe-Ni-Al соответствует дисперсионному твердению. Изучению вопросов кинетики распада, проходящего в этих сплавах, посвящено множество работ, поскольку при исследовании этих сплавов наблюдается ряд аномальных эффектов в поведении коэрцитивной силы, которые не соответствовали традиционным представлениям о формировании свойств дисперсионно твердеющих сплавов.

Главной особенностью сплавов Fe-Ni-Al является то, что максимальная коэрцитивная сила после относительно медленного охлаждения (с критической скоростью) из однофазной области (обработка II типа) почти в полтора раза превышала H_c, получаемую при отпусках закаленных в воде образцов сплава (обработка I типа) [52]. При этом временные зависимости коэрцитивной силы при разных температурах отпуска имеют вид, типичный для процесса дисперсионного твердения [53]. На рисунке 9 представлены обобщенные результаты работы [43]. Видно, что при отпуске с последующим охлаждением в воде коэрцитивная сила сплава с 27 % Ni и 15 % Al достигает максимального значения 28 – 28,8 кА/м (350 – 360 Э) причем тем быстрее, чем выше

температура отпуска, падение при большой выдержке обусловлено коагуляцией фаз распада. В работе также было отмечено, что при термообработке II типа, охлаждении с критической скоростью ~ 10 °С/сек, коэрцитивная сила достигает 45,6 кА/м (570 Э).

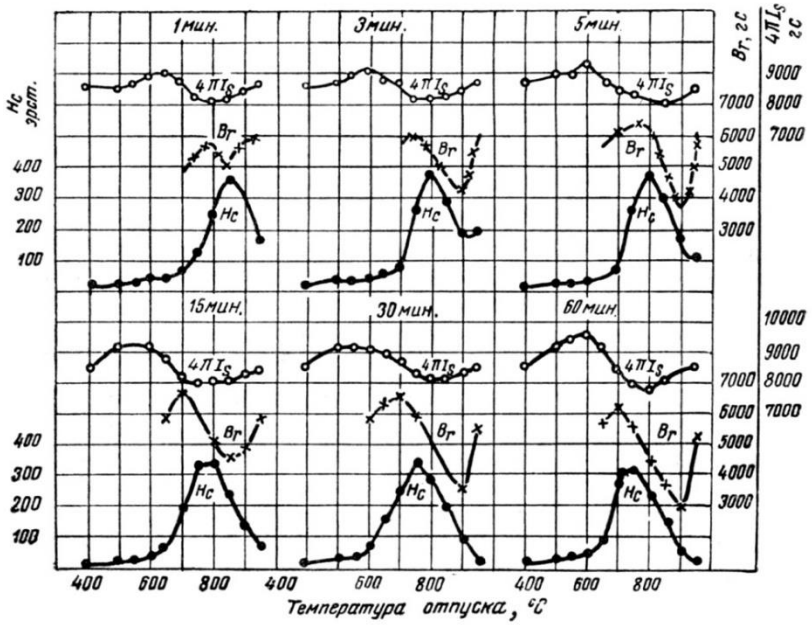


Рисунок 9 – Влияние температуры и выдержки при отпуске сплава с 27 % Ni и 15 % Al на H_c, B_r и $4\pi I_s$

Снуком [54] был найден интервал температур 800 – 900 °С, в котором происходит интенсивное нарастание коэрцитивной силы при обработке II типа, т.е. при охлаждении с критической скоростью. Результаты данной работы представлены на рисунке 10. Отметим, что при повторении данного эксперимента [43] был найден практически такой же интервал температур 775 – 875 °С.

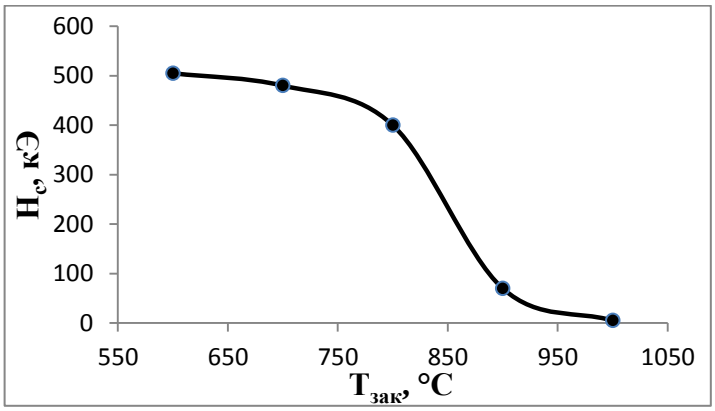


Рисунок 10 – Зависимость коэрцитивной силы от температуры прерывания критического охлаждения от 1200 °С сплава

В работе [43], при изучении кинетики превращений в сплавах Fe-Ni-Al (таблица 2), было установлено, что отпуск образцов при 700 °С после предварительной изотермической обработки при промежуточных температурах охлаждения 600 – 850 °С приводит, в некоторых случаях, к значению коэрцитивной силы ~ 40 кА/м (500 Э), соответствующего термообработке II типа.

Таблица 2. Коэрцитивная сила образцов после отпуска при 700 °С, предварительно изотермически переохлажденных

Температура изотермического переохлаждения, °С	H_c, Э	Температура изотермического переохлаждения, °С	H_c, Э
900	315	775	455
850	510	700	345
800	515	600	310

В соответствии с полученными данными Б.Г. Лившиц [55] высказал предположение о том, что при термообработке II типа исходный твердый раствор претерпевает двухступенчатый распад. На первой ступени, в области высоких температур (775 – 875 °С), идет «подготовительная» стадия, на которой происходит начальный распад твердого раствора на β- и β_2-фазы. На второй стадии, в нижнем интервале температур (650 – 775 °С), идет «дораспад», при котором завершается дисперсный распад и происходит изменение состава β- и β_2-фаз, что обеспечивает максимальный уровень коэрцитивной силы.

Первоначально [56] предполагалось, что диспергирование фаз в процессе «дораспада» осуществляется благодаря «вторичному» распаду внутри образовавшихся на первой стадии распада β- и β_2-частиц на фазы, состав которых в результате последовательного дробления все более приближается к равновесным составам β- и β_2-фаз на диаграмме состояния. Однако позднее [57], с учетом результатов электронно-микроскопических исследований, была принята иная точка зрения, согласно которой морфология продуктов высокотемпературной стадии распада (размер, анизотропия формы частиц β-фазы и взаимное расположение β- и β_2-частиц) при обработке в низкотемпературном интервале не меняются, а в процессе «дораспада» происходит лишь обмен компонентами, приводящий к обогащению β-фазы железом, а β_2-фазы никелем и алюминием.

При размерах частиц β-фазы, соответствующих однодоменному механизму перемагничивания (для цилиндрической частицы железа критический размер однодоменности равен приблизительно 12 нм), коэрцитивная сила будет расти с увеличением анизотропии формы частиц β-фазы и разности намагниченностей насыщения β- и β_2-фаз [58]:

$$H_c = k\, p(1-p)\, \Delta N\, (I_{s\beta} - I_{s\beta 2})^2 / J_s, \qquad (2)$$

где H_c – коэрцитивная сила;

k – степень совершенства текстуры выделений β-фазы;

p – плотность упаковки частиц β-фазы;

ΔN – разность поперечного и продольного размагничивающих факторов частиц β-фазы;

$I_{s\beta}$ – намагниченность насыщения β-фазы;

$I_{s\beta 2}$ – намагниченность насыщения β_2-фазы;

J_s – макроскопическая намагниченность.

Заметное различие величины коэрцитивной силы сплавов Fe-Ni-Al при обработках I-го и II-го типов было объяснено тем, что частицы β-фазы, образующиеся в процессе отпуска закаленного сплава, характеризуются менее однородным распределением по размерам и более хаотичным расположением в объеме сплава. Однако в работах [58; 59] было показано, что преимущество охлаждения с критической скоростью по сравнению с отпуском обнаруживают только те сплавы Fe-Ni-Al, атомная доля железа в которых превышает 40 процентов. При более низких содержаниях железа наблюдается обратное соотношение, когда отпуск по сравнению с критическим охлаждением приводит к получению более высокой коэрцитивной силы, достигающей в сплаве, содержащем 30 атомных процентов железа 56 кА/м (700 Э).

При исследовании сплавов Fe-Ni-Al после термообработок I и II типов было отмечено необычное поведение намагниченности насыщения, а именно ее увеличение при отпуске в районе 600 °С (рисунок 9). В работе [54] впервые было отмечено, что существует связь намагниченности насыщения с упорядочением решетки в Fe-Ni-Al сплавах. Поэтому в результате экспериментов, проведенных в работе [57], авторами было предположено, что максимум намагниченности насыщения при температуре отпуска 600 °С обусловлен повышением степени упорядоченности решетки β-фазы, а дальнейшее ее снижение (при отпуске при 800 °С) – выделением слабомагнитной β_2-фазы и понижением степени упорядоченности β-фазы. Дальнейшее увеличение температуры отпуска до 900-950 °С приводит к обратной растворимости фаз, что является причиной повторного повышения намагниченность насыщения сплава.

1.2.3 Механизм структурообразования

При оптимальных, с точки зрения магнитотвердых свойств, содержаниях железа (~ 50 %)

структура состоит из примерно одинакового количества β- и β_2-фаз. Оптимальная степень анизотропии формы частиц β-фазы и их изолированность матрицей из β_2-фазы приводит к получению наибольших значений коэрцитивной силы. Наиболее высокие значения магнитных свойств соответствует примерно 50 процентам железа. Влияние состава на структуру и коэрцитивную силу показано на рисунке 11.

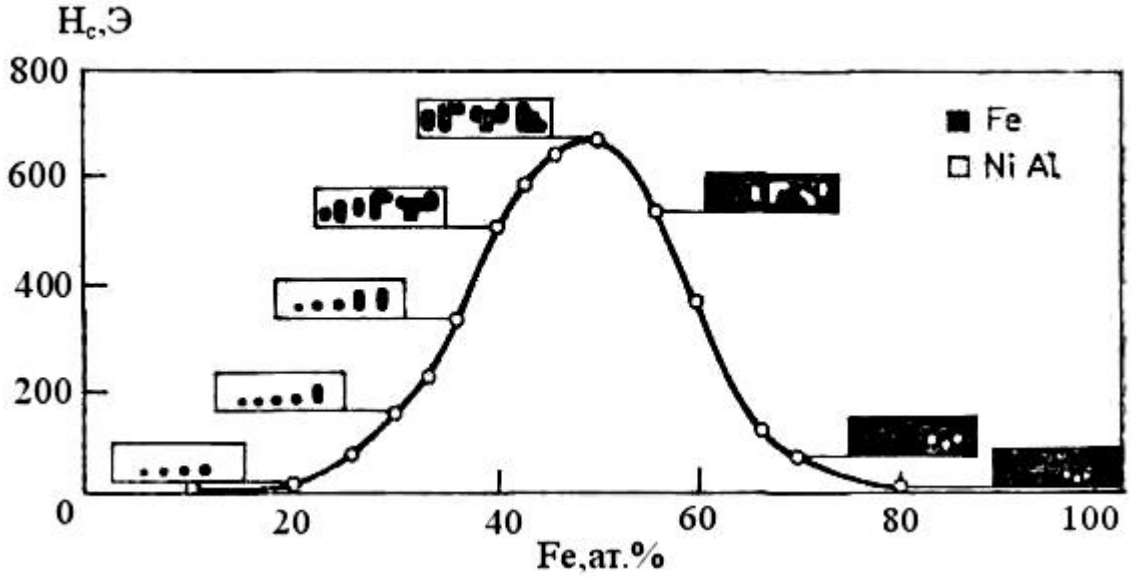


Рисунок 11 – Влияние состава на структуру и коэрцитивную силу сплавов Fe-Ni-Al

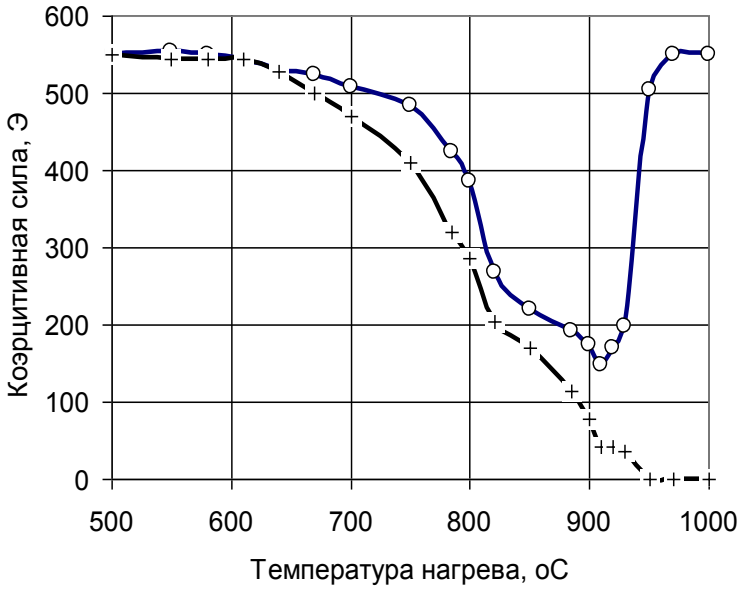
Подробное исследование тонкой структуры сплавов Fe-Ni-Al [60; 61] показало, что распад твердого раствора начинается с образования упорядоченных зон сферической формы, далее следует формирование модулированной структуры и появление анизотропных по форме частиц, ориентированных преимущественно вдоль осей <100>. В сплаве с содержанием железа около 50 процентов, на коноде Fe – NiAl, после кратковременного отпуска при 800 – 850 °С, формируются анизотропные частицы β-фазы. Такая микроструктура обеспечивает максимальную величину коэрцитивной силы. При более высокой температуре отпуска (930 – 950 °С) в матричной β_2-фазе образуются хаотически распределенные сферические частицы β-фазы. Напротив, при низких температурах 700 – 750 °С β-фаза становится матричной, а внутри нее выделяется β_2-фаза, имеющая вид мелких изолированных частиц. В сплавах с содержанием железа более 50 процентов после отпуска при 850 °С количество β-фазы превышает количество β_2-фазы. Тем не менее, примерно до 60 процентов железа в структуре сплавов еще сохраняется анизотропия формы частиц β-фазы. При более высоком содержании железа (более 70 %), когда матричной становится β-фаза, в ней формируются мелкодисперсные частицы β_2-фазы сферической формы. В сплавах, содержащих менее 50 процентов железа, β_2-фаза является

матричной. Отпуск закаленных сплавов при 800 – 850 °С приводит к получению мелких равноосных частиц β-фазы, распределенных в матрице, а оптимальная температура отпуска, приводящая к максимально высокой коэрцитивной силе, составляет 700 – 750 °С. Эти данные подтверждают ранее высказанное предположение о том, что на высокотемпературной «морфологической» стадии распада в сплавах Fe-Ni-Al, содержащих от 40 до 60 атомных процентов железа, формируется периодическая структура с анизотропными по форме выделениями β-фазы. При этом морфология продуктов распада определяется составом сплава, температурой и продолжительностью этой стадии.

Согласно уже упомянутой выше точке зрения [57], рост коэрцитивной силы при «дораспаде» обусловлен перераспределением компонентов между β- и β_2-фазами, приводящим к обогащению β-фазы железом, а β_2-фазы никелем и алюминием. При этом морфология продуктов высокотемпературного распада не изменяется. Однако механизм перераспределения компонентов между β- и β_2-фазами остается практически не изученным. Ряд экспериментальных результатов указывают на то, что простой обмен компонентами может быть не единственным путем изменения состава β- и β_2-фаз. Этот процесс может осуществляться и в результате распада пересыщенных β- и β_2-твердых растворов, путем зарождения и роста выделений новых β’ и β_2’ фаз, состав которых более близок к равновесному, по сравнению с составами исходных выделений β- и β_2-фаз, т.е. может реализовываться «вторичный» распад исходных фаз. Полагая, что при таком распаде гетерогенный механизм наиболее вероятен, следует ожидать, что выделения β_2’-фазы должны преимущественно зарождаться на поверхности частиц β-фазы, также как выделения β’-фазы могут формироваться на поверхности частиц β_2-фазы.

На рисунке 12 представлены экспериментальные зависимости коэрцитивной силы образцов сплава (28 % Ni, 13 % Al, 1 % Si, остальное железо) от температуры кратковременного нагрева (5 минут) [62]. В исходном состоянии, после обработки II типа (охлаждение от 1200 °С до комнатной температуры с критической скоростью ~ 2°/сек), коэрцитивная сила составляла 44 – 44,8 кА/м (550 – 560 Э). После нагрева до различных температур $T_{зак}$ и выдержки в течение 5 минут образцы подвергались или быстрому охлаждению в воде, или охлаждению с критической скоростью. Как видно на рисунке 12, нагрев до 600 °С практически не приводит к изменению коэрцитивной силы. При более высоких температурах нагрева H_c монотонно снижается, причем охлаждение с критической скоростью от $T_{зак}$ до 20 °С, по сравнению с закалкой, приводит лишь к частичному восстановлению коэрцитивной силы (прирост H_c составляет всего 8 – 12 кА/м (100 – 150 Э)). Нагрев выше 930 °С с последующей закалкой приводит к получению однофазного твердого раствора с нулевой коэрцитивной силой, а медленное охлаждение от

этих температур с критической скоростью (~ 2 °С/с) вновь формирует в сплаве высококоэрцитивное состояние (H_c ~ 44 кА/м (550 Э)).



1 (+) – закалка в воду, 2 (о) – охлаждение с критической скоростью (~2 °С/с)

Рисунок 12 – Зависимость магнитных свойств сплава (28 % Ni, 13 % Al, 1 % Si, остальное железо) от температуры кратковременного нагрева и скорости охлаждения

Кривая 1 на рисунке 12 практически совпадает с зависимостью $H_c(T_{зак})$, построенной ранее Снуком на сплаве Fe-26,5 % Ni-12,3 % Al. В работе [55] эта зависимость была получена на образцах, которые после нагрева до 1200 °С охлаждались с критической скоростью до различных температур $T_{зак}$, а затем закаливались в воде. Таким образом, в обоих сравниваемых экспериментах фиксировалось одно и тоже промежуточное структурное состояние сплава, формирующееся в процессе медленного охлаждения от 1200 °С до некоторой промежуточной температуры $T_{зак}$. Однако если в эксперименте Снука это состояние достигалось обработкой «сверху», то в настоящей работе аналогичное структурное состояние достигалось обработкой «снизу». Предполагается, что во втором случае повторный нагрев от 20 °С до $T_{зак}$ полностью снимает те структурные изменения, которые происходили во время охлаждения образца с критической скоростью в интервале температур от $T_{зак}$ до 20 °С.

Сравнение хода кривых 1 и 2 на рисунке 12 позволяет автору работы [62] представить гипотетическую картину изменения структуры Fe-Ni-Al сплава в процессе его охлаждения с критической скоростью от 1200 °С, а также схему структурных изменений при дополнительном нагреве до $T_{зак}$ и последующем охлаждении с различными скоростями. Из рисунка 12 видно, что нагрев высококоэрцитивного сплава до температур выше 940 °С приводит к H_c = 0, что

свидетельствует о полном растворении выделений β- и β_2-фаз, поэтому последующее охлаждение сплава с критической скоростью полностью восстанавливает H_c до исходного уровня. Распад однофазного твердого раствора на β- и β_2-фазы в Fe-Ni-Al сплавах, как известно, протекает очень быстро и в достаточно узком интервале температур. Судя по ходу зависимости $H_c(T_{зак})$ этот процесс происходит в интервале 920 – 940 °С. Первая стадия интенсивного нарастания коэрцитивной силы во время охлаждения с критической скоростью приходится на интервал температур 830 – 910 °С. Повышение H_c в этом интервале автор связывает с укрупнением частиц и ростом анизотропии формы выделений β-фазы.

Вторая стадия увеличения H_c наблюдается при 700 – 820 °С. Охлаждение сплава должно приводить к постепенному росту величины переохлаждения и степени пересыщения соответствующими компонентами твердых растворов на основе β- и β_2-фаз, сформировавшихся в процессе распада при 830 – 910 °С. Когда величина переохлаждения и степень пересыщения достигнут критических значений, твердые растворы на основе β- и β_2-фаз начнут распадаться. Поскольку гетерогенный механизм зарождения продуктов распада наиболее вероятен, можно предположить, что в результате такого «вторичного» распада на поверхности частиц β-фазы начнут зарождаться и расти эпитаксиальные выделения β_2'-фазы, менее обогащенной железом по сравнению с первичными выделениями β_2-фазы. По мере их роста термодинамический напор, инициирующий процесс распада, будет снижаться, а сам распад постепенно прекратится. Однако, по мере дальнейшего понижения температуры сплава (ниже 700 °С), ситуация может повториться вновь и тогда возможно протекание очередной стадии распада с появлением новых эпитаксиальных выделений, еще более обедненных железом, по сравнению с выделениями β_2-фазы. Формирование эпитаксиальных слоев, имеющих более низкую, чем первичные выделения β_2-фазы, намагниченность насыщения, должно способствовать улучшению магнитной изоляции исходных частиц сильномагнитной β-фазы. Это, наряду с повышением намагниченности β-фазы благодаря ее обогащению железом, приведет к росту коэрцитивной силы термообработанного сплава.

Основываясь на изложенных выше представлениях о формировании структуры Fe-Ni-Al сплавов в процессе их охлаждении от 1200 °С с критической скоростью, автор работы [62] высказал предположение и о возможных структурных изменениях при повторном нагреве сплавов от 20 °С до $T_{зак}$. Было предложено, что в процессе нагрева будут идти структурные превращения, противоположные тем, которые происходили при охлаждении сплава в этом же температурном интервале. Следовательно, можно ожидать, что при нагреве сплава, находящегося в высококоэрцитивном состоянии, начнется постепенное растворение выделений β_2'-фазы, которые ранее сформировались во время его охлаждения с критической скоростью в

интервале температур от $T_{зак}$ до 20 °С. Это приведет к ухудшению магнитной изоляции частиц β-фазы. Поэтому нагрев до $T_{зак}$ с последующей закалкой фиксируют структурное состояние, которому соответствует более низкая коэрцитивная сила.

Важно отметить, что охлаждение высококоэрцитивного сплава с критической скоростью после нагрева до $T_{зак}$ не восстанавливает H_c до исходного уровня. Причину этого можно понять, обратившись к диаграмме состояния. Действительно, растворение эпитаксиальных выделений β_2'-фазы при нагреве не может идти путем их обратимого растворения в β-фазе. Термодинамически более выгодно слияние эпитаксиальных выделений β_2'-фазы с соседними объемами исходной β_2-фазы, что приблизит состав β_2-фазы к равновесному. Тем не менее, охлаждение сплава от $T_{зак}$ до 20 °С с критической скоростью все-таки приводит к частичному восстановлению коэрцитивной силы (на 8 – 12 кА/м (100 – 150 Э)). Причиной этого небольшого прироста H_c служит дополнительный распад β-фазы, как и в случае первоначального охлаждении с критической скоростью. Однако на этот раз он менее эффективен, так как состав частиц β-фазы, в результате уже происшедшего выделения β_2'-фазы, был существенно обеднен никелем и алюминием.

Зависимости $H_c(T_{зак})$ на рисунке 12 показывают, что обратимый характер изменений коэрцитивной силы Fe-Ni-Al сплавов при циклической обработке, который принято называть «порча-восстановление», наблюдается в интервале температур 600 – 900 °С. «Порчей» в литературе называют термообработку, включающую кратковременный нагрев сплава в состоянии с максимальной коэрцитивной силой до температуры $T_{зак}$, лежащей ниже границы области высокотемпературного распада (910 °С), и фиксацию этого состояния закалкой. «Восстановлением» называют обработку, обеспечивающую максимальный прирост H_c предварительно «испорченного» сплава (охлаждение с критической скоростью от температуры «порчи» или низкотемпературный отпуск) [63].

Таким образом, приведенные выше экспериментальные результаты позволяют предположить, что рост H_c сплавов Fe-Ni-Al в процессе «дораспада» связан не только с увеличением разности намагниченностей сформировавшихся при «распаде» частиц β- и β_2-фаз благодаря изменению их состава. В значительной степени он, по-видимому, связан и с улучшением магнитной изоляции частиц β-фазы в результате формирования при «дораспаде» на их поверхности эпитаксиальных выделений слабомагнитной β_2'-фазы. Этот процесс, скорее всего, осуществляется по механизму зарождения и роста выделений β_2'-фазы, что обуславливает типичный для дисперсионного твердения вид временных зависимостей коэрцитивной силы при разных температурах отпуска. При повторном нагреве и кратковременном отпуске сплавов, находящихся после охлаждения с критической скоростью в

высококоэрцитивном состоянии, наблюдается лишь частичное восстановление H_c, связанное с необратимыми изменениями фазового состава и микроструктуры в процессе нагрева [64; 65].

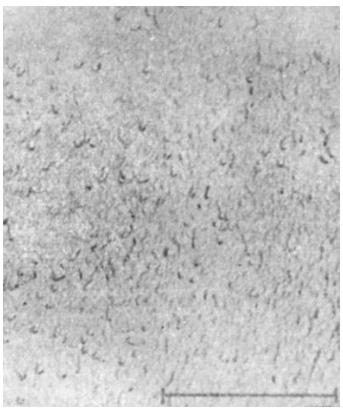
Для дальнейшего рассмотрения структурообразования в сплавах Альни после термообработок I и II типа, а также для определения причины различных значений H_c сплавов в высококоэрцитивном состоянии, обратимся к исследованиям микроструктуры.

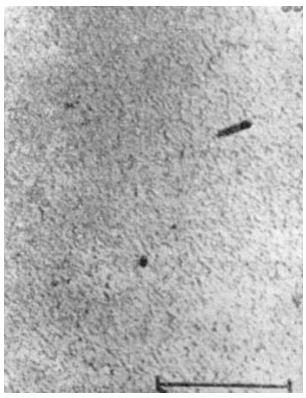
1.2.4 Микроструктура сплавов Fe-Ni-Al после различных режимов термической обработки

Исследование структуры Fe-Ni-Al-сплавов и механизма структурных превращений при их термической обработке имеет важнейшее значение для выяснения природы высококоэрцитивного состояния.

О.С. Иванов в своей работе [66] показал, что при отжиге сплавов, состав которых расположен в двухфазной $\beta + \beta_2$ области, распад высокотемпературного β_2 - твердого раствора сопровождается образованием пластинчатых выделений β-фазы. Причем плоскости выделений совпадают с плоскостью (100) исходной β_2-фазы, что объяснялось наличием максимального коэффициента диффузии в направлении [100]. Позже авторы [66] предположили, что подобное пластинчатое строение характерно и для высококоэрцитивного состояния. Они попытались объяснить причину разницы величины коэрцитивной силы при обработках I и II типа тем, что при термообработке II типа пластинки β_2-фазы имеют более вытянутую форму, чем после закалки с отпуском.

В работе Ю.А. Скакова [66] приведены фотографии микроструктуры сплава Fe-Ni-Al после термообработок на высококоэрцитивное состояние (I и II типа) (рисунок 13).





×30000

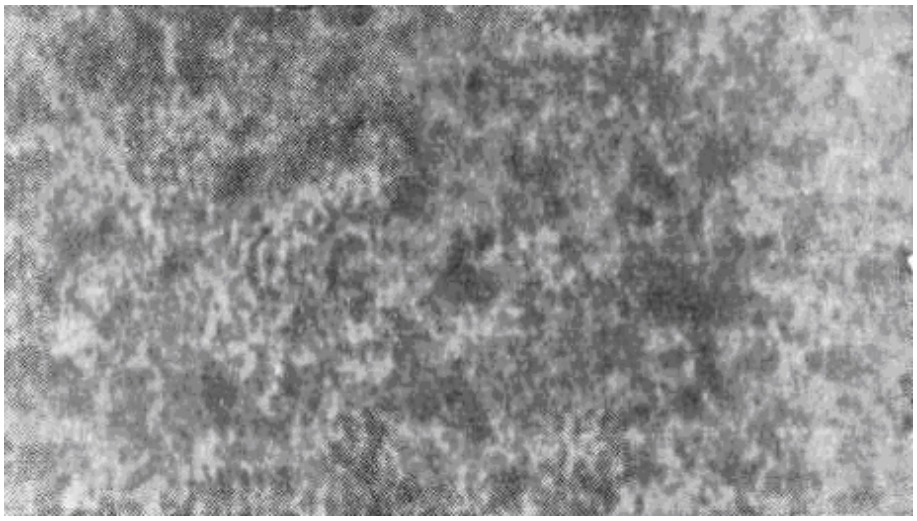
а **б**

Рисунок 13 – Фотографии микроструктуры сплава Fe-Ni-Al после охлаждения на воздухе от 1200 °С (а), закалки и отпуска при 850 °С, 2 мин. (б)

Автором [66] не было замечено принципиальной разницы в структуре высококоэрцитивного состояния, после различного типа термообработок. В обоих случаях формируется пластинчатая структура, причем пластинки β-фазы имеют анизотропную форму, по оценкам: длина 0,1 мкм, ширина 0,01 мкм.

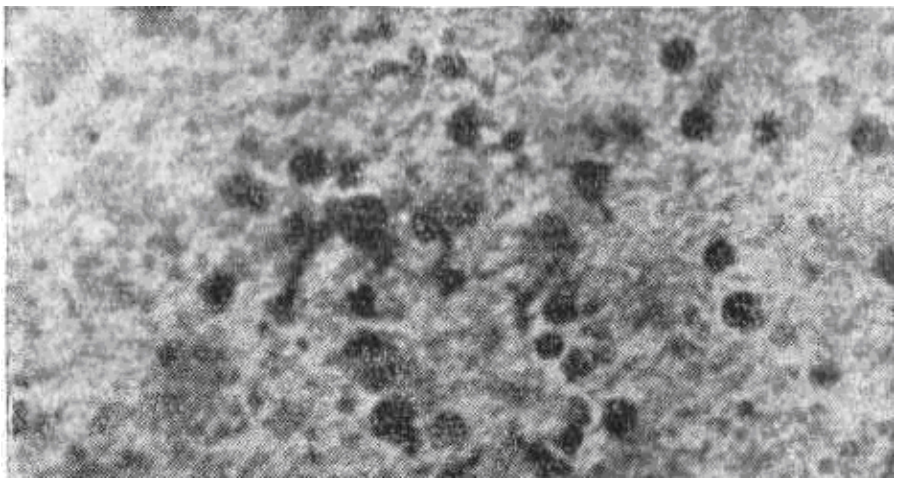
В результате проведенных исследований авторы отмечают, что в основе получения высококоэрцитивного состояния «лежит образование изолированных однородно направленных и анизотропных по форме дисперсных выделений железной фазы внутри слабомагнитной NiAl-фазы». Отметим, что при этом выделения сильномагнитной фазы находятся в однодоменном состоянии. Также важным условием для получения высококоэрцитивных сплавов Альни считается преобладание в их структуре слабомагнитной β_2-фазы при обоих типах термической обработки. Это связано с улучшением изолированности однодоменных пластинок β-фазы.

На рисунках 14 и 15 приведены микрофотографии структуры сплава после переохлаждения от 1250 до 800 °С и выдержки в течение 0,5 и 1 минуты соответственно. Структура характеризуется наличием пластинчатых строго ориентированных выделений β-фазы, отличается высокой степенью дисперсности и очень малой контрастностью. Из приведенных электронно микроскопических фотографий видно, что это уменьшение коэрцитивной силы связано с процессом коагуляции выделений β-фазы.



×40000

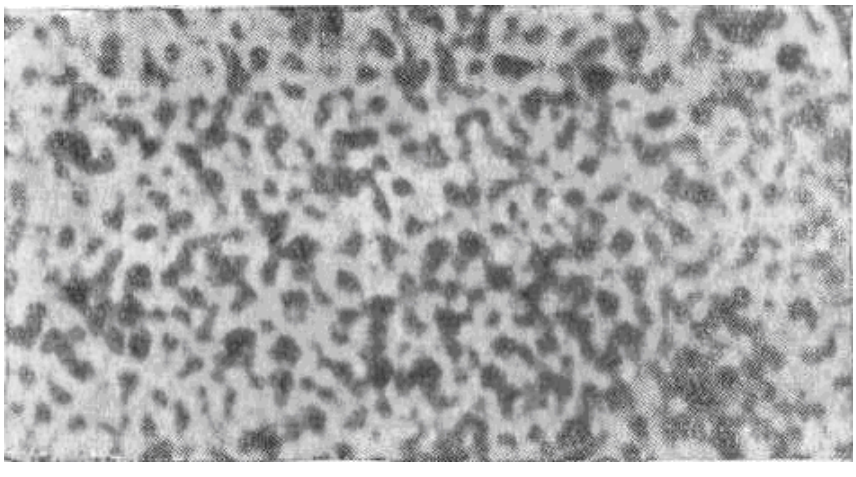
Рисунок 14 – Микроструктура сплава с (27 % Ni, 15 % Al, остальное железо) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 0,5 минут и охлаждения в воде



×40000

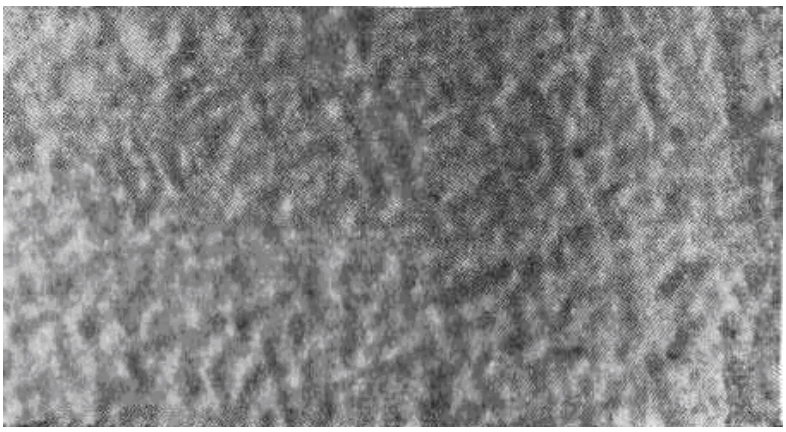
Рисунок 15 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное железо) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 1 минуты и охлаждения в воде

Микроструктура сплава, полученная при дальнейшем увеличении времени выдержки до 3, 10, 30 минут и 10 часов соответственно представлена на рисунках 16, 17, 18 и 19. Увеличение выдержки до 3 минут и более приводит к заметному укрупнению пластинок β-фазы и увеличению контрастности структуры. Эти изменения структуры при малой длительности выдержки (до 3 минут) сопровождаются ростом коэрцитивной силы до 25,2 кА/м (315 Э), а затем происходит уменьшение коэрцитивной силы, например, при выдержке 10 минут – до 20 кА/м (250 Э), при 30 минутах – до 17,6 кА/м (220 Э) и при 10 часах – до 11,2 кА/м (140 Э).



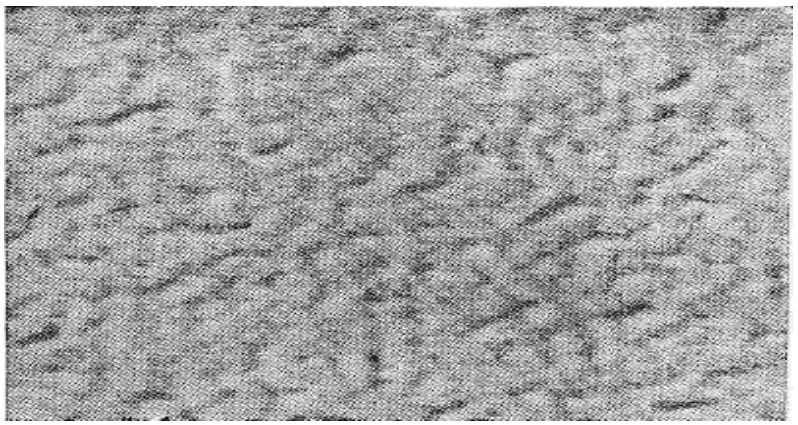
×40000

Рисунок 16 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное железо) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 3 минут и охлаждения в воде



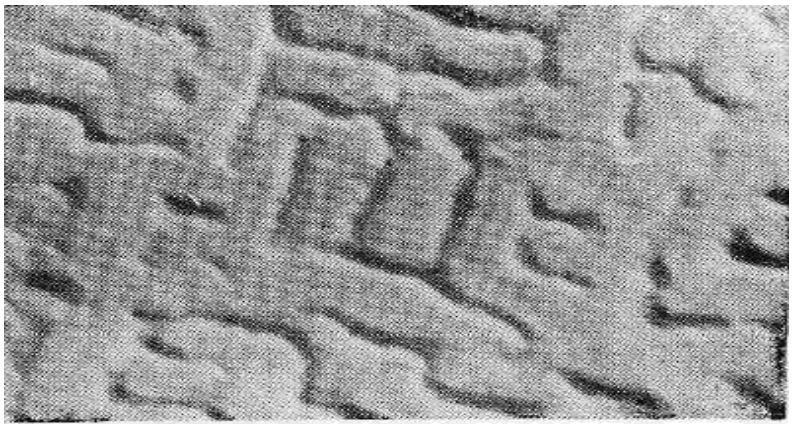
×40000

Рисунок 17 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное Fe) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 10 минут и охлаждения в воде



×40000

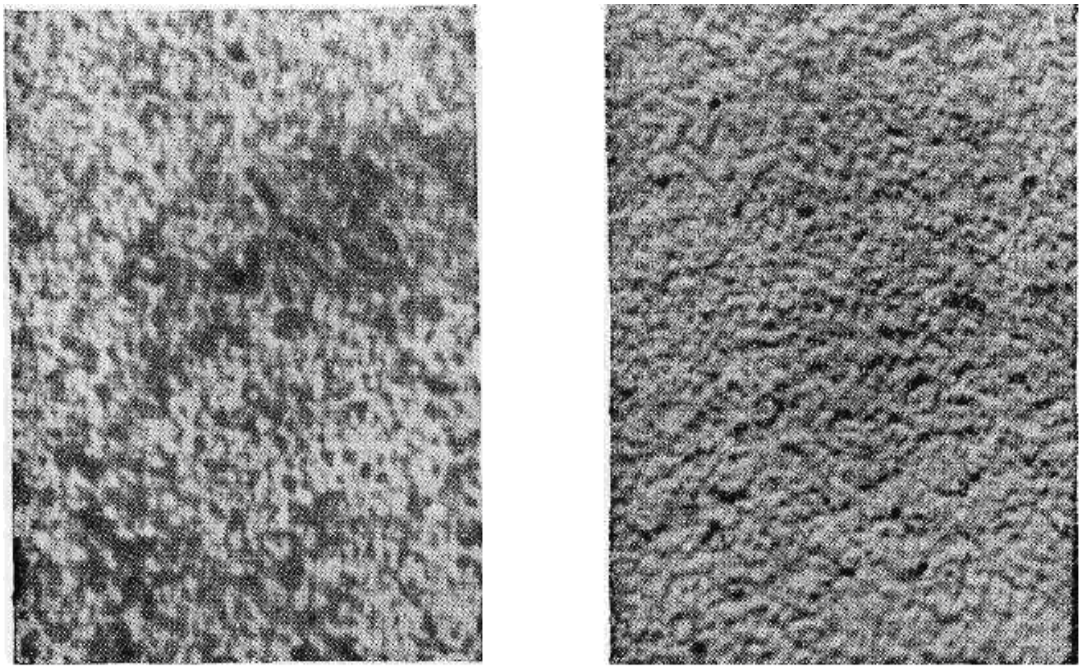
Рисунок 18 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное Fe) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 30 минут и охлаждения в воде



×40000

Рисунок 19 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное Fe) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре в течение 10 часов и охлаждения в воде

Структура после второй ступени обработки (отпуск при 700 °С в течение 30 минут) характеризуется резким возрастанием контрастности без существенного изменения размеров выделений β-фазы. Это, например, хорошо видно из микрофотографии образца, отпущенного после выдержки в течение 0,5 минут при 800 °, приведенной на рисунке 20. Других каких-либо изменений структуры после отпуска заметить не удается. Коэрцитивная сила при этом возросла от 14,4 кА/м (180 Э) до 33,6 кА/м (420 Э). Можно предположить, что ответственным за столь большое возрастание коэрцитивной силы являются или неразрешимые с помощью примененной методики электронно-микроскопического исследования субструктурные выделения β-фазы (образующиеся при дораспаде β_2-фазы) или изменение состава и, следовательно, свойств матричной фазы (увеличение магнитной изолированности частиц β-фазы) [57; 67 – 70].



а – оксидная реплика, ×40000 **б** – кварцевая реплика ×40000

Рисунок 20 – Микроструктура сплава (27 % Ni, 15 % Al, остальное Fe) после переохлаждения от 1250 до 800 °С, выдержки при этой температуре 0,5 минут, охлаждения в воде (а) и отпуска при 700 °С в течение 30 минут (б)

1.2.5 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства Fe-Ni-Al-сплавов

В работах [71; 72] было подробно исследовано влияние содержания алюминия и никеля на остаточную индукцию, коэрцитивную силу, магнитную энергию и критическую скорость охлаждения, в сплавах Fe-Ni-Al после термической обработки II типа.

Анализ приведенных данных (рисунок 21) показывает, что увеличение содержания никеля снижает остаточную индукцию и увеличивает коэрцитивную силу, магнитную энергию и критическую скорость охлаждения.

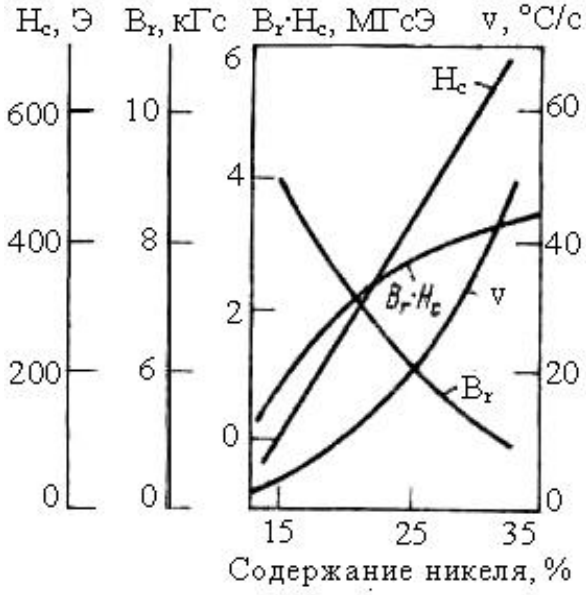
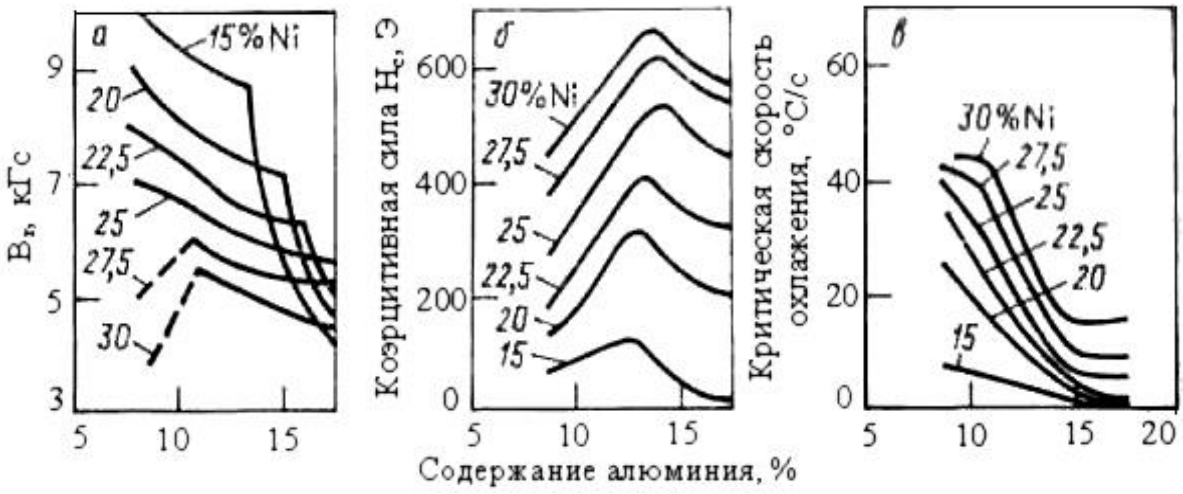


Рисунок 21 – Влияние содержания никеля на магнитные свойства и критическую скорость охлаждения сплавов с 11,5 – 12,1 % алюминия [51]

На рисунке 22 приведены зависимости магнитных свойств и критической скорости охлаждения от содержания алюминия при различном содержании никеля в образцах сплава Fe-Ni-Al.



