

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

на правах рукописи

Ершов Николай Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
МАГНИТОМЯГКИХ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико–математических наук

Научный консультант:
доктор физико–математических наук,
Горностырев Юрий Николаевич

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1 БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В МАГНИТОМЯГКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–КРЕМНИЙ	33
1.1 Рентгеновский структурный анализ монокристаллов	34
1.1.1 Локальное упорядочение атомов кремния в α -железе	37
1.1.2 Тепловое диффузное рассеяние	52
1.1.3 Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на атомную структуру	66
1.2 ЯГР–спектроскопия магнитомягких железокремнистых сплавов	73
1.2.1 Локальные конфигурации атомов в неупорядоченных сплавах железо–кремний	75
1.3 Выводы	84
2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВАХ	86
2.1. Локальные деформации решетки α -железа вокруг атома кремния и обусловленное ими диффузное рассеяние	86
2.1.1 Методы расчета смещений атомов железа вблизи одиночного атома кремния	86
2.1.2 Локальные деформации решетки железа вокруг атома кремния	89
2.1.3 Диффузное рассеяние рентгеновских лучей, обусловленное локальными деформациями ОЦК решетки железа	93
2.2 Ближний порядок и смещения атомов в сплаве железо–кремний	96
2.2.1 Метод расчета упорядочения комплексов атомов кремния в ОЦК железе	96
2.2.2 Энтальпия растворения и химическая связь	97
2.2.3 Атомные смещения при замещении атомов железа кремнием	99
2.3 Формирование ближнего порядка в разбавленном растворе	

кремния в железе	101
2.3.1 Метод расчета энергии эффективных взаимодействий и кластерных конфигураций	101
2.3.2 Энергия эффективного Si–Si взаимодействия в α -железе	105
2.3.3 Формирование ближнего упорядочения кремния в α -железе	106
2.4 Механизм формирования ближнего порядка в сплаве железо–кремний и влияние магнетизма на упорядочение	109
2.4.1 Магнитное состояние и энергия эффективного взаимодействия атомов кремния в α -железе	109
2.4.2 Монте–Карло моделирование ближнего порядка в сплаве железо–кремний	112
2.4.3 Образование комплексов пары атомов кремния с вакансией и диффузионная перестройка ближнего порядка <i>B2</i> в $D0_3$ при отжиге	117
2.5 Выводы	122
3 ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ИЛИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ	125
3.1 Отжиг в постоянном магнитном поле – термомагнитная обработка (ТМО)	126
3.1.1 Анизотропия пространственного распределения областей с <i>B2</i> упорядочением	126
3.1.2 Локальные координации атомов в сплавах железо–кремний	133
3.2 Отжиг в поле растягивающего напряжения – термомеханическая обработка (ТМехО)	141
3.3 Механизм реализации эффектов ТМО и ТМехО	145
3.4 ТМО в переменном магнитном поле	152
3.5 Структура сплавов железо–кремний с 8 и 10 % кремния	167
3.6 Выводы	179

4 МАГНИТОМЯГКИЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Fe–Si–Nb–B–Cu В АМОРФНОМ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ	184
4.1 Структура нанокристаллов в сплаве $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ до и после термомеханической обработки	185
4.2 Релаксация состояния с наведенной магнитной анизотропией в нанокристаллическом сплаве $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$	199
4.3 Структура и свойства сплавов Fe–Si–Nb–B–Cu с разным содержанием кремния и магнитной анизотропией, индуцированной термомеханической обработкой	209
4.3.1 Магнитные свойства Fe–Si–B–Nb–Cu сплавов в нанокристаллическом состоянии	210
4.3.2 Структура железокремнистых нанокристаллов с разным содержанием кремния	213
4.3.2.1 Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов	213
4.3.2.2 Анализ ЯГР–спектров нанокристаллических сплавов	225
4.3.3 Остаточные деформации и наведенная магнитная анизотропия	231
4.4 Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру нанокристаллического сплава $Fe_{81}Si_6Nb_3B_9Cu_1$	237
4.5 Влияние отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в сплаве $Fe_{81}Si_6Nb_3B_9Cu_1$	252
4.6 Термическая стабильность деформаций нанокристаллов в сплаве $Fe_{81}Si_6Nb_3B_9Cu_1$, возникших во время отжига под действием растягивающей нагрузки	270
4.7 Выводы	283
5 Заключение	288
Список статей автора по теме диссертации	295
ЛИТЕРАТУРА	299

ВВЕДЕНИЕ

Прецизионные магнитомягкие сплавы на основе железа и кремния занимают особое место среди современных металлических материалов в связи с их широким применением в электроэнергетике, в электро- и радиотехнике, автоматике, телемеханике, и приборостроении в качестве материалов магнитопроводов различных машин и аппаратов [1]. Если учесть их удельную долю в промышленном производстве и рекордные эксплуатационные свойства [2–5], то сплавам железа, легированным до 10 %¹ кремнием, или электротехническим сталям нет равных среди других магнитных материалов. Электротехнические стали имеют продолжительную историю открытия, развития технологии промышленного производства, совершенствования эксплуатационных свойств на основе постоянно накапливаемых научных знаний [1].