а) – остаточная индукция ***б) – коэрцитивная сила*** ***в) – критическая скорость охлаждения***

Рисунок 22 – Влияние содержания алюминия на магнитные свойства и критическую скорость охлаждения сплава Fe-Ni-Al [51]

Как видно, увеличение содержания алюминия при постоянном содержании никеля снижает остаточную индукцию и критическую скорость охлаждения, при этом зависимость коэрцитивной силы имеет экстремальный характер. На двух кривых зависимости остаточной индукции (рисунок 20 а) присутствуют переломы, которые свидетельствуют о трехфазном составе сплава ($\gamma + \beta + \beta_2$) при данной концентрации (пунктирные линии), что приводит к снижению остаточной индукции из-за присутствия парамагнитной гранецентрированной γ-фазы. С практической точки зрения важными являются и результаты на рисунке 22 в. Сплавы с большим содержанием алюминия выгодно использовать для изготовления магнитов больших сечений, когда во всем объеме магнита невозможно добиться большой скорости охлаждения.

По результатам анализа влияния содержания алюминия и никеля на магнитные свойства сплава Fe-Ni-Al можно сделать вывод, что каждому содержанию никеля в пределах от 15 до 30 % соответствует оптимальное содержание алюминия 12,5 – 14 %. Однако при выборе состава сплава, необходимо руководствоваться конкретной целью его будущего использования.

Влияние состава Fe-Ni-Al сплавов на магнитные свойства после различных термообработок (охлаждения с критической скоростью и закалка с последующим отжигом) было исследовано в работе [66]. Результаты работы приведены на рисунке 23, видно, что коэрцитивная сила в обоих случаях изменяется по кривой с максимумом, а величины намагниченности насыщения практически одинаковы и все время снижаются с уменьшением содержания железа. Видно, что Нс после термообработки I типа, при содержании Fe от 50 до 80 %, растет быстрее, чем после термообработки II типа, и достигает максимума при 50 %. Однако, при содержании Fe менее 40 % второй тип термообработки приводит к большему значению коэрцитивной силы.

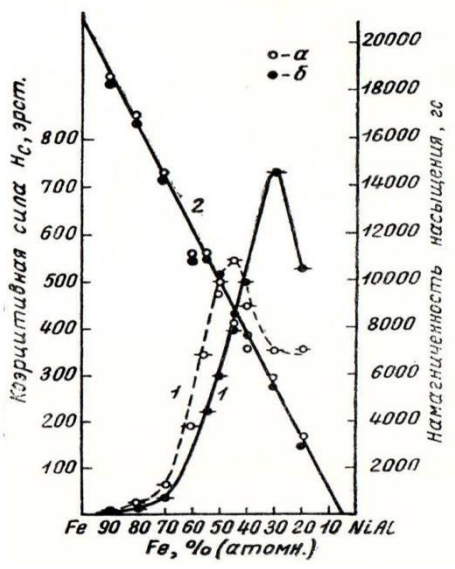
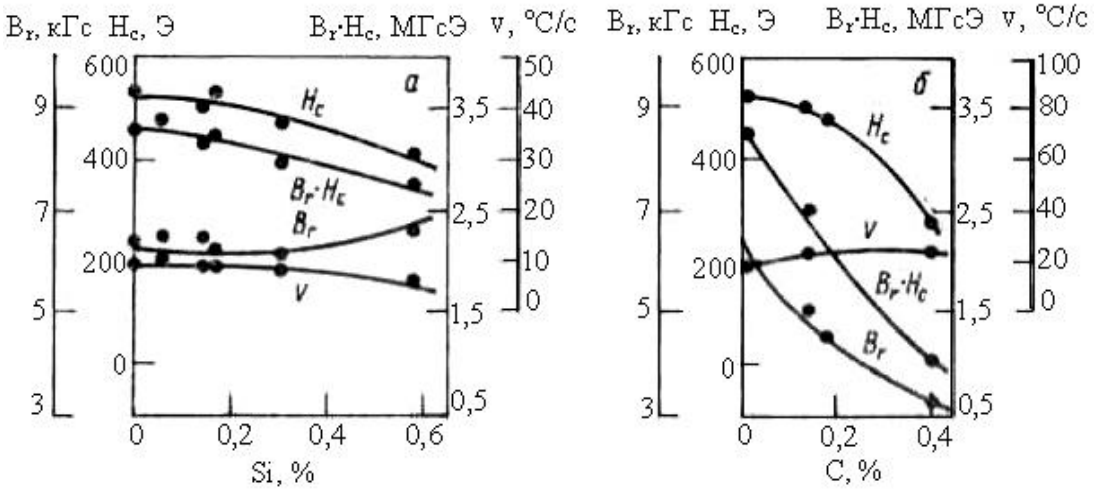


Рисунок 23 – Изменение Нс (1) и 4πIs (2) в разрезе Fe-Ni-Al после термообработок I (а) и II (б) типов

При содержании марганца до 0,35 % он практически не влияет на магнитные свойства сплава, однако, большие его концентрации приводят к уменьшению этих свойств, также уменьшается и прокаливаемость сплава.

Влияние кремния и углерода на магнитные свойства сплава Fe-24%Ni-13%Al после охлаждения с критической скоростью, показано на рисунке 24. Как видно, даже небольшие концентрации углерода (~ 0,1 %) резко снижают магнитные свойства и увеличивают критическую скорость охлаждения. Кроме того, углерод входит в магнитотвердую фазу β, заметно снижая индукцию насыщения сплавов, и стабилизирует γ-фазу, нарушая периодичность выделений β-фазы при ее появлении. Кремний понижает магнитную энергию сплава за счет падения его коэрцитивной силы, при этом остаточная индукция возрастает с увеличением концентрации данного элемента. Следует отметить, что кремний повышает прокаливаемость сплава, а его практическое влияние сказывается при содержании выше 0,15 %.



а **б**

Рисунок 24 – Влияние кремния (а) и углерода (б) на магнитные свойства и критическую скорость охлаждения сплавов с 24 % никеля и 13 % алюминия после обработки II типа

По данным фазового анализа кремний почти целиком входит в фазу β, приводит к уменьшению размеров ее выделений, снижает коэрцитивную силу, магнитную энергию, и критическую скорость охлаждения. Следовательно, кремний выгодно вводить в сплавы с повышенным содержанием никеля и алюминия (т.е. с высокой коэрцитивной силой), чтобы снизить их критическую скорость охлаждения и повысить прокаливаемость, которая становится очень важной для магнитов больших сечений, при этом состав сплава перестает оказывать влияние на критическую скорость охлаждения.

Благоприятное влияние небольшого количества кремния (до 1 %) было также отмечено в

работах [73] и [74]. Из сплавов с кремнием широко известен сплав Алниси, или ЮНТС. Магнитные свойства сплава ЮНТС (32 – 35 % никеля, 13 – 16 % алюминия, 1,0 – 1,5 % кремния и 0,4 % – 0,5 % титана) – остаточная индукция не менее 0,43 Т (4,3 кГс), коэрцитивная сила 60 – 65 кА/м (750 –800 Э), максимальная магнитная энергия около 8 кДж/м^3 (1 МГс·Э) получаются уже после его охлаждения на воздухе [75].

Множество работ было посвящено исследованию влияния меди на магнитные свойства сплавов Fe-Ni-Al. По результатам проведенных исследований можно отметить положительное влияние меди на свойства сплавов: улучшается их повторяемость, повышаются механические свойства. Однако, для разных составов сплавов оптимальное содержание меди различно: для сплавов с содержанием никеля менее 25 % и алюминия 13 – 15 % – это 4 % меди, а для сплавов с 26 – 32 % никеля и 9 – 13 % алюминия – до 8 % меди. Таким образом, в производстве чаще всего используются два сплава с медью типа: ЮНД4 (Br = 0,5 Тл (5 кГс); H_{cJ} = 40 кА/м (500 Э); $(BH)_{max}$ = 7,2 кДж/м^3 (0,9 МГсЭ)) и ЮНД8 (Br = 0,6 Тл (6 кГс); H_{cJ} = 44 кА/м (550 Э); $(BH)_{max}$ = 10,4 кДж/м^3 (1,3 МГсЭ)). Для сравнения приведем свойства тройного сплава Fe-22%Ni-11%Al (ГОСТ 4402-48): остаточная индукция - 0,7 Тл (7 кГс), коэрцитивная сила 20 кА/м (250 Э) и магнитная энергия 5,6 кДж/м^3 (0,7 МГс·Э) [57].

1.2.6 Влияние Co на свойства Fe-Ni-Al сплавов

В связи с тем, что кобальт обладает свойством повышать индукцию насыщения железа, было целесообразно исследовать влияние кобальта на сплавы с низким содержанием никеля и алюминия (13 – 28 % и 8 – 13 % соответственно). Задача таких исследований заключалась в увеличении коэрцитивной силы без снижения остаточной индукции. Действительно, в работе [76] было показано, что с увеличением содержания кобальта до 12 % происходит увеличение коэрцитивной силы и магнитной энергии при незначительном снижении остаточной индукции (рисунок 25). Пунктиром на рисунке показано изменение магнитных свойств у сплавов, содержащих > 12 % Co, полученных путем повышении скорости охлаждения при термообработке. Авторы приходят к выводу, что увеличение кобальта (более 12 %) хотя и повышает остаточную индукцию при снижении содержания никеля и алюминия, однако столь малое увеличение магнитных характеристик не окупает большой расход дорогого и дефицитного кобальта.

На рисунке 26 представлены зависимости магнитных свойств высококобольтовых сплавов (24 % Co) после термообработки в магнитном поле и без него. Видно, что увеличение кобальта от 12 до 24 % не приводит к значительному повышению магнитных свойств сплава при обычной термической обработке, однако, термомагнитная обработка (ТМО) значительно

повышает магнитную энергию сплава.

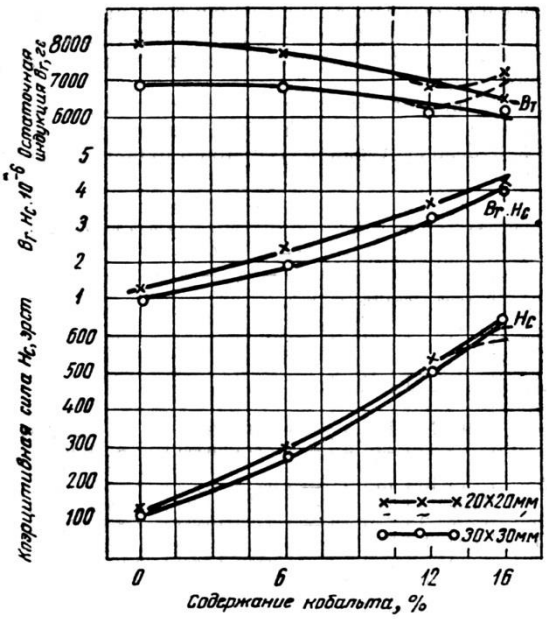
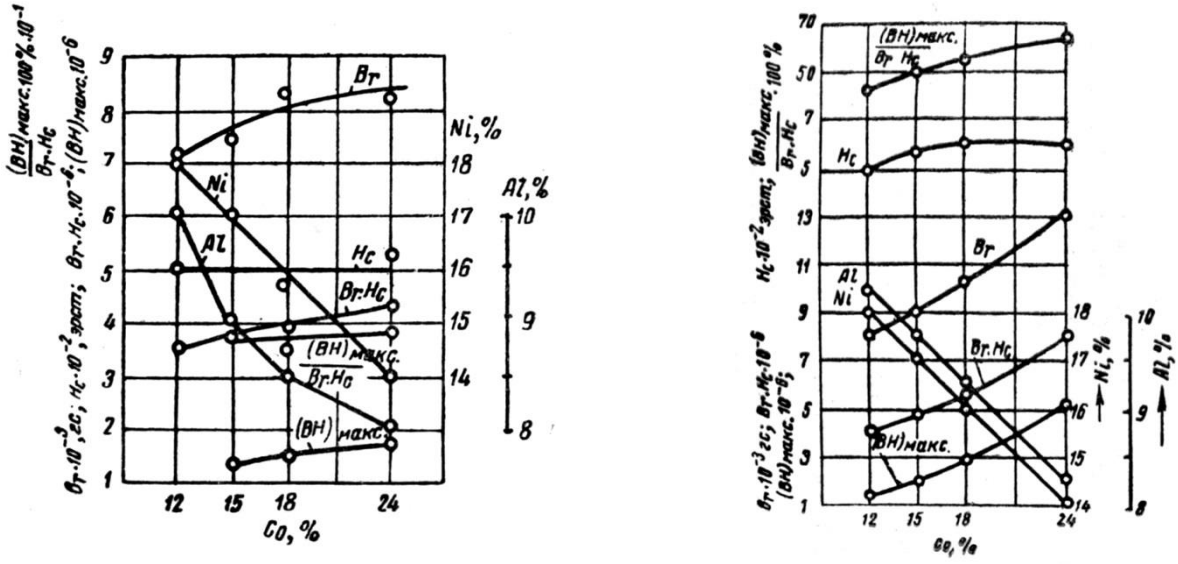


Рисунок 25 – Влияние Co на магнитные свойства сплава с 17 %Ni, 11 %Al, 6 %Cu



а **б**

Рисунок 26 – Магнитные свойства сплава с 24 %Co при охлаждении с критической скоростью (а); после охлаждения в магнитном поле (б)

Таким образом, исследование легирования тройных сплавов кобальтом привело к созданию сплавов типа Алнико (или АНКо, или ЮНДК), на которых после оптимальной термической обработки можно получить магнитную энергию 40 – 80 кДж/м^3 (5 – 10 МГс·Э) [77].

Впервые результаты обработки сплава Альнико 2 в магнитном поле были опубликованы еще в 1938 г. в работе Оливера и Шеддена [78], что привело к увеличению магнитной энергии

на 20 %. С этого момента начались поиски объяснения причин повышения магнитных свойств при термомагнитной обработке сплавов типа Альнико.

В работе [79] были определены основные условия, приводящие к созданию магнитной текстуры при ТМО:

1. Высокая точка Кюри. Она должна быть выше начала распада $\beta_2 \rightarrow \beta + \beta_2$, приводящего к высококоэрцитивному состоянию, так как для создания магнитной текстуры необходимо, чтобы коэрцитивная сила сплава была низкой.
2. Низкая критическая скорость охлаждения, для создания магнитной текстуры.

В связи с этими предположениями, можно объяснить малый эффект ТМО в сплавах, не содержащих Со. Поскольку сплавы типа Альни имеют низкую температуру Кюри и первое условие не выполняется, ТМО этих сплавов не приводит к повышению их свойств.

В более поздних работах [80; 81] рассматривается связь между анизотропией магнитных свойств и микроструктурой в сплавах Альнико 5. В этих работах авторы предполагали, что ТМО приводит к ориентированному расположению пластинчатых выделений, образующихся при распаде высокотемпературного твердого раствора, преимущественно вдоль приложенного магнитного поля. Данные предположения экспериментально были подтверждены в работах Гейденрайха и Несбитта [82; 83]. Методом электронной металлографии [82] было показано, что коэрцитивная сила и магнитная анизотропия вызваны очень тонкими выделениями, имеющими гранецентрированную решетку с параметром a_0 = 1,0 нм, которые авторы считают переходной структурой. Выделения же магнитной фазы имеют вид брусков и растут вдоль направления [100] так, что плоскости (110) выделений параллельны плоскостям (100) матричного кристалла (рисунок 27). В работах указывается, что при наилучших свойствах размер этих брусков составляет ≈ 75×75×400 Å, они группируются в пластины с промежутками около 200 Å и ведут себя как однодоменные.

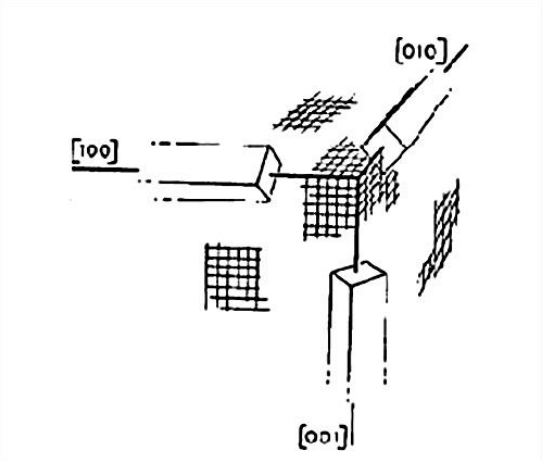
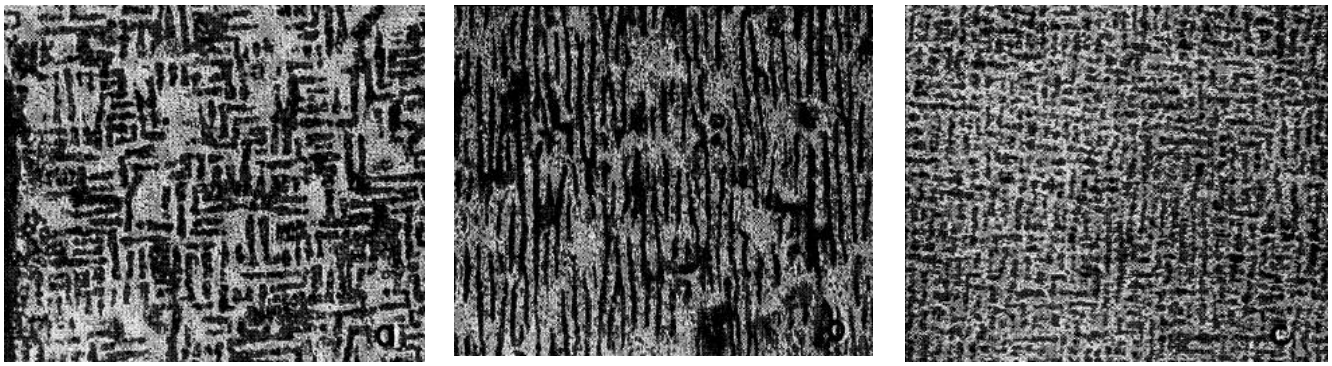


Рисунок 27 – Ориентация стержневых выделений вдоль [100] направлений в кристалле Альнико 5 так, что плоскости выделений (110) параллельны плоскостям (100) матрицы

На рисунке 28 приведены микроструктуры сплава Альнико 5, охлажденного от 1300 ^{o}C в магнитном поле и без магнитного поля, с последующим отжигом при 800 ^{o}C в течение 2 часов. Видно, что структура сплава после обычной термической обработки не отличается от структуры рассмотренных сплавов типа Альни. В результате ТМО происходит рост кристаллов вдоль приложенного поля и полное подавление зародышей, выделяющихся под углом 70 – 90^{o} к полю. На рисунке 26 наблюдаются лишь торцы выделившихся пластин.



а **б** **в**

Рисунок 28 – Микроструктура сплава Альнико 5 после термической обработки (а); ТМО параллельно (б) и перпендикулярно (в) направлению магнитного поля

В работе [83] было показано, что наибольшая анизотропия возникает при направлении магнитного поля вдоль (001) и параллельно плоскости (100). Константа анизотропии образца, обработанного в магнитном поле, в 6 раз больше чем у образца, обработанного без поля.

Параллельно исследованиям влияния ТМО на структуру и свойства сплавов на основе системы Fe-Ni-Al-Co значительное количество работ было посвящено изучению равновесных фаз и фазовых превращений, происходящих в этих сплавах. В работе [84] представлены данные высокотемпературных рентгеновских исследований сплава Тикональ. Было показано, что выше 1200 ^{o}C наблюдается α-фаза с ОЦК структурой, упорядоченная по типу NiAl с параметром решетки a_0 = 0,286 нм. В интервале 1200 – 850 ^{o}C находится смесь двух фаз α и γ_1 (γ_1 фаза имеет ГЦК решетку с a_0 = 0,365 нм), а при 845 – 800 ^{o}C - область α + α’ + γ_1. При дальнейшем охлаждении ниже 800 ^{o}C существует область α + α’ + γ_2 (γ_2 - фаза с ГЦК решеткой с a_0 = 0,359 нм и α’ фаза с неупорядоченной ОЦК решеткой с a_0 = 0,29 нм). Авторы отмечают, что γ_2 – фаза наблюдается при длительной выдержке в течение 30 часов при 600 ^{o}C, а также после старения при 700 ^{o}C, 2 часа, и исчезает лишь при температуре 800 ^{o}C.

По данным работы [85] в сплаве Тикональ после старения при 800 ^{o}C в течение 2 часов присутствуют только две фазы с ОЦК решеткой: обогащенная алюминием фаза, упорядоченная по типу CsCl, с параметром решетки a_0 = 0,2887 нм, и фаза, упорядоченная по типу Fe_3Al, с

a_0 = 0,2851 нм.

В работах М.П. Арбузова с соавторами [86 – 88] , после старения при 700 – 750 ^oC в сплаве типа Тикональ присутствуют две ОЦК фазы (α и α'), упорядоченные по типу Fe_3Al. При 800 ^oC происходит упорядочение в α фазе по типу FeAl или NiAl, при этом была обнаружена еще и ГЦК фаза с a_0 = 0,36 нм, которая исчезает уже при 850 ^oC. При закалке от 850 – 1250 ^oC, кроме α-твердого раствора (a_0 = 0,286 нм) была обнаружена α_γ фаза с ОЦК структурой (a_0 = 0,283; 0,284 и 0,285 нм после закалки от температур 850, 1000, 1100 ^oC, соответственно).

После закалки от 1250 ^oC в структуре сплава ЮНДК35Т5 был зафиксирован однородный твердый раствор, упорядоченный по типу CsCl (a_0 = 0,288 нм) [89]. После отпуска при 700 ^oC в течение 100 часов наблюдались три фазы: ОЦК фаза с a_0 = 0,2895 нм, ОЦК фаза с a_0 = 0,2863 нм и ГЦК фаза с a_0 = 0,36 нм. При уменьшении температуры отпуска в структуре сплава наблюдались две фазы с объемоцентрированными тетрагональными решетками.

По результатам исследований превращение, протекающее по реакции $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$, в интервале температур 1200 – 900 ^oC, приводит к появлению в структуре γ – фазы, которая при охлаждении претерпевает полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha_\gamma$ превращение. Таким образом, структура сплава является трехфазной: $\alpha + \alpha' + \alpha_\gamma$. Известно, что выделения α_γ фазы состоят, в основном, из железа и кобальта [90; 91], т.е. эта фаза является магнитомягкой, что облегчает процесс перемагничивания и ухудшает магнитотвердые свойства сплавов типа Тикональ, Альнико.

Чтобы избежать $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ превращения необходимо проводить охлаждение из высокотемпературной области однофазного твердого раствора (от 1240 – 1250 ^oC) до начала высококоэрцитивного $\alpha + \alpha' + \alpha$ превращения (до 850 ^oC) с критической скоростью [92].

Превращение, происходящее в области α' + α, ответственное за высококоэрцитивное состояние сплавов типа Альнико, как и для сплавов типа Альни, реализуется в две стадии: стадия сферических зон и стадия модулированной структуры. На зонной стадии зарождаются и растут кристаллики, получающиеся при распаде, а на стадии модулированной структуры, реализуется периодическое расположение округлых частиц одной фазы внутри другой. Однако, в работах [93 – 95], было установлено, что для сплавов типа Тикональ, распад твердого раствора начинается сразу с образования модулированной структуры. В работе [85] это объясняется разницей в величине упругой энергии, возникающей при распаде для сплавов с титаном и без него. Согласно [89; 96; 97] распад твердого раствора контролируется величиной упругой энергии, связанной с различием в удельных объемах фаз, участвующих в реакции, т.е. у сплавов типа Альни, Альнико на первой стадии распада образуются равноосные зоны, а у сплавов типа Тикональ при распаде появляются большие упругие искажения и образуется модулированная структура.

В работах [89; 96; 98] было установлено, что после отпусков 650 –800 ^oC в структуре сплава

Тикональ присутствуют две тетрагонально искаженные фазы, при этом формирующиеся частицы имеют форму стержней с отношением длины к толщине (l/d) до 10 – 15, вытянутых вдоль направлений типа <100>.

По приведенным данным общая схема распада высокотемпературного твердого раствора в сплавах типа Альни, Альнико и Магнико следующая: однородный твердый раствор → сферические зародыши → модулированная структура → тетрагональные фазы → равновесные кубические фазы. Для сплавов типа Тикональ осуществляется сразу переход от однородного твердого раствора к периодической модулированной структуре. Наибольшая коэрцитивная сила получается на стадии перехода модулированной структуры к тетрагональным фазам.

В высококоэрцитивном состоянии структура сплавов Fe-Ni-Al-Co, как и в сплавах Fe-Ni-Al, состоит из однодоменных, анизотропных частиц, разделенных слабомагнитной прослойкой. Увеличение анизотропии формы частиц способствует росту коэрцитивной силы. Однако следует отметить, что для сплавов типа Альни и Альнико, увеличение l/d выше 2 – 4 нежелательно, так как это приводит к нарушению изоляции сильномагнитных частиц. Как было отмечено ранее, повышение остаточной индукции можно получить при проведении термомагнитной обработки, которая выстраивает частицы преимущественно вдоль одной ориентировки, не нарушая магнитной изолированности частиц [92].

В XXI веке, в связи с кризисом редкоземельных магнитов, сплавы типа Альнико не остались без внимания, благодаря своим стабильным и относительно высоким магнитным свойствам. В работах [99; 100] было исследовано изменение микроструктуры и магнитных свойств сплава Альнико 8 в процессе ТМО при высокой температуре. Сплавы предварительно закаливались в воде от температуры 1250 ^{o}C с последующей термомагнитной обработкой при 800 ^{o}C в течение 1,5; 3; 5; 10 минут, далее они подвергались отжигам при 650 ^{o}C, 13 часов и 560 ^{o}C, 5 часов. На рисунке 29 представлены микроструктуры исследованных образцов сплава. В результате обработки полученных изображений и проведенного расчета распределения частиц по размеру в процессе увеличения температуры отжига при ТМО, авторы сделали вывод о вторичном распаде сильномагнитных частиц в процессе отжига (показано стрелками). Этот распад происходит из-за высокой упругой энергии, возникающей между β и β_2 фазами, имеющими большую разницу параметров кристаллической решетки, благодаря чему происходит уменьшение среднего размера частиц сильномагнитной фазы. Таким образом, значения коэрцитивной силы и магнитной энергии сплава повышаются при увеличении длительности выдержки при ТМО: при 1,5 минут до 94,7 кА/м и 30,8 кДж/м^3; при 10 минутах – до 116, 98 кА/м и 69,23 кДж/м^3, соответственно.

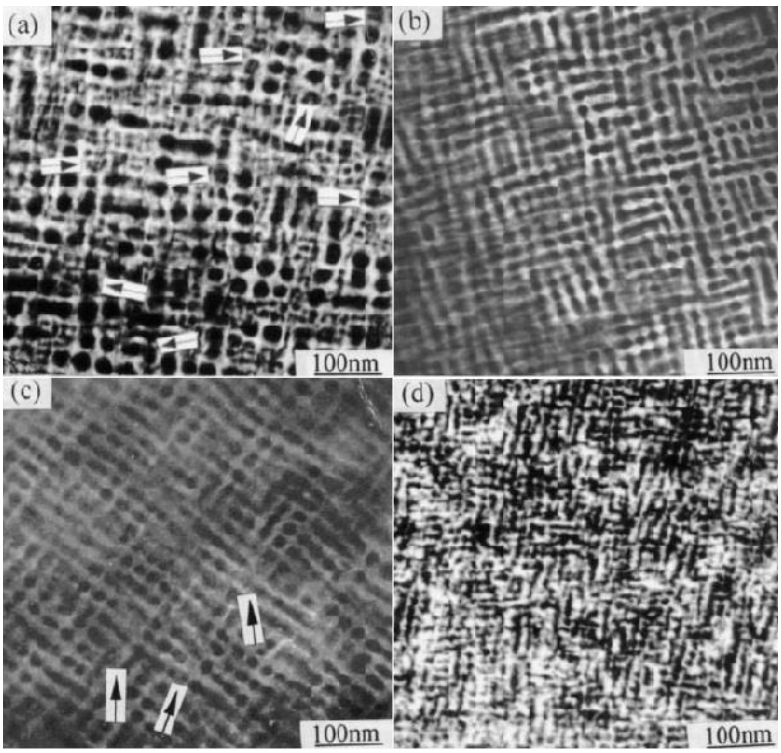


Рисунок 29 – Микроструктуры сплава Альнико 8 после ТМО при 800 ^{o}C, в течение 1,5 (a), 3 (b), 5(c) и 10 (d) минут

Влияние термомагнитной обработки на микроструктуру сплава Альнико 8 при увеличении температуры было рассмотрено в работе [101]. Исследуемые образцы были закалены в воде от 1250 ^{o}C с последующей термомагнитной обработкой при 800, 850, 865 ^{o}C в течение 1,5; 5; 10 минут, соответственно. Был также обнаружен вторичный распад сильномагнитных частиц β-фазы, причем быстрее всего он начинался в процессе ТМО при 800 ^{o}C. Авторы предполагают, что полученные данные могут быть обусловлены более высоким значением модуля упрогости в процессе ТМО при 800 ^{o}C.

В работе [102] было исследовано влияние содержания Co и Ti на структуру и магнитные свойства сплава Альнико 8. Авторы выявили закономерность, согласно которой с увеличением содержания Co и Ti в матрице сплава становится больше частиц магнитотвердой фазы с размером $d \leq 10$ нм, что приводит к увеличению коэрцитивной силы сплава. Однако при этом понижается термическая стабильность сплава, так как нарушается равномерное распределение частиц по размеру.

В последнее десятилетие, в связи с монопольным положением Китая на рынке редкоземельных магнитов, появилось большое количество работ направленных на изучение процессов формирования микроструктуры, доменной структуры в сплавах типа Альни и Альнико, полученных как традиционными методами, так и с использованием новых технологий (закалка из жидкого состояния, напыление, механоактивация), с целью поиска путей

повышения их магнитных свойств [2 – 7; 103 – 105].

В работах [3 – 6] было показано, что дальнейшего повышения магнитных свойств сплавов типа Альнико можно добиться лишь при оптимизации их микроструктуры, которая формируется при спинодальном распаде высокотемпературного твердого раствора. Авторы работ [3; 5; 6] отмечают, что микроструктура сплавов сильно зависит от миграции легирующих элементов (Ti и Cu), а также от кристаллической ориентации исходной фазы по отношению к приложенному магнитному полю при ТМО. На рисунке 30 представлены микроструктуры сплавов Альнико, полученные в этих работах, и модели выделения сильномагнитной β-фазы.

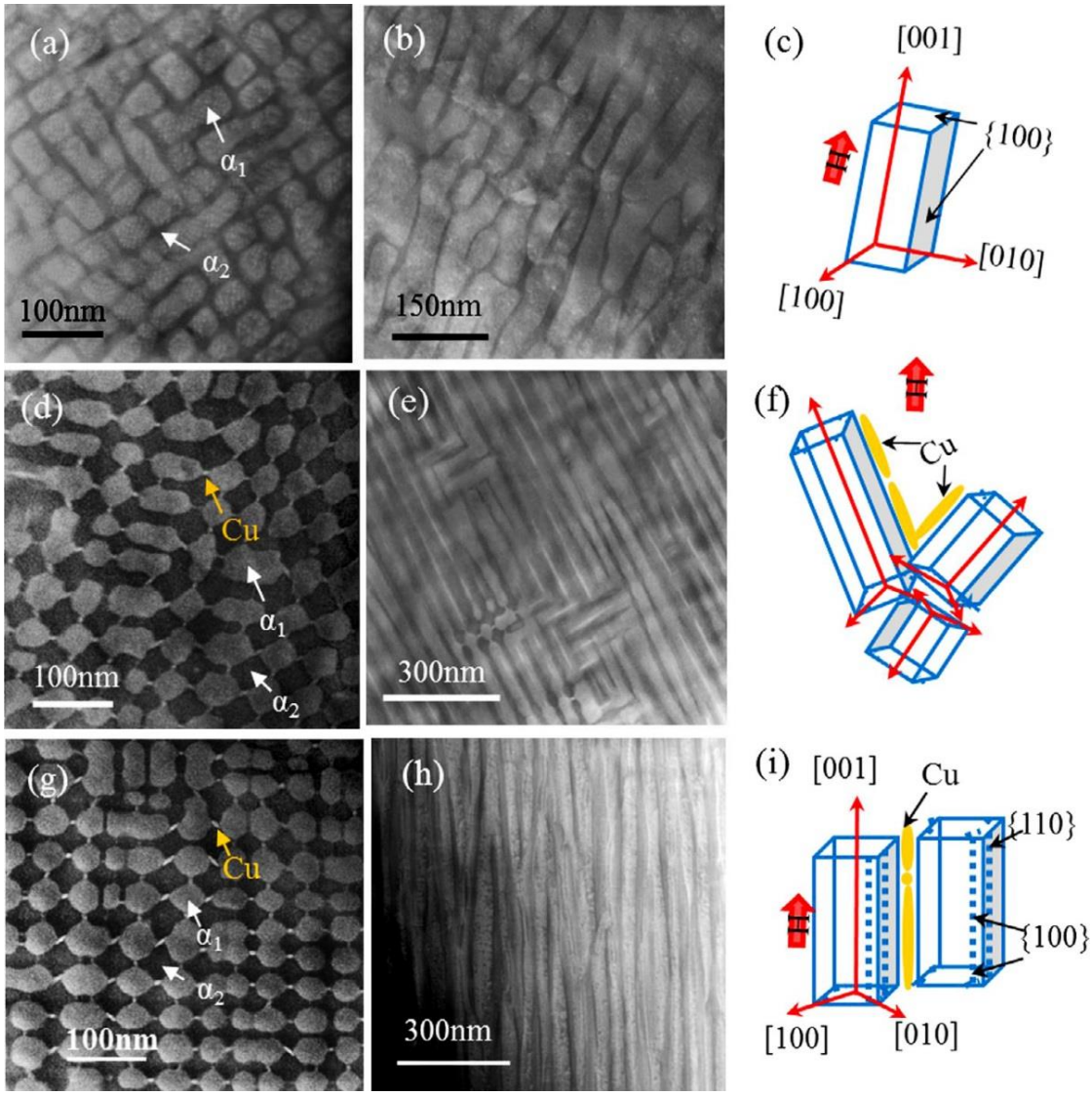


Рисунок 30 – Морфология β-фазы в сплавах Альнико: (a-поперечный; b-продольный; c-модель выделения β-фазы) Альнико 5–7; (d-поперечный; e-продольный; f- модель выделения β-фазы) Альнико 8; (g -поперечный; h -продольный; i - модель выделения β-фазы) Альнико9

Отмечено, что спинодальный распад приводит к разным микроструктурам в сплавах

Альнико 5-7 и Альнико 8,9. В Альнико 5-7 магнитотвердая β-фаза огранена плоскостями {100}, а в Альнико 8,9 – плоскостями {110} и {100}. При добавлении Ti в сплавах Альнико 5-7 неупорядоченная β_2-фаза превращается в упорядоченную фазу со структурой типа B2, а в сплавах Альнико 8, 9 - в фазу, упорядочениую по типу $L2_1$. В сплавах Альнико 8 и 9 медь не растворяется в β_2-фазе, а выделяется в виде прослоек вдоль граней <110> стержней β-фазы. Авторы делают вывод о том, что если значение намагниченности насыщения в сплавах Альни можно определить по отношению объемов β и β_2-фаз, то определение величины коэрцитивной силы является более сложной задачей, поскольку выделяющиеся стержни β-фазы имеют большие диаметры, что приводит к нарушению их изоляции и магнитостатическому взаимодействию между ними. Авторы работы [6] считают, что наиболее перспективным путем увеличения коэрцитивной силы в сплавах типа Алнико является уменьшение размеров β-фазы.

В работе [4] определялся химический элементный состав фаз после распада, с использованием энергодисперсионной спектроскопии, реализованной в просвечивающем электронном микроскопе, работающем в режиме сканирования. Авторами работы был определен химический состав двух фаз, который составляет $Fe_{0.76}Co_{0.24}$ -$Fe_{0.40}Co_{0.60}$ для фазы с упорядочением B2 и $Fe_{0.76}Co_{0.24}$ -$Fe_{0.40}Co_{0.60}$ для фазы со структурой $L2_1$.

Использование новых технологий получения магнитных материалов, в том числе и материалов для постоянных магнитов, привело к инициированию новых исследований сплавов типа Альни и Альнико, с применением этих технологий. К примеру, в работе [106] были получены порошки сплавов Альноко 5-8 методом закалки из расплава, которые подвергались прессованию и термомагнитной обработке с последующим отжигом. Авторы работы, методом порошковой металлургии, получили спеченные магниты Alnico 5 с более высокими магнитными свойствами, чем у традиционных литых магнитов данного состава. Повышение магнитных свойств спеченных магнитов (Is = 1,32 Тл (13,2 кГс), H_c = 54,4 кА/м (680 Э), и $(BH)_{max}$ = 48,16 кДж/м^3 (6,02 МГсЭ)) объясняется отсутствием γ-фазы в их структуре, присутствие которой уменьшае значение намагниченности сплава.

В работе [107] были получены пленки сплава ЮНДК24 толщиной 500 – 600 Å. Целью данной работы было исследование фазового состава полученных пленок после различных ТМО и установление влияния полученных структур на коэрцитивную силу. В результате было установлено, что отжиг выше температуры 600 ^oC приводит к распаду $\alpha \rightarrow \alpha' + \gamma$, где α'-фаза имеет объемоцентрированную кубическую (ОЦК) структуру с параметром решетки a = 2,81 ± 0,01 Å, γ-фаза – гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с параметром решетки a = 3,55 ± 0,01 Å, было отмечено также присутствие в структуре небольшого количества NiAl или Ni_3Al фазы. Максимальная коэрцитивная сила была достигнута после отжига при 750 ^oC и составляла H_c = 32 кА/м (400 Э). Такое относительно низкое значение коэрцитивной силы

авторы объясняют отсутствием анизотропии формы частиц.

В настоявшее время изучению магнитотвердых наноматериалов уделяется особое внимание [108 – 110]. К примеру, в работах [111; 112] исследовались особенности поведения, склонность к окислению и магнитные свойства синтезированных наночастиц состава, соответствующего составу сильномагнитной фазы в сплавах Альнико. Авторы работы [112] получали сферические наночастицы сплавов Альнико 4,5 диаметром 12 – 34 нм, которые были стабильны до 473 К. В этой работе не были достигнуты высокие значения гистерезисных характеристик, однако, было отмечено, что с уменьшением размера наночастиц намагниченность насыщения уменьшается, в то время как коэрцитивная сила становиться выше.

В последние годы появляется все больше исследований, посвященных тонким пленкам из сплавов Альнико [113 – 116], так как эти сплавы обладают хорошей коррозионной стойкостью, высокой температурой Кюри, намагниченностью насыщения и стабильностью свойств при ударах или вибрациях. Покрытия и пленки из сплавов Альнико используются во многих устройствах в таких областях, как телекоммуникации, оптоэлектроника, нано- или микро-технологии, авиация, космонавтика, и даже биофизика. Еще одним положительным достоинством этих материалов являются низкие затраты на получение, по сравнению с редкоземельными и Fe-Co и Fe-Pt тонкими пленками, к тому же использование сплавов на основе РЗМ в пленочном состоянии затруднено их окислением.

Авторы [113] получали тонкие пленки Альнико на керамической подложке и исследовали влияние термической обработки на гистерезисные свойства пленок в зависимости от их толщины и микроструктуры. В результате было установлено, что после отжигов в структуре пленок присутствуют две кубические фазы (на основе Al-Fe-Ni и Fe_5Co_3) и фаза Ni_3Al с тетрагональными искажениями. Низкие значения коэрцитивной силы, индукции насыщения и, следовательно, максимального энергетического произведения, по сравнению с литыми сплавами Альнико, авторы связывают с отсутствием оптимальной структуры, которая образуется при распаде твердого раствора, в частности, с нарушением изолированности магнитотвердых частиц. Причем было отмечено, что гистерезисные характеристики, измеренные параллельно плоскости пленки, ниже, чем измеренные перпендикулярно к ней. По мнению авторов, эта особенность требует дополнительных исследований. В работе указано, что повышение коэрцитивной силы может быть достигнуто при использовании ТМО, что приведет к анизотропии свойств.

Исследования пленок сплавов Альнико 5, полученных методом импульсного лазерного осаждения в магнитном поле и без него проводились в работе [114]. По результатам исследований было определено, что структура полученных пленок аморфная. Отмечено повышение намагниченности насыщения на 32 % при осаждении в магнитном поле, т. е.

полученные пленки обладали наведенной анизотропией (магнитные свойства были выше в направлении прикладываемого магнитного поля).

Акдоган с соавторами [115; 116] получили высокую коэрцитивную силу ~ 56 кА/м (7 кЭ) на пленках сплава Альнико 5, напыленных на кремниевую подложку. Было отмечено, что структурные превращения в пленках существенно отличаются от спинодального распада, наблюдаемого в литых сплавах Альнико. В работе [115] было показано, что отжиг полученных пленок при 600 ^{o}C приводит к величине коэрцитивной силы 208 кА/м (2,6 кЭ), а отжиг при 800 ^{o}C – 552 кА/м (6,9 кЭ), что практически в 10 раз больше коэрцитивной силы, полученной на литых сплавах Альнико 5. Было определено, что коэрцитивная сила сильно зависит от толщины пленки и уже при толщине около 100 нм она резко снижается (при t = 150 нм ~ 500 Э). Методом электронной дифракции было установлено наличие в структуре сплава новой фазы с ГЦК структурой с параметром решетки a = 7,79 Å. Однако эта фаза не может обеспечить такое повышение H_c, так как является кубической и, следовательно, имеет низкую магнитокристаллическую анизотропию. В связи с этим, авторы пришли к выводу, что наблюдаемые свойства связаны с возможным взаимодействием сплава с подложкой.

Действительно, в своей следующей работе [116], авторы обнаружили, что в процессе термической обработки Si диффундирует в пленку, что приводит к образованию новой магнитотвердой фазы (рисунок 31). Была определена температура Кюри этой фазы, Tc = 305 °C.

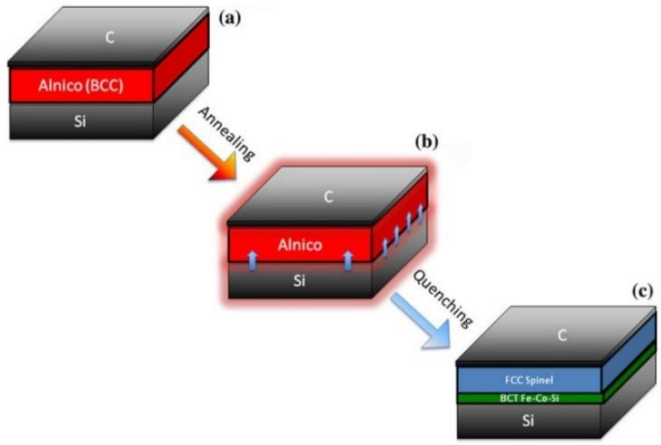
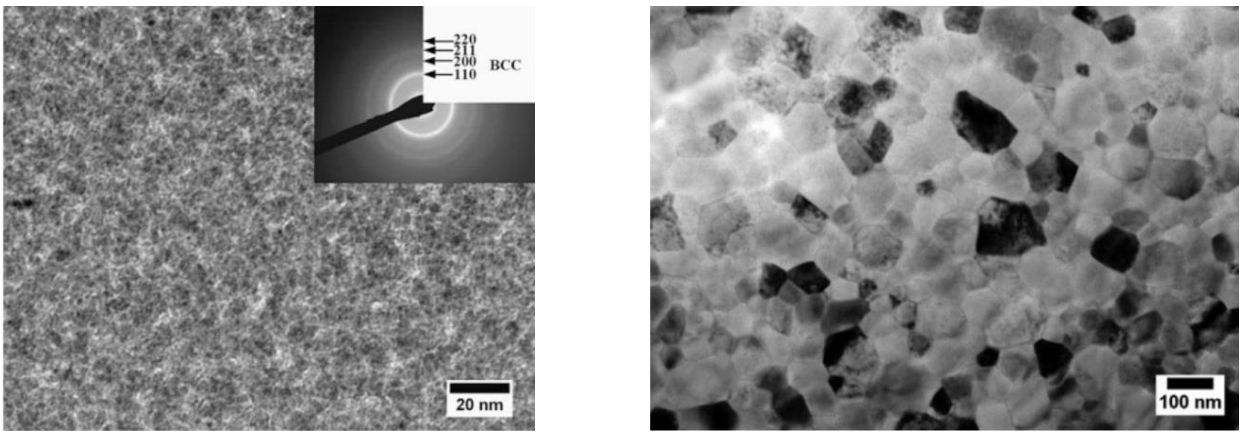


Рисунок 31 – Схема превращений, происходящих в пленках Альнико 5 при термической обработки (a) исходное состояние, (b) нагрев в интервале 600 – 900 ^{o}C, (c) закалка в воде

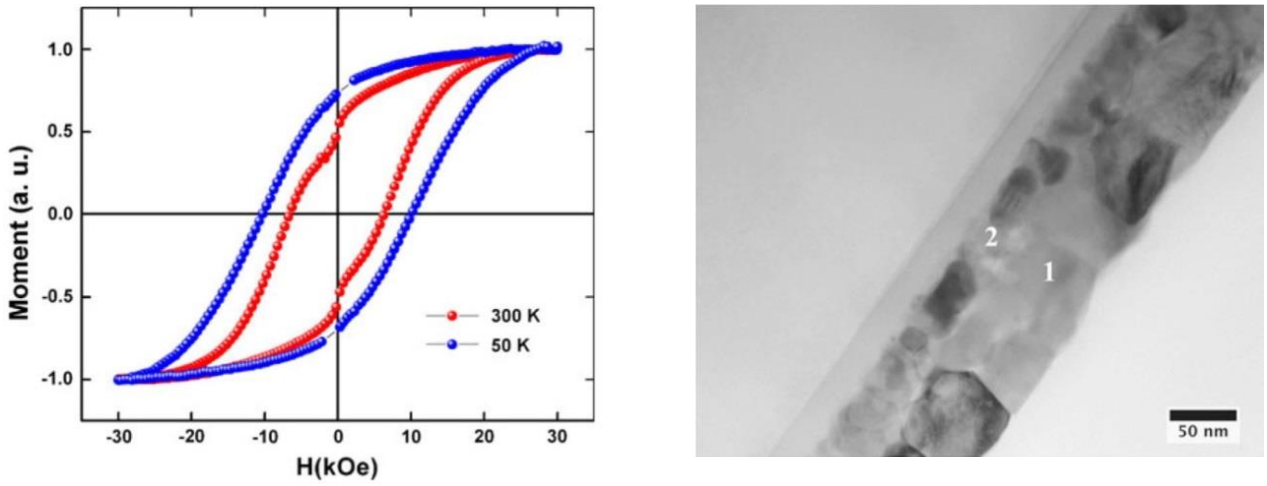
На рисунке 32 приведены микроструктуры исходной и отожженной при 900 ^{o}C в течение 30 минут пленок. В работе определено, что в исходном состоянии структура состоит из ОЦК фазы с параметром решетки a = 2,88 Å, а после отжига она превращается в ГЦК фазу типа шпинели с параметром решетки a = 7,79 Å.



а **б**

Рисунок 32 – Микроструктуры исходной (а) и отожженной (б) при 900 ^{o}C, 30 мин, пленок

В структуре пленок не было обнаружено областей с оптимальной модулированной структурой, образующейся в результате спинодального распада, тем не менее, была получена высокая коэрцитивная сила после отжига при 900 °С: H_c = 520 и 800 кА/м (6,5 и 10 кЭ) при температурах 300 и 50 К, соответственно (рисунок 33а). На фотографии микроструктуры пленки, полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 33 б), видно, что на глубине 80 нм находится слой с более мелкими нанозернами. Было определено, что данные зерна состоят из фазы, имеющей объемноцентрированную тетрагональную структуру с параметрами решетки a = 2,65 и c = 3,19 Å. Именно присутствие этой фазы авторы связывают с наблюдаемыми высокими значениями коэрцитивной силы.

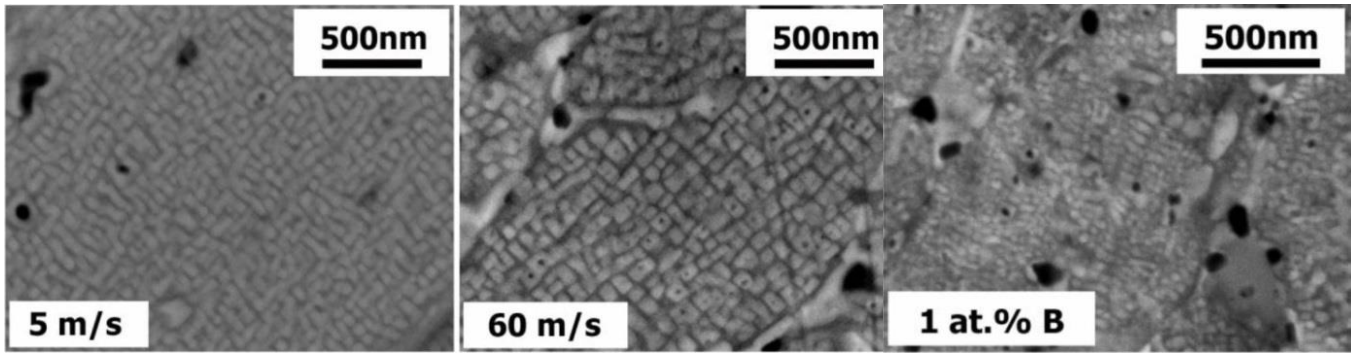


а **б**

Рисунок 33 – Коэрцитивная сила пленки Альнико 5 после отжига при 900 °С (а), микроструктура пленки (б)

Результаты данной работы представляются очень важными, поскольку указывают на возможность получения недорогого материала для постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой, альтернативного РЗМ магнитам.

Сплавы типа Альнико, полученные методом спиннингования, были исследованы в работе [117]. Данная работа посвящена изучению влияния размера зерна на спинодальный распад в сплавах Альнико 5. Было показано, что размер модулированной структуры после спинодального распада практически не зависит от скорости закалки, но уменьшается при введении 1 % бора, как видно на фотографиях микроструктуры на рисунке 34.

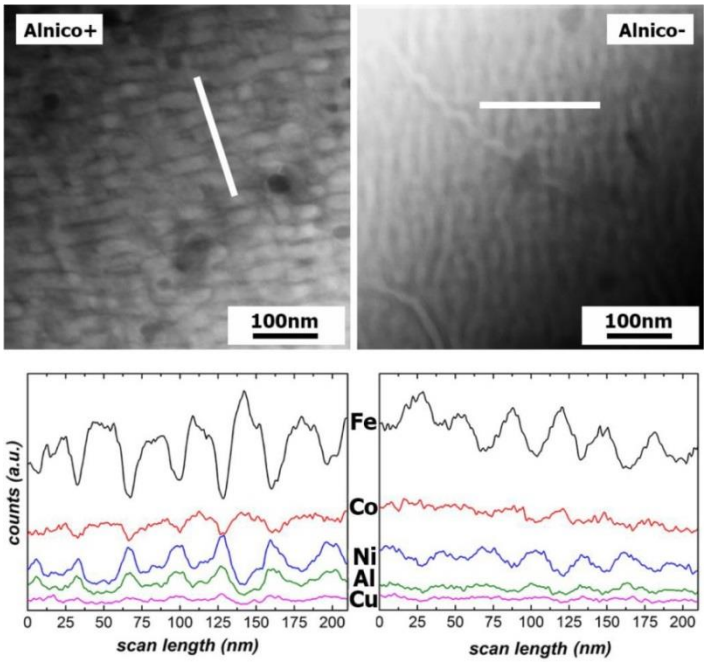


а **б** **в**

Рисунок 34 – Микроструктура сплава быстрозакаленного Альнико 5 после закалки со скоростью 5 м/с (а), 60 м/с (б) и при добавлении 1 % B (в)

Коэрцитивная сила полученных образцов составляет H_c = 18,1, 16,1 и 19,8 кА/м (226, 201 и 248 Э), соответственно. Увеличение коэрцитивной силы, при добавлении бора, авторы связывают с разницей химических составов β и β_2 фаз и с более мелкими выделениями примесной фазы, содержащей Ti (черные области на фотографии микроструктуры).

Для установления взаимосвязи между коэрцитивной силой и модулированной структурой сплава во второй части работы были получены образцы с разным уровнем свойств: высококоэрцитивный «Альнико+» с H_c = 26,9 кА/м (336 Э) и низкокоэрцитивный «Альнико-» с H_c = 14,4 кА/м (180 Э). С использованием энергодисперсионного микроанализа авторами был построен концентрационный профиль для обоих образцов (рисунок 35). По результатам анализа был сделан вывод, что основной причиной более высокой коэрцитивной силы в сплаве «Альнико+», по сравнению с низкокоэрцитивным сплавом «Альнико-», является более ярко выраженный композиционный контраст между ламелями магнитотвердой α_1-фазы и матричной немагнитной α_2-фазы, что связано с лучшей изоляцией однодоменных, сильномагнитных частиц.



а **б**

Рисунок 35 – Микроструктура и композиционный профиль для высококоэрцитивного (а) и низкокоэрцитивного (б) сплавов Альнико 5

1.3 Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что в последнем десятилетии, в связи с кризисом в области производства редкоземельных металлов, заметно выросло число исследований, направленных на разработку экономически более выгодных магнитотвердых материалов на основе 3d-элементов, не содержащих РЗМ. В том числе, с использованием современного оборудования, новых методов получения и анализа материалов, возобновились исследования сплавов на основе систем Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co.

Эти сплавы, характеризуются высокой температурой Кюри $T_C \leq 850^oC$, низкими значениями коэффициентов температурной стабильности коэрцитивной силы H_c и намагниченностей I_s I_r, при относительно высоком уровне максимальной магнитной энергии ($(BH)_{max}$ ~ 40 – 80 кДж/м^3) [2], что обуславливает их преимущество перед редкоземельными магнитами при высоких рабочих температурах $T_{раб} \leq 400^oC$, особенно при использовании в устройствах специального назначения.

Недавние исследования сплавов типа Альни и Альнико с использованием современных методов анализа выявили дополнительные возможности повышения их коэрцитивной силы и магнитной энергии [2 – 8; 103 – 105]. Особый интерес представляют наностуктурированные и нанокристаллические сплавы Альни и Альнико, полученные методами закалки из жидкого состояния и напыления, свойства которых заметно отличаются от свойств массивных

материалов. Кроме того, сплавы типа Fe_2NiAl, благодаря высокой скорости распада твердого раствора, служат удобным объектом для исследования особенностей структурных превращений и формирования периодической модулированной структуры в других материалах на основе сплавов Fe-Ni-Al.

Несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических работ, опубликованных с момента открытия сплавов Fe-Ni-Al в 1932 г., анализ выявленных закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния свидетельствует о том, что многие вопросы, касающихся процессов структурообразования и взаимосвязи структуры с магнитными свойствами в этих материалах остались не решенными.

Среди оставшихся не решенными проблемами, связанными со структурой и свойствами сплавов Альни, важный научный и практический интерес представляют следующие:

Во-первых, не получила экспериментального объяснения важная особенность сплавов Fe-Ni-Al, заключающаяся в том, что охлаждение с критический скоростью из области однофазного твердого раствора (ТО I) более эффективно, чем изотермический отжиг (ТО II). Максимальная коэрцитивная сила после ТО I в 1,5 раза выше H_c, получаемой после ТО II [57].

Во-вторых, анализ литературных данных показал, что распад твердого раствора в сплавах Альни был изучен только лишь при изотермических отжигах образцов, предварительно закаленных из однофазной области. Однако, в работах [103 – 105] было отмечено, что закалка в воде от температуры гомогенизации не обеспечивает фиксации однофазного твердого раствора. Закаленные образцы характеризуются неоднородной «зонной» микроструктурой (типа «перец-соль», «твидовая»), связанной с начальной стадией распада твердого раствора ($\beta_2 \rightarrow \beta + \beta_2$). Поскольку присутствие структурных неоднородностей (зон) может оказать заметное влияние как на механизм (спинодальный, зарождение и рост зародышей, прерывистый распад и т.д.), так и на кинетику распада твердого раствора при последующем нагреве и изотермическом отжиге закаленных сплавов, вопрос о влиянии зонной структуры на последующие структурные превращения требует специального исследования.

В-третьих, в соответствие с диаграммой состояния системы Fe-Ni-Al [49] высокотемпературный твердый раствор упорядочен по типу CsCl (B2). В подтверждение этому приводились результаты рентгеноструктурных исследований образцов, закаленных из однофазной области. Однако, как уже отмечалось выше, охлаждение сплава Альни в воде фиксирует не однородный твердый раствор, а начальную стадию его распада на β- и β_2 фазы, причем последняя частично упорядочена по типу B2. По этой причине рентгеновские спектры быстрозакаленных образцов не позволяют однозначно судить о характере упорядочения высокотемпературного твердого раствора. Подтвердить его упорядочение по типу B2 можно путем проведения прямых высокотемпературных рентгеновских исследований, а также

благодаря выявлению структурных эффектов (антифазные домены, сверхструктурные дислокации), формирование которых связано с определенным типом упорядочения высокотемпературного твердого раствора [118].

В-четвертых, сопоставление изменений намагниченности насыщения при отжиге сплава Альни, предварительно обработанного на высококоэрцитивное и низкокоэрцитивное состояние, позволило высказать предположение о возможном упорядочении β фазы [57]. Следствием такого упорядочения может быть достаточно высокая величина константы магнитной кристаллографической анизотропии в сплаве Fe_2NiAI (K_1 = 13 10^4 ерг/см), по сравнению с отрицательной магнитокристаллической анизотропией сплава Альнико 5 [119; 120]. Однако это вопрос так и остался не исследованным до конца.

В-пятых, к началу настоящей работы в литературе отсутствовали сведения об исследованиях структурных превращений и механизме распада твердого раствора в нанокристаллических сплавах Альни, полученных методами закалки из жидкого состояния, свойства которых могут заметно отличаться от свойств массивных материалов.

Таким образом, анализ литературных данных, проведенный в литературном обзоре, показывает, что механизм структурных превращений в сплавах Альни при различных термообработках изучен недостаточно полно. Решение выше перечисленных проблем позволит не только углубить существующие представления о формировании высококоэрцитивного состояния в сплавах Альни, но и выявить пути повышения магнитных характеристик.

Представляется важным исследование эволюции микроструктуры в сплавах Альни в процессе их охлаждения от температуры гомогенизации с различными скоростями до промежуточных температур. Это позволит исключить промежуточную закалку высокотемпературного твердого раствора и избежать влияния зонной структуры на процесс последующего распада твердого раствора. Для подавления распада в процессе закалки следует попробовать увеличить скорость охлаждения сплава, что можно осуществить с помощью спиннингования расплава (закалка жидкого металла на быстро вращающийся металлический барабан). Тем более что структурные превращения в сплавах Альни, закаленных из жидкого состояния, при последующих термообработках практически не изучены.

Исходя из вышесказанного, **целью** настоящей работы было изучение особенностей фазовых превращений и закономерностей структурообразования в сплаве Fe_2NiAl, полученном методами литья и закалки из расплава, в процессе термических обработок с целью установления взаимосвязи между структурой и магнитными свойствами и выявление путей повышения гистерезисных характеристик сплавов Альни.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование особенностей структурообразования и формирования магнитных свойств в литом сплаве Fe_2NiAl в процессе двух типов термической обработки: (1) охлаждение с критической скоростью (2 – 4 ^oC/мин) после предварительной гомогенизации в однофазной высокотемпературной области (> 1200 ^oC); (2) закалка в воде из однофазной области с последующими изотермическими отжигами в интервале температур 450 – 1000 ^oC.

2. Разработка методики получения сплава Fe_2NiAl путем кристаллизации расплава на быстро вращающемся медном барабане (быстрозакаленный сплав) и изучение особенностей структурообразования и формирования магнитных свойств в быстрозакаленных образцах при последующих отжигах.

3. Установление особенностей структуры в высококоэрцитивном состоянии образцов литого сплава Fe_2NiAl, полученных после охлаждения с критической скоростью (ТО 1) и после закалки и последующего изотермического отжига (ТО 2), а также в быстрозакаленном сплаве после оптимального отжига.

4. Определение последовательности фазовых превращений в сплаве Fe_2NiAl в процессе закалки из жидкого состояния и уточнение характера упорядочения высокотемпературного твердого раствора.

ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования

2.1 Исследуемые материалы

В качестве материалов для исследования использовались литые и быстрозакаленные образцы сплава Альни номинального состава $Fe_{50}Ni_{25}Al_{24}Si$, полученные в научно исследовательской лаборатории постоянных магнитов НИТУ «МИСиС».

2.1.1 Получение литых сплавов

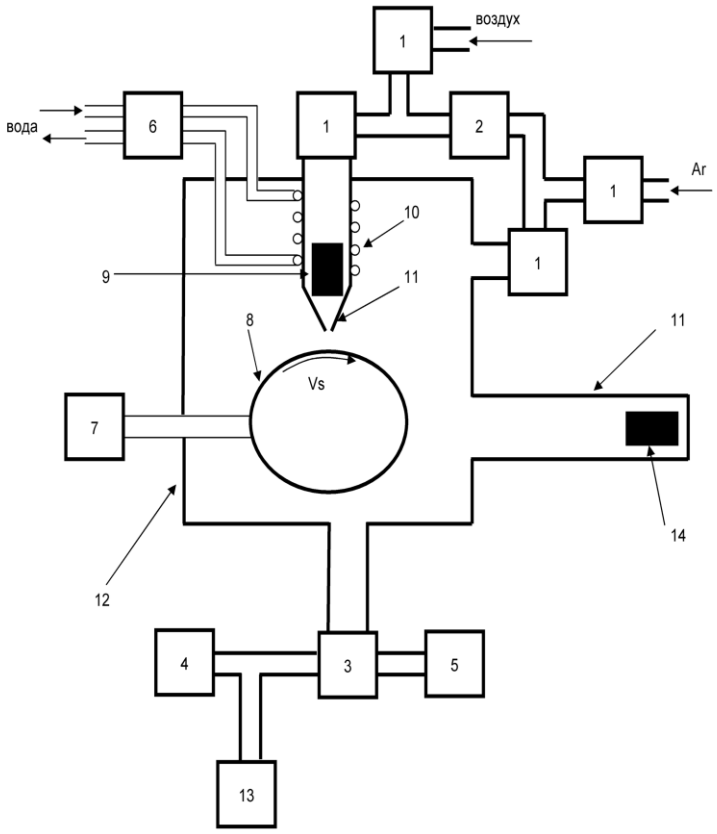
Выплавка литых сплавов на железо-никель-алюминиевой основе, легированных кремнием, проводилась в вакуумной индукционной печи фирмы Leibold Herause с рабочей частотой тиристорного генератора 20 кГц. Перед началом плавки проводилось предварительное вакуумирование до остаточного давления 0,013 - 0,029 Н/м^2. Одновременно с откачкой производили прогрев шихты до температуры 600 - 700 ^{o}C, причем, степень разогрева контролировали визуально по изменению цвета шихты (нагрев проводили до красно - бурого цвета). Затем при достижении максимального вакуума производился расплав шихты и разливка в стальную или медную пальчиковую изложницу массой около 1 кг, где происходила кристаллизация сплава. Полученные цилиндрические слитки диаметром ~ 10 мм разрезали на образцы длиной ~ 20 – 30 мм.

2.1.2 Получение быстрозакаленных сплавов

В данной работе быстрозакаленные сплавы были приготовлены методом спинингования расплава. Суть данного метода заключается в непрерывном охлаждении струи расплава, вытесняемой из тигля под давлением инертного газа (эжектирование), на поверхность быстро вращающегося металлического диска, выполняющего функцию интенсивного поглотителя тепла [23].

На рисунке 36 представлена принципиальная схема установки для быстрой закалки сплавов методом спинингования. В кварцевый тигель (11) помещается исходный сплав (9), который нагревается методом индукционного нагрева. Затем проводится вакуумирование камеры (12) с помощью системы насосов: механического (4) и диффузионного (5), переключение между насосами и камерой осуществляют с помощью вакуумного крана (3). Когда давление в камере достигает значения 1 Па (контроль осуществляется с помощью вакуумметра (13)) камеры

отключают от насосов и заполняют аргоном (Ar) при помощи кранов (1), при этом давление Ar контролируют при помощи манометра (2). Когда давление Ar в камере достигает значения 10^4 Па, подачу Ar прекращают и создают избыточное давление на входе в тигель.



1 – кран; 2 – манометр; 3 – вакуумный кран; 4 – механический насос; 5 – диффузионный насос; 6 – высокочастотный источник тока; 7 – двигатель; 8 – медный барабан; 9 – исходный сплав; 10 - водоохлаждаемый индуктор; 11 - кварцевый тигель; 12 – камера; 13 – вакуумметр

Рисунок 36 – Принципиальная схема установки для быстрой закалки сплавов методом спинингования

При помощи двигателя (7) медный барабан (8) приводят в движение и разгоняют до необходимой скорости, контроль которой осуществляется с помощью контролирования силы тока на первичной обмотке двигателя. Затем путем подачи тока от высокочастотного источника (6) на водоохлаждаемый индуктор (10) исходный сплав расплавляют, и под действием давления инертного газа расплав инжектируют на быстро вращающуюся поверхность закалочного диска. В приемной камере (11) собирается полученная быстрозакаленная лента/чешуйки.

При спиннинговании исходного сплава Fe-Ni-Al, использовался быстровращающийся медный барабан с линейной скоростью вращения $V_{вр}$ ~ 35 м/с. Фотография полученных быстрозакаленных образцов сплава Альни приведена на рисунке 37.



Рисунок 37 – Фотография быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl

2.2 Методы обработки материалов

2.2.1 Термическая обработка литых сплавов

Для исследования процесса формирования структуры в литых сплавах и получения высококоэрцитивного состояния использовались 4 типа термической обработки:

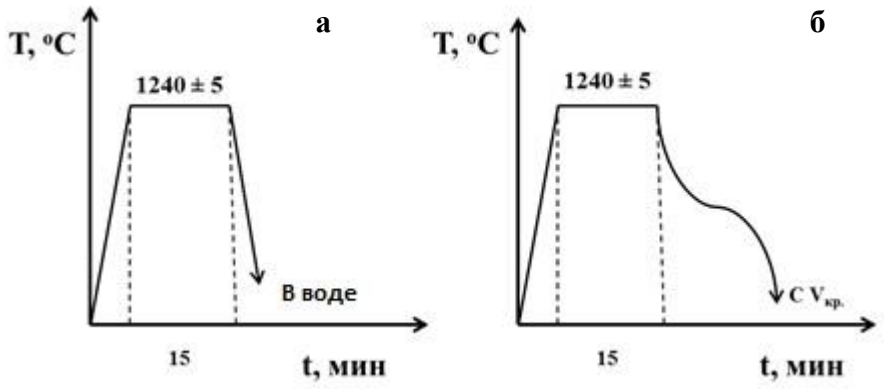
1) Закалка от 1240 °С в воде;

2) Охлаждение от 1240 °С с критической скоростью 2 – 4 ^{o}С/мин;

3) Закалка от 1240 °С в воде с последующим отпуском при разных температурах;

4) Охлаждение от 1240 °С с критической скоростью 2 – 4 ^{o}С/мин до $T_{зак}$ с последующей закалкой в воде.

Схема режимов термообработки, использованных в данной работе, представлена на рисунке 38.



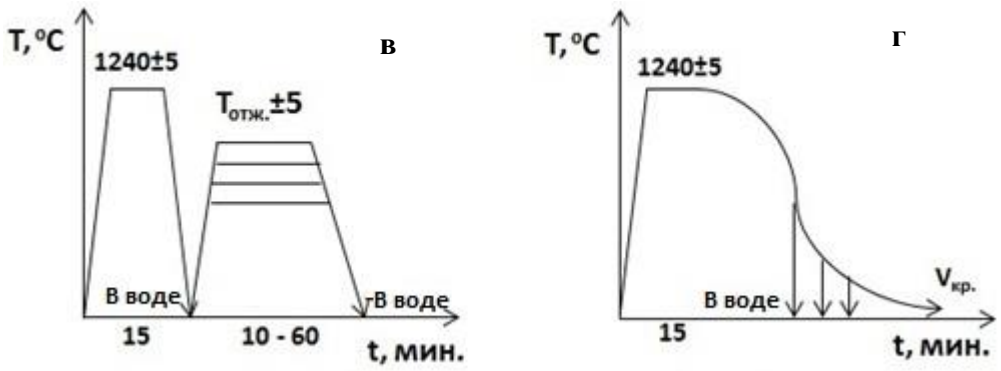
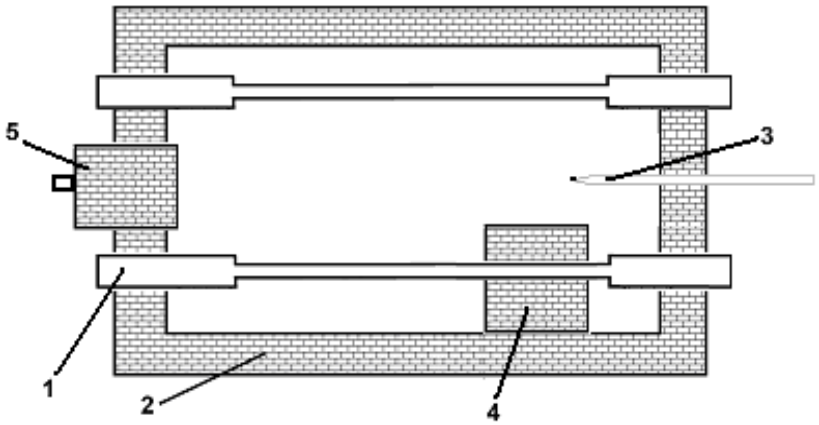


Рисунок – 38. Схема режимов термообработки а) закалка от 1240 °С в воде; б) охлаждение от 1240 °С с критической скоростью 2 – 4 °С/мин; в) закалка от 1240 °С в воде с последующим отпуском при разных температурах; г) охлаждение от 1240 °С с критической скоростью 2 – 4 °С/мин до $T_{зак}$ + закалка в воде

Термическая обработка литых образцов проводилась в печи сопротивления с силитовыми нагревателями (рисунок 39), температуру в которых поддерживали и контролировали с помощью приборов ВРТ, КСП-4 и термопары ТПП-1 с точностью ± 5 °С.



1 – силитовые нагреватели; 2 – футеровка; 3 – термопара;
4 – подставка для образца; 5 – задвижка.

Рисунок 39 – Схема печи с силитовыми нагревателями

2.2.2 Термическая обработка быстрозакаленных сплавов

Отжиг быстрозакаленных сплавов проводился в лабораторной печи ретортного типа (рисунок 40), которая представляет собой вакуумную печь сопротивления с внешним

нагревателем и холодильником, имеющим водяную рубашку, для ускоренного охлаждения образцов от температуры отжига до комнатной температуры. Конструкция печи, оснащенной водоохлаждаемым холодильником, позволяет вакуумировать образец, не вводя его непосредственно в зону нагрева. После завершения изотермической выдержки можно быстро охлаждать образцы в вакууме до комнатной температуры, перемещая образец в холодную зону печи.

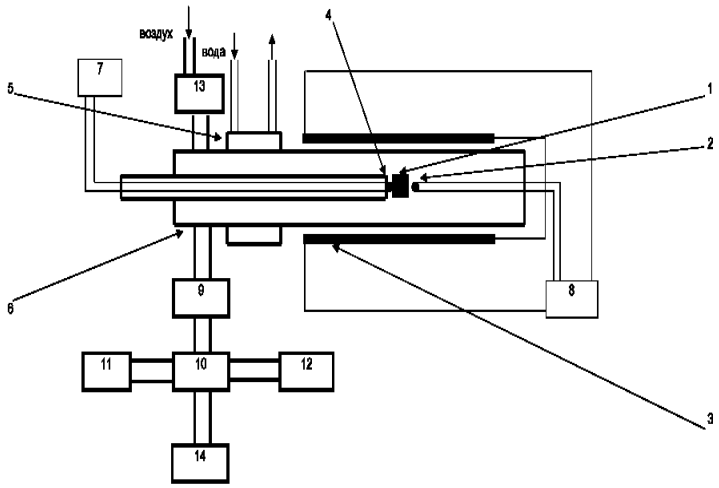
Лабораторная печь для термообработки состоит из следующих систем и элементов:

1) Система нагрева, включающая в себя систему силитовых нагревательных элементов (3), прибор для регулирования температуры (8) и корпус печи (6).

2) Система охлаждения, включающая в себя холодильник с водяным охлаждением (5).

3) Вакуумная система, включающая в себя форвакуумный насос (11), диффузионный насос (14), блок управления вакуумной системой (10), термопарный вакуумметр (12) и вентиль для подключения вакуумной системы (9).

4) Система для крепления образца (1) включающая в себя контрольную термопару, прикрепленную к образцу (7) и шток для выдергивания образца из печи (4).



1 - система для крепления образца; 2 - термопары; 3 - нагревательные элементы (силиты); 4 - шток для выдергивания образца из печи; 5 - холодильник с водяным охлаждением; 6 - корпус печи (вакуумная камера); 7 - термопара, прикрепленная к образцу; 8 - прибор для регулирования температуры; 9 - вентиль для подключения вакуумной системы; 10 - блок управления вакуумной системой; 11 - форвакуумный насос; 12 - термопарный вакуумметр; 13 - клапан напуска воздуха в печь; 14 - диффузионный насос

Рисунок 40 – Устройство лабораторной печи ретортного типа

2.3 Методы исследования

2.3.1 Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентного анализа

После выплавки литых сплавов, для контроля их химического состава, образцы были подвергнуты количественному анализу методом фундаментальных параметров на рентгенофлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Для анализа были использованы цилиндрические образцы диаметром 12 – 9 мм, после предварительной шлифовки.

Рентгеновская флуоресценция заключается в том, что при облучении атома он переходит в возбужденное состояние, сопровождающее переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает около одной микросекунды, затем он возвращается в спокойное положение. При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек. Испускаемые фотон обладает энергией строго определенного значения, характерного для определенного элемента; таким образом, анализируя флуоресцентное излучение по энергии можно проводить качественный анализ содержания элементов. Количественное определение элементов основано на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце [121].

Метод фундаментальных параметров позволяет определять концентрацию элементов в пробе. В методе используются такие физические параметры как коэффициент массового поглощения, степень флуоресценции, спектральное распределение интенсивности рентгеновского излучения для данной трубки и т. д. Кроме того, используются и рассчитываются теоретические значения интенсивности рентгеновского излучения из общетеоретических формул для флуоресцентного излучения и сравниваются с результатами измерений [122]. Преимущество этого метода заключается в том, что для количественного анализа не требуются стандартные образцы.

На рисунке 41 приведена схема рентгенофлуоресцентого спектрометра PRIMUS II.

Источник рентгеновского излучения включает в себя генератора рентгеновского излучения (тип MHPS-4S), который регулирует напряжение и ток рентгеновской трубки, рентгеновскую трубку (тип AFX-90L/Rh, материал мишени родий) и теплообменник, устройство, подающее охлажденную воду на рентгеновские трубки и генератор.



Рисунок 41 – Принципиальная схема рентгенофлуоресцентого спектрометра PRIMUS II

Оптическая система состоит из фильтра на первичный пучок (типа Ni400, Ni40, A1125, A125), который используется для отрезания части сплошного спектра и подавления паразитных характеристических линий, а также для подавления фона; диафрагмы (35,30,20,10,1,0.5 мм), которая используется для отрезания рассеянного от держателя пробы или маски рентгеновкого пучка; системы щелей (типа S2, S4,S8), которая обеспечивает формирование параллельного рентгеновского пучка характеристических линий, возбуждаемых в пробе; аттенюатора – устройства для ослабления интенсивности рентгеновского пучка, падающего на детектор с фактором ослабления 1/10 без изменения длин волн; кристалл-анализаторов типа:

- LiF(200) с SC детектором для длин волн короче 0,345 нм (Ti-U), с PC детектором для длин волн короче 0,387 нм (K-U),
- LiF(220) с SC детектором для длин волн короче 0,244 нм (Cr-U), с PC детектором для длин волн короче 0,273 нм (V-U),
- Ge с PC детектором для длин волн короче 0,628 нм (Ca-P),
- RX-75 с PC детектором для длин волн короче 15, 3 нм (B),
- PET с PC детектором для длин волн короче 0,842 нм (Ti-Al),
- RX-61F с PC детектором для длин волн короче 15,3 нм (C),
- RX-25 с PC детектором для длин волн короче 2,88 нм (Mg-O);

детекторов сцинтилляционного (для длин волн менее 0,36 нм) и пропорционального (для длин волн более 0,154 нм) и гониометра - устройство, перемещающее кристалл и детектор и регистрирующее рентгеновские лучи определенной длины волны.

Прибор также оснащен автозагрузчиком проб ASC-48 (24 кассеты), позволяющим проводить последовательную загрузку проб для анализа, которые устанавливаются в держатели

загрузчика и камерой для проб, в системе реализуется двухкамерный метод, при котором одна из камер используется для подготовки проб, а другая для проведения анализа.

В настоящей работе было выплавлено несколько серий образцов сплава Fe-Ni-Al. В таблице 3 приведен номер и усредненный состав плавок, полученный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Образцы одной плавки, отклонение которых по химическому составу превышало 0,1 % от среднего значения, не использовались в данной работе.

Таблица 3 – Химический состав выплавленных сплавов Fe-Ni-Al

№ плавки	Fe, масс%	Ni, масс%	Al, масс%	Si, масс%
1	56,6	29,9	12,6	0,9
2	57,3	29,6	12,2	0,9
3	57,8	28,4	12,8	1,0

Из таблицы видно, что все исследуемые образцы различных плавок имеют близкий химический состав (~ 57 % Fe, 29 % Ni, 13 %Al, 1 %Si) и находятся примерно в одной области на диаграмме состояния системы Fe-Ni-Al, что позволяет сравнивать полученные результаты после проведения различных исследований.

2.3.2 Дифференциально сканирующая калориметрия

Для проведения исследования фазовых превращений в полученных сплавах из них были приготовлены порошковые образцы для измерений на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 (рисунок 42). Данный прибор позволяет проводить синхронные измерения методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

ДСК – метод, при котором регистрируется различие между величиной теплового потока к образцу и величиной теплового потока к эталону (стандартному образцу) как функция температуры и времени, при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы. При этом измеряется абсолютная температура образца и разница температур между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними [123]. ТГА – метод анализа материалов и веществ, основанный на непрерывном измерении массы от температуры и времени.

Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, можно говорить о прохождении в нем каких-либо химических реакций. Таким образом, термоанализатор измеряет

тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах. Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, плавление, магнитное превращение, кристаллизация), от тех процессов, которые вызывают изменение массы (например, кипение, диссоциация и разложение образца).

В данной работе использовался синхронный термоанализатор, оснащенный ДСК/ТГА сенсором с термопарами типа S (Pt – Pt10Rh) и печью с платиновым нагревателем, что позволяет проводить измерения при температуре до 1500 ºС. Термовесы, установленные в приборе определяют изменения массы с точностью до тысячных миллиграмма.



Рисунок 42 – Синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3

Качество данных, полученных на основе ДСК/ТГ-анализа, обеспечиваются подбором оптимальных условий для точного измерения величины тепловых эффектов, температуры и массы. Основные факторы, влияющие на результаты измерений:

- точность калибровок по температуре и чувствительности
- атмосфера, в которой проводятся измерения и ее чистота
- термостатирование помещения, в котором установлен прибор
- тип исследуемого материала
- материал тиглей, в которых проводятся измерения
- скорость нагрева.

В ходе выполнения настоящей работы, с учетом калибровки по температуре точность определения составляла не менее 1 К во всем температурном интервале. Нагрев проводился со скоростью 10 К/мин. до температуры 1200 ^{o}C, в атмосфере аргона, в качестве материала тигля использовался Al_2O_3. Для более точного определения температур превращений и проверки полученных данных, нагрев и охлаждение образцов проводились дважды.

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Для проведения фазового анализа исследуемых образцов был использован рентгеноструктурный анализ, в основе которого лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

Рентгеноструктурный анализ проводился методом Дебая –Шерера (съемка поликристалла в пучке монохроматического излучения), где исследуемый образец освещается монохроматическим пучком под углом θ; если в образце есть плоскости *hkl* удовлетворяющие условию появления дифракционной картины (3), то детектор зарегистрирует всплеск интенсивности.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3)$$

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол падающей монохроматической волны (брэгговский угол);

λ – длина волны;

n — порядок дифракционного максимума.

Таким образом, сканируя образец по углу θ, можно получить дифрактограмму (рисунок 43), максимумы интенсивности, которой будут соответствовать межплоскостным расстояниям, характеризующим кристаллическую структуру исследуемого объекта [121].

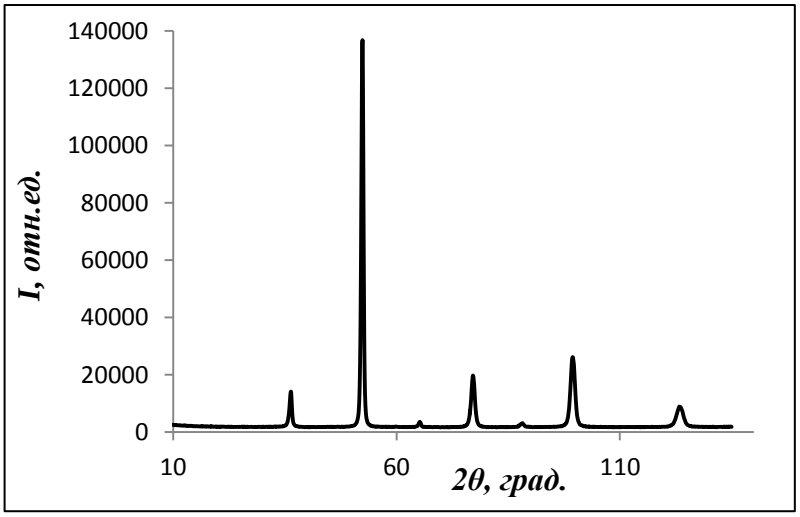


Рисунок 43 – Дифрактограмма

При проведении съемки на гониометре устанавливают регулируемые щели, ограничивающие вертикальную и горизонтальную расходимость первичного пучка, а также приемную щель счетчика позволяющую регулировать уровень искажения формы дифракционного пика, смещение центра тяжести из положения Вульфа-Брегга и вместе с тем интенсивность излучения, попадающего в счетчик. Таким образом, можно избавиться от искажений дифракционных профилей и получить точные значения углов Вульфа-Брегга.

В качестве образцов для проведения рентгеноструктурного анализа литых сплавов использовались порошки, которые получали в результате измельчения в ступке исходных сплавов. Съемка быстрозакаленных образцов проводилась с использованием чешуек исходного материала.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре типа ДРОН-4-07. Условия съемки: излучение $Co_{K\alpha}$ (длина волны излучения $\lambda_{K\alpha ср.}$ = 0,179021 нм; режим работы трубки U = 35 кВ, I = 30 мА; щели: 4 – 12 мм (от трубки), 1 мм (приемная на окружности гониометра), 1 мм (перед счетчиком); монохроматор С (графит); диапазон дифракционных углов 2θ изменялся от 20° до 130°; шаг съемки составлял 0,1°; экспозиция на точку съемки составляла 3 с.

Качественный и количественный рентгеновский фазовый анализы полученных дифракционных спектров проводили упрощенным методом Ритвельда с помощью компьютерных программ SPECTRUM (пополнение банка фаз при известной структуре), PHAN (программа качественного фазового анализа) и PHAN% (программа проведения количественного фазового анализа), разработанных на кафедре физического материаловедения НИТУ МИСиС [124; 125].

В основе метода Ритвельда лежит минимизация разницы между модельным (расчетным) и экспериментальным спектрами [126]. При подгонке спектров минимизируется функция, являющаяся суммой квадратов разностей экспериментального и модельного спектров в каждой точке съемки:

$$U(a_{mz}, \sigma_m, V_m, B_k, g) = \sum_i \frac{1}{N_i^э} \cdot [N_i^э - N_i^т]^2, \quad (4)$$

где m – номер кристаллической фазы;

a_{mz} - параметр решетки фазы m (z = 1 в случае фазы с кубической решеткой и 1≤ z ≤6 для фазы с триклинной решеткой);

σ_m– геометрическое уширение линий, обусловленное конечной шириной приемной щели счетчика и шириной проекции фокуса трубки;

V_m – объемная доля фазы m;

B_k– коэффициент фона;

g – геометрический фактор;

$N_i^э$ – количество импульсов в i-той точке съемки для экспериментального спектра;

$N_i^т$ – количество импульсов в i-той точке съемки для теоретического (модельного) спектра.

Условие минимума:

$$\frac{\partial U}{\partial y_f} = 0, \tag{5}$$

где $y_f = a_{mz}, \sigma_m, V_m, B_k, g$

Минимум данной функции находится по средствам варьирования параметров модельного спектра: объемной доли (V_m), параметра решетки (a_{mz}), уширения дифракционных линий (σ_m), аппаратурного уширения (g) и т.д. [127]. Кроме того, в программе PHAN% предусмотрена возможность учета дополнительных подгоночных параметров: параметра геометрического уширения, нуля счетчика или центра тяжести прямого пучка на рабочих щелях, выдвига поверхности образца с оси гониометра, юстировочной погрешности, глубины проникновения излучения в образец. Отделение фона осуществляется путем оптимизации с плавающим фоном во всем интервале съемки, при этом задается степень аппроксимирующего фон полинома.

Кроме визуальной оценки качества совпадения теоретического и экспериментального спектров, необходим контроль разумности значений всех подгоночных параметров.

В связи с вышесказанным, из всех результатов количественного фазового анализа отбирались лишь статистически значимые и не лишенные физического смысла результаты.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет наблюдать очень мелкие объекты, которые невозможно разглядеть с помощью светового оптического микроскопа. Увеличение в ПЭМ может достигать от 10^3 до 10^6 [128]. Разрешающая способность и контраст; основные характеристики любого микроскопа.

Разрешающая способность ПЭМ определяется эффективной длинной волны электронов, т.е. чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов, тем меньше длинна волны и выше разрешение. Контраст изображения обусловлен рассеянием электронов при прохождении электронного пучка через образец. Чем тоньше образец, тем меньше доля рассеянных электронов. В зависимости от того как формируется контраст можно получить светлопольное (прямой пучок) или темнопольное (дифрагированный пучок) изображения.

В настоящей работе образцы для ПЭМ были приготовлены путем электролитической полировки на установке Struers TenuPol 5 в электролите $HClO_4$-этанол-бутоксиэтанол при температуре -20 °С и напряжении 23 В. Полученные фольги были исследованы на электронном микроскопе JEM-1400 с ускоряющим напряжении 120 кВ. Исследования проводили в режимах светлого поля, темного поля и микродифракции.

2.3.5 Мессбауэровская спектроскопия

Эффект Мессбауэра, на котором основана мессбауэровкая спектроскопия, заключается в резонансном испускании и поглощении γ-квантов ядрами изотопов. В процессе распада ^{57}Co он превращается в возбужденный изомер ^{57}Fe, который при переходе из возбужденного состояния в основное, излучает γ-квант с энергией перехода $E = h*\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота перехода. При прохождении γ-квантов через поглотитель, содержащий такие же ядра ^{57}Fe, происходит их резонансное поглощение.

В кристаллах, вследствие электромагнитных взаимодействий ядра с электронами, происходит смещение и расщепление энергетических уровней ядер изотопов, что приводит к нарушению условия резонанса из-за неравенства энергий ядерных переходов источника и поглотителя. Поэтому, необходимо модулировать энергию γ-квантов, для этого используют линейный эффект Допплера: при котором движение источника в сторону поглотителя сопровождается увеличением энергии γ-квантов, а в обратную – уменьшением. [129; 130]. Принципиальная схема ЯГР-спектрометра приведена на рисунке 44. В результате измерений анализируется ЯГР-спектр – зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель γ-излучения от скорости движения источника.