Впервые в 1900 году W. Barrett и др. сообщили [6], что легирование железа кремнием увеличило электрическое сопротивление и уменьшило коэрцитивную силу. В 1903 году началось промышленное производство железокремнистых сплавов в виде горячекатаных поликристаллических листов, имеющих случайную ориентацию кристаллических зерен. Благодаря высокой магнитной проницаемости, меньшему гистерезису и сокращению вихретоковых потерь лист кремнистого железа в течение нескольких лет заменил другие магнитомягкие материалы. Важный шаг на пути совершенствования электротехнических сталей сделал N. Goss, который в 1935 году показал, что с помощью процедуры, сочетающей холодную прокатку и отжиг, могут быть получены листы с ориентированным зерном [7]. Текстура Госса характеризуется кристаллитами, которые ориентированы своими плоскостями (110) параллельно плоскости листа с общим направлением [001], лежащим в этой плоскости. Магнитные свойства такой стали отличаются низкой коэрцитивными силой и очень высокой максимальной проницаемостью [8]. Последующее повышение качества электротехнических

¹ Здесь и далее содержание указано в атомных процентах, в других случаях имеется специальное пояснение.

сталей связано с дальнейшим совершенствованием кристаллической ориентации [9], изолирующими покрытиями, термомагнитной или термомеханической обработкой.

Кристаллы железа и магнитомягких сплавов на его основе, обладающие объемно–центрированной кубической решеткой, характеризуются острой зависимостью магнитных свойств (например, намагниченности) от направления относительно кристаллографических осей – кристаллографической магнитной анизотропией [3]. Направлениями легкого намагничивания являются ребра куба – тетрагональные оси типа $\langle 100 \rangle$, направления вдоль пространственной диагонали куба $\langle 111 \rangle$ – направления наиболее трудного намагничивания. Но только в сплавах или магнитомягких материалах на их основе наряду с кристаллографической анизотропией имеет место наведенная магнитная анизотропия, от которой в большой степени зависят магнитные свойства и доменная структура [10–13]. Наведённая магнитная анизотропия может возникнуть вследствие отжига в магнитном поле (термомагнитная обработка – ТМО) или в поле механических напряжений (термомеханическая обработка – ТМехО). Направление наведенной магнитной анизотропии совпадает с одной из осей легкого намагничивания, составляющей наименьший угол с направлением приложенного при отжиге магнитного поля или механической нагрузки. Развитие технологий получения прецизионных магнитомягких материалов показало, что ТМО или ТМехО гораздо более эффективны в случае однородных, химически чистых сплавов [11,14]. Величина эффекта зависит от концентрации кремния [15].

Со времени обнаружения влияния внешнего магнитного поля, приложенного при отжиге, на магнитные свойства электротехнической стали [16] и сплавов железа с никелем и кобальтом, и железа с никелем [17,18] сформировались представления о структурной диффузионной природе магнитной анизотропии [10,14,19], наведенной при термомагнитной или термомеханической обработке. Для объяснения ее происхождения в различных материалах было предложено несколько теоретических моделей [18,20–24], которые подробно анализируются во многих обзорных работах и монографиях [10,14].

Наиболее подходящей для железокремнистых сплавов является теория направленного парного упорядочения примесных атомов в твердом растворе замещения, разработанная L. Neel [25,26] и независимо S. Taniguchi, M. Yamamoto [27]. Согласно теории Нееля, Танигучи и Ямомото во время отжига при температуре, достаточно высокой для диффузии атомов примеси, но ниже точки Кюри, T_C , пары одноименных атомов будут занимать соседние узлы кристаллической решетки вдоль одного из направлений легкого намагничивания, обеспечивающие минимальный угол между осью пары и вектором намагниченности образца [14]. Направленное упорядочение после охлаждения до комнатной температуры будет "заморожено" ввиду низкой диффузионной подвижности атомов.