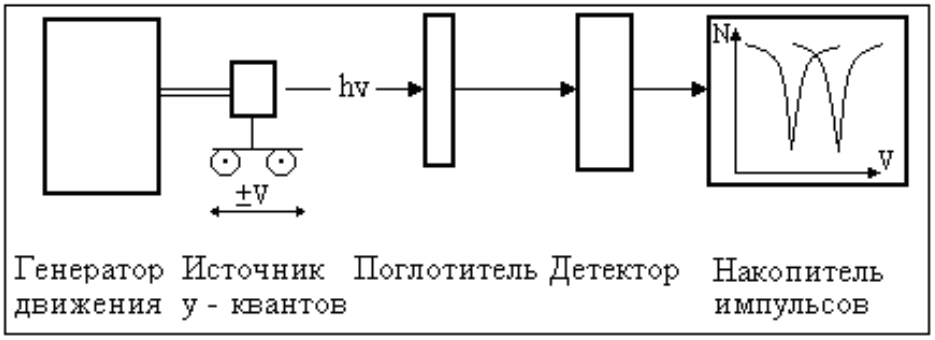


Рисунок 44 – Принципиальная блок-схема мессбауэровского спектрометра

При анализе спектров рассматриваются следующие параметры: величина резонансного эффекта ε; химический изомерный сдвиг (ИС, δ); квадрупольное расщепление (КР, Δ); магнитное сверхтонкое расщепление; ширина резонансной линии.

Величина резонансного эффекта ε равняется:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{I}(\infty) - I(V)}{\mathrm{I}(\infty)} * 100\% \qquad (6)$$

где I(∞) и I(V) – интенсивности прошедшего через поглотитель излучения в отсутствии резонанса и при резонансной скорости V.

Данный параметр зависит от числа резонирующих ядер ^{57}Fe и вероятности эффекта Мессбауэра, что позволяет его использовать для количественных определений резонансных элементов и для их распределения по фазам и позициям в пределах структуры [129].

Химический изомерный сдвиг δ есть разница между энергиями ядерных переходов источника и поглотителя. Экспериментально – это смещение центра тяжести резонансного спектра от нулевой скорости движения источника. ИС связан с изменением электронной плотности на ядре, которая определяется s-электронами атомов. Однако у переходных металлов (Fe, Co, Ni) на электронную плотность влияют d-электроны, которые сами не имеют плотности на ядре, но могут экранировать s-электроны, преимущественно 3s и 4s. Кроме того, возможен переход электронов с 4s на 3d. Таким образом, если в окружении Fe оказывается переходный элемент с числом электронов больше, чем у Fe (Co, Ni), то в d-зону Fe добавится d электроны (Co, Ni); электронная плотность на ядре уменьшится, а изомерный сдвиг относительно α-Fe возрастет:

$$\delta = \frac{4 \cdot \pi \cdot Z \cdot e^2 \cdot S(z)}{5} \cdot \frac{\Delta R}{R} \cdot [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2], \qquad (7)$$

где δ – изомерный сдвиг;

Z – заряд ядра;

e – заряд электрона;

$S(z)$ – релятивистский множитель, зависящий от Z;

$|\psi_a(0)|$ и $|\psi_s(0)|$ – электронная зарядовая плотность на резонансных ядрах поглотителя и источника соответственно;

R – зарядовый радиус ядра;

ΔR – изменение R при переходе ядра из возбужденного состояния в основное.

Множитель перед квадратными скобками связан только с ядерными характеристиками, а множитель в квадратных скобках - с различием плотности s-электронов на мессбауэровских ядрах в поглотителе и источнике [130; 131].

Квадрупольное расщепление Δ возникает в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра Q, с градиентом электрического поля. Квадрупольный момент ядра получается из-за его не сферичности. Экспериментально квадрупольное расщепление при отсутствии магнитных взаимодействий можно определить по расстоянию между центрами тяжести двух резонансных линий. В основном состоянии 1/2 Q = 0, в возбужденном состоянии 3/2 произойдет расщепление на 3/2 и минус 3/2 (рисунок 45).

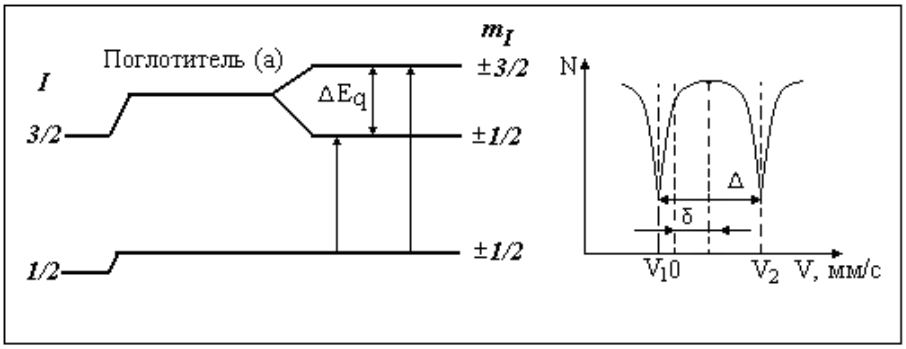


Рисунок 45 – Иллюстрация возникновения квадрупольного расщепления

Градиент электрической плотности возникает из-за несимметрии ядра Fe. В кубическом окружении градиент поля равен нулю и расщепления нет. В случае несимметричного окружения, например, когда легирующий элемент попадает в первую координационную сферу, появляется дублет. Расстояние между линиями дублета:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} \cdot e^2 \cdot q_{zz} \cdot Q, \qquad (8)$$

где q_{zz}- компонента тензора, характеризующая аксиально-симметричный градиент электрического поля.

Магнитное сверхтонкое расщепление возникает из-за взаимодействия дипольного магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре, создаваемым электронами собственного атома. При этом основное состояние ^{57}Fe расщепляется на 2 уровня, а возбужденное состояние со спином 3/2 – на 4 уровня, что приводит к реализации шести резонансных переходов и наблюдается 6 линий в ЯГР-спектре (секстет) (рисунок 46) [129 – 131].

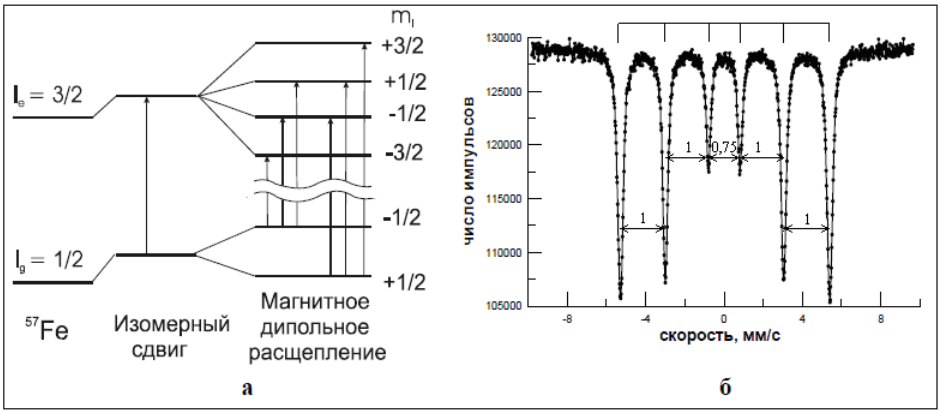


Рисунок 46 – Магнитное сверхтонкое расщепление основного и возбужденного уровней ядра Fe^{57} (а); магнитное сверхтонкое расщепление в мессбауэровском спектре α-Fe (б).

Ширина резонансной линии измеряется на ее полувысоте и для изотопа ^{57}Fe,обусловлена временем жизни возбужденного атома, составляет 0,19 мм/с [129]. Разница экспериментальной ширины резонансной линии возникает вследствие аппаратурной погрешности, за счет неоднородности химического окружения, различий в локальной симметрии координационных полиэдров, неупорядоченной структуры, слабого магнитного взаимодействия.

Для проведения измерений образцы были приготовлены двумя способами: литые сплавы измельчались в стальной ступке до размера порошка 8 мкм, а быстрозакаленные чешуйки приклеивались к липкой ленте. Мессбауэровские исследования производили на автоматизированном ЯГР-спектрометре МС-1104 Ем с закрытым источником ионизирующего излучения, при комнатной температуре. В качестве мессбауэровского источника использовали ^{57}Co с активностью до 50 мКи. Спектрометр работал в режиме постоянных ускорений. Ширина линии на поглотителе из α-Fe составляла 0,19 мм/с. Диапазон скоростей от минус 9 мм/с до 9 мм/с, 512 каналов.

Для снятия мессбауэровского спектра исследуемый образец помещают в измерительный блок между источником излучения и детектором и проводят измерение. При достижении параметра “качество” спектра порядка 30 – 50 ед. Мессбауэровский спектр записывается в виде файла в память персонального компьютера и производится его обработка по специальной программе. В режиме постоянных ускорений движения источника, или поглотителя мессбауэровские спектры измеряются за один цикл, а со временем картина становится более четкой по мере накопления импульсов. Важной характеристикой качества измеренного спектра является “коэффициент качества” q. Эту величину при данной постоянной концентрации мессбауэровских нуклидов в поглотителе можно определить как:

$$q = \chi \sqrt{N(\infty)} \quad (9)$$

где χ - величина резонансного поглощения в той точке спектра, для которой рассчитывается коэффициент качества; $N(\infty)$ – количество зарегистрированных детектором импульсов.

Таким образом, качество спектра определяется как эффектом резонансного поглощения, так и временем измерения спектра, которое прямо пропорционально числу прошедших γ-квантов. Для калибровки мессбауэровского спектра используется предварительно снятый спектр стандартного образца α-Fe. Для математической обработки мессбауэровского спектра использовалась программа «Univem Ms».

2.3.6 Определение магнитных характеристик

2.3.6.1 Гистерезисграф АМТ-4

Магнитные измерения литых образцов проводились на автоматическом гистерезисграфе АМТ-4 (рисунок 47). Образцы намагничивались в замкнутом магнитном потоке в поле 2320 кА/м. Относительная погрешность измерений магнитной индукции и намагниченности, а также коэрцитивной силы составляла 1 %.

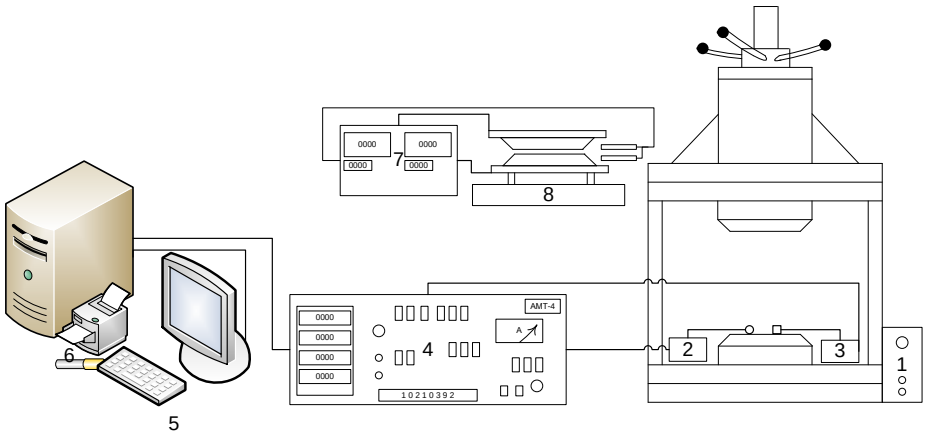
Система АМТ-4 применяется для измерения магнитных характеристик образцов магнитотвердых материалов в режиме перемагничивания квазистатическим магнитным полем в замкнутой магнитной цепи.



Рисунок 47 – Гистерезисграф АМТ-4

Принципиальная схема гистерезисграфа представлена на рисунке 48. Гистерезисграф состоит из измерительного блока АМТ-4 (4), электромагнита DCT-200 (1), датчика Холла (3), измерительных катушек (2), цифрового гигротермометра модели НС 520, компьютера (6) с

принтером (7). В комплект также входят калибровочные катушки, а также система измерения магнитных параметров при температурах до 220 ^{o}C (8) [132], с помощью, которой проводятся испытания параметров температурной стабильности, что соответствует международному стандарту IEC/TR 61807 [133]. Она состоит из управляющего модуля нагревательной системы и полюсных наконечников с интегрированными нагревательными элементами, к которым подключаются измерительная и регулирующая хромель-алюмелевые термопары.



1 – электромагнит DCT-200; 2 – измерительная индукционная катушка; 3 – датчик Холла; 4 – измерительный блок АМТ-4; 5 – компьютер; 6 – принтер; 7 – управляющий модуль нагревательной системы; 8 – полюсный наконечник с интегрированными нагревательными элементами, к которым подключена измерительная хромель-алюмелевая термопара.

Рисунок 48 – Принципиальная схема гистерезисграфа

Принцип действия гистерезисграфа заключается в перемагничивании образца по петле гистерезиса медленноменяющимся (квазистатическим) магнитным полем в замкнутой магнитной цепи. Измерение магнитного потока (индукции) в образце основано на индукционном методе. Известно, что при изменении магнитного потока (индукции) в образце, в измерительной катушке, нанесенной вокруг образца, возникает электродвижущая сила (ЭДС), которая пропорциональна изменению магнитного потока [134]:

$$e = -W \cdot \frac{-d\Phi}{dt} = -W \cdot S \cdot \frac{dB}{dt} \qquad (10)$$

где e – ЭДС, наводимая в катушке, В;

W – число витков измерительной катушки;

dФ/dt – изменение магнитного потока, Вб/с;

S – площадь поперечного сечения образца, м^2;

dB/dt – изменение магнитной индукции, Тл/с.

Интегрирование уравнения (4) дает для индукции следующее выражение:

$$B = 1/W \cdot S \int_0^t e dt \tag{11}$$

где B – магнитная индукция, Тл.

Из (4) и (5) следует, что измеряемую величину магнитной индукции можно определить путем интегрирования ЭДС, возникающего в измерительной обмотке образца. Этот метод реализован в измерителе магнитного потока.

Измерение напряженности магнитного поля основано на эффекте Холла. При использовании датчика Холла, находящегося в зазоре как можно ближе к поверхности образца. Величину напряженности магнитного поля можно выразить через выходное напряжение датчика Холла:

$$H = \frac{v_x}{\gamma \cdot I} = k \cdot v_x, \tag{12}$$

где H – напряженность магнитного поля, А/м;

v_x – выходное напряжение датчика Холла, В;

I – ток питания датчика, А;

γ – чувствительность датчика.

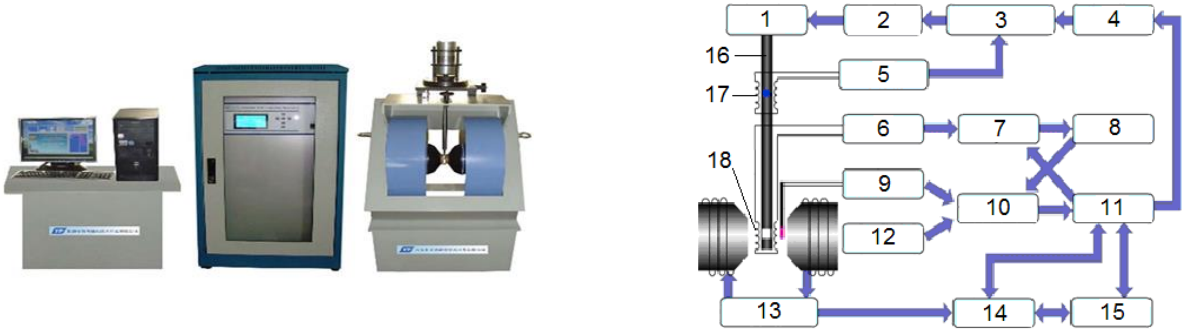
Сигналы с датчика Холла и измерительной катушки позволяют построить петлю гистерезиса и рассчитать аналоговым или цифровым способом следующие характеристики образца: коэрцитивную силу по индукции H_{cB} (кА/м или Э) и намагниченности H_{cI} (кА/м или Э), остаточную индукцию B_r (мТл или Гс), энергетическое произведение $(BH)_{max}$ (кДж/м^3 или МГс·Э). Значения характеристик образца выводятся на переднюю панель гистерезисграфа.

Статистическая процедура расчета параметров температурной стабильности магнитных свойств литых сплавов Fe-Ni-Al приведена в приложении А.

2.3.6.2 Вибромагнетометр VSM 250

Измерения магнитных свойств быстрозакаленного сплава были проведены на вибромагнетометре VSM 250 , который состоит из устройства управления (ведущего устройства), электромагнита, вибратора и компьютера (рисунок 49 а). Измерения проводились при комнатной температуре в магнитном поле напряженностью до 1600 кА/м (20000 Э). Относительная точность измерения магнитного момента и магнитного поля ~ ± 1%.

Для проведения измерений были приготовлены порошки быстрозакаленного сплава, которые помещаемых в цилиндрические капсулы из немагнитного материала (медь) и заливались парафином.



а **б**

1 – вибратор; 2 – усилитель сигнала; 3 – автоматический усилитель частоты и амплитуды колебаний; 4 – источник вибрации; 5 – усилитель и выпрямитель; 6 – предусилитель; 7 – программируемый усилитель; 8 – фазочувствительный блок; 9 – измеритель магнитного поля (датчик Холла); 10 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 11 - процессор; 12 – измеритель температуры; 13 – электромагнит; 14 – интерфейс RS232; 15 – компьютер; 16 – шток; 17 – контрольная катушка с контрольным образцом; 18 – измерительная катушка с испытуемым образцом

Рисунок 49 – Фотография (а) и принципиальная схема (б) вибрационного магнитометра VSM-250

Принципиальная схема вибрационного магнитометра представлена на рисунке 49 б. Вибратор (1), с помощью генератора колебаний (4), приводит в колебательное движение шток (16), на котором жестко закреплен контрольный (17) и испытуемый образцы (18). При этом, в контрольной (17) и измерительной (18) катушках наводится электродвижущая сила индукции (ЭДС индукции) пропорциональная магнитным моментам образцов. После усиления в блоках (5) и (6) сигнал от измерительной катушки поступает на вход АЦП (10), а сигнал от контрольного образца попадает в блок автоматической регулировки частоты и амплитуды колебаний (3) штока. В зависимости от уровня сигнала от контрольной катушки, блок автоматической регулировки сигнала либо усиливает, либо ослабляет колебания штока (с помощью блока 2). Таким образом, происходит нормировка сигнала на определенную величину. Для измерения намагничивающего / перемагничивающего поля используется датчик

Холла (9). Сигнал с АЦП передается на процессор прибора (11), который связан с помощью интерфейса RS232 (14) с компьютером (15). Величина получаемого сигнала от измерительной катушки пропорциональна измеряемой величине M и не зависит от амплитуды и частоты вибрации:

$$E = KM, \tag{13}$$

где K – постоянная калибровки.

Следовательно, выходной сигнал (ЭДС индукции) пропорционален только магнитному моменту испытуемого образца.

В работе вибрационного магнитометра использован индукционно-непрерывный метод, основанный на взаимодействии магнитного поля колеблющегося образца с системой неподвижных катушек. В системе измерительных катушек наводится ЭДС индукции ($E_{инд}$), пропорциональная магнитному моменту испытуемого образца M, амплитуде A и частоте f вибрации:

$$E_{инд} = kAfM\,, \tag{14}$$

где k – коэффициент, зависящий от числа витков, формы и размеров измерительных катушек, геометрии образца и т.п.

В связи с тем, что коэффициент k зависит от многих факторов, и вычисление его связано с большими трудностями, то после включения прибора перед проведением измерений проводят калибровку прибора по величине измеряемой индукции. Для этого измеряют магнитные характеристики эталонного образца (аттестованного никелевого шарика, поставляемого в комплекте с прибором). При этом удельная намагниченность испытуемого образца рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_э m_э}{\alpha_э}\frac{\alpha}{m}, \tag{15}$$

где σ – удельная намагниченность испытуемого образца, Гс × см^3/г;

$\sigma_э$ – удельная намагниченность эталона, Гс × см^3/г;

m – масса испытуемого образца, г;

$m_э$ – масса эталона, г;

α – измеряемый сигнал испытуемого образца, В;

$\alpha_э$ – измеряемый сигнал эталона, В [135].

При измерении на вибромагнетометре VSM 250 в меню калибровки прибора устанавливают параметры диапазона измерений по полю и намагниченности; вносят значение удельной намагниченности материала эталона, а также значение массы и плотности эталонного образца; значение его размагничивающего фактора. После занесения этих параметров в компьютер прибора проводят измерение гистерезисных характеристик эталона (никелевого шарика).

Экспериментально полученное значение намагниченности эталона $M_э$ записывают и с его помощью рассчитывают значение постоянной калибровки по формуле:

$$k = \frac{\sigma_э \times m}{M_э}, \tag{16}$$

где k – постоянная калибровки;

$\sigma_э$ – удельная намагниченность материала эталона, Гс × см^3/г;

$M_э$ – намагниченность эталонного образца, Гс × см^3;

m – масса эталона, г.

Полученное значение постоянной калибровки вносят в калибровочное меню прибора. Все последующие измерения образцов за каждый сеанс работы на приборе проводят с использованием полученного значения постоянной калибровки.

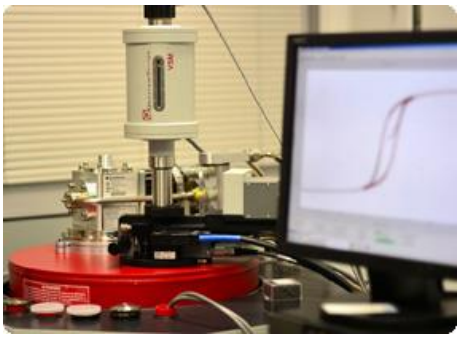
В результате измерений были получены петли гистерезиса, по которым определялись: удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила по намагниченности (H_{cJ}).

2.3.6.3 Вибромагнетометр Quantum Design Ever Cool II

Петли гистерезиса литых и быстрозакаленных сплавов состава Fe_2NiAl после различных термообработок, а также термомагнитные измерения были получены с использованием вибрационного магнитометра прибора для измерения физических величин (ПИФВ) (рисунок 50).

ПИФВ (Physical Property Measurement System) представляет собой высокочувствительный прибор для определения магнитных характеристик различных магнитных материалов в разомкнутом магнитном потоке. Вибрационный магнитометр прибора ПИФВ используется для построения петель магнитного гистерезиса, кривых намагничивания и размагничивания при температурах в диапазоне от минус 271 °С до плюс 727 °С. Чувствительность прибора составляет 10^{-6} Гс×см^3 или 0,5 %.





а **б**

Рисунок 50 – Фотография прибора ПИФВ (а) и надстройки вибрационного магнитометра (б)

В настоящей работе измерения проводились в интервале температур 25 – 727 °С, в магнитном поле напряженностью до 4000 кА/м (50 кЭ).

ГЛАВА 3 Результаты экспериментов и обсуждение

3.1 Формирование структуры и магнитных свойств литого сплава Fe_2NiAl в процессе охлаждения из высокотемпературной однофазной области с различными скоростями

Как уже было отмечено в литературном обзоре, несмотря на многочисленные экспериментальные работы, посвященные изучению закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния в Fe-Ni-Al сплавах, остались не решенными ряд вопросов, касающихся структурообразования и взаимосвязи структуры с магнитными свойствами. В частности, не получила экспериментального объяснения важная особенность Fe-Ni-Al сплавов, заключающаяся в том, что охлаждение с критический скоростью из области однофазного твердого раствора (ТО 1) более эффективно, чем изотермический отжиг предварительно закаленных в воде сплавов (ТО 2). Максимальная коэрцитивная сила после ТО 1 в 1,5 раза выше H_c, достигаемой после ТО 2 [52; 57]. В связи с этим, в настоящем разделе были исследованы процессы формирования структуры и ее взаимосвязь с магнитными свойствами литого сплава Fe_2NiAl при проведении различных термических обработок.

Проведенные исследования позволили выявить особенности распада высокотемпературного твердого раствора и установить связь между структурой и их магнитными свойствами, что, в свою очередь, приводит к пониманию процесса формирования высококоэрцитивного состояния в литых сплавах типа Альни и открывает возможность поиска путей повышения их магнитных свойств.

3.1.1 Структура и магнитные свойства литого сплава Fe_2NiAl после закалки в воде из высокотемпературной однофазной области

Практически во всех работах, посвященных исследованию процессов формирования структуры и магнитных свойств сплавов типа Альни и Альнико, использовалась термообработка, включающая закалку в воде образцов сплава из области однофазного твердого раствора и последующие изотермические отжиги. В ряде работ [103 – 105] было отмечено, что скорость охлаждения при закалке в воде фиксирует не однофазное состояние твердого раствора, а начальную стадию его распада. Присутствие в структуре закаленного сплава продуктов распада может оказывать существенное влияние на кинетику формирования структуры при последующих отжигах, в том числе и на формирование высококоэрцитивного состояния. Поэтому исследование тонкой структуры закаленного в воде образца важно для понимания процессов формирования структуры при дальнейших термообработках.

На рисунке 51 представлены термограммы нагрева и охлаждения образца сплава Fe_2NiAl, после закалки от 1240 °С (выдержка 15 минут) в воде, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

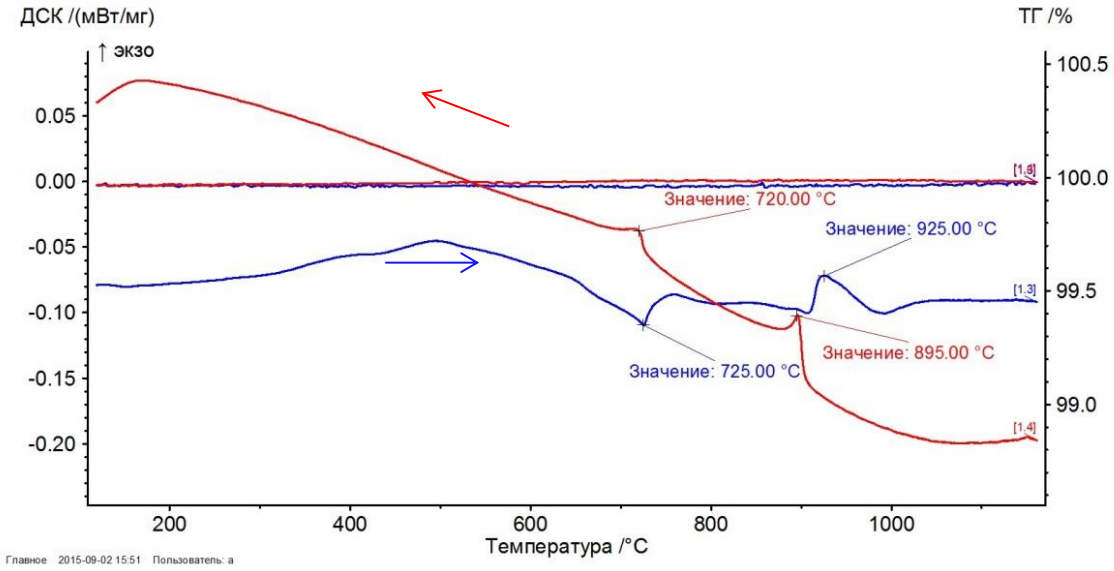


Рисунок 51 – Термограмма закаленного в воде сплава Fe_2NiAl от 1240 °С с предварительной выдержкой 15 минут

На ДСК кривых видны два превращения: первое, соответствующее максимуму при температуре около 723 °С, связано с ферромагнитным-парамагнитным превращением (температура Кюри) сплава, а второе, связанное с распадом (образованием) твердого раствора ниже (выше) границы растворимости, имеет небольшой гистерезис: при нагреве пик фазового превращения наблюдается при 925 °С, а при охлаждении – 895 °С. Следует отметить, что повторный нагрев и охлаждение исследуемого образца не приводят к каким-либо изменениям экспериментальных кривых.

Дифрактограмма литого сплава Fe_2NiAl, закаленного в воде от 1240 °С, представлена на рисунке 52. Рентгеноструктурный анализ полученного спектра указывает на наличие в его структуре двух кубических фаз с очень близкими значениями параметров кристаллической решетки. На дифрактограмме помимо основных линий, принадлежащих фазе типа A2, наблюдаются сверхструктурные пики от B2 фазы (отмечены стрелками на рисунке 52). По результатам расчета представленного спектра установлено, что одна из фаз имеет упорядоченную структуру типа CsCl (фаза на основе NiAl, структурный тип B2) с параметром решетки a = 0,28781 нм, а вторая соответствует неупорядоченному твердому раствору на основе α-Fe (структурный тип A2) с параметром решетки a = 0,28779 нм.

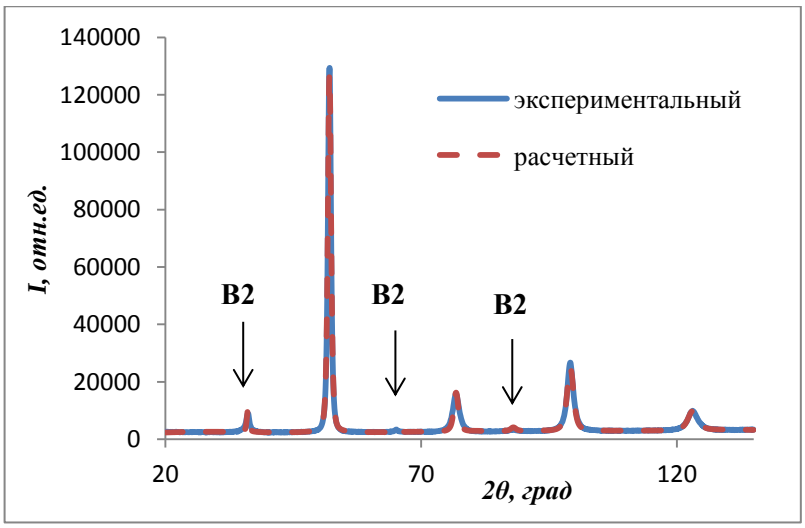


Рисунок 52 – Дифрактограмма сплава Fe_2NiAl, закаленного в воде от 1240 °С с предварительной выдержкой 15 минут

Фотография микроструктуры закаленного от 1240 °С в воде образца сплава Fe_2NiAl, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена на рисунке 53. В качестве образца для исследования была использована тонкая фольга для ПЭМ, приготовленная методом электролитического травления. На фотографии видны крупные вытянутые зерна, внутри которых распад твердого раствора не наблюдается. Отсутствуют продукты распада и на межзеренных границах. Для изучения тонкой структуры был проведен анализ образца с более высоким разрешением, с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

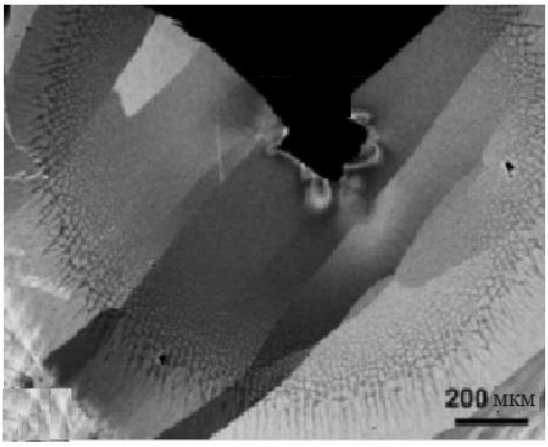
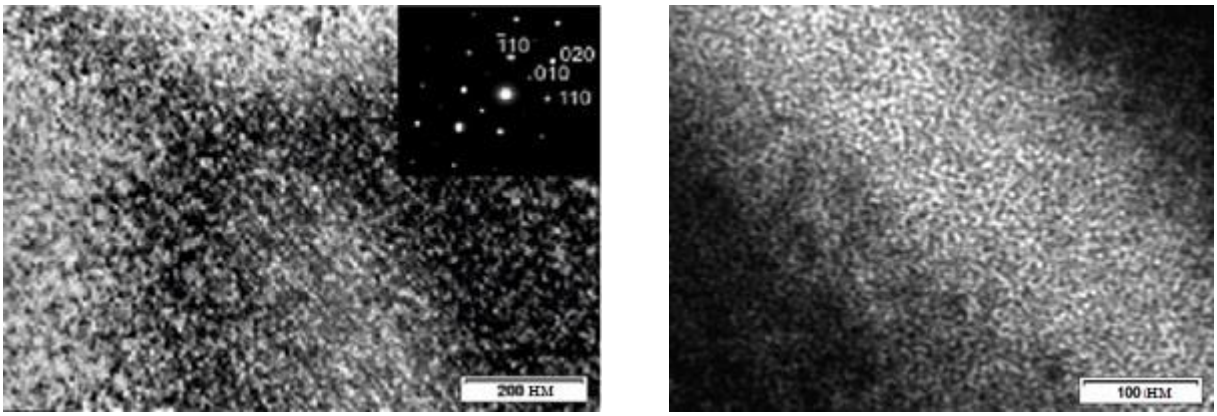


Рисунок 53 – Фотография микроструктуры сплава Fe_2NiAl, закаленного в воде от 1240 °С, полученная с помощью СЭМ

Светлопольная (а) и темнопольная (б) фотографии микроструктуры, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, представлены на рисунке 54. На

фотографиях видны концентрационные неоднородности (зоны) размером около 10 нм. Следовательно, скорость охлаждения при закалке в воде не обеспечивает фиксации однородного твердого раствора. Структура закаленного образца представляет собой тонкодисперсную смесь двух фаз. Это позволяет предположить, что в процессе закалки от 1240 ^{o}C в воде в сплаве успевает пройти частичный распад высокотемпературного β_2-твердого раствора на β- и β_2-фазы.



а **б**

Рисунок 54 – Светлопольная (а) и темнопольная (б) фотографии микроструктуры закаленного в воде сплава Fe_2NiAl от 1240 ^{o}C, 15 минут

Представленная электронограмма (вставка на рисунке 54 а), снятая от области с осью зоны [001], также указывает на наличие двух фаз в структуре сплава и представляет собой суперпозицию электронной дифракции от двух структур: неупорядоченной А2 (β-фаза, твердый раствор на основе железа) и упорядоченной по типу В2 (β_2-фаза на основе NiAl), которой соответствуют сверхструктурные рефлексы типа (010).

Более детальная картина морфологии продуктов распада твердого раствора видна на темнопольной фотографии микроструктуры закаленного сплава (рисунок 54 б), полученной при использовании в качестве формирующего изображение сверхструктурного рефлекса (010) фазы В2. Такой способ съемки позволяет определить форму и размер частиц. На представленной микроструктуре, упорядоченные по типу В2, выделения β_2-фазы выглядят светлыми, а выделения, соответствующие β-фазе, наоборот, темными. Видно, что чередующиеся изотропные по форме выделения β- и β_2-фаз образуют объемную лабиринтную структуру.

Наличие двух фаз в структуре сплава подтверждают и данные мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский спектр закаленного из однофазной области в воде образца

приведен на рисунке 55. Расчет полученного спектра (таблица 4) указывает на присутствие ферромагнитной (секстет) и парамагнитной (дублет) фаз в структуре сплава.

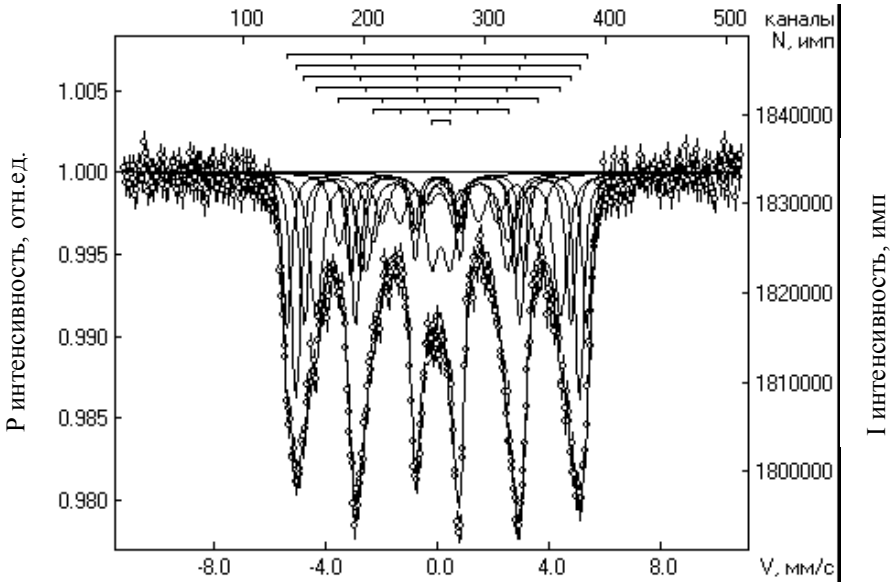


Рисунок 55 – Мессбауэровский спектр закаленного от 1240 ^{o}C в воде образца сплава Fe_2NiAl

Таблица 4 – Результаты расчета мессбауэровского спектра закаленного от 1240 ^{o}C в воде образца сплава Fe_2NiAl

	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %
1 Секстет	0,0174	-0,0213	331,84	17,31
2 Секстет	0,0309	0,0042	313,32	19,35
3 Секстет	0,0420	-0,0199	294,35	13,84
4 Секстет	0,0276	0,0573	269,41	22,10
5 Секстет	0,0641	-0,0352	218,44	10,95
6 Секстет	0,0860	0,1135	146,42	10,49
Дублет	0,1532	0,6639		5,96

Проведенные исследования показали, что закалка в воде образца не привела к фиксации однофазного твердого раствора. Возможной причиной наблюдаемой неоднородности структуры закаленного сплава может служить высокая скорость распада твердого раствора [101].

В силу этого, мы предполагаем, что структура литого сплава Fe_2NiAl, предварительно закаленного от 1240^{o}C в воде, в процессе последующих изотермических отжигов, в том числе и высококоэрцитивное состояние после термообработки второго типа, будет формироваться не в

результате распада однородного твердого раствора, а путем трансформации уже существующей зонной структуры и перераспределения компонентов между фазами, т.е. параметры микроструктуры высококоэрцитивного состояния, будут определяться кинетикой роста уже имеющихся сферических фрагментов β- и β_2-фаз.

3.1.2 Структура и магнитные свойств литого сплава Fe_2NiAl после охлаждения из высокотемпературной однофазной области с критической скоростью до 20 °С

Согласно определению, введенному в работе [57], под критической скоростью охлаждения образцов сплава Fe_2NiAl понимается такая скорость охлаждения из однофазной области, которая обеспечивает получение максимальной величины коэрцитивной силы. Предварительные эксперименты показали, что для использованных образцов литого сплава Fe_2NiAl (цилиндры длиной 30 мм и диаметром 12 мм) величина критической скорости $V_{кр}$ = 2 – 4 °С/мин достигалась при охлаждении образцов на спокойном воздухе.

На рисунке 56 представлена дифрактограмма сплава Fe_2NiAl после охлаждения с критической скоростью до комнатной температуры, т.е. после оптимальной термообработки. На дифрактограмме помимо линий основной фазы структурного типа А2 присутствую сверхструктурные линии, соответствующие структурному типу В2 (указаны стрелками на рисунке 56). Расчет дифрактограммы показал, что одна из фаз имеет структуру типа CsCl (структурный тип В2) с параметром решетки, а = 0,2877 нм, а вторая соответствует твердому раствору на основе α-Fe (структурный тип А2) с параметром решетки, а = 0,2870 нм.

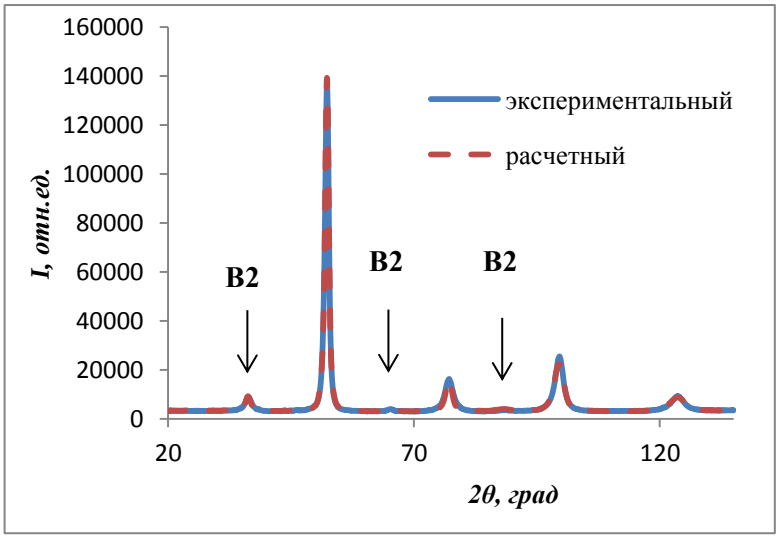


Рисунок 56 – Дифрактограмма сплава Fe_2NiAl, охлажденного от 1240 °С с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 °С

Полученные результаты полностью подтверждают литературные данные, поскольку известно, что при охлаждении сплавов типа Альни с критической скоростью, высокотемпературный твердый раствор (β_2) распадается на неупорядоченную сильномагнитную β-фазу на основе α-Fe (A2) и упорядоченную слабомагнитную β_2-фазу на основе NiAl (B2).

Мессбауэровский спектр сплава Fe_2NiAl после охлаждения с критической скоростью представлен на рисунке 57. В соответствии с результатами расчета полученного спектра (таблица 5) в сплаве присутствуют две фазы: ферромагнитная (секстет) и парамагнитная (дублет). Ширина полученных мессбауэровских пиков спектра указывает на высокую однородность по химическому составу обеих фаз.

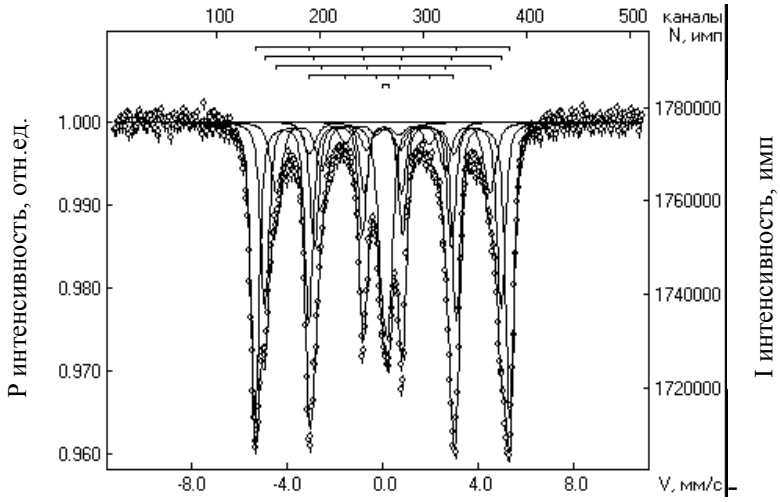


Рисунок 57 – Мессбауэровский спектр образца сплава Fe_2NiAl после охлаждения от 1240 ^oC с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 ^oC;

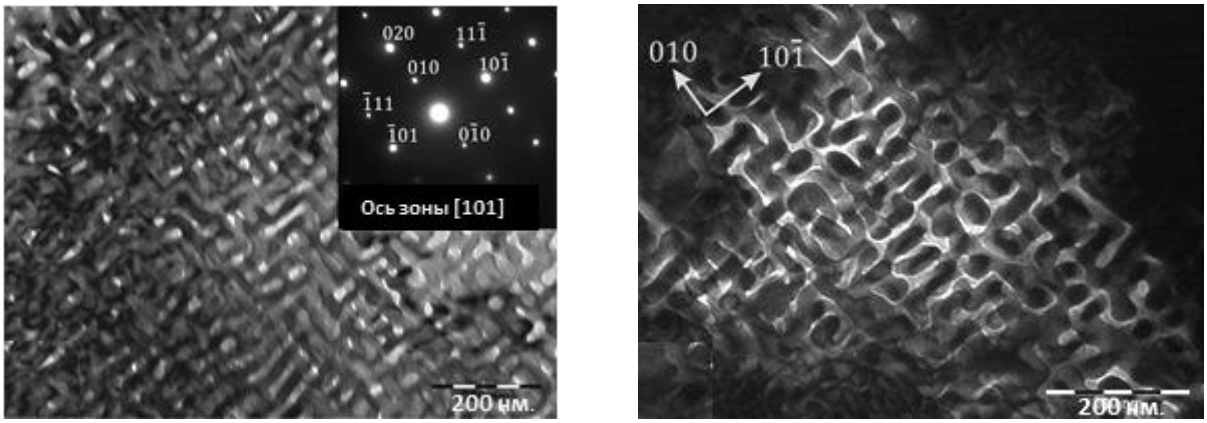
Таблица 5 – Результаты расчета мессбауэровского спектра образца сплава Fe_2NiAl после охлаждения от 1240 ^oC с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 ^oC

	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %
1 Секстет	0,0113	-0,00477	330,51	42,07
2 Секстет	0,0320	0,0011	307,02	27,09
3 Секстет	0,0540	-0,0039	276,78	13,47
4 Секстет	0,0993	-0,2463	186,38	6,43
Дублет	0,1595	0,2749		10,94

Фотографии микроструктуры исследуемого сплава, полученные с помощью ПЭМ, представлены на рисунке 58: светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения

микроструктуры, а также соответствующая им картина электронной дифракции, снятая от области с осью зоны [101].