Эта теория блестяще объяснила возникновение и температурную стабильность одноосной магнитной анизотропии. Она имела ряд следствий, которые неоднократно подтверждались экспериментально. Например, то, что парное упорядочение отсутствует в чистых металлах и сплавах с изотропным дальним порядком, а также то, что температура обработки должна быть ниже T_C , но достаточной для диффузии атомов. Закалка от температуры выше T_C или отжиг во вращающемся поле должны подавлять направленное упорядочение. Изменения магнитных свойств, приобретенные при отжиге в магнитном поле, термически стабильны при температурах вплоть до 250°C, т.е. при низких температурах, когда диффузионные процессы затруднены. Позднее экспериментально было показано, что энергия активации процесса при термомагнитной обработке сравнима с энергией диффузии кремния в ферритах [28].

Более чем за полвека, прошедшие с момента возникновения гипотезы Нееля, появилось много косвенных подтверждений существования указанного механизма (направленного упорядочения примесных атомов), однако до начала работ по теме диссертации какие-либо прямые доказательства реализации направленного упорядочения отсутствовали. Атомная структура кристаллических сплавов системы железо–кремний неоднократно и очень пристально исследовалась на протяжении многих лет. Результаты таких исследований можно найти в

многочисленных оригинальных источниках, учебниках и монографиях. Например, зависимость параметра кристаллической решетки от содержания кремния описана в монографии [2], равновесная фазовая диаграмма приведена в [29], ее современный обзор с анализом в [30], результаты исследований структуры прямыми методами такими, как дифракция электронов – [30–32], нейтронов – [33–39], рентгеновских лучей – [32,40] и ЯГР–спектроскопия (эффект Мессбауэра) – [41–47]. В соответствии с современными представлениями [29,30] при меньших концентрациях кремния (до 8 %) железокремнистый сплав представляет собой неупорядоченный твердый раствор A_2 или α -фазу. По мере роста C_{Si} в той или иной степени проявляются две упорядоченные фазы α_1 и α_2 , имеющие структуры $D0_3$ и $B2$, соответственно [33].

Таким образом, несмотря на то, что атомная структура и свойства магнитомягких Fe–Si сплавов интенсивно исследовались на протяжении многих лет, до начала исследований по теме диссертации прямых структурных наблюдений, которые подтверждали или опровергали теорию направленного упорядочения [25–27], не было. Вопрос о происхождении наведенной магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах остается открытым до тех пор, пока не будут однозначно с помощью прямых структурных методов обнаружены особенности их атомного строения, которые при определенных условиях, например, под действием насыщающего магнитного поля или поля механических напряжений при отжиге упорядочиваются в виде анизотропного распределения атомов кремния в ОЦК железе, образуя их направленное упорядочение [14]. Поэтому была поставлена задача структурными исследованиями подтвердить или опровергнуть существование одноосных анизотропных конфигураций атомов кремния в ОЦК кристаллах магнитомягкого сплава железо–кремний, имеющих в результате ТМО или ТМехО наведенную анизотропию магнитных свойств.

Если совершенствование мягких магнитных свойств железокремнистых сталей для их промышленного применения были связаны с совершенствованием их кристаллической структуры и текстуры, то нанокристаллические сплавы на основе железа и кремния, открытые Yoshizawa, Oguma и Yamauchi в 1988 году [48],

обладают экстраординарными магнитомягкими свойствами [49,50], представляющими собой уникальную комбинацию низких потерь, высокой проницаемости и около нулевой магнитострикции, за счет очень мелкого по размерам зерна [51]. Материал производится контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния сплава Fe–Si–B с небольшими добавками меди (1 %) и ниобия (3 %). Аморфный материал может быть получен либо напылением в виде тонкой пленки или в виде ленты быстрой закалкой из расплава [52]. Особенностью нового материала является его сверхтонкая микроструктура из ОЦК Fe–Si зерен с размерами 10 – 15 нм, благодаря которым происходят их мягкие магнитные свойства, в честь которых их назвали нанокристаллическими [51]. Смягчение магнитных свойств происходит потому, что размер зерна меньше, чем длина ферромагнитного обмена, которая по величине порядка ширины доменной стенки. Локальные магнитные анизотропии зерен ориентированы беспорядочно и усредняются обменным взаимодействием так, что нет никакого результирующего их влияния на процесс намагничивания.

Нанокристаллическая структура с хорошими мягкими магнитными свойствами получается в ленте сплава Fe–Si–Nb–Cu–B при первичной кристаллизации ОЦК Fe(Si) зерен из аморфного состояния до того, как начнут кристаллизоваться интерметаллические фазы, такие как соединения железа и бора. Следовательно, для получения наноструктуры необходимы высокая скорость зарождения кристаллов Fe–Si и замедление роста других выделений, что достигается легированием специальными элементами (Cu, Nb), которые способствуют образованию зародышей ОЦК Fe, сдерживают рост зерна и одновременно препятствуют формированию интерметаллических фаз. Нанокристаллическая микроструктура, полученная путем кристаллизации из аморфного состояния, состоит из двух фаз [51]: (1) ориентированные случайным образом ОЦК зерна α -Fe(Si) и (2) остающаяся в аморфном состоянии матрица, доли которых, а также локальные атомные концентрации в основном определяются исходным составом сплава.

Подобно кристаллическим магнитомягким железокремнистым сплавам в

нанокристаллических сплавах Fe–Si–Nb–Cu–В имеют место магнитные анизотропии [51], такие как магнитокристаллическая, магнитоупругая, наведенная магнитная анизотропия, индуцированная ползучестью, – эффект ТМехО, и наведенная магнитная анизотропия, индуцированная магнитным полем, – эффект ТМО. Механизмы формирования наведенной магнитной анизотропии в нанокристаллических сплавах системы Fe–Si–Nb–Cu–В в настоящее время являются предметом оживленной дискуссии [51]. Наибольшее внимание привлекает вопрос о происхождении магнитной анизотропии, индуцированной в процессе отжига под действием растягивающей нагрузки – ТМехО [53,54], впервые обнаруженной А. А. Глазером и др. Авторы работы [53] предположили, что магнитная анизотропия обусловлена остаточной упругой деформацией в решетке нанокристаллов. Позднее, учитывая двухфазное строение нанокристаллических сплавов, причиной магнитной анизотропии, наведенной при ТМехО, было предложено считать неупругую поляризацию аморфной фазы аналогично анизотропии, развивающейся в аморфном состоянии [55], поскольку не было прямых свидетельств анизотропии формы или кристаллографической текстуры кристаллической фазы.

Характер магнитной анизотропии, наведенной при отжиге под действием растягивающей нагрузки, приложенной вдоль ленты, зависит от концентрации кремния в сплаве [56]. При высоком содержании кремния вдоль ленты наблюдается жесткая магнитная ось, которая в сплавах с концентрацией Si ниже 10 % превращается в легкую магнитную ось. Поскольку кристаллы сплава железо–кремний меняют знак константы магнитоупругого взаимодействия, то эффект был объяснен магнитоупругой анизотропией ОЦК Fe–Si зерен из-за растягивающих усилий со стороны пластически деформированной аморфной матрицы [56]. Одновременно существовала иная точка зрения о том, что ответственным за магнитную анизотропию, наведенную при отжиге под нагрузкой, является направленное парное упорядочение атомов кремния в нанокристаллах [57]. Поскольку до недавнего времени отсутствовали данные прямых наблюдений структурной анизотропии, то причины и механизмы возникновения и стабильности

наведенной магнитной анизотропии довольно активно изучались [58].

Прямое доказательство структурного происхождения магнитной анизотропии, индуцированной механическим напряжением, было приведено в сообщениях М. Ohnuma и др. [59,60], которые впервые по сдвигам одной рентгеновской дифракционной линии наблюдали остаточные деформации кристаллической решетки нанокристаллов. В продольной дифрактограмме пик (310) сдвигается в меньшие углы рассеяния, а в поперечной – в большие. При напряжении 200 МПа разница в углах рассеяния около 0.1° , следовательно, расстояния между плоскостями (310), нормальными направлению растяжения, на 0.2 % больше, чем между плоскостями, параллельными ему [59]. Увеличение межплоскостных расстояний (310) пропорционально приложенному при ТМехО напряжению (от 100 до 620 МПа) и линейно коррелирует с плотностью энергии магнитной анизотропии [60]. Был сделан вывод о том, что наблюдаемая после ТМехО магнитная анизотропия происходит из-за магнитоупругого эффекта за счет деформации Fe–Si нанокристаллов, сдавленных окружающей аморфной фазой.