На фотографии на рисунке 58 а присутствуют светлые частицы, вытянутые в направлении типа <100>, соответствующие сильномагнитной β-фазе размером 60 – 80 нм, которые окружены матричной β_2-фазой, что особенно хорошо видно на темнопольном изображении (рисунок 58 б), снятом в сверхструктурном рефлексе фазы B2. Электронограмма (вставка на рисунке 58 а) представляет собой суперпозицию электронной дифракции от двух фаз: неупорядоченной A2 и упорядоченной по типу B2, которой соответствуют сверхструктурные рефлексы.



а **б**

Рисунок 58 – Фотографии микроструктуры сплава Fe_2NiAl, охлажденного от 1240 °С с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 °С: светлое поле (а), темное поле (б)

Петли гистерезиса исследуемого сплава изображены на рисунке 59, коэрцитивная сила после охлаждения с критической скоростью до комнатной температуры достигает величины H_c = 51,2 кА/м (640 Э).

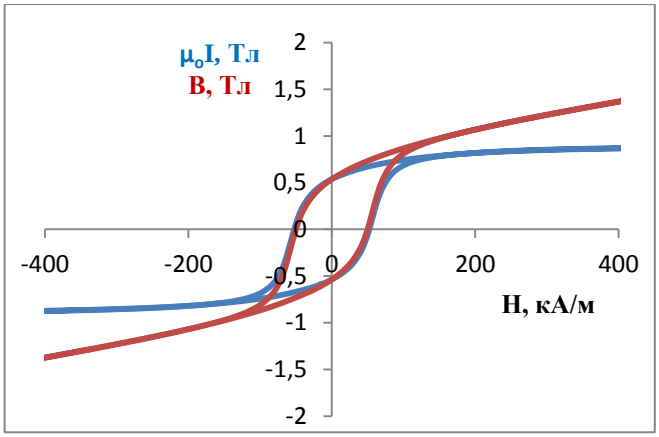


Рисунок 59 – Петля гистерезиса сплава Fe_2NiAl охлажденного от 1240 °С с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 °С

Поскольку механизм перемагничивания в сплавах Альни соответствует однодоменному и коэрцитивная сила определяется формулой (2), то для исследуемого образца сплава, учитывая, что намагниченность β_2-фазы по сравнению с намагниченностью ферромагнитной β-фазы существенно ниже, тогда формулу (2) для расчета H_c можно представить в виде следующего выражения:

$$H_c = k\, v(1-v)\, \Delta N\, I_s \qquad (17)$$

где H_c – коэрцитивная сила;

k – степень совершенства текстуры выделений β-фазы;

v – объемная доля β-фазы;

ΔN – разность поперечного и продольного размагничивающих факторов частиц β-фазы;

I_s – намагниченность насыщения образца.

Согласно полученным экспериментальным данным I_s ~ 0,7 – 0,87 Тл; размер частиц β-фазы 60 - 80 нм; l/d = 4. Тогда, в соответствии с формулой (17), величина коэрцитивной силы составляет H_c = 630 – 780 Э, что хорошо согласуется с полученным экспериментальным значением (рисунок 59). Таким образом, дальнейшее повышение коэрцитивной силы можно осуществить увеличивая анизотропию формы частиц β-фазы и ее намагниченность насыщения.

С целью выяснения характера взаимодействия между частицами ферромагнитной β-фазы, который влияет на процесс перемагничивания в сплавах, были построены кривые Хенкеля.

Вольфартом [136] для ансамбля невзаимодействующих одноосных однодоменных частиц было получено соотношение, связывающее между собой величину остаточной намагниченности магнита $M_r(H_m)$ после его намагничивания из термически размагниченного состояния в магнитном поле возрастающей напряженности H_m и величину остаточной намагниченности $M_d(H_m)$ предварительно намагниченного до насыщения магнита после частично размагниченного во внешнем магнитном поле напряженностью - H_m.

$$M_d(H_m) = M_r(\infty) - 2M_r(H_m) \qquad (18)$$

где H_m – размагничивающее/намагничивающее поле;

$M_r(\infty)$ – остаточная намагниченность магнита после его намагничивания до насыщения из термически размагниченного состояния.

Первая величина определяется по частным кривым намагничивания и является мерой необратимых изменений намагниченности магнита, а вторая определяется по кривым возврата и позволяет получить информацию о процессах необратимого размагничивания магнитов.

Для удобства анализа и возможности последующего сравнения экспериментальных результатов для магнитов различного состава и/или полученных различными методами можно пронормировать значения $M_r(H)$ и $M_d(H)$, разделив их на $M_r(\infty)$, как это было предложено в работе [137], т.е. ввести параметры $m_r(H_m) = M_r(H_m)/M_r(\infty)$, и $m_d(H_m) = M_r(H_m)/M_r(\infty)$, тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$m_d(H_m) = 1 - 2m_r(H_m) \qquad (19)$$

В работе Хенкеля [138] впервые было показано, что экспериментально получаемые зависимости $M_d(H)$ от $M_r(H)$ представляют собой характеристические кривые, которые могут отклоняться от вольфартовского предела, задаваемого уравнениями (18) или (19), как в положительную, так и в отрицательную сторону. Если учесть, что в реальных магнитотвердых материалах, реализуются разного типа взаимодействия между зернами магнитотвердой фазы, выяснение их природы и степени влияния позволяет получить разумное объяснение обнаруженной нелинейности кривых Хенкеля. Более того, величину этих взаимодействий можно оценить количественно, определяя степень этой нелинейности с помощью следующего соотношения [138]:

$$\delta_M(H) = [2Mr(H) + Md(H)]/Mr - 1 \qquad (20)$$

Таким образом, по форме кривой $\delta_M(H_m)$ (кривой Хенкеля), описываемой уравнением (20), можно определить тип и интенсивность доминирующего механизма взаимодействия между зернами, что очень важно при исследовании сплавов для постоянных магнитов. В соответствии с модельными представлениями Вольфарта [136] положительные значения функции $\delta_M(H)$ указывают на то, что межзеренное взаимодействие стабилизирует намагниченное состояние, а обменное взаимодействие является доминирующим. В этом случае соответствующие кривые размагничивания обладают высокой прямоугольностью. Кроме того, будучи намагниченной до насыщения, такую систему обменно взаимодействующих частиц очень трудно размагнитить. Даже после размагничивания в полях, сравнимых по величине с H_c, ее остаточная намагниченность, определяемая по кривым возврата, продолжает оставаться довольно большой.

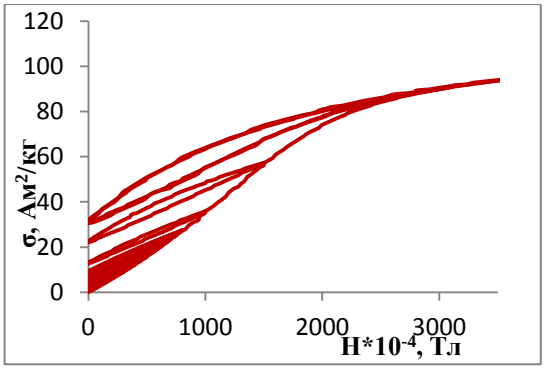
Отрицательные значения кривой $\delta_M(Hm)$ означают, что межзеренные взаимодействия делают более устойчивым размагниченное состояние магнита (например, в результате образования зеренных кластеров с замкнутым магнитным потоком – нулевой результирующей

намагниченностью) и, следовательно, доминирующим в этом случае является магнитостатическое взаимодействие между зернами [139].

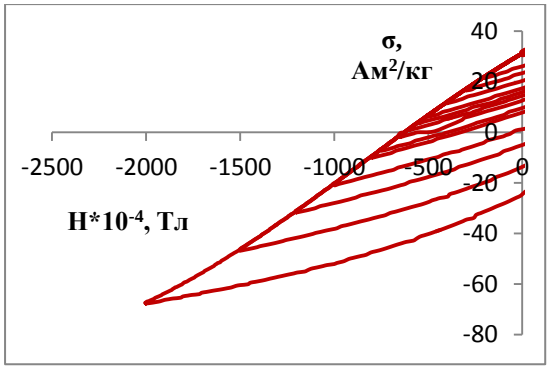
На рисунке 60 для сплава в высококоэрцитивном состоянии после охлаждения из однофазной области с критической скоростью приведены частные кривые намагничивания (а) и кривые возврата (б). Из экспериментальных кривых были рассчитаны значения $\delta_M(H)$ по формуле (20) и построен график Хенкеля $\delta_M(h)$ (рисунок 60 в).

Как видно, из графика $\delta_M(h)$ во всем исследованном интервале полей намагничивания/размагничивания величина $\delta_M < 0$, т.е. доминирующим в этом случае является магнитостатическое взаимодействие между магнитными частицами β-фазы, а размагниченное состояние магнита, благодаря этому взаимодействию, является более устойчивым. Полученный результат хорошо согласуются с экспериментальными данными о морфологии и параметрах микроструктуры, полученными с помощью ПЭМ, согласно которым в микроструктуре исследуемого образца матричная немагнитная β_2-фаза изолирует частицы сильномагнитной β-фазы, существенно ослабляя или даже исключая обменное взаимодействие между ними.

В результате проведенных исследований образца сплава Альни после ТО 1, заключающейся в охлаждении из однофазной области (1240 ^oC, выдержка 15 минут) с критической скоростью до комнатной температуры, было показано, что в оптимальном состоянии сплав Fe_2NiAl имеет двухфазную структуру, состоящую из вытянутых в направлениях <100> частиц сильномагнитной β-фазы на основе α-Fe, размером 60 - 80 нм, l/d от 2 до 4, разделенных немагнитной, изолирующей β_2-фазой, обогащенной NiAl. По-видимому, сочетание таких факторов, как малый размер, анизотропия формы и хорошая магнитная изолированность частиц β-фазы, в совокупности, обеспечивает максимально высокую коэрцитивную силу H_c = 51,2 кА/м (640 Э) образцов после охлаждения с критической скоростью. При этом между частицами сильномагнитной β-фазы преобладает магнитостатическое взаимодействие, что приводит к облегчению процесса перемагничивания и уменьшению магнитной энергии магнита.



а



б

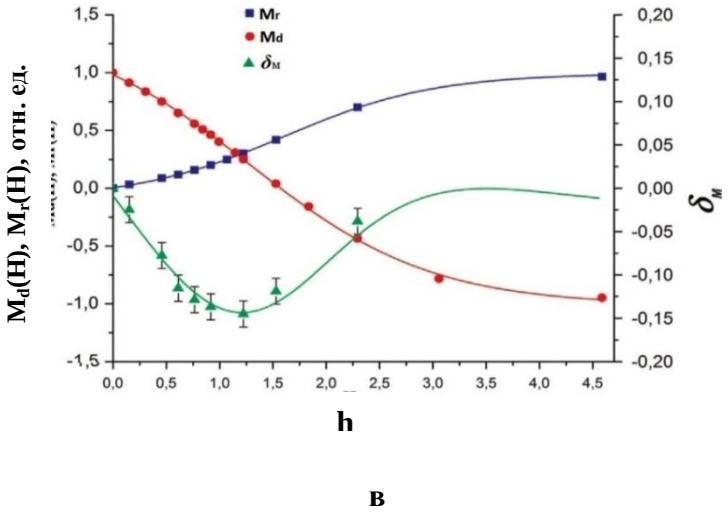


Рисунок 60 – Частные кривые намагничивания (а), частные кривые возврата (б) и график Хенкеля (в) для образца сплава Fe_2NiAl, охлажденного от 1240 °С с критической скоростью $V_{кр}$ до 20 °С; $h = H/H_c$

3.1.3 Формирование структуры и магнитные свойств литого сплава Fe_2NiAl в процессе охлаждения из высокотемпературной однофазной области с критической скоростью

В литературе практически отсутствуют данные об исследовании процесса формирования структуры и магнитных свойств сплава Fe_2NiAl при охлаждении его из области однофазного твердого раствора с критической скоростью. Однако такие исследования вызывают большой интерес, поскольку, как было отмечено в предыдущем разделе, оптимальная микроструктура, приводящая к максимальной коэрцитивной силе сплава Альни, достигается проведением именно такой термообработки.

В связи с этим, в данном разделе методом рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии были исследованы особенности формирования микроструктуры литого сплава Fe_2NiAl в процессе термообработки «сверху», т. е. после охлаждения образцов от 1240 °С с критической скоростью (2 – 4 °С/мин) до температур в интервале 900 – 640 °С, прерывавшегося закалкой в воде (рисунок 61).

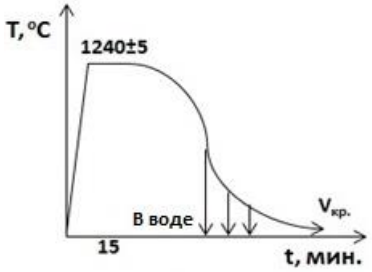


Рисунок 61 – Схема термообработки сплава Fe_2NiAl: охлаждение от 1240 °С с $V_{кр}$ (2 – 4 °С/мин) до температур 900 – 640 °С, с последующей закалкой в воде

Для установления взаимосвязи между формирующейся структурой и магнитными свойствами образцов после термообработки были проведены измерения магнитных характеристик, определен фазовый состав и проведена оценка состав ферромагнитной и парамагнитной фаз.

На рисунке 62 представлена зависимость коэрцитивной силы исследуемого сплава от температуры закалки $H_c(T_{зак})$ при непрерывном охлаждении с критической скоростью от 1240 ^oC (кривая 2). На этом же рисунке (кривая 1) нанесена аналогичная зависимость $H_c(T_{зак})$, построенная для тройного сплава Fe-26,5%Ni-12,3%Al в работе [54]. Зависимость $H_c(T_{зак})$, построенная Снуком по экспериментальным точкам через 100 ^oC, имеет гладкий вид [54]. Проведенное в настоящей работе более детальное исследование показало, что при уменьшении интервала между соседними экспериментальными точками, зависимость $H_c(T_{зак})$, в отличие от кривой, построенной Снуком, приобретает немонотонный характер. Наблюдается резкое падение коэрцитивной силы при закалке образца, охлажденного до 850 ^oC. Для выяснения причин такого немонотонного поведения H_c были проведены исследования изменений структуры сплава при охлаждении с критической скоростью с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

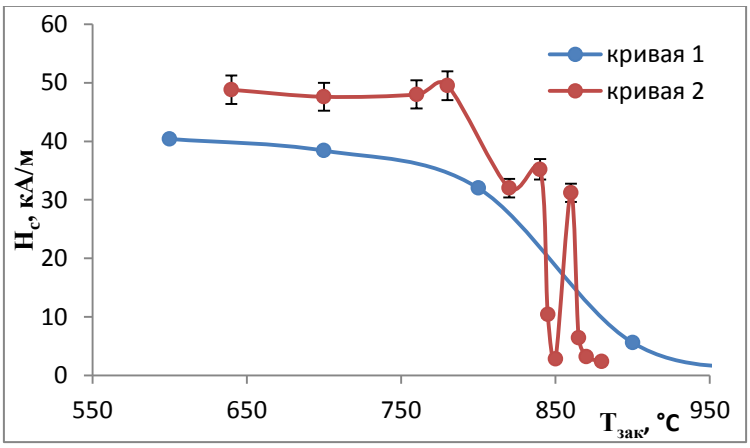


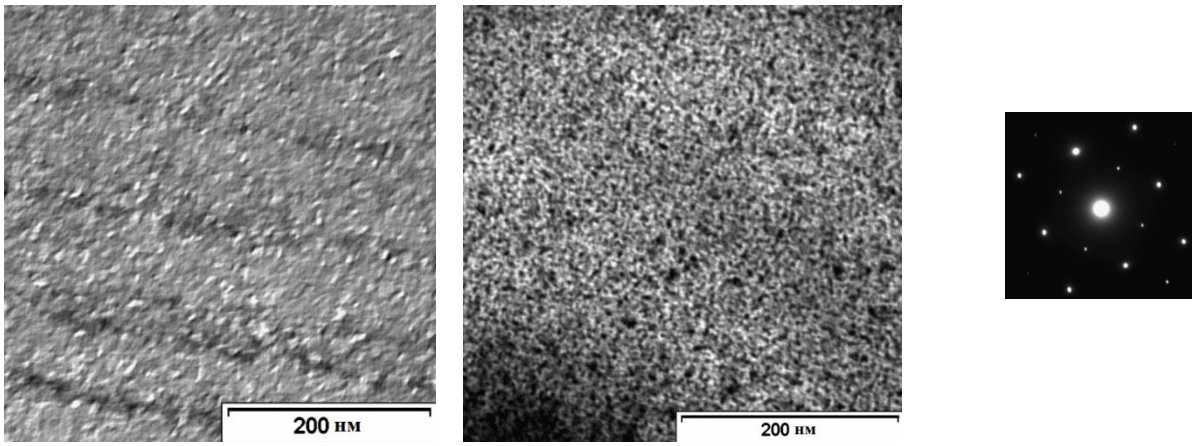
Рисунок 62 – Зависимости коэрцитивной силы от температуры закалки сплава Альни при охлаждении от 1240 ^oC с критической скоростью $V_{кр}$:

1- кривая $H_c(T_{зак})$ для сплава Fe-26,5%Ni-12,3%Al [54];

2 – экспериментальная зависимость $H_c(T_{зак})$ для сплава Fe_2NiAl

Фотографии микроструктуры охлажденного до $T_{зак}$ = 870 ^oC образца сплава Fe-Ni-Al представлены на рисунке 63. Отметим, что полученная микроструктура практически не отличается от микроструктуры сплава, охлажденного до $T_{зак}$ = 880 – 900 ^oC. Видно, что структура сплава неоднородна, частично прошел распад на β- и β_2-фазы, что подтверждается

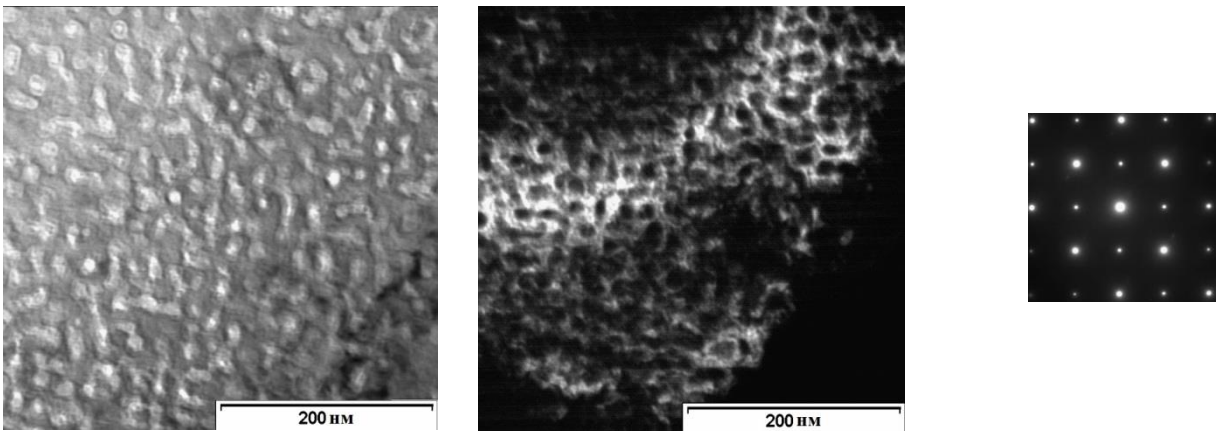
данными рентгеноструктурного анализа и присутствием сверхструктурных рефлексов фазы B2 на картине дифракции сплава. Однако частицы магнитотвердой фазы характеризуются отсутствием анизотропии формы и преимущественной ориентации, что приводит к низкому значению коэрцитивной силы H_c = 3,2 кА/м (40 Э).

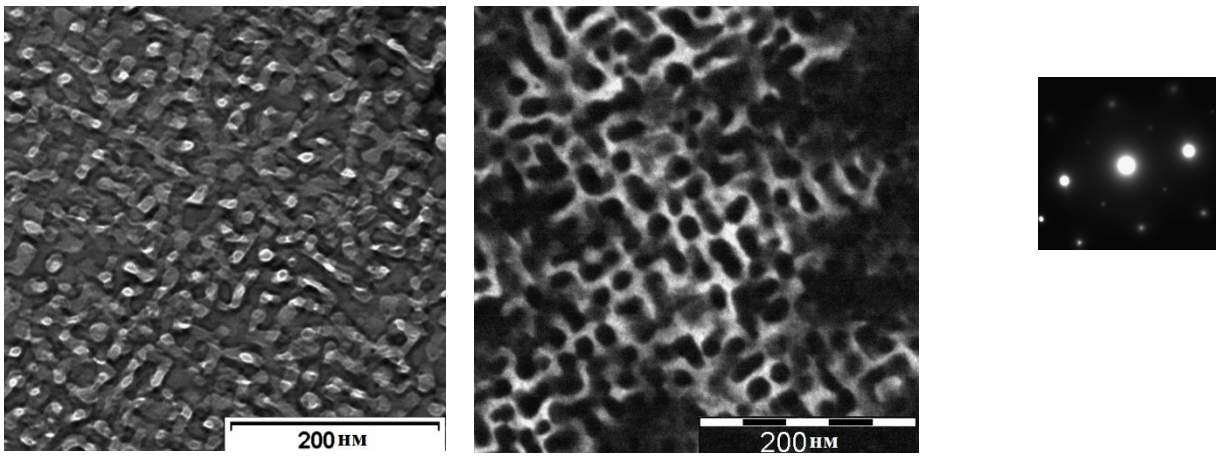


а **б** **в**

Рисунок 63 – Микроструктура сплава охлажденного с критической скоростью от 1240 ^{o}C до $T_{зак}$ = 870^{o}C: светлое поле (а); темное поле (б); картина дифракции (в)

На фотографии структуры образца, охлажденного до $T_{зак}$ = 865 ^{o}C, заметно выстраивание светлых выделений β-фазы вдоль определенных направлений, а при понижении температуры до $T_{зак}$ = 860 ^{o}C, в результате дальнейшего роста и ориентации частиц β-фазы вдоль осей <100>, возникает четко выраженная модулированная структура, при этом коэрцитивная сила резко повышается от 3,2 кА/м (40 Э) ($T_{зак}$ = 870 ^{o}C) до 31,2 кА/м (390 Э) ($T_{зак}$ = 860 ^{o}C) (рисунок 64).

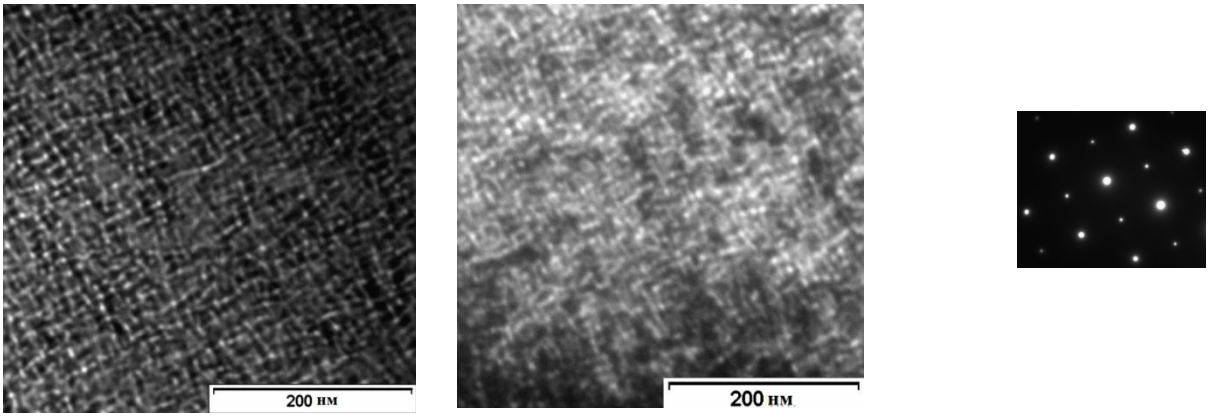




а **б** **в**

Рисунок 64 – Микроструктура охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 °С до $T_{зак}$ = 865°С (верхние фотографии), 860°С (нижние фотографии): светлое поле (а); темное поле (б); картина дифракции (в)

Микроструктура образца, охлажденного до $T_{зак}$ = 850 °С, представлена на рисунке 65 и соответствует минимуму коэрцитивной силы (H_c = 2,8 кА/м (35 Э)) на кривой $H_c(T_{зак})$. На представленных фотографиях видно, что произошло разрушение вытянутых частиц модулированной структуры и образование на их месте сферических частиц β- и β_2-фаз.

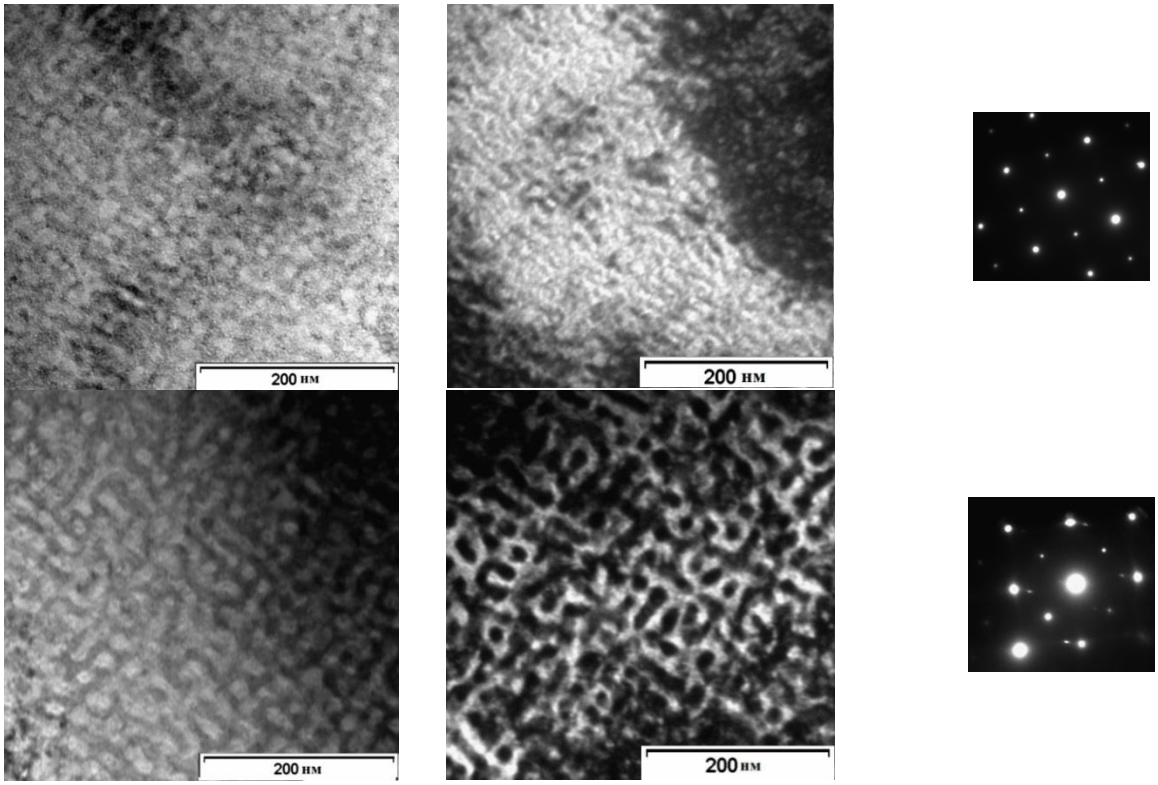


а **б** **в**

Рисунок 65 – Микроструктура охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 °С до $T_{зак}$ = 850°С: светлое поле (а); темное поле (б); картина дифракции (в)

При понижении температуры $T_{зак}$ до 845 °С (рисунок 66) начинается восстановление модулированной структуры путем постепенного срастания дисперсных сферических выделений и образования укрупненных вытянутых частиц. Этому этапу соответствует повышение H_c до 10,4 кА/м (130 Э). В образце, охлажденном до $T_{зак}$ = 840 °С, модулированная структура практически восстановилась, и коэрцитивная сила достигает уровня 35,2 кА/м (440 Э), на

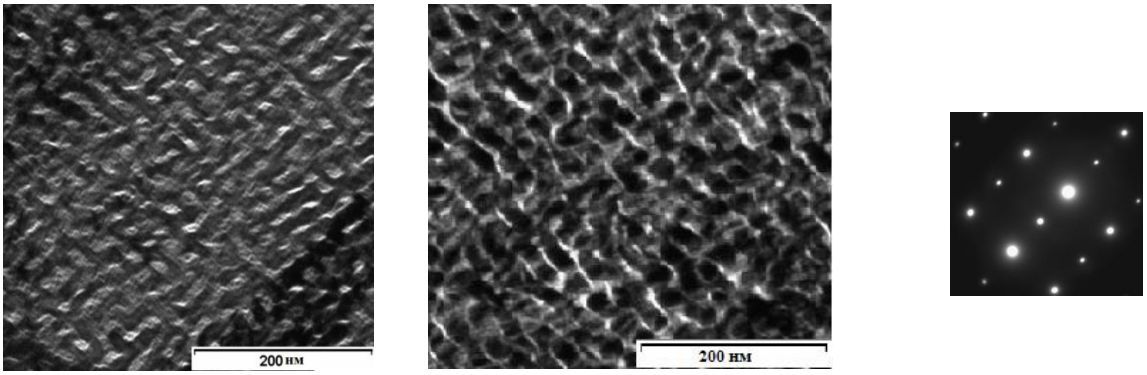
темнопольном изображении данного образца можно увидеть практически непрерывную сетку β_2-фазы, окружающую темные вытянутые частицы β-фазы.



а **б** **в**

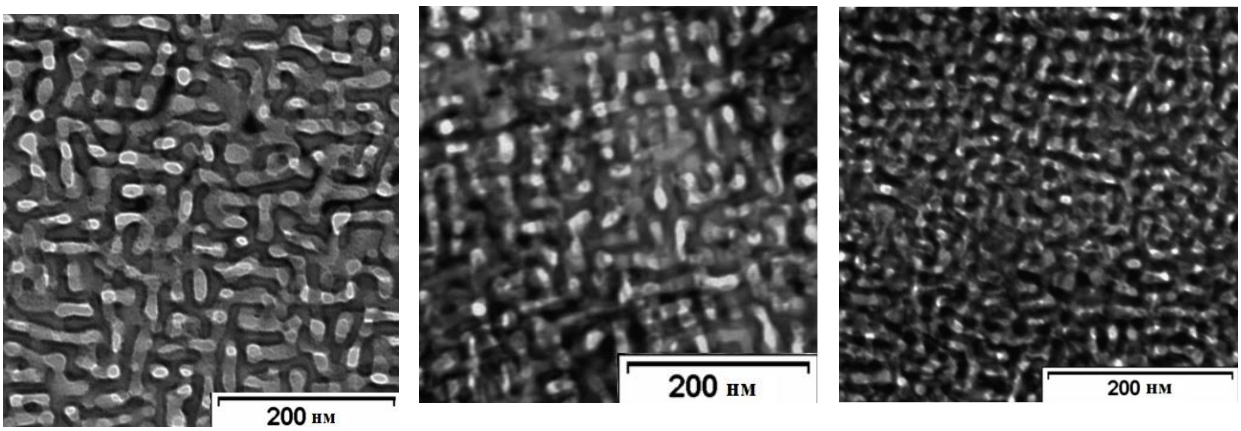
Рисунок 66 – Микроструктура охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 ^{o}C до $T_{зак}$ = 845^{o}C (верхние фотографии) и 840^{o}C (нижние фотографии): светлое поле (а); темное поле (б); картина дифракции (в)

На рисунке 67 представлена микроструктура образца, закаленного от $T_{зак}$ = 820 ^{o}C. Его коэрцитивная сила соответствует H_c = 28,8 кА/м (360 Э).



а **б** **в**

Рисунок 67 – Микроструктура охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 ^{o}C до $T_{зак}$ = 820^{o}C: светлое поле (а); темное поле (б); картина дифракции (в)



а **б** **в**

Рисунок 68 – Микроструктура охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 °С до $T_{зак}$ = 780°С (а), 760°С (б), 640°С (в)

Микроструктуры образцов, закаленных от температур $T_{зак}$ = 780 – 640 °С (рисунок 68), практически совпадают с микроструктурой образца, охлажденного с критической скоростью до 20 °С (рисунок 58), однако, можно отметить, что микроструктура в образцах после закалок от 700 и 640 °С несколько мельче, чем в оптимально обработанном образце с максимальным значением коэрцитивной силы.

Контроль фазового состава всех сплавов после закалки осуществлялся с помощью рентгеноструктурного анализа. На рисунке 69 представлена дифрактограмма закаленного от $T_{зак}$ = 850 °С сплава, видно, что наряду с линиями основной фазы А2 присутствуют сверхструктурные пики фазы В2 (отмечены стрелками на рисунке 69). Данная дифрактограмма является типичной для всех сплавов, закаленных в интервале температур 900 – 640 °С, что указывает на отсутствие каких-либо изменений фазового состава сплава в процессе распада.

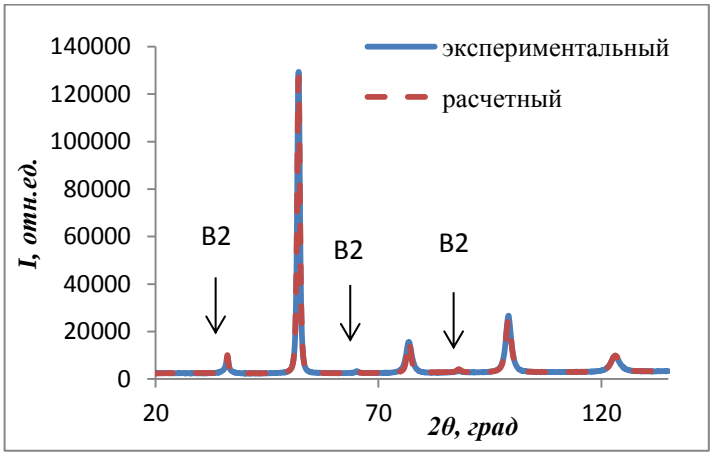


Рисунок 69 – Дифрактограмма охлажденного с критической скоростью сплава от 1240 °С до $T_{зак}$ = 850 °С сплава Fe-Ni-Al

Проведенное исследование формирования структуры после термической обработки «сверху» показывает, что на разных стадиях распада структура претерпевает значительные изменения, которые существенным образом отражаются на магнитных свойствах сплава. При охлаждении сплава от 1240 ^{o}C модулированная структура наблюдается уже при температуре 870 ^{o}C, однако при температуре ~ 850 ^{o}C происходит ее дробление, приводящее к минимуму на кривой зависимости коэрцитивной силы от температуры закалки $H_c(T_{зак})$. Можно предположить, что этот процесс обусловлен резким изменением состава и объемных долей β- и β_2-фаз, вследствие асимметричной формы области расслоения твердого раствора в системе Fe-Ni-Al вблизи 850^{o}C (рисунок 70). При резком изменении состава и количества фаз термодинамически более выгоден не обмен компонентами между выделениями β- и β_2-фаз, образующими модулированную структуру, а их «вторичный» распад.

Полное восстановление модулированной структуры происходит уже при температуре $T_{зак}$ = 840 ^{o}C. При дальнейшем понижении температуры охлаждения от 800 до 780 ^{o}C повышается степень совершенства модулированной структуры, что приводит к практически максимальной коэрцитивной силе H_c. Данная структура состоит из частиц сильномагнитной фазы на основе α-Fe, расположенных в направлениях куба <100> и имеющих размер 50 – 100 нм, которые изолированы друг от друга немагнитной матричной фазой, обогащенной NiAl.

Таким образом, максимальная величина коэрцитивной силы достигается в результате формирования совершенной периодической модулированной структуры в процессе охлаждения образца с критической скоростью до комнатной температуры.

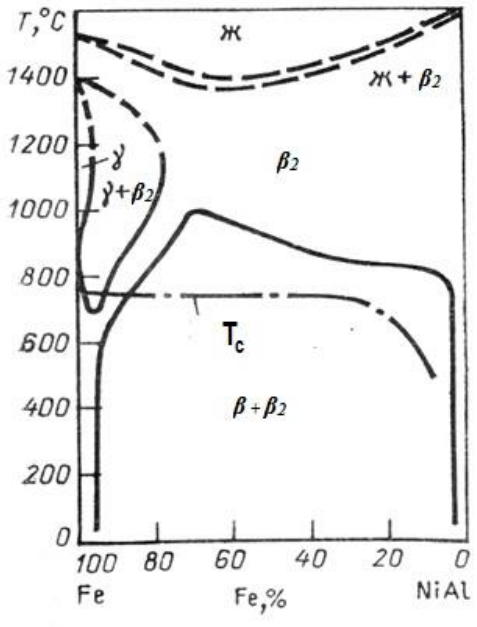
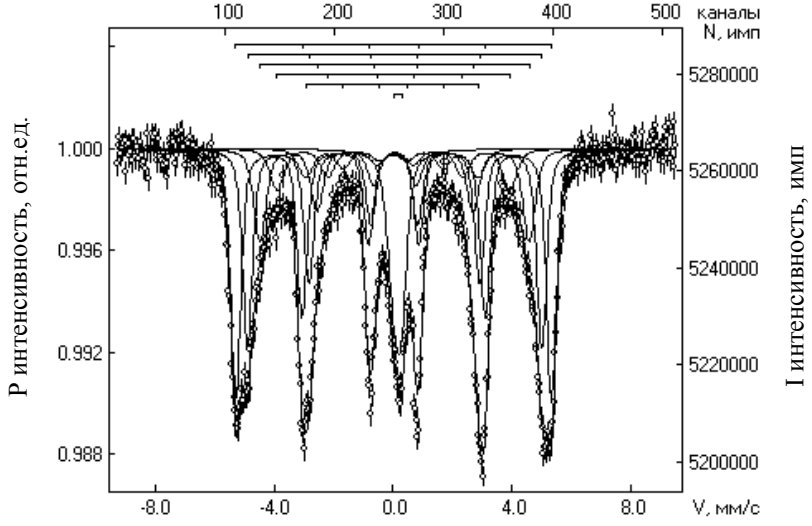
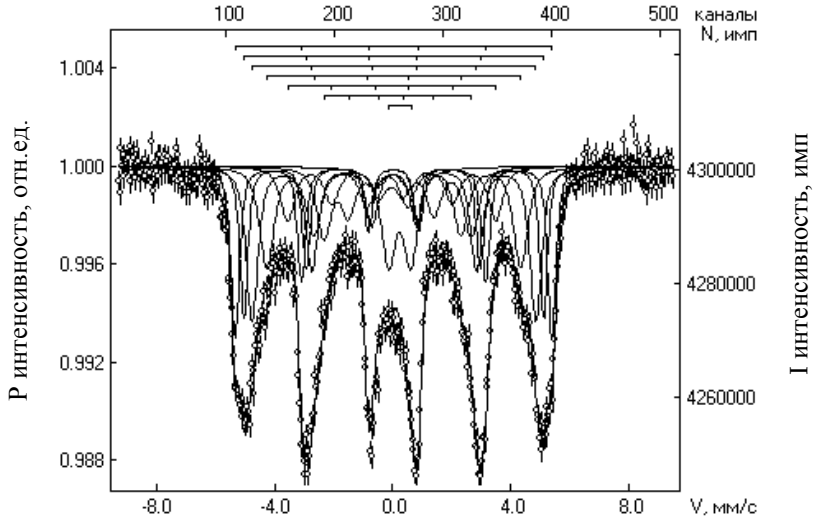


Рисунок 70 – Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl

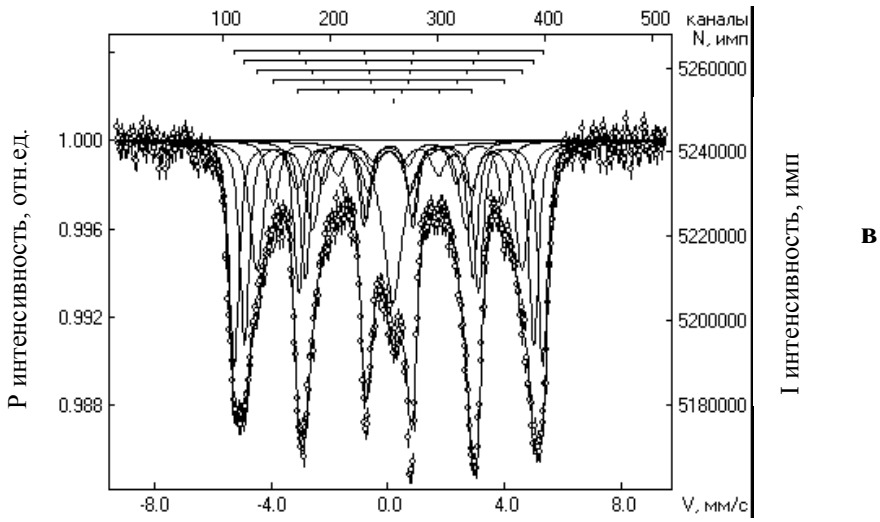
Результаты мессбауэровских исследований, проведенные для анализа изменения составов фаз в районе минимума на кривой зависимости коэрцитивной силы от температуры закалки $H_c(T_{зак})$, на образцах сплава Fe_2NiAl, охлажденных с критической скоростью от 1240 ^oC до $T_{зак}$ = 860, 850, 845 ^oC, представлены на рисунке 71. Из расчета полученных спектров (таблица 6) видно, что все образцы состоят из двух фаз: ферромагнитной (секстет) и парамагнитной (дублет). Однако отметим, что спектр охлажденного с критической скоростью от 1240 ^oC до $T_{зак}$ = 850 ^oC (минимум на кривой зависимости $H_c(T_{зак})$) образца практически ничем не отличается от образца, после закалки в воде из однофазной высокотемературной области (рисунок 55), обе фазы близки по химическому составу и менее однородны, по сравнению с остальными образцами.



а



б



в

Рисунок 71 – Мессбауэровские спектры образцов сплава Fe_2NiAl, охлажденных с критической скоростью от 1240 °С до $T_{зак}$ = 845 (а), 850 (б), 860 °С (в)

Таблица 6 – Результаты расчета мессбауэровского спектра

ТО		Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %
Охлаждение от 1240 °С с $V_{крит}$ до T = 860 °С с последующей закалкой	1 Секстет	0,0190	-0,0037	329,96	33,53
	2 Секстет	0,0478	0,0071	307,21	26,98
	3 Секстет	0,0605	-0,0171	280,95	15,06
	4 Секстет	0,0416	-0,0585	243,21	7,35
	5 Секстет	-0,0192	-0,0440	179,86	6,81
	Дублет	0,1573	0,2751		10,27
Охлаждение от 1240 °С с $V_{крит}$ до T = 850 °С с последующей закалкой	1 Секстет	0,0297	-0,0027	333,45	16,87
	2 Секстет	0,0302	-0,0091	298,33	20,85
	3 Секстет	-0,0668	0,2065	267,46	17,41
	4 Секстет	-0,0274	-0,0172	219,10	9,21
	5 Секстет	0,0581	0,2253	218,44	10,95
	6 Секстет	0,0860	0,1135	155,19	11,79
	Дублет	0,2390	0,7614		7,93
Охлаждение от 1240 °С с $V_{крит}$ до T = 845 °С с последующей закалкой	1 Секстет	0,0260	-0,0051	328,81	26,55
	2 Секстет	0,0446	-0,0001	307,51	23,71
	3 Секстет	0,0573	-0,0035	282,07	20,37
	4 Секстет	0,0520	-0,0364	245,97	8,20
	5 Секстет	-0,0533	-0,1271	184,47	9,34
	Дублет	0,1756	0,0005		11,83

В соответствие с результатами мессбауэровских и электронно-микроскопических исследований было проведено моделирование изменений составов сильномагнитной и слабомагнитной фаз в процессе охлаждении с критической скоростью с использованием данных о форме области расслоения твердого раствора на изотермических разрезах в сплавах системы Fe-Ni-Al с учетом ее несимметричности. На рисунке 72 изображен политермический разрез системы Fe-Ni-Al, построенный по лучу Fe-NiAl [49], а на концентрационном треугольнике Fe-Ni-Al схематично нанесены проекции границ двухфазной ($\beta + \beta_2$) области при различных температурах. Точкой x обозначен состав исследованного сплава.