Оставалось не ясно, являются ли они следствием направленного индуцированного растяжением упорядочения множества пар атомов [57] или растяжениями из-за какого-то внутреннего напряжения [54]. Поскольку в работах [59,60] рассматривались сдвиги только одного брэгговского рефлекса, то информация об остаточных деформациях решетки нанокристаллов являлась недостаточно полной, не давала детального описания искажений, их зависимости от кристаллографических направлений. Кроме того, не было исследовано влияние химического состава Fe–Si нанокристаллов на величину и анизотропию остаточных деформаций, их термическую стабильность, не объяснена причина смены типа магнитной анизотропии с продольной на поперечную при увеличении концентрации кремния [54,56]. В 2010 году авторы работ [59,60] и G. Herzer добавили в рассмотрение сдвиги пиков (222), (321), (220) в рентгеновских дифрактограммах, снятых при продольном и поперечном сканировании ленточных образцов сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_9\text{B}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{15.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [61]. Они обнаружили существенную зависимость деформаций от

кристаллографического направления. В направлении $\langle 111 \rangle$ деформации минимальные, а вдоль оси $\langle 310 \rangle$ наибольшие. Подробнее этот эффект будет описан ниже (разделы 4.3 и 4.5), поскольку в ходе исследований по теме диссертации эта сильная монотонная зависимость деформаций в направлении $[hkl]$ от угла между этим направлением и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ была обнаружена раньше и исследована независимо и значительно более детально [62].

Магнитная анизотропия, наведенная при нанокристаллизации в магнитном поле (ТМО), прежде всего, происходит от ОЦК зерен [63,64], потому что отжиг в магнитном поле может индуцировать магнитную анизотропию в материале только в том случае, когда температура отжига ниже его температуры Кюри, и температура Кюри аморфной матрицы значительно ниже температуры отжига при ТМО [51]. Энергия наведенной магнитной анизотропии, индуцированной при ТМО, сопоставима с энергией наведенной магнитной анизотропии, наблюдаемой в обычных α -FeSi монокристаллах [65,66], в которых предполагается, что формирование анизотропии, индуцированной полем, возникает из-за направленного упорядочения пар атомов кремния.

Таким образом, наведенная магнитная анизотропия, индуцируемая при ТМО или ТМехО, накладывается на кристаллографическую анизотропию и существенно меняет характер зависимости магнитных свойств от направления. Наведенную магнитную анизотропию можно формировать, менять ее тип, степень остроты в процессе отжига в магнитном поле или в поле механических напряжений.

Актуальность темы диссертации сводится к тому, что:

- несмотря на то, что на момент начала работы над диссертацией имелись некоторые основанные на косвенных наблюдениях представления о природе наведенной магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, не было прямых надежно обоснованных данных об их атомной структуре, закономерностях ее формирования и ее изменениях под воздействием магнитного поля или механического напряжения при отжиге;

- уровень развития современных теоретических и экспериментальных методов исследования тонких особенностей и тенденций локального химического упорядочения в бинарных сплавах соответствовал поставленным задачам и обеспечивал возможность получения положительных результатов;
- для успешного выполнения исследований по теме диссертации требуется существенное повышение чувствительности прямых методов исследования атомной структуры, что является важнейшей технической задачей, решаемой в ходе исследований, представленных в диссертации, и имеет большое самостоятельное значение;
- исследования по теме требуют освоения и развития методов и подходов в экспериментальных и теоретических исследованиях, которые могут быть в дальнейшем использованы для аналогичных исследований других явлений и других объектов, например, таких как эффект гигантской магнитоstriction в сплавах железа с алюминием, галлием и германием;
- достоверные сведения о механизме формирования наведенной магнитной анизотропии в кристаллических и нанокристаллических сплавах на основе железа необходимы специалистам – разработчикам магнитомягких материалов и изделий из них для целенаправленного совершенствования опытных и промышленных технологий.

Тема диссертации полностью соответствует нескольким пунктам Перечня критических технологий Российской Федерации, утвержденных Указами Президента РФ в 2002, 2006 и 2011 годах, таким как «Металлы и сплавы со специальными свойствами» (2002), «Нанотехнологии и наноматериалы» и «Технологии создания и обработки кристаллических материалов» (2006), «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» (2011).

Исследования по теме диссертации выполнены в лаборатории микромагнетизма Института физики металлов УрО РАН в рамках комплексных бюджетных тем: 1 – «Природа одноосной анизотропии и способы формирования свойств магнитомягких ферромагнетиков при внешних воздействиях»

(«Одноосность», № гос. регистрации 01.200103143 (2001 – 2003)); 2 – «Магнитные структуры, спиновый транспорт и методы направленной модификации физических свойств в функциональных магнитных материалах на основе металлических и полупроводниковых гетероструктур, интерметаллических и металлических соединений в кристаллическом, наноструктурном и аморфном состояниях» (гос. регистрация, постановление Президиума РАН от 21 февраля 2006 года № 51 (2006 – 2010)); 3 – «Структурные и микромагнитные свойства кристаллических, аморфных и наноструктурированных сплавов, содержащих 3d- и 4f- элементы, как основа для разработки новых функциональных материалов» (шифр «Спин», № гос. регистрации 01200613391 (2010–2013)); 4 – «Новые многокомпонентные и наноструктурированные функциональные магнитные материалы» (шифр «Магнит», № гос. регистрации 01201463328 (2014 – 2016)). В рамках государственного контракта от 22 марта 2007 г. № 02.513.11.3053 (Шифр «2007–3–1.3–07–01–156») «Разработка наноструктурных материалов со специальными практически важными механическими, магнитными и электрическими свойствами для новых конструкционных и функциональных применений».

Исследования выполнялись при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Влияние атомно–кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред» (координатор – академик РАН Ю. А. Осипьян), проект «Влияние атомно–кристаллической и электронной структуры на наведенную магнитную анизотропию и магнитные свойства магнитомягких ферромагнетиков» (2005 – 2007), при поддержке программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Новые материалы и структуры» (координатор – член-корр. РАН, В. В. Кведер), проект № 09–Т–2–1015 «Оптимизация структуры нанокристаллических магнитных материалов со специальным комплексом свойств» (2009 – 2011), при поддержке Программы Отделения физических наук РАН «Новые материалы и структуры» (координатор – член-корреспондент РАН В. В. Кведер), проект УрО РАН № 10 «Влияние состава и локальной атомной структуры на магнитные и магнитотепловые свойства нанокристаллических ферромагнитных сплавов» (2009

– 2011 гг.), при поддержке Программы Отделения физических наук РАН № 5 «Физика новых материалов и структур» (координатор – член-корреспондент РАН В. В. Кведер), проект УрО РАН № 12–Т–2–1007 «Обоснование особых магнитных свойств и разработка технологических принципов получения нанокристаллических магнитно мягких материалов для высокотемпературных применений» (2012 – 2014 гг.), при поддержке Программы Президиума РАН № 24 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (координатор – академик РАН Ж. И. Алферов), проект № 12–П–23–2005 «Нанокристаллические ферромагнитные материалы: структура и функциональные свойства» (2012 – 2014 гг.), по программе № 9 УрО РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов» (руководитель – академик РАН В. В. Устинов), проект УрО РАН № 15–9–2–33 (2015 – 2017 гг., руководитель – Б. Н. Филиппов) «Разработка способов получения и исследование магнитных свойств нанокристаллических магнитомягких материалов на основе железа и кобальта с новыми функциональными возможностями при высокотемпературных применениях».

При поддержке грантов РФФИ № 03–02–16185 «Эффект осевой анизотропии ближнего порядка в кубических кристаллах, его генезис и использование для оптимизации динамики доменов и формирования свойств магнитных материалов», № 06–02–17082 «Исследование эффекта направленного упорядочения атомов и его влияния на тонкие особенности структуры и магнитные свойства магнитомягких ферромагнетиков на основе железа», № 10–02–00435 «Магнитно–обусловленное локальное атомное упорядочение и его влияние на анизотропию магнитных свойств и эффект ее перестройки в кристаллических и нанокристаллических ферромагнетиках».

В связи с вышеизложенным была сформулирована следующая **цель исследований**: выяснение закономерностей формирования атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, установление зависимости атомной структуры сплавов от содержания кремния, условий термической обработки, в частности, от

действия внешнего магнитного поля или поля механического напряжения. Развитие представлений о механизме влияния структурных состояний на фундаментальные, практически важные магнитные свойства, расширяющих возможности совершенствования магнитомягких сплавов на основе железа.

Для достижение поставленной цели должны быть решены следующие **задачи исследования**:

1. Прямыми структурными методами, такими как рентгеновская дифракция и ядерная гамма–резонансная спектроскопия определить особенности атомной структуры сплавов железа с кремнием при концентрации кремния 5 – 10 %, установить наличие или отсутствие ближнего и/или дальнего упорядочения в расположении атомов кремния. Выяснить зависимость атомной структуры от содержания кремния и условий термической обработки.
2. Теоретическими первопринципными методами исследовать: (1) влияние замещения атомов железа атомами кремния в ОЦК решетке железа на расположение атомов железа, на величину магнитного момента и сверхтонкого поля атома железа; (2) растворимость кремния в α -железе, энергетическую эффективность формирования сверхструктур $B2$ и $D0_3$, анизотропию атомных смещений в ближайшем окружении пары атомов кремния и ее роль в формировании локального упорядочения; (3) влияние магнитного состояния на энергию эффективного взаимодействия атомов $Si - Si$ и на формирование атомных конфигураций в зависимости от температуры и концентрации; и (4) диффузионные механизмы перестройки пары $Si - Si$ из локального порядка $B2$ типа в $D0_3$ и вращения оси $B2$ пары в ферромагнитном состоянии.
3. Установить влияние отжига в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения на атомную структуру железокремнистых сплавов, на характер локального упорядочения и на пространственное распределение кластеров с локальным упорядочением.
4. Определить и проанализировать изменения атомных конфигураций в

окружении атомов железа, атомной структуры и фазового состава сплавов при термических обработках, оценить соответствие результатов первопринципных расчетов и результатов, полученных экспериментальными методами.