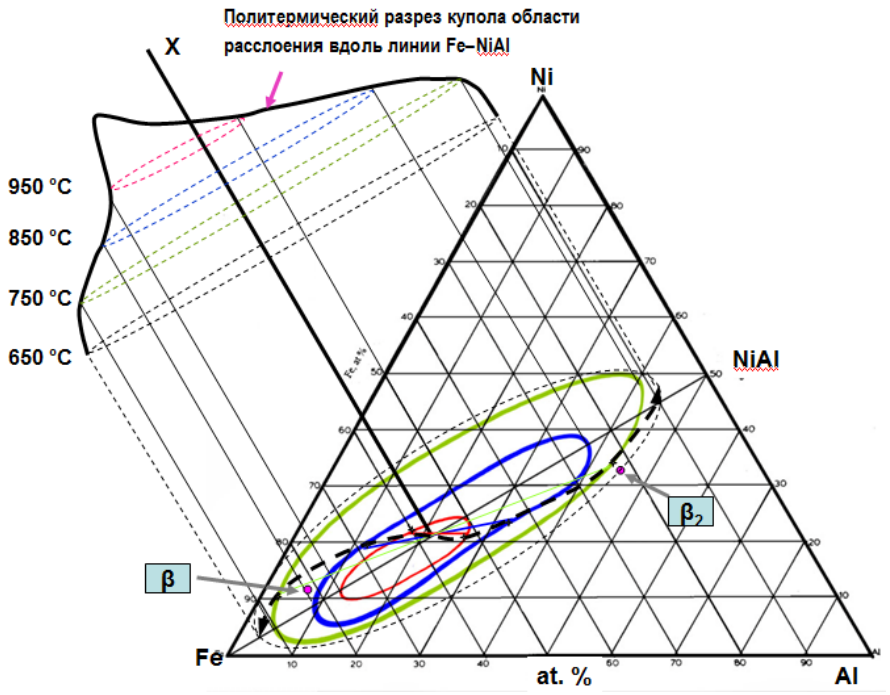


Рисунок 72 – Область расслоения твердого раствора в системе Fe-N-Al и гипотетические кривые изменения состава фаз, формирующихся при охлаждении с критической скоростью

Согласно Тейлору [39] при комнатной температуре направление коноды в двухфазной ($\beta + \beta_2$) области совпадает с лучом Fe-NiAl. Однако, как известно, при высоких температурах направление конод может быть иным. По аналогии с работой [140], согласно приведенным выше экспериментальным результатам, можно предположить, что на начальной стадии распада твердого раствора, при температурах чуть ниже границы области расслоения (< 900 ^{o}C), в результате начинающегося перераспределения атомов Fe и Al формируются два типа кластеров (зоны Гинье-Престона): с повышенным содержанием Fe и с повышенным содержанием Al при практически одинаковом количестве Ni. При этом конода, соединяющая составы формирующихся фаз должна быть параллельна стороне Fe – Al треугольника диаграммы состояния Fe-Ai-Ni. Из кластеров первого типа, при их дальнейшем обогащении Fe, образуется

неупорядоченная фаза типа A2 – твердый раствор на основе α-Fe, а выделения второго типа, обогащенные Ni и Al, упорядочиваются, по типу B2 и образуют немагнитную матричную фазу на основе NiAl. Этому изменению состава фаз, по мере понижения температуры, соответствует поворот коноды против часовой стрелки к лучу Fe-NiAl. Согласно проведенному анализу составы выделяющихся β- и β_2-фаз, описываются пунктирными кривыми на рисунке 72 и изменяются нелинейно.

Согласно проведенным исследованиям на высокотемпературной стадии распада (900 – 860 ^oC) содержание Ni в формирующихся фазах не меняется, но идет резкое размежевание по Fe и Al. По данным электронной микроскопии в этом интервале температур, путем срастания сферических выделений и обмена компонентами между β + β_2 фазами, формируется периодическая модулированная структура. При температуре 850 ^oC происходит распад уже сформировавшейся модулированной структуры в результате прохождения «вторичного» распада, вследствие резкого изменения количества и состава β- и β_2-фаз (согласно диаграмме состояния). При температурах < 800^oC незначительные изменения количества и составов β- и β_2-фаз, происходящие путем постепенного перераспределения компонентов между ними (обогащению A2 фазы железом, а B2 фазы Al и Ni), не приводят к заметным изменениям морфологии структуры.

Следует отметить, что в магнитотвердых сплавах на основе системы Fe-Co-Cr наблюдается близкая, к рассмотренной выше, картина изменения структуры и магнитных свойств в процессе различных термических обработок [141]. В этих сплавах на высокотемпературной стадии распад твердого раствора, заканчивающейся формированием модулированной структуры, существует этап образования сферических, когерентных выделений α_1-фазы (обогащенной Fe и Co), по мере роста и слияния которых возникает периодичность в их пространственном расположении [142]. На второй стадии, «дораспаде», происходит перераспределение компонентов между α_1 и α_2 фазами. Этот процесс, в зависимости от условий проведения термообработки (охлаждение с критической скоростью или отпуск сплавов, закаленных на однофазное состояние), может протекать не только путем простого обмена компонентами между фазами, но и путем «вторичного» распада этих фаз [143; 144].

3.1.4 Формирование структуры и магнитных свойств сплава Fe_2NiAl, закаленного в воде из однофазной области, в процессе последующих изотермических отпусков

Проведенные исследования показали (раздел 3.1.1), что закалка образца в воде не приводит к фиксации однофазного высокотемпературного твердого раствора. В связи с этим, можно предположить, что формирование двухфазной структуры при последующих изотермических

отжигах, в том числе и высококоэрцитивное состояние после термообработки второго типа, происходит путем укрупнения зонной структуры, т.е. параметры формирующейся микроструктуры определяются кинетикой роста уже имеющихся выделений β- и β_2-фаз.

В данном разделе рассматривается процесс формирования структуры и ее влияние на магнитные свойства сплава состава Fe_2NiAl, после термообработки «снизу», которая заключается в закалке сплава из однофазной высокотемпературной области (1240 ^oC с предварительной выдержкой 15 минут) и отжиге в интервале температур 450 – 1000 ^oC с последующей закалкой в воде (рисунок 73).

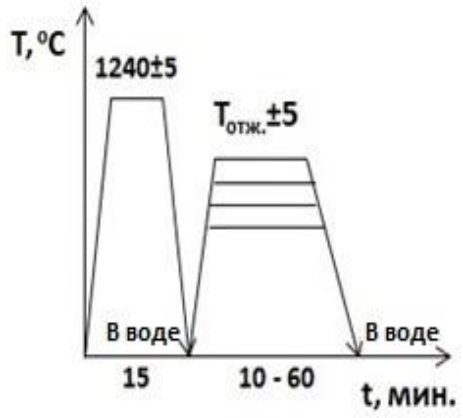


Рисунок 73 – Схема термообработки исследуемых образцов сплава состава Fe_2NiAl: закалка из однофазной области (от 1240 ^oC) в воде и отжиг до в интервале температур 450 – 1000 ^oC с последующей закалкой в воде.

Изотермические отжиги образцов проводились в интервале температур 450 – 1000 ^oC при длительности выдержки от 10 до 60 минут с последующей закалкой в воде. После чего были измерены их магнитные свойства.

На рисунке 74 представлены зависимости намагниченности насыщения $4\pi I_s$ от температуры отжига. Как видно, на экспериментальных кривых $4\pi I_s(T_{отж})$ наблюдается максимум при 550 ^oC, далее с увеличение температуры отжига выше 600 ^oC намагниченность насыщения падает, что можно связать с продолжением процесса распада твердого раствора и повышением объемной доли немагнитной β_2-фазы в структуре сплава. Однако отжиг при температурах выше 800 ^oC снова приводит к увеличению намагниченности насыщения в результате процесса обратной растворимости β- и β_2-фаз и приближения их составов к исходному составу сплава. После отжига при температурах выше 950 ^oC намагниченность насыщения $4\pi I_s$ становится такой же, как в исходном сплаве после закалки в воде от температуры 1240 ^oC.

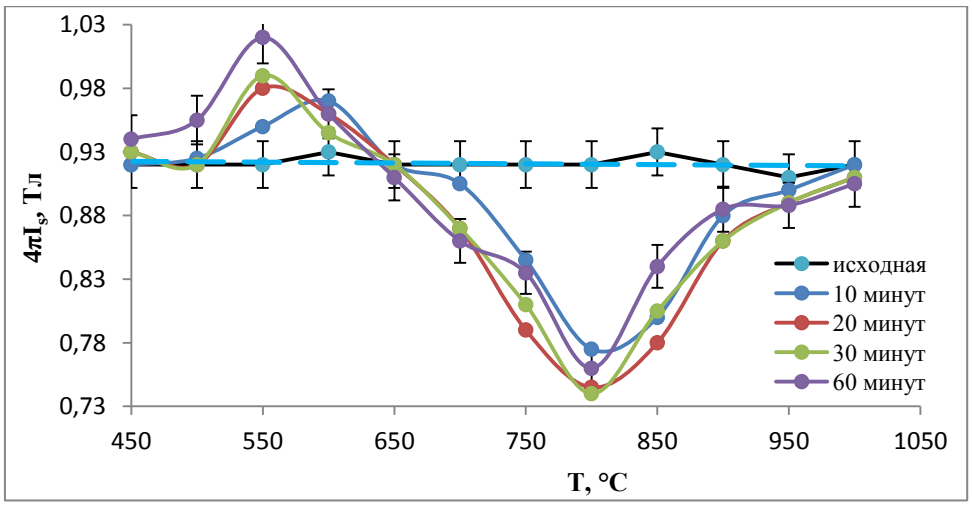


Рисунок 74 – Зависимость $4\pi I_s$ сплава Fe_2NiAl от температуры изотермического отжига при разной длительности

Зависимости коэрцитивной силы от температуры отжига и от времени выдержки представлены на рисунке 75. Из первого графика (рисунок 75 а) видно, что максимальное значение коэрцитивной силы H_c = 29,6 кА/м (370 Э) соответствует отжигу при 800 °С в течение 10 минут. Дальнейшее увеличение длительности отжига приводит к снижению значений коэрцитивной силы, при этом максимум смещается в сторону более низких температур.

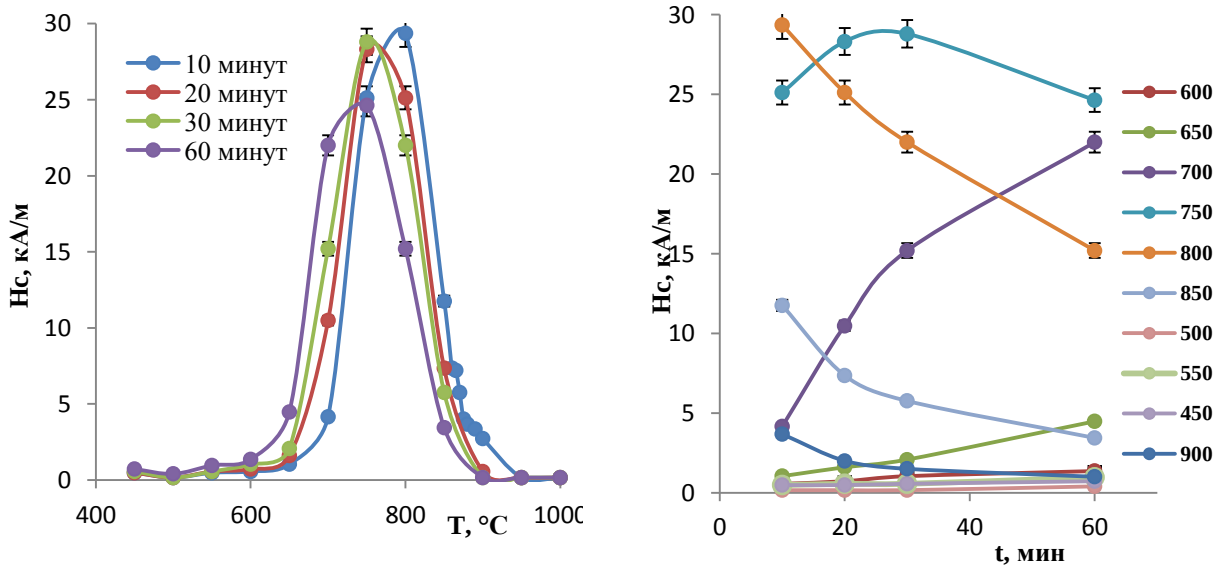


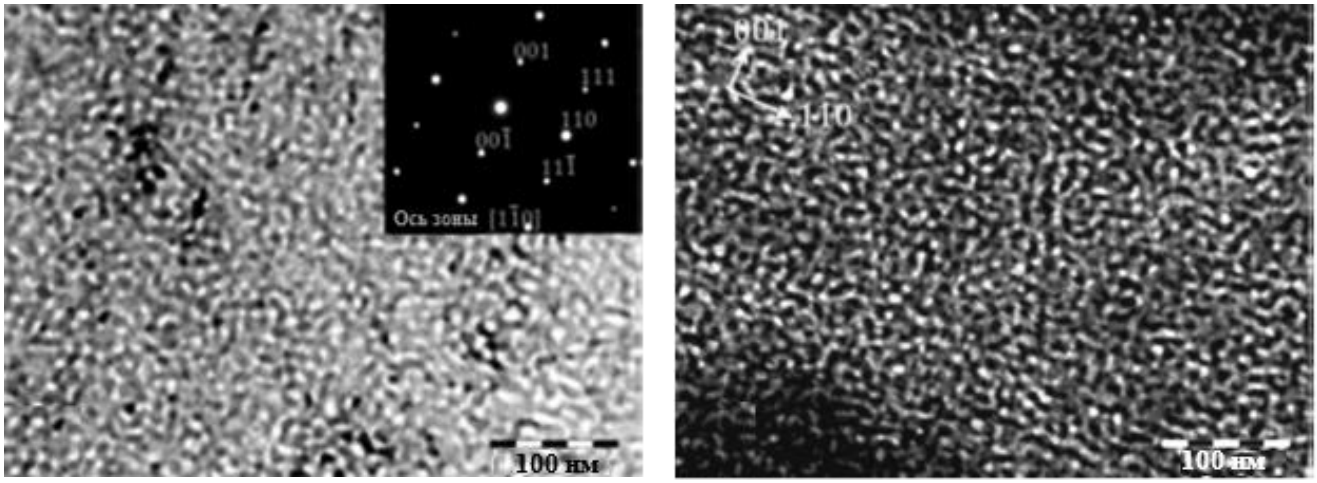
Рисунок 75 – Зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига (а) и от времени выдержки (б) в интервале 450 – 1000 °С при выдержке 10 – 60 минут

На кривых зависимости коэрцитивной силы от длительности отжига (рисунок 75 б) видно, что с увеличением длительности выдержки коэрцитивная сила растет при росте температуры

отжига от 500 до 750 °С, что, по-видимому, связано с улучшением параметров модулированной структуры, а далее падает вследствие укрупнения структурных составляющих при увеличении длительности и продолжительности отжига, что негативно сказывается на магнитных свойствах сплава.

Для проверки данного предположения, был проведен анализ микроструктуры сплава Fe_2NiAl после отжигов при температурах 550, 780 и 870 °С. Фотографии микроструктуры были получены с помощью ПЭМ.

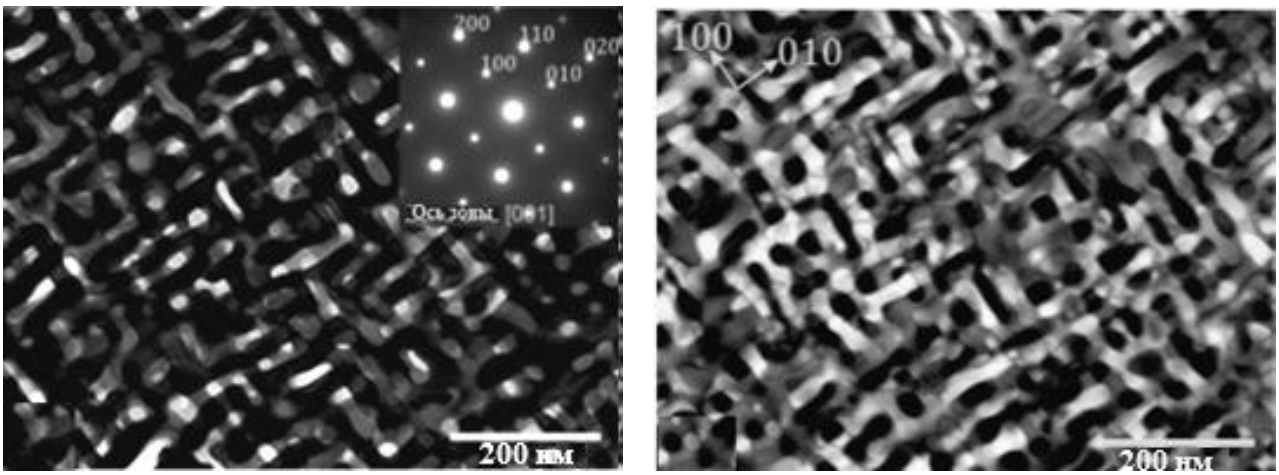
Микроструктура сплава, отожженного при 550 °С в течение 10 – 60 минут практически не отличается от структуры закаленного в воде сплава и только после увеличения длительности отжига до 4 часов становится заметным укрупнение β- и β_2-фаз (рисунок 76). На темнопольной фотографии (рисунок 76 б) хорошо видно, что выделившиеся частицы β-фазы плохо изолированы друг от друга, а их размер составляет лишь 40 – 50 нм. Все эти факторы приводят к низкому значению коэрцитивной силы сплава H_c = 1,6 кА/м (20 Э).



а **б**

Рисунок 76 – Светлопольная (а) и темнопольная (б) фотографии микроструктуры закаленного образца после отжига при 550 °С в течение 4 ч.

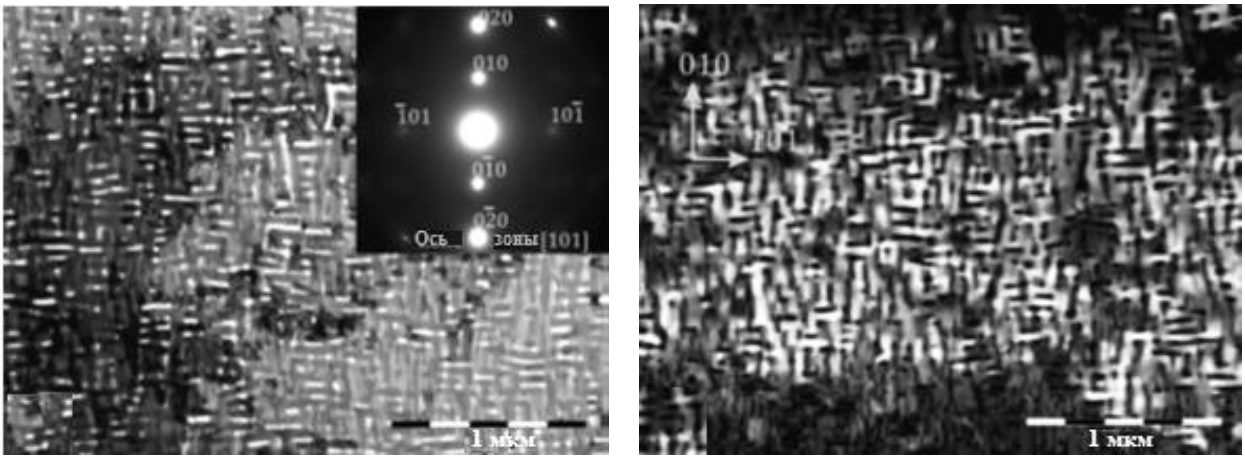
Коэрцитивная сила сплава после отжига при 780° С в течение 10 минут соответствует H_c = 28,8 кА/м (360 Э), т.е. имеет практически максимальное значение при термообработке «снизу». На рисунках 77 а и 77 б представлены светлопольная и темнопольная фотографии микроструктуры данного сплава. Видно, что в высококоэрцитивном состоянии, после отжига при 780° С, структура сплава состоит из практически изолированных частиц сильномагнитной β-фазы, выделившихся в направлениях куба типа <100>, размер которых составляет 70 – 110 нм. Таким образом, параметры модулированной структуры укрупнены, по сравнению с оптимальным состоянием после охлаждения с критической скоростью до комнатной температуры, что снижает уровень коэрцитивной силы.



а **б**

Рисунок 77 – Светлопольная (а) и темнопольная (б) фотографии микроструктуры закаленного образца после отжига при 780 ^{o}C в течение 10 минут

При дальнейшем повышении температуры отжига происходит значительное увеличение размера продуктов распада и нарушение изоляции магнитотвердых частиц, что приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Например, в микроструктуре образца после отжига при 870 ^{o}C (рисунок 78), наблюдаются частицы сильномагнитной фазы размером 100 – 170 нм, при этом значение коэрцитивной силы снижается до H_c = 6,4 кА/м (80 Э).



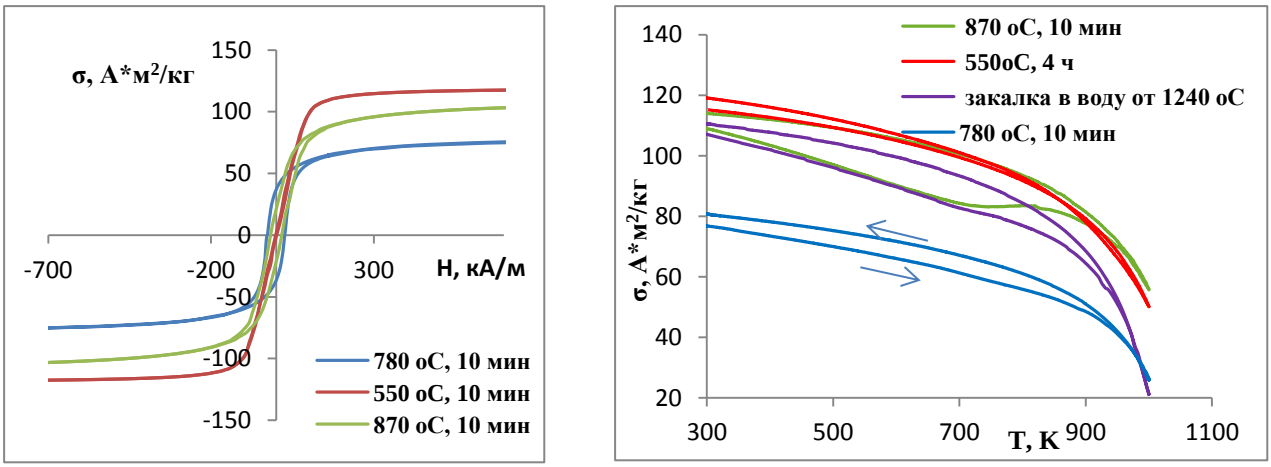
а **б**

Рисунок 78 – Светлопольная (а) и темнопольная (б) микрофотографии закаленного образца после отжига при 870 ^{o}C в течение 10 минут

Петли гистерезиса и кривые термомагнитного анализа образцов сплава Fe-Ni-Al, закаленных из однофазной области от 1240 ^{o}C в воде и дополнительно отожженных при 550, 780 и 870 ^{o}C с последующей закалкой в воде, представлены на рисунке 79.

На кривых термомагнитного анализа заметный перегиб в районе 430 ^{o}C наблюдается лишь для образца, закаленного в воде после отжига при 870 ^{o}C в течение 10 минут. Обычно, в

литературе температуру перегиба на кривой σ(T) связывают с температурой Кюри слабомагнитной β_2-фазы. Однако, в таком случае, перегиб должен быть и на термомагнитных кривых остальных исследованых образцах сплава, чего не наблюдается в нашем эксперименте.



а **б**

Рисунок 79 – Петли гистерезиса (а) и кривые термомагнитного анализа (б) закаленных от 1240 °С в воде образцов сплава Fe-Ni-Al после отжига при 550, 780 и 870 °С

Для объяснения причины увеличения значения удельной намагниченности на кривой σ(T) в процессе нагрева выше 430 °С образца, предваарительно отожженного при 870 °С в течение 10 минут с последующей закалкой в воде, рассмотрим политермический разрез диаграммы состояния системы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl (рисунок 80). Как видно из диаграммы состояния, отжиг сплавов при температуре выше 700 °С приводит к обогащению β-фазы Ni и Al, а β_2-фазы – Fe и изменению количественного соотношения этих фаз [49]. Расчеты показывают, что при 870 °С объемное количество сильномагнитной β-фазы в сплаве должно составлять 30%, что подтверждается данными ПЭМ, согласно которым в микроструктуре исследуемого образца после отжига при 870 °С присутствует ~ 30% β-фазы. Следовательно, после закалки отожженного при 870 °С образца, сплав находится в неравновесном состоянии, а состав β- и β_2-фаз соответствует точкам *а* и *б* на диаграмме (рисунок 80). В этом случае, дополнительный нагрев в процессе измерений привой σ(T) должен приводить к приближению составов фаз к равновесному состоянию. Этот процесс может быть реализован путем прохождения в сплаве «вторичного» распада, при котором содержание железа в β_2-фазе уменьшается путем образования обогащенных Fe выделений внутри частиц β_2-фазы, а обеднение β-фазы Ni и Al осуществляется путем выделения этих компонентов вблизи ее поверхности. Оба этих процесса должны приводить к увеличению величины удельной намагниченности и появлению максимума на кривой термомагнитного анализа образца, отожженного при 870 °С.

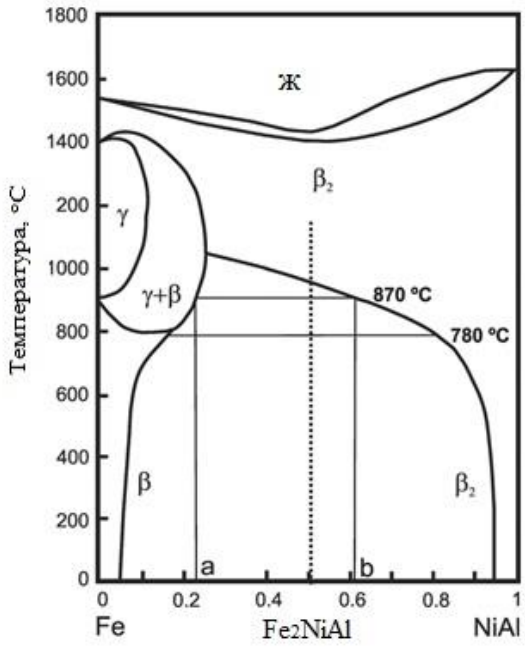
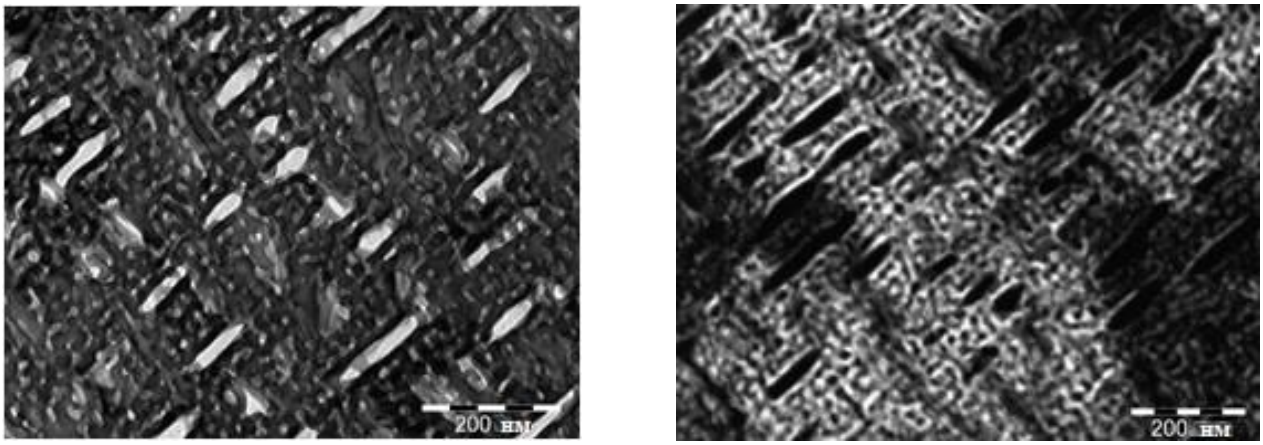


Рисунок 80 – Политермический разрез диаграммы Fe-Ni-Al по лучу Fe-NiAl

Для подтверждения выше сказанного на образце, отожженном при 870 ^{o}C, был проведен дополнительный отжиг при 700 ^{o}C в течение 10 минут. На рисунке 81 представлены фотографии микроструктуры исследуемого образца сплава, полученные с помощью ПЭМ. Видно, что дополнительный отжиг приводит к реализации «вторичного» распада в структуре сплава. Следует отметить, что этот тип распада наблюдается в сплавах типа Альни впервые. На темнопольном изображении микроструктуры (рисунок 81 б) внутри светлых выделений β_2-фазы образовались мелкие темные выделения β-фазы, а на поверхности темных удлиненных частиц β-фазы видна окантовка из β_2-фазы.



а **б**

Рисунок 81 – Светлопольная (а) и темнопольная (б) микрофотографии закаленного образца после отжигов при 870 ^{o}C и 700 ^{o}C в течение 10 минут

Отсутствие максимума на кривой σ(T) при нагреве образца, закаленного от 1240 °С в воде (рисунок 79 б), позволяет предположить, что после закалки состав β- и β_2-фаз близок к составу фаз при температуре ниже 850 °С на диаграмме состояния, следовательно, β_2-фаза уже находится в парамагнитном состоянии, что объясняет отсутствие перегиба, связанного с температурой Кюри β_2-фазы. Данное предположение находится в согласии и с результатами мессбауэровской микроскопии, где помимо секстета, который соответствует ферромагнитной фазе, присутствует дублет, соответствующий парамагнитной фазе. В образце, закаленном от 1240 °С в воде, «вторичный» распад внутри выделений зонной структуры, вследствие их очень малого размера, не осуществляется. При нагреве и низкотемпературном отжиге идет лишь обмен компонентами между β- и β_2-фазами, при этом заметных изменений зонной структуры не происходит.

Для сравнения состава β- и β_2-фаз в высококоэрцитивных образцах сплава Fe_2NiAl, полученнных путем охлаждения с критической скоростью и после закалки с последующим отжигом, был снят мессбауэровский спектр от закаленного образца, подвергнутого отжигу при 780 °С с выдержкой 10 минут и последующей закалке (ТО 2) (рисунок 82). Анализ представленного спектра (таблица 7), показывает, что он, как и спектр образца, после охлаждения с критической скоростью (рисунок 57), включает линии от ферромагнитной (секстет) и парамагнитной (дублет) фаз. Однако в образце, подвергнутом ТО 2, парамагнитная β_2-фаза содержит большее количества железа, а состав магнитной β-фазы менее однородный, что, по-видимому, приводит к дополнительному уменьшению коэрцитивной силы сплава по сравнению со сплавом после охлаждения с критической скоростью до 20 °С (ТО 1).

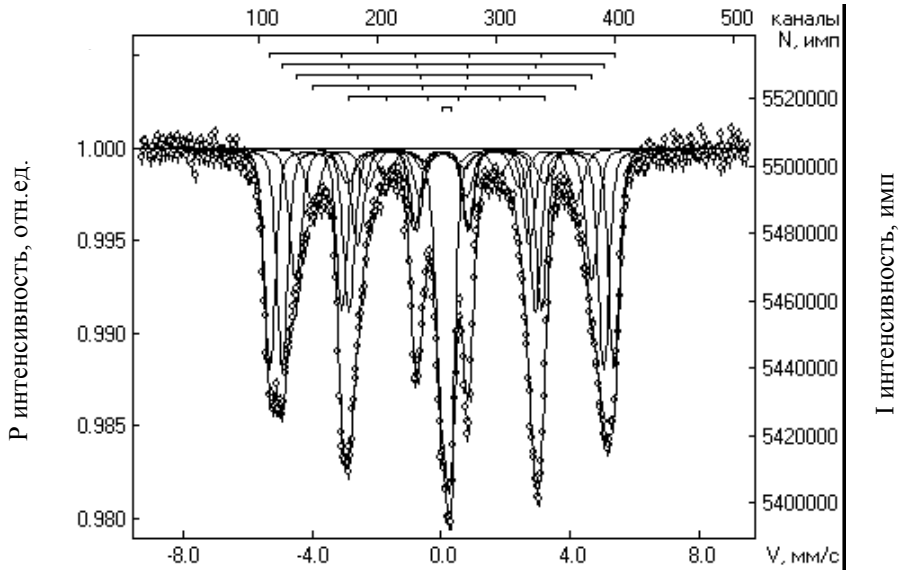


Рисунок 82 – Мессбауэроские спектры образцов сплава Альни после закалки от 1240 °С в воде с последующим отжигом при 780 °С в течение 10 минут

Таблица 7 – Результаты расчета мессбауэровского спектра после закалки от 1240 °С в воде с последующим отжигом при 780 °С

	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %
1 Секстет	0,0213	0,0047	331,67	25,50
2 Секстет	0,0396	0,0249	308,89	27,00
3 Секстет	0,0759	0,0032	282,48	17,71
4 Секстет	0,0887	0,0018	247,32	8,06
5 Секстет	0,0886	0,0362	184,37	8,91
Дублет	0,1595	0,2749		10,94

Проведенные ранее исследования закаленного из однофазной области (1240 °С) в воде образца сплава Fe_2NiAl показали, что в его структуре не фиксируется высокотемпературный твердый раствор, а происходит распад на две кубические фазы β и β_2 с близким значением параметров решетки, состав которых близок к равновесному составу фаз на диаграмме состояния при температуре ниже 850 °С. Следовательно, отжиги предварительно закаленных образцов в интервале температур 450 – 1000 °С приводят к увеличению размеров продуктов распада твердого раствора и перераспределению компонентов между выделениями β- и β_2-фаз.

Как было показано выше, отжиг в интервале температур 600 – 800 °С приводит к формированию модулированной структуры и увеличению коэрцитивной силы. Оптимальная структура сплава при термообработке «снизу» формируется в процессе отжигов при 780 – 800 °С в течение 10 минут и представляет собой модулированную структуру, состоящую из выделенных в направлениях типа <100> частиц сильномагнитной β-фазы размером 70 – 110 нм, изолированных немагнитной β_2-фазой. Дальнейшее увеличение температуры отжига закаленных образцов приводит к укрупнению продуктов распада, нарушению магнитной изоляции сильномагнитной β-фазы и, как следствие, к уменьшению коэрцитивной силы.

Сплавы Альни по характеру распада высококоэрцитивного β-твердого раствора были отнесены к дисперсионно твердеющим [51], поскольку временные зависимости коэрцитивной силы при разных температурах отпуска имеют вид, типичный для процесса дисперсионного твердения [53]. Однако максимальная коэрцитивная сила в дисперсионно твердеющих сплавах достигается после закалке из однофазной области, фиксирующей высокотемпературный твердый раствор, и проведения последующих отпусков, в процессе которых происходит распад твердого раствора, что не выполняется в литых сплавах Альни [52, 103 – 105].

Как было показано в разделе 3.1.1, скорость охлаждения сплава при закалке в воде от 1240°С не достаточно высокая для того, чтобы обеспечить фиксацию однородного твердого раствора, а последующие отжиги не обеспечивают максимально высоких значений

коэрцитивной силы. Можно предположить, что существенное увеличение скорости охлаждения при закалке сплава из жидкого состояния методом спиннингования может обеспечить фиксацию высокотемпературного твердого раствора, а последующие отпуски быстрозакаленного сплава – к увеличению его магнитных свойств. В связи с этим, на следующем этапе данной работы было проведено исследование формирования структуры и магнитных свойств образцов сплава Fe-Ni-Al, полученных методом спиннингования, при последующих отжигах. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения об исследованиях сплавов Альни, полученных закалкой из расплава.

3.2 Формирование структуры и магнитных свойств сплава Fe_2NiAl, полученного закалкой из расплава, в исходном состоянии и после отжигов

В данном разделе исследована структура и магнитные свойства сплава Fe_2NiAl, полученного закалкой расплава на быстро вращающемся медном барабане, в исходном состоянии и после серии отжигов в вакууме при температурах $T_{отж}$ = 500 – 800 °C при длительности выдержки 10 минут.

На рисунке 83 приведены экспериментальный и расчетный рентгеновские спектры быстрозакаленного (БЗК) сплава Fe-Ni-Al. Результаты расчета полученного спектра показали, что, аналогично литым сплавам Fe_2NiAl, в структуре быстрозакаленного сплава присутствует две фазы: твердый раствор на основе Fe (A2) и фаза NiAl упорядоченная по типу CsCl (B2) с параметрами решетки a = 0,28707 нм и a = 0,28726 нм, соответственно.

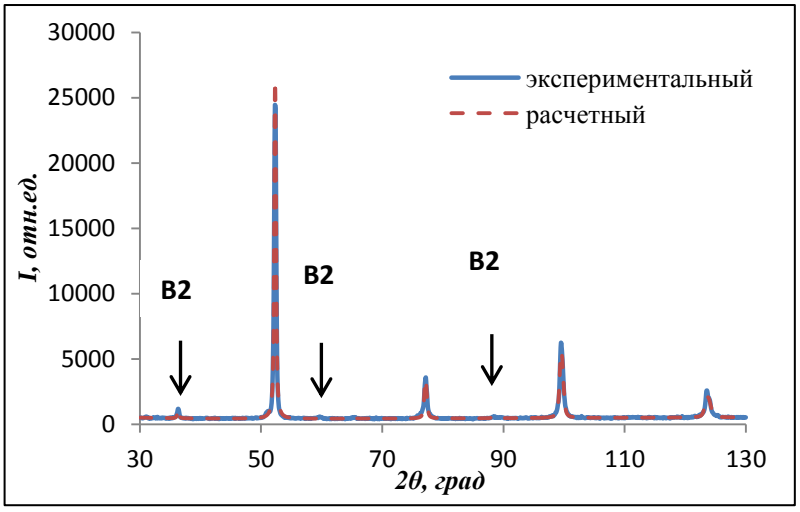


Рисунок 83 – Экспериментальный и расчетный спектры быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl

Таким образом, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, скорость охлаждения при быстрой закалке расплава, так же, как и при закалка литого сплава из однофазной области в воде, недостаточно высокая, для того, чтобы предотвратить распад высокотемпературный однофазного твердого раствора.

Наличие двух фаз в структуре быстрозакаленного сплава было подтверждено и результатами мессбауэровских исследований. Мессбуэровский спектр быстрозакаленного сплава приведен на рисунке 84. Видно, что наряду с секстетом, который указывает на наличие ферромагнитной фазы в структуре сплава, присутствует и дублет, соответствующей парамагнитной фазе с небольшим содержанием железа. Результаты расчета полученного спектра представлены в таблице 8.

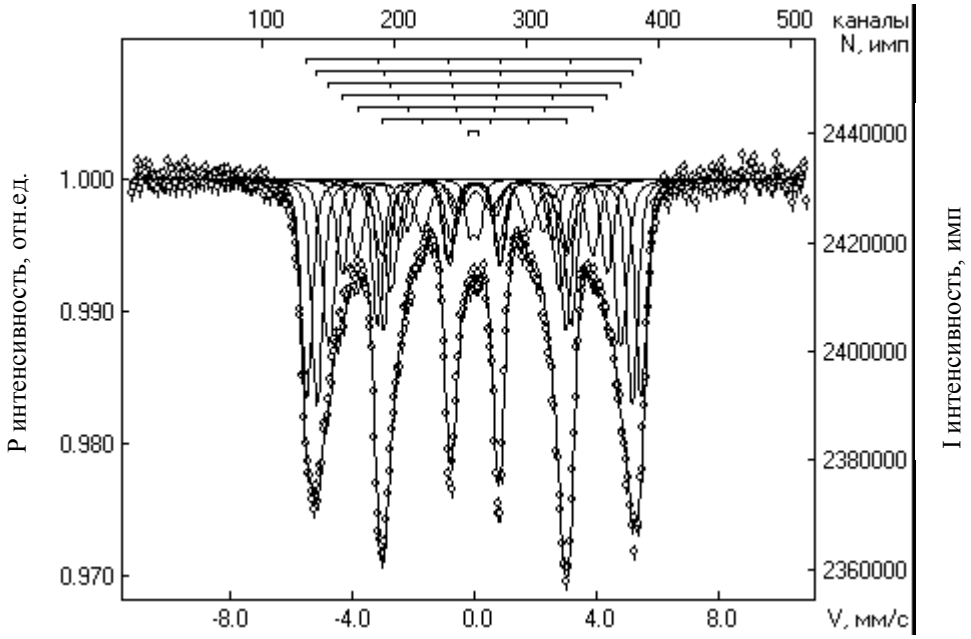


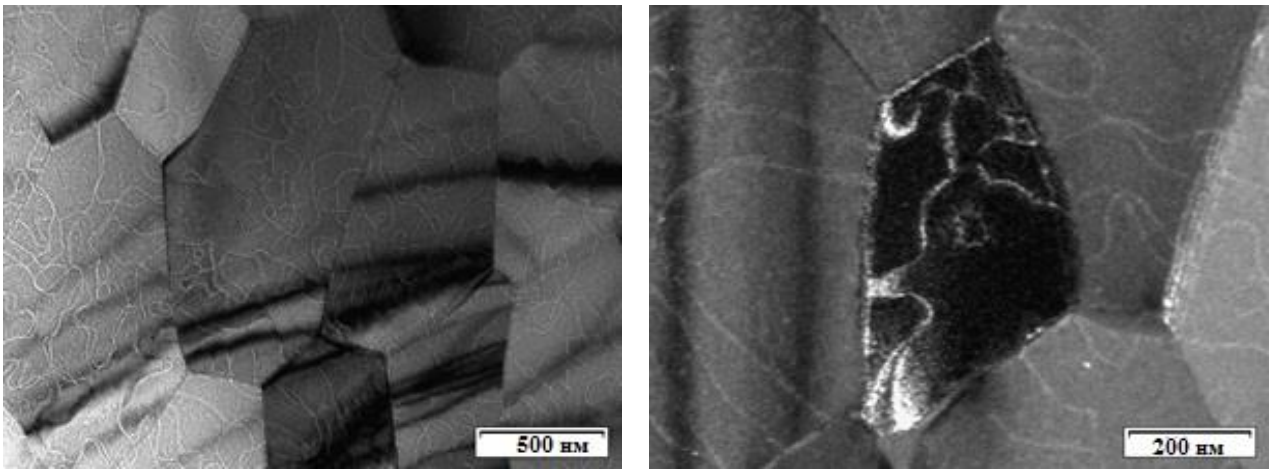
Рисунок 84 – Мессбауэровский спектр от быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl

Таблица 8 – Результаты расчета мессбауэровского спектра от БЗК сплава Fe_2NiAl

	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %
1 Секстет	0,0159	-0,0194	336,18	31,77
2 Секстет	0,0378	-0,0016	312,84	33,62
3 Секстет	0,0612	0,0063	279,99	16,40
4 Секстет	0,0669	0,0543	238,56	10,95
5 Секстет	0,5015	0,0115	138,16	5,38
Дублет	0,0201	0,3226		1,88

Исследования тонкой структуры БЗК сплава Fe_2NiAl с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что после спиннингования и последующего отжига на разных стадиях обработки реализуется несколько механизмов распада твердого раствора.