5. Сформулировать представления о механизме формирования наведенной анизотропии магнитных свойств в кристаллах железокремнистого сплава, основанные на новых результатах экспериментальных и теоретических исследований.
6. Определить атомную структуру и фазовый состав нанокристаллизующихся сплавов Fe–Si–Nb–Cu–В в исходном состоянии – после быстрой закалки из расплава и после нанокристаллизующего отжига. Выяснить влияние концентрации кремния, внешнего магнитного поля и поля механических напряжений на структуру нанокристаллов α -Fe(Si), полученных в сплавах в результате нанокристаллизации.
7. Детально исследовать особенности атомной структуры нанокристаллов, которые формируются в результате ползучести материала ленты при отжиге в поле механических напряжений, создаваемых растягивающей нагрузкой. Определить значения остаточных деформаций решетки вдоль направления приложения нагрузки и поперек него, установить их зависимость от величины напряжения и от кристаллографического направления в нанокристаллах.
8. Построить феноменологическую модель, объясняющую механизм формирование наведенной магнитной анизотропии и изменение ее типа с продольного на поперечный при увеличении концентрации кремния в сплаве, на основании новых данных о структуре нанокристаллов.
9. Исследовать термическую стабильность остаточных деформаций и связанных с ней магнитных свойств нанокристаллических сплавов Fe–Si–Nb–Cu–В, полученных в результате отжига под действием растягивающей нагрузки. Сравнить результаты исследований для сплавов с низким и высоким содержанием кремния, соответственно, с продольной и поперечной

наведенной магнитной анизотропией.

10. Провести сравнительный количественный анализ степени анизотропии упругих свойств в нанокристаллах с массивными кристаллами того же состава. Проанализировать возможность количественного описания растяжений и сжатий кристаллической ОЦК решетки нанокристаллов в рамках теории упругих деформаций с учетом кубической симметрии.

Научная новизна исследования.

1. В исследованиях структуры бинарных сплавов на основе железа реализован комплексный подход, сочетающий детальный анализ распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и численное разложение Мессбауэровских спектров поглощения на вклады от координаций с разным количеством атомов кремния в первых двух – трех координационных сферах атома железа. Новый подход позволил получить новые данные об атомной структуре кристаллических железокремнистых сплавов:
 - 1.1. В железокремнистых сплавах, содержащих от 5 до 10 % кремния, обнаружены субнанометровые локально упорядоченные кластеры, которые состоят из пары состыкованных гранями ячеек $B2$ фазы, имеющих общую грань, окруженной растянутыми ячейками α -железа.
 - 1.2. При увеличении концентрации кремния до 8 % в сплаве появляются области с $D0_3$ локальным порядком (фаза α_1 со стехиометрией Fe_3Si), имеющие средний размер около 2 нм. Установлено, что $B2$ кластеры формируется при высоких температурах ($T > T_C$) и сохраняются при охлаждении, а при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей с $D0_3$ упорядочением.
 - 1.3. Показано, что при термомагнитной или термомеханической обработке пары атомов кремния или пары ячеек с локальным упорядочением $B2$ типа преимущественно ориентируются вдоль направления приложения магнитного поля или растягивающего напряжения, что является прямым подтверждением справедливости гипотезы Нееля, Танигучи, Ямомото.