На рисунке 85 представлены фотографии микроструктуры быстрозакаленных чешуек. Видно, что в зернах присутствует зонная структура с размером структурных неоднородностей (зон) менее 10 нм, что, по-видимому, соответствует начальной стадии распада твердого раствора $\beta_2 \rightarrow \beta + \beta_2$. Следовательно, можно сделать вывод о том, что скорость распада высокотемпературного твердого раствора настолько высока, что даже путем спиннингования его невозможно подавить. Наряду с зонной структурой в каждом зерне присутствуют следы границ антифазных доменов (АФД) в виде извилистых цепочек светлых выделений, которые образовались в результате декорирования границ АФД продуктами распада твердого раствора.



а **б**

Рисунок 85 – Фотографии микроструктуры быстрозакаленных чешуек: светлопольное (а), темнопольное изображение, полученное в сверхструктурном рефлексе B2 фазы(б)

В работе Е.Г. Поволоцкого [118] после закалки из однофазной области (от 1280^{o}C) в воде монокристаллических образцов сплава Альнико, в микроструктуре также были обнаружены антифазные домены, наблюдавшиеся одновременно с «зонной» структурой. По морфологическим признакам наблюдаемые АФД соответствовали доменам термического происхождения в сверхструктуре B2, в связи с чем был сделан вывод о том, что АФД в сплаве Альнико формируются при упорядочении твердого раствора по типу B2 в высокотемпературной области, и, следовательно, этот процесс предшествует формированию «зонной» структуры при распаде уже упорядоченного твердого раствора.

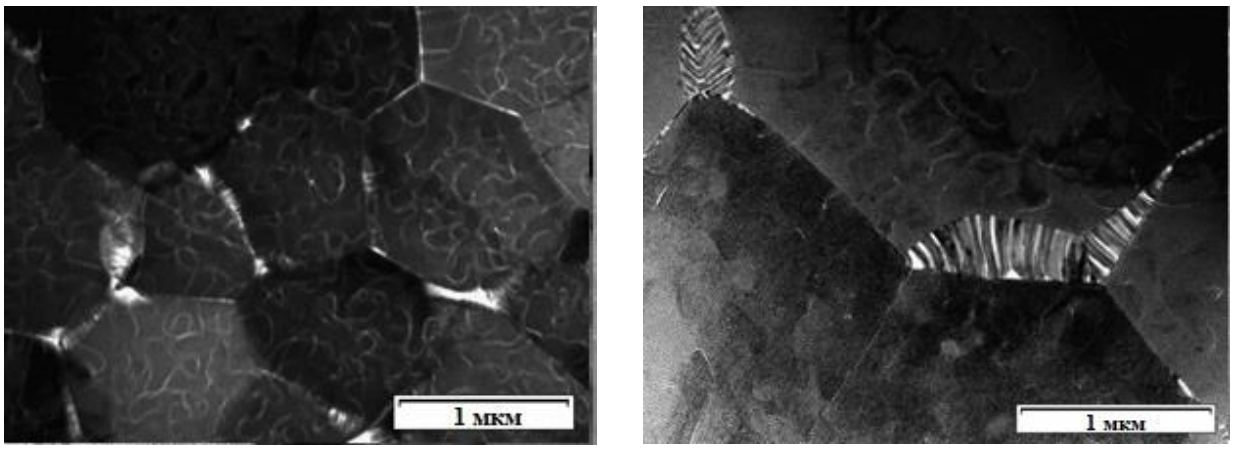
Согласно работам [145; 146], в сплавах, в которых упорядочение идет в твердом состоянии, должна образовываться сетка из границ АФД. В том случае, когда упорядоченная структура B2 формируется непосредственно из расплава, АФД либо не образуются, либо их количество

незначительно. Это предположение подтверждено исследованиями быстрозакаленных сплавов Fe-Al [147], в которых упорядоченная B2 фаза может формироваться как непосредственно при кристаллизации из расплава, так и в результате фазового перехода первого рода фазы A2 (неупорядоченный ОЦК твердый раствор) в упорядоченную B2 фазу.

Учитывая вышеизложенные данные, можно сделать вывод о том, что формирование микроструктуры в процессе спиннингования сплава Fe_2NiAl происходит в два этапа. На первом этапе, поскольку в структуре быстрозакаленной фольги присутствует значительное количество декорированных границ АФД, при закалке из расплава кристаллизуется неупорядоченная A2 фаза. Затем внутри зерен этой фазы развивается процесс упорядочения путем возникновения и роста зародышей B2 фазы, при столкновении которых и образуются границы АФД, число которых определяется количеством центров зарождения B2 фазы в объеме каждого зерна A2 фазы. На втором этапе спиннингования, при охлаждении закристаллизовавшегося и упорядочившегося (Fe,Ni)Al твердого раствора до температур ниже границы области нерастворимости, в нем происходит распад, проводящий к формированию «зонной» структуры. Этот процесс развивается по всему объему зерен, но, в первую очередь, распад начинается на границах зерен и границах АФД, приводя к декорированию этих границ продуктами распада: частицами β- или β_2-фаз. Как видно из полученных нами результатов (рисунок 85), границы АФД, а также часть межзеренных границ, декорированы преимущественно выделениями B2 фазы (β_2), которые зачастую имеют заметную толщину и протяженность. Скорее всего, это связано с тем, что при распаде упорядоченного (Fe,Ni)Al твердого раствора энергетически более выгодно зарождение NiAl фазы (β_2) с тем же типом упорядочения B2, что и у исходного (Fe,Ni)Al твердого раствора.

В структуре быстрозакаленных чешуек после отжига при температурах выше 500 ^oC (рисунок 86 а) в ряде зерен наблюдается ячеистый (прерывистый) распад, в результате которого на границах зерен растут колонии из чередующихся пластинок β- и β_2-фаз. Отметим, что в литературе нет данных по наблюдению ячеистого распада в сплавах типа Альни и Альнико.

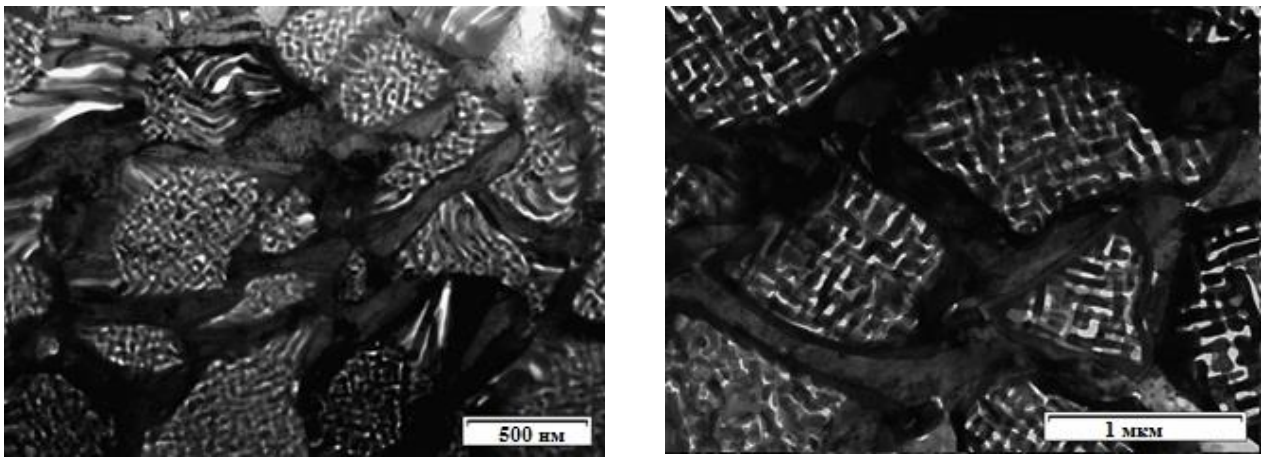
По мере повышения температуры отжига до 600 ^oC (рисунок 86 б) происходит исчезновение следов границ АФД, укрупнение выделений β- и β_2-фаз, образующих, как зонную структуру, так и ячейки прерывистого распада. Учитывая литературные данные [148], мы предполагаем, что основной причиной прерывистого распада, который отсутствует в литом сплаве, является более высокая дефектность границ зерен и очень большое количество вакансий при закалке из жидкого состояния, на несколько порядков превышающее количество вакансий в структуре литого сплава.



а **б**

Рисунок 86 – Фотографии микроструктуры БЗК чешуек, отожженных при 500 °С (а) и 600 °С (б) в течение 10 минут

Фотографии микроструктуры БЗК сплава, отожженного при 700 °С и 780 °С в течение 10 минут, представлены на рисунке 87 а. Отжиг при 700 °С приводит к формированию внутри зерен периодической модулированной структуры, состоящей из удлиненных частиц β- и β_2-фаз размером 100 -150 нм, при этом в структуре сплава помимо ячеистого распада большая часть зерен окружены слоями из β- и β_2-фаз толщиной до 200 мкм.



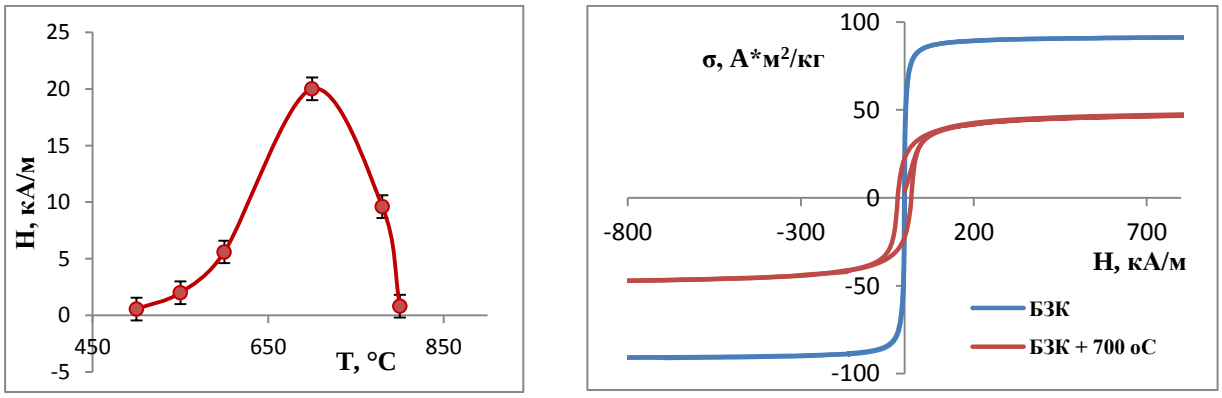
а **б**

Рисунок 87 – Фотографии микроструктуры БЗК сплава отожженного при 700 °С (а) и 780 °С (б), длительность отжига 10 минут

После отжига при 780°С (рисунок 87 б) происходит увеличение размера частиц обеих фаз внутри зерен и наблюдается их преимущественное расположение вдоль направлений типа <100>. Кроме того, после отжига при 780 °С наблюдается превращение ячеистой структуры и формирование на границах зерен двухслойной структуры, состоящей из слоя β_2-фазы, окружающего каждое зерно, и прослойки из β-фазы, разделяющей соседние зерна. После

отжига при 780°С толщина слоев в двухслойной структуре достигает 200 – 500 нм, а средний размер частиц модулированной структуры составляет 150 – 300 нм.

На рисунке 88 приведена зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига и петли гистерезиса БЗК сплава Fe_2NiAl в исходном состоянии и после отжига при 700 °С в течение 10 минут. Коэрцитивная сила сплава после закалки из жидкого состояния равняется H_c = 0,4 кА/м (5 Э), т.е., можно сказать, что сплав находится в магнитомягком состоянии. В результате последующих отжигов коэрцитивная сила увеличивается и достигает максимума H_c = 20 кА/м (250 Э) после отжига при 700 °С в течение 10 минут. Дальнейший отжиг при более высоких температурах приводит к резкому уменьшению коэрцитивной силы, что, по-видимому, является следствием огрубления модулированной структуры и формированием двухслойной структуры вдоль границ зерен.



а **б**

Рисунок 88 – Зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига (а) и петли гистерезиса БЗК сплава Fe-Ni-Al в исходном состоянии и после отжига при 700 °С в течение 10 мин (б)

Полученная микроструктура и магнитные свойства быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl после отжигов резко отличаются от микроструктуры и магнитных свойств литых сплавов Альни в высококоэрцитивном состоянии. Микроструктура быстрозакаленного сплава в высококоэрцитивном состоянии состоит из зерен с модулированной структурой, которая представляет собой ориентированные частички β- и β_2-фаз. Помимо этого, зерна разделены двухслойной структурой, состоящей из слоя β_2-фазы, окружающего каждое зерно, и прослойки из β-фазы, разделяющей соседние зерна. Такая структура приводит к существенному уменьшению коэрцитивной силы сплава.

Для установления характера взаимодействия между частицами магнитотвердой β-фазы, аналогично литому сплаву в высококоэрцитивном состоянии, был построен график Хенкеля (рисунок 89) и проведен анализ полученных зависимостей по аналогии с анализом

зависимостей $\delta_M(h)$, полученными на литых сплавах. Положительные значения δм на рисунке 89 свидетельствуют о том, что обменное взаимодействие между ферромагнитными частицами β-фазы доминирует над дальнодействующим магнитостатическим. Согласно рассмотренной выше микроструктуре быстрозакаленного сплава, отожженного при 700°С, обменное взаимодействие между крупными, контактирующими частицами сильномагнитной фазы приводит к облегчению процесса перемагничивания и уменьшению коэрцитивной силы.

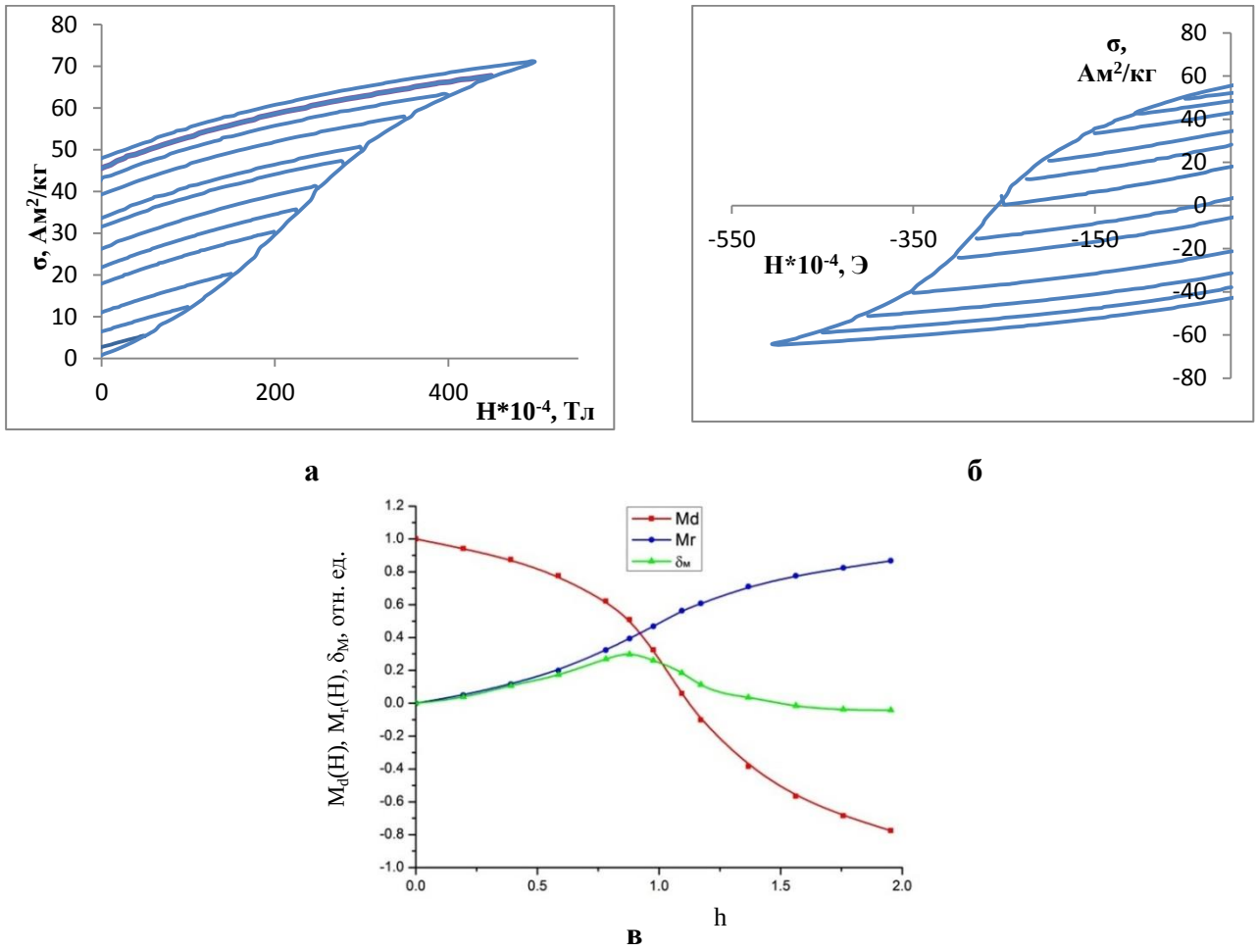


Рисунок 89 – Частные кривые намагничивания (а), частные кривые возврата (б) и график $\delta_M(h)$ (в) для образца сплава Fe_2NiAl, после закалки из расплава и отжига при 700 °С в течение 10 минут; $h = H/H_c$

Кривые термомагнитного анализа быстрозакаленного сплава Fe-Ni-Al и отожженного при 550, 700, 780 °С, приведены на рисунке 90. Заметный перегиб около 455 °С при нагреве наблюдается лишь на исходном образце, после закалки из жидкого состояния. Следует отметить, что небольшой перегиб наблюдается и на образце, отожженном при 780 °С. По аналогии с результатами, полученными при исследовании литых образцов (рисунок 79), можно предположить, что данные перегибы связаны не с температурой Кюри слабомагнитной β_2-фазы,

а скорее с развитием $\beta_2 \rightarrow \beta + \beta_2$ распада и образованием ячеистой и слоистой структур по границам зерен при нагреве образцов в процессе эксперимента.

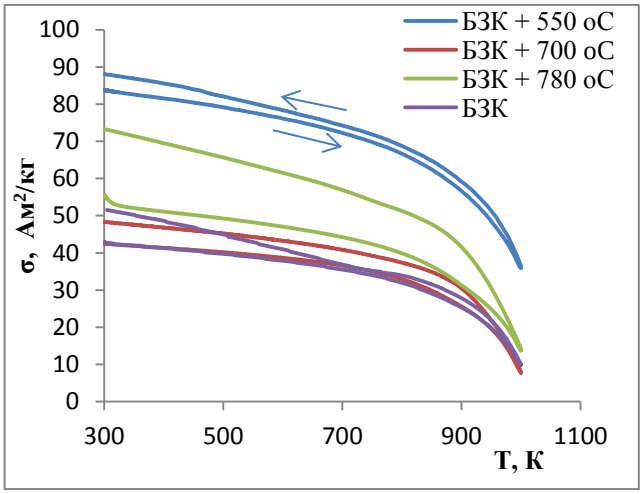


Рисунок 90 – Кривые термомагнитного анализа БЗК сплава и отожженного при 550, 700 и 780 ^{o}C в течение 10 минут

Таким образом, из представленных выше результатов следует, что полученные структурные состояния в быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl в процессе отжигов заметно отличается от структуры сплава в литом состоянии, однако, к сожалению, формирование этих структур не приводит к увеличению магнитных свойств.

Во-первых, внутри зерен БЗК чешуек формируется обычная зонная структура, соответствующая начальной стадии распада твердого раствора $\beta_2 \rightarrow \beta + \beta_2$. Следовательно, при проведении изотермических отжигов закаленных образцов наблюдается не распад однофазного твердого раствора, а «дораспад» той зонной структуры, которая сформировалась при закалке. Поэтому характер и параметры микроструктуры, формирующейся во время изотермических отжигов, определяются не только термодинамическими условиями изоструктурного распада (по механизму образования и роста когерентных зародышей фаз выделения или по спинодальному механизму), но и кинетикой роста уже имеющихся выделений β- и β_2-фаз, особенно при температурах, соответствующих стадии формирования модулированной периодической структуры.

Наряду с зонной структурой в объеме каждого зерна впервые обнаружено присутствие следов границ антифазных доменов. Установлено, что кристаллизация расплава происходит по следующей схеме: вначале кристаллизуются зерна неупорядоченной А2 фазы, затем они превращаются в упорядоченную фазу со структурой В2 по механизму зарождения и роста зародышей В2 фазы, при столкновении которых происходит образование гнраниц АФД, далее ниже границы расслоения, происходит распад на β- и β_2-фазы.

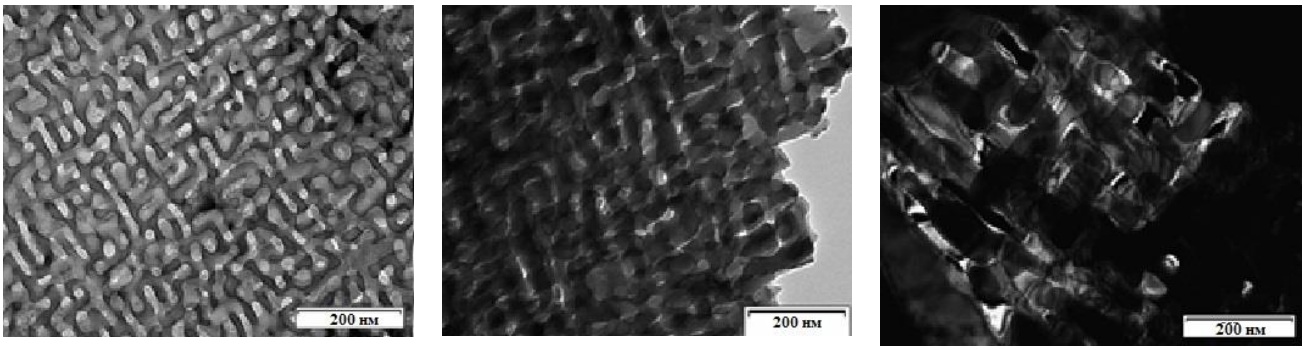
Во-вторых, после отжига быстрозакаленных чешуек при температурах выше 500°С в их структуре впервые наблюдался прерывистый распад, приводящий к росту по границам зерен колоний из чередующихся пластинок β- и β_2-фаз.

В-третьих, отжиг при 700 °С и 780°С приводит к формированию внутри зерен периодической модулированной структуры, состоящей из удлиненных выделений β- и β_2-фаз размером от 100 до 300 нм и двухслойной структуры, состоящей из слоев β_2-фазы, окружающих каждое зерно, и прослойки из β-фазы, разделяющей соседние зерна, толщиной до 500 нм. Максимальное значение H_c = 20 кА/м (250 Э) получено после отжига быстрозакаленного сплава при 700°С, 10 минут.

Таким образом, выявленные в настоящей работе особенности структурных превращений показывают, что формирование в структуре быстрозакаленных образцов при их закалке и последующем отжиге, наряду с периодической модулированной структурой, дополнительных межзеренных структурных составляющих, приводит к низким значениям коэрцитивной силы быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl.

На рисунке 91, для сравнения, приведены фотографии периодической модулированной структуры, сформировавшейся в трех образцах сплава Fe_2NiAl, находящихся в высококоэрцитивном состоянии: после охлаждения литого слплава с критической скоростью от 1240 °С (а), после закалки литого сплава из однофазной области в воде и последующего отжига при 780 °С (б) и после отжига быстозакаленного сплава при 700 °С (в).

Из представленных фотографий видно, что высококоэрцитивное состояние, как в литых, так и быстрозакаленном образцах, обусловлено формированием двухфазной модулированной структуры, а величина коэрцитивной силы определяется ее совершенством, размером и формой частиц сильномагнитной β-фазы, а также степенью их изолированности немагнитной β_2-фазой.



а **б** **в**

Рисунок 91 – Фотографии микроструктуры литого сплава Fe_2NiAl после охлаждения с критической скоростью (а) и после закалки в воде с последующим отжигом при 780 °С (б), и быстозакаленного сплава, отожженного при 700 °С, 10 минут (в)

Из сопоставления микроструктур видно, что, по сравнению с оптимальной структурой литого образца, охлажденного с критической скоростью H_c = 51,2 кА/м (640 Э), размер частиц β-фазы в 1,5 раза больше после закалки литого образца в воде с последующим отжигом H_c = 28,8 кА/м (360 Э) и в 3 раза больше после закалки из расплава и отжига H_c = 20 кА/м (250 Э). Кроме того, в двух последних образцах заметны нарушения изолированности частиц сильномагнитной β-фазы. Оба этих фактора, по-видимому, и приводят к более низким значения коэрцитивной силы двух последних образцов.

3.3 Определение коэффициентов термической стабильности магнитных свойств литых сплавов Fe_2NiAl в высококоэрцитивном состоянии

Известно, что магниты на основе сплавов Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co имеют высокую температурную стабильность, что является их преимуществом перед магнитами на основе РЗМ. В данной работе были рассчитаны параметры температурной стабильности остаточной индукции и коэрцитивной силы по индукции и намагниченности для литых сплавов Fe_2NiAl в высококоэрцитивном состоянии.

Испытания проводились в три цикла, каждый цикл включал в себя измерение магнитных свойств образцов при температурах 25, 50, 80, 110, 150 и 180 ºС. Расчет проводился согласно статистической процедуре определения параметров температурной стабильности магнитных свойств, описанной в приложении А.

На первом этапе работы были рассчитаны параметры температурной стабильности образца, охлажденного с критической скоростью из области однофазного твердого раствора, т.е. после оптимальной обработки. Результаты измерений магнитных свойств данного образца приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Магнитные свойства после трех циклов нагрева

T, °C	B_r, Тл			$\overline{B_r}$, Тл	H_{cb}, кА/м			$\overline{H_{cb}}$, кА/м	H_{cJ}, кА/м			$\overline{H_{cJ}}$, кА/м
25	0,58	0,57	0,56	0,57	44,08	43,53	43,29	43,63	45,76	45,12	45,04	45,31
50	0,56	0,57	0,55	0,56	43,05	43,05	42,97	43,02	44,80	44,64	44,64	44,69
80	0,55	0,56	0,56	0,56	42,57	42,73	42,49	42,60	44,24	44,48	44,01	44,24
110	0,55	0,55	0,55	0,55	42,18	42,09	42,25	42,17	43,77	43,85	43,77	43,80
150	0,54	0,55	0,55	0,55	41,46	41,13	41,78	41,46	43,13	42,97	43,37	43,16
180	0,54	0,53	0,53	0,53	41,06	40,82	40,74	40,87	42,57	42,57	42,25	42,46

Для определения параметров температурной стабильности было рассчитано среднее значение отклика в каждой экспериментальной точке (таблица 9) согласно формуле (А. 1)

Расчет дисперсии воспроизводимости в каждой экспериментальной точке проводился по формуле (А. 2). Результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Дисперсия воспроизводимости для B_r, H_{cb} и H_{cJ}

T, °C	$S^2_{B_r} \cdot 10^4$	$S^2_{H_{cB}}$	$S^2_{H_{cJ}}$
25	1,00	0,164	0,156
50	1,00	0,002	0,008
80	0,33	0,015	0,055
110	0,00	0,006	0,002
150	0,33	0,105	0,041
180	0,33	0,028	0,034

С помощью критерия Кохрена (формула (А. 3)) проверялась однородность дисперсий:

1. Для остаточной индукции G = 0,33, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G < G_{таб}(r\text{-}1;N)$ не выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически неодинаковы.

2. Для коэрцитивной силы по индукции G = 0,51, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G < G_{таб}(r\text{-}1;N)$ не выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически неодинаковы.

3. Для коэрцитивной силы по намагниченности G = 0,52, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G < G_{таб}(r\text{-}1;N)$ не выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически неодинаковы.

Далее проводилась оценка параметров моделей по методу наименьших квадратов (МНК). По полученным экспериментальным данным строились линейные и квадратичные регрессионные модели:

1. Для остаточной индукции:

$B_r = -2,06 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T + 0,57$, Тл

$B_r = 6,60 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta T^2 - 3,61 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T + 0,58$, Тл

2. Для коэрцитивной силы по индукции:

$H_{cB} = -1,71 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta T + 43,56$, кА/м

H_{cB}=-3,33·10^{-8}·ΔT^2-0,02·ΔT+43,99, кА/м

3. Для коэрцитивной силы по намагниченности:

H_{cJ}=-1,74·10^{-2}·ΔT+45,23, кА/м

H_{cJ}=-2,62·10^{-6}·ΔT^2-0,02·ΔT+45,65, кА/м

Так как дисперсии неоднородны, оценка адекватности моделей не проводилась. Необходимо было провести оценку значимости коэффициентов регрессионных моделей.

Проверка на значимость коэффициентов модели проверялась с помощью t-критерия Стьюдента (А 18). Результаты приведены в таблицах 11- 16:

а) для линейных моделей:

Таблица 11 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели $B_г$

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	*t* – критерий	*t*(табл)	Уровень значимости *t* – критерия
1	0,57, Тл	4,6·10^{-3}, Тл	124,885	2,78	0,0000
X	-2,06·10^{-4}, Тл/К	4,1·10^{-5}, Тл/К	-5,298		0,0061

Таблица 12 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cB}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	*t* – критерий	*t*(табл)	Уровень значимости *t* – критерия
1	43,99, кА/м	0,067, кА/м	652,985	2,78	0,0000
X	-1,71·10^{-2}, кА/(м·К)	5,9·10^{-4}, кА/(м·К)	-28,657		0,0000

Таблица 13 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cJ}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	45,67, кА/м	0,082, кА/м	555,124	2,78	0,0000
X	$-1{,}74\cdot10^{-2}$, кА/(м·К)	$7{,}3\cdot10^{-4}$, кА/(м·К)	-23,9029		0,0000

б) для квадратичных моделей:

Таблица 14 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели $B_г$

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	0,58, Тл	$9{,}04\cdot10^{-3}$, Тл	62,975	3,18	0,0000
X	$-3{,}61\cdot10^{-4}$, Тл/К	$2{,}09\cdot10^{-4}$, Тл/К	-0,335		0,7598
X^2	$6{,}60\cdot10^{-7}$, Тл/К^2	$9{,}94\cdot10^{-7}$, Тл/К^2	-0,714		0,5267

Таблица 15 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cB}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	43,99, кА/м	0,143, кА/м	307,653	3,18	0,0000
X	-0,02, кА/(м·К)	$3{,}04\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	-5,085		0,0147
X^2	$-3{,}33\cdot10^{-8}$, кА/(м·К^2)	$1{,}57\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	-0,089		0,9343

Таблица 16 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cJ}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	*t* – критерий	*t*(табл)	Уровень значимости *t* – критерия
1	45,65, кА/м	0,174, кА/м	262,07	3,18	0,0000
X	0,02, кА/(м·К)	$4{,}02\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	-4,18		0,0249
X^2	$-2{,}62\cdot10^{-6}$, кА/(м·К^2)	$1{,}91\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	-0,143		0,8955

Проверка на значимость коэффициентов регрессии показала, что:

для модели Br незначимо отличаются от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0,95.

для модели H_{cB} незначимо отличается от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0,95.

для модели H_{cJ} незначимо отличается от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0,95.

По полученным результатам расчетов были построены следующие регрессионные модели (рисунок 92):

1) Для остаточной индукции:

$$B_r = -2{,}06\cdot10^{-4}\cdot\Delta T + 0{,}57, \text{ Тл}$$

2) Для коэрцитивной силы по индукции:

$$H_{cB} = -1{,}71\cdot10^{-2}\cdot\Delta T + 43{,}56, \text{ кА/м}$$

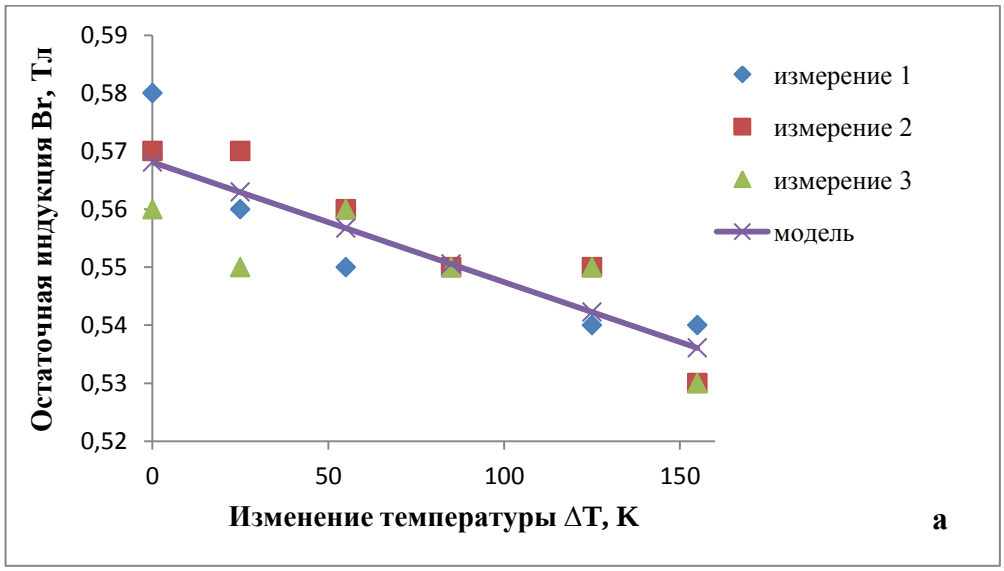
3) Для коэрцитивной силы по индукции:

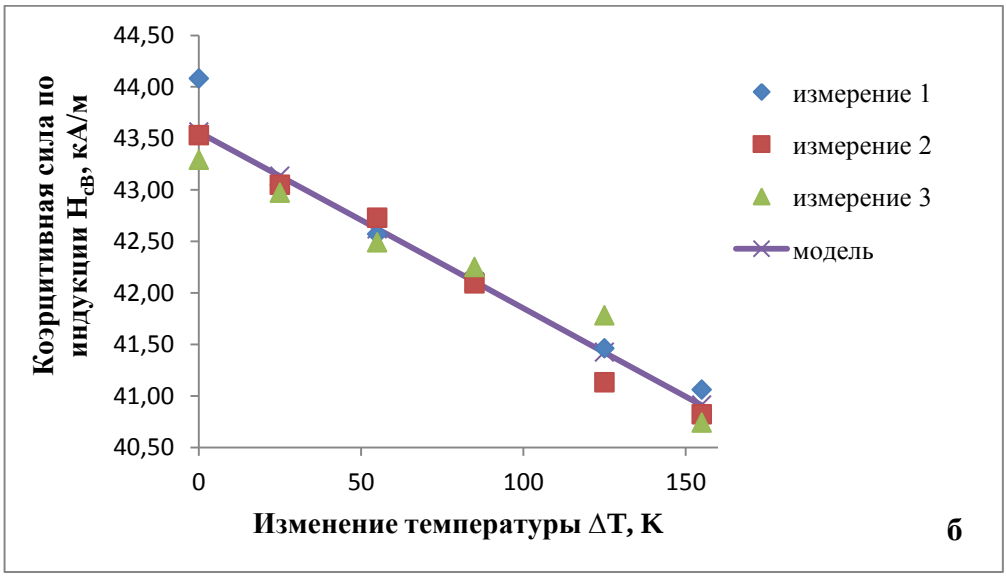
$$H_{cJ} = -1{,}74\cdot10^{-2}\cdot\Delta T + 45{,}23, \text{ кА/м}$$

Значения параметров температурной стабильности вычислялись по формулам (А. 10; А. 11). Ошибку для параметров температурной стабильности вычисляли по формуле (А. 19). Результаты этих вычислений приведены в таблице 17:

Таблица 17 – Параметры температурной стабильности магнитных свойств

Параметр температурной стабильности α, $К^{-1}$		Погрешность определения $\Delta\alpha$, $К^{-1}$
α_{B_r}	$-3{,}64\cdot10^{-4}$	$4{,}06\cdot10^{-6}$
$\alpha_{H_{CB}}$	$-3{,}93\cdot10^{-4}$	$4{,}19\cdot10^{-6}$
$\alpha_{H_{CJ}}$	$-3{,}85\cdot10^{-4}$	$4{,}08\cdot10^{-6}$





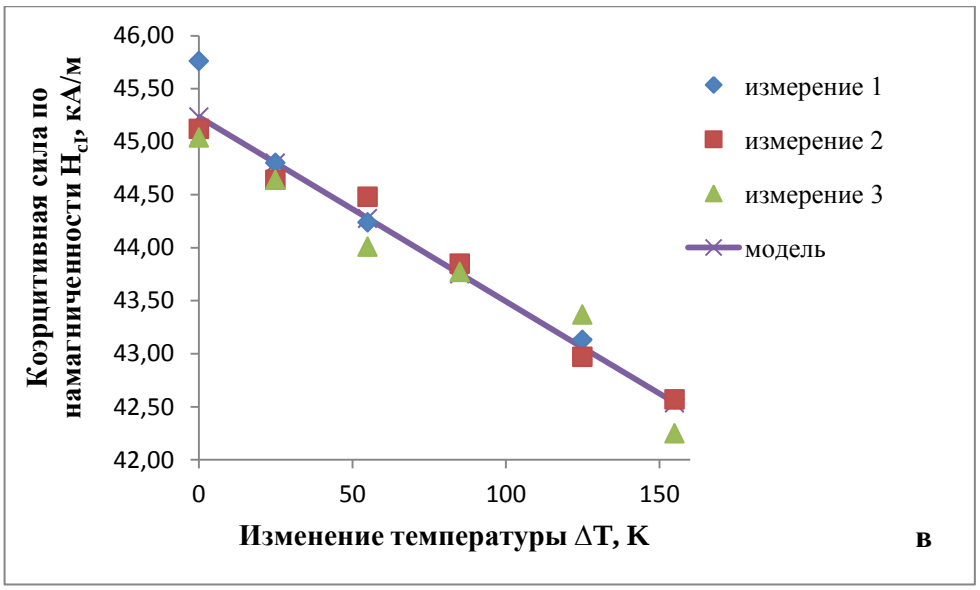


Рисунок 92 – Графики, построенные по регрессионным моделям: график зависимости B_r от ΔT (а); график зависимости H_{cB} от ΔT (б); график зависимости H_{cJ} от ΔT (в)

На втором этапе работы были вычислены параметры температурной стабильности образца после закалки в воде от T=1240 ºC с последующим отпуском при T=780 ºC. Значения магнитных свойств образца после закалки и трех циклов нагрева представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Магнитные свойства после трех циклов нагрева

T, °C	B_r, Тл			$\overline{B_r}$, Тл	H_{cb}, кА/м			$\overline{H_{cb}}$, кА/м	H_{cj}, кА/м			$\overline{H_{cj}}$, кА/м
25	0,56	0,54	0,54	0,55	26,34	26,34	26,26	26,31	26,97	26,97	26,90	26,95
50	0,56	0,56	0,55	0,56	25,86	26,18	26,02	26,02	26,50	26,74	26,74	26,66
80	0,55	0,55	0,55	0,55	25,70	25,70	26,10	25,83	26,34	26,18	26,50	26,34
110	0,54	0,54	0,54	0,54	25,70	25,62	25,62	25,65	26,42	26,10	26,26	26,26
150	0,53	0,54	0,53	0,53	24,91	25,30	25,30	25,17	25,46	25,86	25,94	25,75
180	0,54	0,53	0,53	0,53	24,75	24,43	24,75	24,64	25,70	24,99	25,38	25,36

Расчет параметров температурной стабильности магнитных свойств был проведен аналогично образцу, после охлаждения из однофазной области с критической скоростью, в соответствии с приложением А. По формуле (А. 1) рассчитывалось среднее значение отклика в каждой экспериментальной точке.

Результаты расчета дисперсии воспроизводимости в каждой экспериментальной точке (формула (А. 2)) приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Дисперсия воспроизводимости для B_r, H_{cB} и H_{cJ}

T, °C	$S^2_{B_r} \cdot 10^4$	$S^2_{H_{cB}}$	$S^2_{H_{cJ}}$
25	1,33	0,002	0,001
50	0,33	0,025	0,019
80	0,00	0,053	0,025
110	0,00	0,002	0,025
150	0,33	0,051	0,066
180	0,33	0,034	0,126

С помощью критерия Кохрена (формула (А. 3)) проверялась однородность дисперсий:

1. Для остаточной индукции G = 0,57, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G < G_{таб}(r\text{-}1;N)$ не выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически неоднородны.

2. Для коэрцитивной силы по индукции G=0,012, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G < G_{таб}(r\text{-}1;N)$ выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически однородны. В данном случае $S_{вх}^2$ равна: $S_{вх}^2 = 0,028$

3. Для коэрцитивной силы по намагниченности G = 0,006, табличное значение $G_{таб}(r\text{-}1;N) = G_{таб}(2;6) = 0,33$. Условие $G<G_{таб}(r\text{-}1;N)$ выполняется, следовательно, делается вывод, что дисперсии статически однородны. В данном случае $S_{вх}^2$ равна: $S_{вх}^2 = 0,044$

Далее проводилась оценка параметров моделей по методу наименьших квадратов (МНК). По полученным экспериментальным данным строились линейные и квадратичные регрессионные модели:

1. Для остаточной индукции:

$B_r = -1,40 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T + 0,55$, Тл

$B_r = -6,35 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta T^2 - 5,51 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta T + 0,55$, Тл

2. Для коэрцитивной силы по индукции:

$H_{cB} = -1,01 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta T + 26,35$, кА/м

$H_{cB} = -3,29 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T^2 - 3,34 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T + 26,35$, кА/м

3. Для коэрцитивной силы по намагниченности:

H_{cJ}=-9,75·10^{-3}·ΔT+26,94, кА/м

H_{cJ}=-1,38·10^{-5}·ΔT^2-6,92·10^{-3}·ΔT+27,08, кА/м

Проверка на значимость коэффициентов модели проверяется с помощью t-критерия Стьюдента (А. 18). Результаты проверки на значимость коэффициентов линейных и квадратичных моделей приведены ниже в таблицах 20 – 25:

а) для линейных моделей:

Таблица 20 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели $B_г$

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	0,55, Тл	4,98·10^{-3}, Тл	112,625	2,78	0,0000
X	-1,40·10^{-4}, Тл/К	4,41·10^{-5} Тл/К	-4,1793		0,0139

Таблица 21 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cB}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	26,60, кА/м	0,106, кА/м	251,19	2,78	0,0000
X	-1,01·10^{-2}, кА/(м·К)	9,38·10^{-4}, кА/(м·К)	-10,75		0,0004

Таблица 22 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cJ}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	27,18, кА/м	0,077, кА/м	350,324	2,78	0,0000
X	-9,75·10^{-3}, кА/(м·К)	6,87·10^{-4}, кА/(м·К)	-14,206		0,0001

б) для квадратичных моделей:

Таблица 23 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели B_r

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	0,55, Тл	0,01, Тл	54,829	3,18	0,0000
X	$-5{,}51\cdot10^{-5}$, Тл/К	$2{,}35\cdot10^{-4}$, Тл/К	-0,286		0,7933
X^2	$-6{,}35\cdot10^{-7}$, Тл/К^2	$1{,}12\cdot10^{-6}$, Тл/К^2	-0,51		0,6450

Таблица 24 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cB}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	26,35, кА/м	0,135, кА/м	195,466	3,18	0,0000
X	$-3{,}34\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	$3{,}11\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	-0,970		0,4034
X^2	$-3{,}29\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	$1{,}48\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	-2,316		0,1034

Таблица 25 – Проверка на значимость коэффициентов регрессии для модели H_{cJ}

Базисная функция	Коэффициент регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	t – критерий	t(табл)	Уровень значимости t – критерия
1	27,08, кА/м	0,148, кА/м	183,18	3,18	0,0000
X	$-6{,}92\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	$3{,}42\cdot10^{-3}$, кА/(м·К)	-2,019		0,1367
X^2	$-1{,}38\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	$1{,}63\cdot10^{-5}$, кА/(м·К^2)	-0,855		0,4551

Проверка на значимость коэффициентов регрессии показала, что:

для модели Br незначимо отличаются от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0,95.

для модели H_{cB} незначимо отличается от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0,95.

для модели H_{cJ} незначимо отличается от нуля линейные коэффициенты с доверительной вероятностью α = 0, 0,95.

По полученным результатам расчетов были построены следующие регрессионные модели (рисунок 93):

1) Для остаточной индукции:

$$B_r = -1{,}40 \bullet 10\text{-}4 \bullet \Delta T + 0{,}55, \text{ Тл}$$

2) Для коэрцитивной силы по индукции:

$$H_{cB} = -1{,}01 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta T + 26{,}35, \text{ кА/м}$$

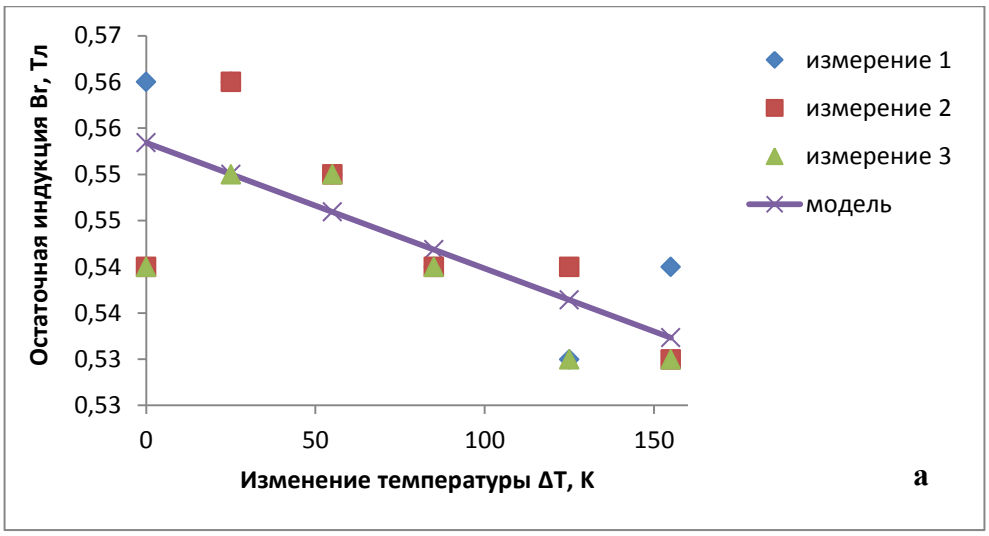
3) Для коэрцитивной силы по индукции:

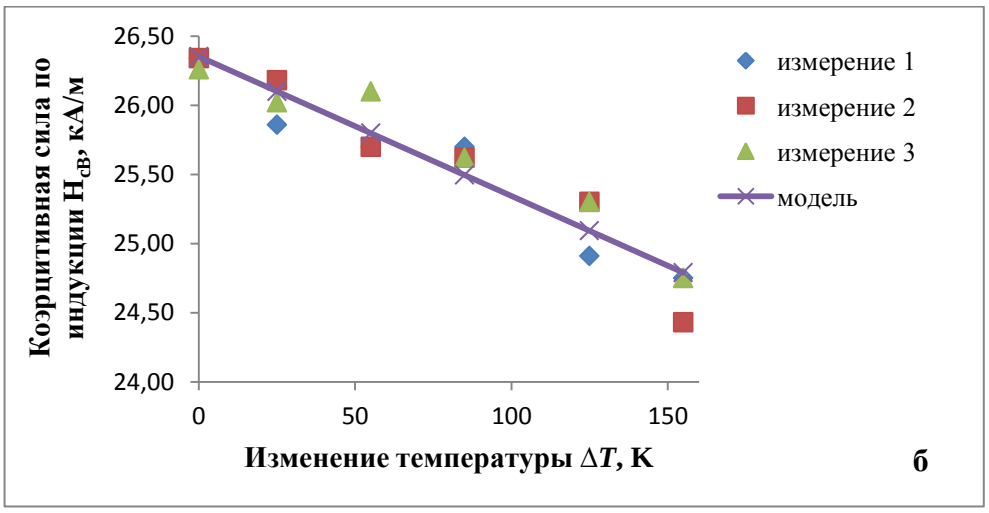
$$H_{cJ} = -9{,}75 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T + 26{,}94, \text{ кА/м}$$

Значения параметров температурной стабильности вычислялись по формуле (А. 10; А. 11). Ошибку для параметров температурной стабильности определяли по формуле (А. 19). Результаты этих вычислений приведены в таблице 26:

Таблица 26 – Параметры температурной стабильности магнитных свойств

Параметр температурной стабильности α, $К^{-1}$		Погрешность определения $\Delta\alpha$, $К^{-1}$
α_{B_r}	$-2{,}46 \cdot 10^{-4}$	$2{,}94 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{H_{cB}}$	$-3{,}83 \cdot 10^{-4}$	$4{,}01 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{H_{cJ}}$	$-3{,}62 \cdot 10^{-4}$	$4{,}37 \cdot 10^{-6}$





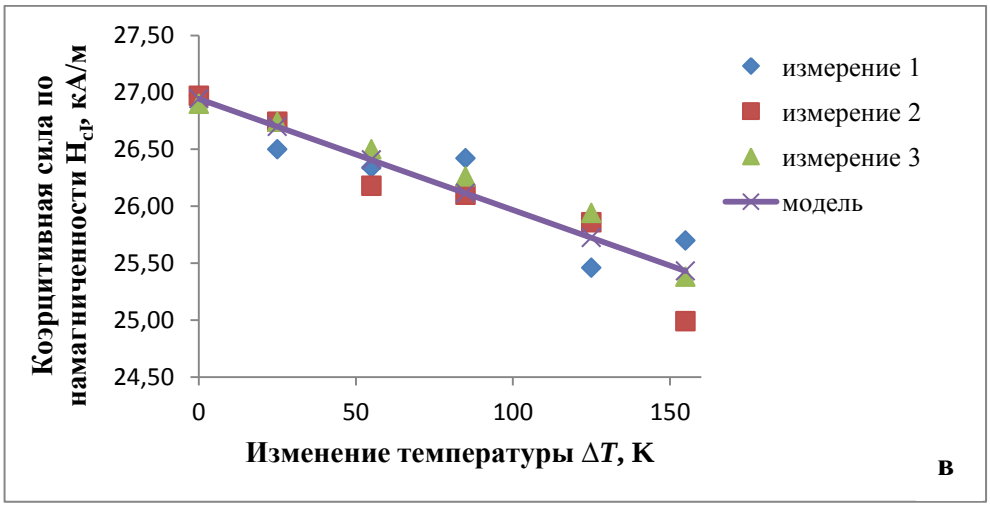


Рисунок 93 – Графики, построенные по регрессионным моделям: график зависимости B_r от ΔT (а); график зависимости H_{cB} от ΔT (б); график зависимости H_{cJ} от ΔT (в)

Обобщенные результаты исследования температурной стабильности сплава Альни представлены в таблице 27, где показаны значения магнитных свойств и параметров

температурной стабильности сплавов после термообработок I (охлаждение с критической скоростью) и II (закалка с последующим отпуском) типов. Из таблицы видно, что более высокие магнитные свойства получаются после охлаждения с критической скоростью, однако ТО-II типа приводит к большей температурной стабильности магнитных свойств, по сравнению с ТО-I типа – температурные коэффициенты индукции и коэрцитивной силы уменьшаются примерно на 30 %.

Таблица 27 - Магнитные свойства при комнатной температуре и значения параметров температурной стабильности

№	Режимы термической обработки	Магнитные свойства сплавов				Параметры температурной стабильности		
		B_r, Тл	H_{cB}, кА/м	H_{cJ}, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3	α_{B_r}, К$^{-1}$	$\alpha_{H_{cB}}$, К$^{-1}$	α_{HcJ}, К$^{-1}$
1	Закалка от Т=1240 ^{o}С и отпуск при Т=780 ^{o}С, 10 мин.	0,55±0,01	26,3±0,1	27,0±0,1	5,9	$-2{,}46\cdot10^{-4}$	$-3{,}83\cdot10^{-4}$	$-3{,}62\cdot10^{-4}$
2	Охлаждение с критической скоростью (2-4 ^{o}С/мин) от Т=1240 ^{o}С	0,57±0,01	43,6±0,5	45,3±0,5	9,5	$-3{,}64\cdot10^{-4}$	$-3{,}93\cdot10^{-4}$	$-3{,}85\cdot10^{-4}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Методами электронной просвечивающей микроскопии, рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, термомагнитного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерений магнитных свойств исследованы особенности фазовых превращений, закономерности структурообразования и формирования высококоэрцитивного состояния в литом и быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl в процессе различных термических обработок.

2 Установлено, что формирование периодической модулированной структуры в литом сплаве Fe_2NiAl при охлаждении с критической скоростью из высокотемпературной однофазной области (термообработка «сверху») проходит через стадию промежуточного распада, приводящего к падению коэрцитивной силы после закалки от 850 ^oC. Показано, что распад модулированной структуры, сформировавшейся при более высоких температурах, связан с резким изменением количества и состава β- и β_2-фаз вследствие асимметричности формы области расслоения твердого раствора в системе Fe-Ni-Al вблизи 850 ^oC и их дроблением по механизму «вторичного» распада. Охлаждение литого сплава Fe_2NiAl с критической скоростью до комнатной температуры (ТО 1) приводит к формированию оптимальной модулированной структуры и получению максимального значения коэрцитивной силы H_c = 50,4 кА/м (640 Э).

3 Установлено, что в литом сплаве Fe_2NiAl после закалки в воде из высокотемпературной однофазной области и последующего отжига (термообработка «снизу») максимальная величина коэрцитивной силы H_c = 28,8 кА/м (360 Э) достигается после отжига при 780 – 800 ^oC (ТО 2). Соответствующая этой обработке модулированная структура характеризуется более крупными, чем после оптимальной обработки ТО 1, выделениями сильномагнитной β-фазы и ухудшением их магнитной изолированности, что приводит к более низкому значению коэрцитивной силы.

Показано, что термообработка ТО 2 обеспечивает более высокий уровень температурной стабильности магнитных свойств, по сравнению с ТО 1, температурные коэффициенты индукции и коэрцитивной силы уменьшаются примерно на 30 %.

4 Установлено, что механизмы и продукты распада твердого раствора в быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl, полученном спиннингованием, и в литом сплаве Fe_2NiAl, закаленном в воде из однофазной высокотемпературной области, существенно различаются. В зернах сплава, закаленного из жидкого состояния, в отличие от литого сплава, после отжига наблюдается формирование не только зонной структуры и периодической модулированной структуры, но и реализация ячеистого распада твердого раствора, приводящего к росту по границам зерен колоний из чередующихся пластинчатых выделений β- и β_2-фаз. После отжигов при 700 –

780 °С между зернами формируется двухслойная структура, состоящая из слоя β_2-фазы, окружающего каждое зерно, и прослойки из β-фазы, разделяющей соседние зерна.

5 Показано, что обнаруженные в структуре быстрозакаленного сплава Fe_2NiAl следы границ антифазных доменов, декорированных продуктами распада твердого раствора, сформировались в процессе кристаллизации расплава в виде неупорядоченного A2 твердого раствора и последующего превращения неупорядоченной A2 фазы в упорядоченную B2 фазу по механизму зарождения и роста зародышей. Обнаружение границ антифазных доменов в быстрозакаленном сплаве служит доказательством того, что высокотемпературный однофазный β_2-твердый раствор в сплавах системы Fe-Ni-Al упорядочен по типу B2.

6 Характерные размеры периодической модулированной структуры, формирующейся в быстрозакаленном сплаве Fe_2NiAl после оптимального отжига, более чем в три раза превышают параметры модулированной структуры в литом сплаве после охлаждения с критической скоростью (термообработка ТО 1), что служит одной из причин низкого уровня коэрцитивной силы образцов быстрозакаленного сплава после отжигов, максимальная величина которой составляет 20 кА/м (250 Э) после отжига при 700 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishima T. // Stahl und Eisen. – 1931. – 53. – P. 79

2. Practical Aspects of Modern and Future Permanent Magnets / W. McCallum, L.H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, I.E. Ann, R. Andorson // Rev. Meter. Res. – 2014. – 44. – P. 451-77

3. Architecture and magnetism of alnico / L. Zhou, M.K. Miller, Ping Lu, Ligin Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, F. Palasyuk, M.R. McCartney, D.J. Smith, S. Constantinides, R.W. McCallum, V. Antropov, M.J. Kramer // Acta Materialia. – 2014. – 74. – P. 224-233

4. Advances in Characterization of Non-Rare-Earth Permanent Magnets: Exploring Commercial Alnico Grades 5–7 and 9 / Ping Lu, Lin Zhou, M. J. Kramer, David J. Smith // Scientific Reports, 2014

5. Phase and Elemental Distributions in Alnico Magnetic Materials / Q. Xing, M.K. Miller, L. Zhou, H.M. Dillon, R.W. McCallum, I.E.Anderson, S. Constantinides, M. J. Kramer // IEEE Transavtions on magnetics. – 2013. – V. 49. – № 7. – P. 3314-3317

6. Role of the applied Magnetic Field on the Microstructural Evolution in Alnico 8 Alloys / Lin Zhou, M.K. Miller, H.M. Dillon, A. Palasyuk, S. Constantinides, R.W. McCallum, I.E.Anderson, M. J. Kramer // Metallurgical and materials transactions E. –2014

7. Advances in Characterization of Non-Rare-Earth Permanent Magnets Exploring Commercial Alnico Grades 5–7 and 9 / A. Palasyuk, E. Blomberg, R. Prozorov, L. Yue, M. J. Kramer, R.W. McCallum, I.E.Anderson, S. Constantinides. // Jom. – 2013. – 65. –P. 862-869

8. Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials / R. Skomsky, P. Manchanda, P. Kumar, B. Balamurugan, A.Kashyap, D.J. Sellmyer. // IEEE Trans. Magn. –2013. – 49. – 7. – P. 3215-3220

9. ГОСТ 19693-74 Материалы магнитные. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 1986

10. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. – М.: Металлургия, 1989

11. Harris R. Hard magnets // J. Materials Science and Technology. – 1990. – V.6. – P. 962-966

12. Преображенский А.А. Магнитные материалы. – М.: Высшая школа, 1965

13. Лившиц Б.Г., Самарин Б.А., Шубаков В.С. Особенности термомагнитной обработки высококоэрцитивных сплавов типа тикональ 2000 // IEEE Transachions on Magnetiks. – 1970. – V.6. – №2. –P. 242-245

14. Motofumi H., Masuo O., Takehisa M. Fe-Co-Cr Permanent magnet alloys heat-treated in the ridge region of the miscibility gap // IEEE Transachions on Magnetiks. – 1981. – V.17. – №6. – P. 3473 – 3778

15. Influence of Ti content on magnetic and microstructural properties of Fe-28Cr-15Co-3.5Mo permanent magnets / Z. Ahmad, A. ul Haq, S.W. Husain, A. Ali, T. Abbas // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – 257. – P. 397-402

16. Single crystal magnets / N. Ikuta, M. Okada, M. Homma, T. Minowa // J. Appl. Phys. – 1983. – 54(9). – P. 5400-5403

17. Беляцкая И.С., Винтайкин Е.З. О гомогенизирующей обработке высококоэрцитивных сплавов // Известия ВУЗов Черная металлугрия. – 1987. – №1. – с. 109-112

18. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system // AJP Conference Proceedings. – 1972. – № 5. – P. 1088-1092

19. Hexagonal iron oxide compounds as permanent-magnet materials / J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W.V. Oosterhout // Phys. Rev. – 1952. – 86. – P. 424‑425

20. Robert C. Pullar Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Progress in Materials Science. – 2012. – 57. – P. 1191–1334

21. High-coercivity ferrite magnets prepared by mechanical alloying / Ding J., Miao W.F., McCormick P.G., Street R. // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – 281. – P. 32–36

22. Stuijts A.L., Rathenau G.W., Weber G.H. Ferroxdure II and III, anisotropic permanent-magnet materials // Philips Tech. Rev. – 1954. – 16. – P. 141‑147

23. Кекало И.Б., Менушенков В.П. Быстрозакаленныемагнито-твердые материалы системы Nd-Fe-B. – М.: МИСиС, 2000

24. Laura H. Lewis., Fe´lix Jime´nez-Villacorta. Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – 44A. – P. S2–S20

25. Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets / David Brown, Bao-Min Ma, Zhongmin Chen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – 248. – P. 432–440

26. Rao N.V.R., Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercitivity at elevated temperatures // J. Phys. D Appl. Phys. – 2013. – 46(6):062001

27. Magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnet alloys / T. Ohtani, N. Kato, S. Kojima, K. Kojima, Y. Sakamoto, et al. // IEEE Trans. Magn. – 1977. – 13. – P. 1328–30

28. Constitution of Mn-Al-(Cu, Fe, Ni or C) alloys near the magnetic τ phase / Muller C., Stadelmaier H.H., Reinsch B., Petzow G. // Z. Metall. – 1997. – 88. – P. 620–24

29. Pareti L., Bolzoni F., Leccabue F., Ermakov A.E. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials // J. Appl. Phys. – 1986. – 59. – P. 3824–28

30. Brown D., Ma B.-M., Chen Z. // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – 248. – P. 432-440

31. Савченко А.Г. Нанокристаллические магнитотвердые материалы: Обзор текущего состояния. // In Proc. of 2nd Russian-Japanese seminar „Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components". MISA-ULVAC Inc., April 6th, 2004. – Moscow, MISA Publ., 2004, c. 280 – 332

32. Чичерников В. И. Магнитные измерения. – М.: Изд-во МГУ, 1969

33. Альтман А. Б., Герберг А. Н., Гладышев П. А. и др. Постоянные магниты: Справочник. – М.: Энергия, 1980

34. M. Sagava, S. Fujimura, N. Togava, H. Yamamoto, Y. Matsuura. // J. Appl. Phys. – 1984. – 55. – P. 2083

35. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Современное состояние и проблемы развития постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B // В сб. материалов III российско-японского семинара «Оборудование и технология производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов. МИСиС-ULVAC Inc.», 25 марта 2005 г., с. 387-436

36. Сергеев В.В., Рабинович Ю.М. Литые постоянные магниты для изделий электротехнической промышленности. – М.: Информэлектро, 1984

37. Karl J. Strnat Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology // Proceedings of the IEEE. – 1990. – № 6. – V. 78. – P. 923–946

38. Kirchmayr H. R. Permanent magnets and hard magnetic materials // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – 29. – P. 2763–2778

39. Bradley A.J., Taylor A. // Proc. Roy. Soc. 1938. – A166. – P. 353-375

40. Suchsmith W. // Proc. Roy. Soc., 1939. – A171. – P. 525-540

41. Syuity Kiuti. // Rep. Aeronaut. Research. Inst., Tokyo Imp. Univ. 1938. – 13. – P. 553

42. Комар А.П., Тарасов Д.М. // ЖТМ. – 1940. – 10. – с. 745

43. Лившиц Б.Г. Высококоэрцитивные сплавы. – М.: Металлургиздат, 1945

44. Snoek J. L. Magnetic studies in the ternary system FeNiAl // Physica– 1939. – vol. 6. – P. 321-331

45. Иванов О.С. // АН СССР, Изв. секр. физ.-хим. Анализа. – 1949. – 19. – с. 503

46. Скаков Ю.А. // ДАН СССР. – 1951. – 79. – с. 77

47. Bradley A.J. // Journ. Iron a. Steel Inst. – 1946. – 163. – 2. – P. 19

48. Bradley A.J. // Journ. Iron a. Steel Inst. 1951. – 168. – 3. – P. 233

49. Иванов О.С. // ДАН СССР. – 1951. – 78. – с. 1157

50. Fe-Ni-A1 phasa diagram in ALNI type permanent magnets related area / G. Marcon, R. Peffenx, H. Lemaire // IEEE Transactions on Magnetics. – 1978. – vol. 14. – № 5. – P. 685

51. Займовский А.С, Лившиц Б.Г. Качественная сталь.– М.: Металлургиздат, 1933 №5-6, 42

52. Займовский А.С, Лившиц Б.Г. Качественная сталь.– М.: Металлургиздат, 1935 №2, 28

53. Harris R. Hard magnets // J. Materials Science and Technology– 1990. – 6. – P. 962-966

54. Snoek J. L. // Probleme der techn. Magnetisierungskurve, Berlin, 1938. – P. 73

55. Livshits B. G. Internal transformations in Fe – Ni – Al alloys // Zh. Teor. Fiz. – 1940. – 1981 – 1985 – P. 23–24

56. Иванов О.С. // ДАН СССР.– 1951.– 78.– с.1157-1160

57. Лившиц Б.Г., Львов В.С. Высококоэрцитивные сплавы на железо-никель-алюминиевой основе.– М.: Металлургиздат, 1960

58. R.J. de Vos // Philips Res. Repta. – 1963. – 18. – P. 405

59. Магат Л.М., Шур Я.С., Мелкишева Э.Н. // Физика металлов и металловедение.– 1964.– 17.– 296 – с. 31

60. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы.– М: Энергия, 1980

61. Rodewald W. Magnetic properties // 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coersivity in RET Metal Alloys.– 1985.– 3.– P. 737-745

62. Menushenkov V.P. Структурные превращения и коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов // В сб. материалов IV российско-японск. семинара «Перспективные технологии и оборуд для материаловедения, микро- и наноэлектроники. МИСиС-ULVAC Inc.», 22 мая 2006 г., с. 365-400

63. Лилеев А.С., Менушенков В.П., Сумин В.И. Исследование обратимости изменений магнитных свойств в сплаве ЮНДК35Т5 после термообработки «порча-восстановление» // Физика металлов и металловедение. – 1973. – 36(1). – с. 183–186

64. Livshitz B.G., Samarin B.A., Shubakov V.S. // IEEE Trans. Magn.– 1970.– 6.– P. 242 - 247

65. Livshitz B.G., Kniznik E.G., Kraposhin V.S., e.a. // IEEF Trans. Magn.– 1970.– 6.– P.237-243

66. Иванов О.С., Казимиров Ю.М., Новикова О.А. // ДАН СССР. – 1951. – 81. – № 2

67. Сумин В.И., Таранов О.Г., Лившиц Б.Г. // Изв. вузов. Черная металлургия.– 1978.– 5.– с. 58 – 65

68. Iwama Joshiro, Takeuchi Masaharu. Spinodal Decomposition in Alnico 8 Magnet Alloy // Trans. Inst. Met.–1974. – 15.– P. 371-380

69. Ramesh R. // J. Appl. Phys.– 1988.– 64.– P. 6416-6423

70. Албутов А.А., Лилеев А.С., Менушенков В.П. и др. // Металлы.– 1996.– 2.– с. 79-85.

71. Лившиц Б.Г. // Сталь. – 1941. – № 6. – с. 40

72. Betteridge W. Nickel – Iron – Aluminium Permanent Magnet Alloys // The Iron and Steel Institute. Richard Clay and Company, Ltd. – 1939. – P. 187-210

73. Шульга Н.Г., Скаков Ю.А., Львов В.С. Научные записки Львовского политехнического института, Изд. Львовского политехнического института, 1955, в. 31, серия машиностроительная, № 7, с. 13-20

74. Займовский А.С. // Электричество. – 1946. – № 9. – с. 31

75. Kim A.S. // J. Appl. Physics. – 1988.– 63.– P. 3519-3521

76. Лившиц Б.Г., Лапук Л.Е. // Сталь. – 1946. – № 9. – 10. – с. 584

77. Practical Aspects of Modern and Future Permanent Magnets / R.W. McCallm, L.H. Lewis, R. Skomski, M.J. Kramer, I.E. Anderson // Annu. Rev. Mater. Res. – 2014. – 44. – P. 451-77

78. Oliver D.A., Shedden J.W. Cooling of permanent magnet alloys in a constant magnetic field // Nature. – 1939. – vol. 142. – no. 3587. – P. 209

79. Займовский А.С., Львова Л.М. // Сталь. – 1945. – № 4

80. Дрожжина В.И., Лужинкая М.Г., Шур Я. С. // ЖТФ. – 1949. – 19. – 1. – с. 45

81. Kittel C., Nesbitt E., Shockley W. // Phys. Rev. – 1950. – 77. – P. 739

82. Heidenreich R.D., Nesbitt E.A. Physical Structure and Magnetic Anisotropy of Alnico 5. Part // Journ. Appl. Physics. – 1952. – v. 23. – № 3. – P.352-365

83. Heidenreich R.D., Nesbitt E.A. // Journ. Appl. Physics. – 1952. – v. 23. – № 3. – P. 366-371

84. Koch A. J. J., v.d. Steeg M. G., de Vos K. I. // Conf. Magnet a. Magnet mater, Boston, 1956 (Amer. Inst. Electr, Eng. New York, 1957) AlEE Spec. Publ. T-9l. – P. 173

85. Тяпкин Ю.Д., Ерошенкова-Луканина И.Г. // ДАН СССР. – 1965. – т. 160. – № 2. – с. 325

86. Арбузов М.П., Павлюков А.А., Хаенко Б.В. // ФММ. – 1962. – т. 20. – вып. 1. – с. 33

87. Арбузов М.П., Павлюков А.А. // ФММ. – 1965. – т. 20. – вып. 5. – с. 723

88. Арбузов М.П., Павлюков А.А. // ФММ. – 1966. – т. 20. – вып. 5. – с. 708

89. Лившиц Б.Г., Линецкий Я.Л. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1966. – № 5. – с. 152

90. Довгалевский Я.М. // ФММ. – 1966. – т. 21. – вып. 4. – с. 628

91. Plancherd E., Bronner L., Sauze I. // Cobalt. – 1965. – № 28. – P. 132

92. . Довгалевский Я.М. Легирование и термическая обработка магнитотвердых сплавов. – М.: Металлургия, 1971

93. Арбузов М.П., Павлюков А.А., Хаенко Б.В. // ФММ. – 1965. – т. 19. – вып. 4. – с. 530

94. Магат Л.М. // ФММ. – 1965. – т. 19. – вып. 4. – с. 521

95. Магат Л.М. // ФММ. – 1965. – т. 20. – вып. 3. – с. 478

96. Хачатурян А.Г. // ФТТ. – 1966. – № 8. – с. 2709

97. Лившиц Б.Г., Линецкий Я.Л., ФММ // 1966. – т. 22. – вып. 4. – с. 627

98. Грановский Е.Б., Пашков П.П., Сергеев В.В., Фридман А.А. //ФММ. – 1966. – т. 23. – вып. 3. – с. 28

99. Wei Guo Chu, Wei-Dong Fei, De Zhuang Yang / Microstructural evolution and magnetic properties of the Alnico8 alloy thermomagnetically treated at high temperature // Materials Letters. – 2000. – 44. – P. 325-329

100. Evolution of Fe-Co rich particles in Alnico 8 alloy thermomagnetically treated at 800 ^{o}C. / W.G. Chu, W.D. Fei, X.H. Li, D.Z. Yang, J. L. Wang // Materials Science and Technology. – 2000. – v. 16. – P. 1023-1028

102. A study on the microstructure of Alnico8 alloy thermomagnetically treated at various temperatures / W.G. Chu, W.D. Fei, X.H. Li, D.Z. Yang // Materials Chemistry and Physics. –2002. – 73. – P. 290-294

102. Effect of Co on the thermal stability and magnetic properties of AlNiCo 8 alloys / Tao Liu, Wei Li, Minggang Zhu, Zhaohui Guo, Yanfeng Li // Journal of Applied Physics. –2014. – 115. – 17 A. – P. 751

103. Evolution of the microstructure and magnetic properties of as-cast and melt spun Fe2NiAl alloy during aging / V.P. Menushenkov, M.V. Gorshenkov, I.V. Shchetinin, A.G. Savchenko, E.S. Savchenko, D.G. Zhukov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 390. – 2015. – P. 40–49.

104. The Effect of the Rate of Cooling from High-Temperature Single-Phase Region on the Microstructure and Magnetic Properties of AlNi Alloys / V.P. Menushenkov, M.V. Gorshenkov, E.S. Savchenko, D.G. Zhukov // Met. Mat. Trans. A. – 2015. – 46. – 2. – P. 656-664

105. Peculiarities of the spinodal decomposition and magnetic properties in melt-spun Fe_2NiAl alloy during aging / V.P. Menushenkov, M.V. Gorshenkov, D.G. Zhukov, E.S. Savchenko, M.V. Zheleznyi // Mater. Lett. – 2015. – 152. – P. 68–71

106. Yang C.J., Lee W.Y., Choi S.D. / Magnetic properties of sintered Alnico 5 magnet via rapid solidification technology // Journal of Applied Physics. – 1994. – 75. – P. 6655

107. Magnetic anisotropy and coercivity of AlNiCo-alloy fims / R.N. Ganza, A.V. Dolyuk, D.A. Laptei, and N.M. Salanskii // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Fizika. – 1975. – №3. P. 137-139

108. Pithawalla YB, El Shall MS, Deevi SC. Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles // Intermetallics. – 2002. – 8. – P.1225–31

109. Carperter E.E. Iron nanoparticles as potential magnetic carriers // J. Magnetism Magnetic Mater. – 2001. – 225. – P.17–20

110. Kruis FE, Fissan H, Peled A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications // J Aerosol Sci. – 1998. – 29. – P.511–35

111. Isolated Fe–Co–Ni nanoparticles in a random arrangement and their magnetic properties / Choong Jin Yang, Kyung Soo Kim, Jianmin Wu // Journal of Applied Physics. – 2001. – 90. – P. 5741

112. Synthesis and characterization of nanoparticles of Alnico alloys / Xingguo Li, Akihiko Chiba, Masayosi Sato, Seiki Takahashi // Acta Materialia. – 2003. – 51. – P. 5593–5600

113. Structural and magnetic behaviour of DC sputtered Alnico type thin films / D. Patroi, M. M. Codescu, E. A. Patroi, V. Marinescu // Optoelectronics and advanced materials – RAPID COMMUNICATIONS 2011. – V. 5. – № 10. – P. 1130 - 1133

114. M.Z. Butta, Dilawar Ali, Fayyaz Ahmad / Pulsed laser deposition and characterization of Alnico5 magnetic films // Applied Surface Science. – 2013. – 280. – P. 975– 980

115. Ozan Akdogan, George C. Hadjipanayis / Alnico Thin Films with High Coercivities up to 6.9 kOe // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – 200. – 072001

116. Ozan Akdogan, Wanfeng Li, George Hadjipanayis / High coercivity of Alnico thin films: effect of Si substrate and the emergence of a novel magnetic phase // J. Nanopart Res. – 2012. – 14. – P. 891

117. Microstructure and magnetic properties of melt-spun Alnico-5 Alloys / Konrad Löwe, Michael Dürrschnabe, Leopoldo Molina-Luna, Rajasekhar Madugundo, Bianca Frincu, Hans-Joachim Kleebe, Oliver Gutfleisch, George C. Hadjipanayis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – S0304. – 8853(15). – P. 30959-8

118. Поволоцкий Е.Г. Сверхструктурные дефекты в монокристаллах сплавов типа АЛЬНИКО// ФММ. – 1972. – 33. – 1. – с. 167-172

119. E. A. Nesbitt, H. J. Williams, R. M. Bozorth // J. Appl. Phys. – 1954. – 25. – 8. – P. 1014

120. E. A. Nesbitt, H. J. Williams. // J. Appl. Phys. – 1955. – 26. – 10. – P. 1217

121. Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Арсенкин А.М., Быкова Ю.С., Горшенков М.В. и др. М.: МИСИС, 2010

122. Промышленная компания RIGAKU. Рентгеновский спектрометрический анализ – Мурманск: ПИНРО, 1994

123. Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Абрамов Н.Н., Белов В.А., Гершман Е.И. и др. М.: МИСИС, 2011

124. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. – М.: Металлургия, 1982

125. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический анализ и электронно-оптический анализ. – М.: МИСиС, 1994

126. Hill R.J. Quantitative Phase Analisys With the Rietveld Method // Applied Cristallography. Proc. XVII Int. Conf. 31 Aug. – 4 Sept. 1998, Wisla, Poland. – Ed. H. Morawiec and D. Stroz, Word Scientific Publishing Co. – 1998

127. Ягодкин Ю.Д. Комплексные исследования структуры магнитотвердых наноматериалов на основе оксидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – №1. – часть I. – т. 78

128. http://www.slideshare.net/btolfa/ss-2601869 (дата обращения 15.12.2015)

129. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра принципы и применения. – М.: МИР, 1966

130. Коровушкин В.В. ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ. – 1993 – с. 39

131. Rao A. // Science.– 1993.– V.259.– P. 95-99

132. Магниты и магнитные системы. – URL: http://www.magn-ms.ru/index.html (дата обращения: 25.02.2013)

133. IEC/TR 61807:1999 Magnetic properties of magnetically hard materials at elevated temperatures – Methods of measurement. – Geneva.: IEC, 1999

134. Бозорт Р. Ферромагнетизм – М.: под ред. Е. И. Кондорского, Б. Г. Лившица, 1956, – с. 670-673

135. Введенский В.Ю., Лилеев А.С., Перминов А.С. Экспериментальные методы физического материаловедения - М.: МИСИС, 2011

136. Wohlfarth E.P. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles // J.Appl. Phys. – 1958. – **29**. – 595-596

137. O'Grady K., El-Hilo M., Chantrell R.W. The characterization of interaction effects in fine particle systems [Текст] // IEEE Trans. Magn. – 1993 – 29. – № 6. – P.2608-2613

138. Henkel O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // Phys. Stat. Sol. – 1964. – 7. – 919-929

139. А.Г. Савченко, А.С. Бакулина / Процессы намагничивания и перемагничивания спеченных постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками // В сборнике материалов IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники. МИСиС-ULVAC Inc.». -2006. - с. 400-432

140. Структура Fe-Ni-Al сплавов в высококоэрцитивном состоянии / В.П. Менушенков, А.П. Менушенков, В.В.Сидоров, Т.А. Свиридова // В сб. материалов V-го российско-японского семинара МИСиС-Interactive Corporation-СГУ «Оборудование, перспективные технологии, аналитические системы для материаловедения, микро и наноэлектро-ники», 18 – 19 июня – Саратов – 2007 – с. 487

141. Менушенков В.П. Труды IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники» - 22 – 23 мая 2006 - г. Астрахань - М.: Издательство МГИУ - с. 365

142. Щеголева Н.Н., Магат Л.М., Шур Я.С. ФММ. – 1972. – 34. – с. 663-666

143. Самарин Б.А., Шубаков В.С., Максимов Б.А., Конев Н.Н. Магнитные материалы. Научн. тр. МИСиС/ Под редакцией Ч.В. Копецкого, Б.Г. Лившица. - М: Металлургия, 1985

144. Особенности формирования тонкой структуры при отпуске в сплавах типа Х25К15Т / Б.А. Самарин, Б.А. Максимов, В.С. Шубаков, М.И. Иорданова, А.Н. Колчин // МиТОМ. – 1990. – № 2. – с. 84

145. Cahn R.W., Siemers P.A., Geiger J.E., Bardhan P. // Acta Met. – 1987a. – 35. – 2737

146. Cahn R.W., Siemers P.A., Hall E.L. // Acta Met. – 1987b. – 35. – 2753

147. U. Prakash, R.A. Buckley, Y. Jones // Philosophical Mag. A. – 1991. – 64. – P. 797-805

148. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012

149. Применение статистических процедур при определении коэффициентов температурной стабильности гистерезисных свойств/ А.С. Перминов, Е.С. Савченко, Ю.А. Рябова, А.Г. Савченко, В.П. Менушенков, А.С. Лилеев //Мир измерений. – 2014. – №2. – с. 21-25

150. Методика определения параметров температурной стабильности магнитных свойств сплавов для постоянных магнитов/ А.С. Перминов, Е.С. Савченко, Ю.А. Рябова, А.Г. Савченко, В.П. Менушенков //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – №9. – с. 33-36

Приложение А

Статистическая процедура определения параметров температурной стабильности магнитных свойств

Для определения влияния температуры на основные магнитные характеристики сплава Fe_2NiAl, был использован регрессионный анализ. В регрессионном анализе рассматривается односторонняя зависимость случайной зависимой переменной y от неслучайной независимой переменной x. В данном случае, величина y – это магнитное свойство, а величина x – изменение температуры ΔT.

В таблице А. 1 представлены матрица планирования и результаты опытов в N экспериментальных точках.

Таблица А. 1 – Матрица планирования эксперимента

N	x_1	$y_1 \dots y_j \dots y_r$	$\bar{y}$	$S^2_{y_n}$
1	x_{11}	$y_{11} \dots y_{1j} \dots y_{1r}$	$\bar{y}_1$	$S^2_{y_1}$
…		…	…	…
n	x_{n1}	$y_{n1} \dots y_{nj} \dots y_{nr}$	$\bar{y}_n$	$S^2_{y_n}$
…		…	…	…
N	x_{N1}	$y_{N1} \dots y_{Nj} \dots y_{Nr}$	$\bar{y}_N$	$S^2_{y_N}$

Для дальнейшего анализа понадобятся следующие обозначения:

N – число экспериментальных точек;

r – число параллельных опытов.

Для построения моделей регрессии, определения коэффициентов выбранной модели, и дальнейшего определения температурных параметров нужно провести следующие действия:

1) Определить среднее значение отклика в каждой экспериментальной точке:

$$\bar{y}_n = \frac{\sum_{j=1}^{r} y_{nj}}{r} \qquad \text{(A. 1)}$$

2) Определить дисперсии воспроизводимости s_{ex}^2 в каждой точке:

$$s_{ex}^2 = \frac{\sum_{j=1}^{r_u} (y_{nj} - \bar{y}_n)^2}{r - 1} \qquad \text{(A. 2)}$$

с числом степеней свободы $f_{S_{ex}^2} = r - 1$.

3) Определить общую дисперсию для всех экспериментальных данных. Это действие возможно, только при условии статистической однородности дисперсий. Проверка однородности дисперсий проводится с помощью критерия Кохрена:

$$G = \frac{\max s_{ex}^2}{\sum_{u=1}^{N} s_{ex}^2} \qquad \text{(A. 3)}$$

Если $G<G_{таб}(r-1;N)$, принимается гипотеза, что все дисперсии статистически одинаковы.

а) Если дисперсии одинаковы, общая дисперсия определяется как среднеарифметическое значение из всех дисперсий:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum_{n=1}^{N} s_{ex}^2}{N} \qquad \text{(A. 4)}$$

с числом степеней свободы $f_{y_u} = N(r - 1)$.

б) Если дисперсии неодинаковы, в каждой экспериментальной точке вводятся веса p_n:

$$p_n = \frac{1}{s_{ex}^2} \qquad \text{(A. 5)}$$

4) Определение остаточной дисперсии;

5) Вычисление оценок параметров моделей по методу наименьших квадратов (МНК).

После анализа полученных в ходе измерений данных строится регрессионная модель (линейная или квадратичная). Далее рассчитываются коэффициенты модели регрессии с помощью метода наименьших квадратов. Метод наименьших квадратов – метод нахождения оптимальных параметров линейной регрессии, таких, что сумма квадратов ошибок (регрессионных остатков) минимальна.

Вычисление коэффициентов модели линейной регрессии всегда происходит одинаково и сводится к решению системы линейных уравнений, равных количеству искомых коэффициентов.

$$B_r = a \cdot x + b \tag{А. 6}$$

Или

$$H_{cB}(H_{cJ}) = a \cdot x + b \tag{А. 7}$$

где B_r – значение остаточной индукции, Тл;

H_{cB} – значение коэрцитивной силы по индукции, кА/м;

H_{cJ} – значение коэрцитивной силы по намагниченности, кА/м;

x – разность температуры измерения $T_{изм}$ и комнатной температуры $T_{комн}$, К;

a, b – коэффициенты регрессии.

Квадратичная модель регрессии имеет следующий вид:

$$B_r = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \tag{А. 8}$$

Или

$$H_{cB}(H_{cJ}) = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \tag{А. 9}$$

где B_r – значение остаточной индукции, Тл;

H_{cB} – значение коэрцитивной силы по индукции, кА/м;

H_{cJ} – значение коэрцитивной силы по намагниченности, кА/м;

x – разность температуры измерения $T_{изм}$ и комнатной температуры $T_{комн}$, К;

a, b, c – коэффициенты регрессии.

Таким образом, линейный температурный коэффициент остаточной индукции, коэрцитивной силы по индукции, коэрцитивной силы по намагниченности определяется как:

$$\alpha_{B_r} = a/b \tag{А. 10}$$

Или

$$\alpha_{H_{CB}}(\alpha_{H_{CJ}}) = a/b \tag{А. 11}$$

где α_{B_r} – линейный температурный коэффициент остаточной индукции, $К^{-1}$;

$\alpha_{H_{CB}}$ – линейный температурный коэффициент коэрцитивной силы по индукции, К$^{-1}$;

$\alpha_{H_{CJ}}$ –линейный температурный коэффициент коэрцитивной силы по намагниченности, К$^{-1}$;

a, b – коэффициенты модели регрессии.

Квадратичный температурный коэффициент остаточной индукции (коэрцитивной силы) будет определяться как

$$\beta_{B_r} = a/c \tag{A. 12}$$

Или

$$\beta_{H_{CB}}(\beta_{H_{CJ}}) = a/c \tag{A. 13}$$

где β_{B_r} – линейный температурный коэффициент остаточной индукции, К$^{-1}$;

$\beta_{H_{CB}}$ – линейный температурный коэффициент коэрцитивной силы по индукции, К$^{-1}$;

$\beta_{H_{CJ}}$ –линейный температурный коэффициент коэрцитивной силы по намагниченности, К$^{-1}$;

a, c – коэффициенты модели регрессии.

6) Оценка адекватности моделей экспериментальным данным проверяется критерием Фишера. При наличии повторных опытов, то есть при известной дисперсии воспроизводимости S_{ex}^2, строится отношение Фишера:

$$F = \frac{S_e^2}{S_{ex}^2} \tag{A. 14}$$

где $S_e^2 = \dfrac{\sum(\hat{y}_u - \bar{y}_u)^2}{N-k}$ – остаточная дисперсия с $f_{S_e^2} = N - k$ степенями свободы;

S_{ex}^2 – дисперсия воспроизводимости экспериментальных данных с *N(r-1)* степенями свободы.

Если $F < F(0.95, f_{s_e^2}, f_{s_{ex}^2})$, то принимается гипотеза об адекватной аппроксимации экспериментальных данных моделью, а остаточная ошибка $s^2_{ост}$ принимается как оценка случайной ошибки эксперимента и используется в дальнейшем в статистическом анализе оценок параметров и построении доверительных интервалов.

7) Определение дисперсий параметров моделей $S_{b_i}^2$:

а) Если ошибка эксперимента известна:

$$S_{b_i}^2 = S_{\bar{y}}^2 \cdot c_{ii} \qquad \text{(А. 15)}$$

где c_{ii} – диагональный элемент матрицы $C = (X^T X)^{-1}$

б) Если ошибка эксперимента неизвестна:

$$S_{b_i}^2 = S_{ост}^2 \cdot c_{ii} \qquad \text{(А. 16)}$$

Для ортогональных планов:

$$c_{ii} = \frac{1}{\sum x_i^2} \qquad \text{(А. 17)}$$

8) Проверка значимости оценок коэффициентов проводится по критерию Стьюдента. Рассчитывается t-критерий для каждого коэффициента регрессии:

$$t_{bi} = \frac{b_i}{S_{bi}} \qquad \text{(А. 18)}$$

Если t_{bi} больше $t_{таб}(0.95; f_{Sbi})$, принимается гипотеза значимости оценки коэффициента b_i.

9) В случае значимости коэффициентов регрессии по формулам (А. 10; А. 11) и (А. 12; А. 13) рассчитываются температурные коэффициенты.

10) Ошибка определения температурных коэффициентов:

а) линейного температурного коэффициента:

$$\Delta\alpha = \frac{d}{da}\left(\frac{a}{b}\right)\cdot\Delta a + \frac{d}{db}\left(\frac{a}{b}\right)\cdot\Delta b = \frac{\Delta a}{b} + \frac{a\cdot\Delta b}{b^2} \qquad \text{(А. 19)}$$

б) квадратичного температурного коэффициента:

$$\Delta\beta = \frac{d}{da}\left(\frac{a}{c}\right)\cdot\Delta a + \frac{d}{dc}\left(\frac{a}{c}\right)\cdot\Delta c = \frac{\Delta a}{c} + \frac{a\cdot\Delta c}{c^2} \qquad \text{(А. 20)}$$

Для обработки экспериментальных данных также была использована программа Statgraphics plus.

Статистическая процедура определения параметров температурной стабильности разработана в соавторстве и описана в работах [149; 150].