- 1.4. Показано, что при наведении магнитной анизотропии в процессе термических обработок в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения, количество пар атомов кремния существенно не изменяется, следовательно, что эффект достигается за счет их перераспределения и направленного упорядочения.
2. Исследованы закономерности формирования атомной структуры железокремнистых сплавов:
 - 2.1. Первопринципными теоретическими методами исследован механизм формирования ближнего порядка в железокремнистых сплавах, установлена определяющая роль магнитного состояния сплава на характер локального упорядочения. Результаты теоретических исследований использовались для интерпретации результатов, полученных в экспериментальной части диссертационной работы.
 - 2.2. Показана роль анизотропных B_2 кластеров в улучшении или ухудшении магнитомягких свойств и стабилизации или дестабилизации доменной структуры сплавов при разных условиях термических обработок, таких как закалка или медленное охлаждение, отжиг в переменном или вращающемся поле и т.п.
 - 2.3. Развита представления о происхождении наведенной магнитной анизотропии в кристаллических железокремнистых сплавах, основанные на новых данных о структуре и фазовом составе, их зависимости от концентрации кремния, магнитного состояния и условий термической обработки.
3. Исследована атомная структура лент сплавов Fe–Si–Nb–Cu–В в исходном состоянии – после быстрой закалки из расплава и после нанокристаллизующего отжига в зависимости от условий отжига, от содержания кремния в пределах от 0 до 13.5 %, от направления – вдоль и поперек ленты и от кристаллографического направления в α -Fe(Si) нанокристаллах.
4. Построена феноменологическая модель механизма формирования наведенной при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии в нанокристаллических

сплавах Fe–Si–Nb–Cu–B. Показано, что в ее основе лежит магнитоупругий обратный магнитострикционный эффект Виллари, а тип анизотропии полностью определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe₃Si, характеризующейся отрицательной величиной тетрагональной магнитострикции.

5. Исследована термическая стабильность остаточных деформаций и магнитных свойств нанокристаллических сплавов Fe–Si–Nb–Cu–B, полученных в результате отжига под действием растягивающей нагрузки.

Методология и методы исследования. Структурные исследования выполнялись методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. В рентгеновской дифракции измерялись распределения интенсивности рассеяния монохроматизированного излучения образцами сплавов в любых выбранных направлениях обратного пространства. Фиксировались не только «брегговские» рефлексы от ОЦК решетки, но и сверхструктурные пики, несущие информацию химическом упорядочении атомов [67]. Кроме того, на монокристаллических образцах измерялось и анализировалось диффузное рассеяние [68], в котором выделялся вклад от локальных особенностей атомной структуры, имеющих субнанометровые размеры, характерные для кластеров, состоящих из атомов ближайших соседей. Для интерпретации результатов дифракционных исследований моделировались структуры, содержащие упорядоченные локальные конфигурации атомов, и рассчитывалась интенсивность диффузного рассеяния от таких структур, для чего использовался пакет программ DISCUS [69]. Расчетные интенсивности сравнивались с измеренными экспериментально и позволяли подтверждать или отклонять складывающиеся представления о локальной атомной структуре.

Метод ядерной гамма–резонансной (ЯГР) спектроскопии [70,71], использующий эффект Мёссбауэра, является высоко эффективным при исследовании локальных конфигураций из примесных атомов в богатых железом сплавах железо–кремний. Будучи очень чувствительным к изменениям сверхтонкого поля на ядре поглощающего атома железа в присутствии

немагнитных атомов кремния в нескольких ближайших к нему координационных сферах [41–47,72–77], метод позволяет определить количественные соотношения объемных долей различных локальных атомных конфигураций и их изменения при наведении магнитной анизотропии, что существенно дополняет качественную картину, сложившуюся в результате дифракционных наблюдений.

Бурное развитие первопринципных методов, достигнутое за последние годы, позволяет рассчитывать на теоретическое обоснование механизмов формирования особых структурных состояний в богатых железом сплавах с кремнием. Современные методы электронной теории металлов [78] позволяют из первых принципов исследовать химическую связь, определить атомные смещения и изменение энергии сплава при формировании дальнего или ближнего порядка. Для того чтобы выяснить механизм, ответственный за формирование ближнего порядка в разбавленных сплавах Fe–Si, необходимы *ab initio* расчеты состояния одиночного атома Si в решетке железа и энергии Si – Si взаимодействия в зависимости от их взаимного расположения.

Для теоретических расчетов свойств модельных кристаллических структур с определенным ближним порядком используются первопринципные электронные зонные методы, базирующиеся на приближениях функционала локальной электронной плотности [79–88]. В зависимости от конкретной задачи применяются либо более точные, но ресурсоемкие методы расчета полного потенциала электронной структуры [89–91], либо методы, реализованные в приближении когерентного потенциала с использованием функций Грина [92–95]. Прямое моделирование локального упорядочения атомов в сплаве выполняется с использованием метода Метрополис Монте–Карло (ММС) [96].

Таким образом, применение современных экспериментальных методов и теоретических подходов для исследования атомной структуры сплавов является современным и перспективным путем решения актуальной задачи – выяснения закономерностей формирования атомной структуры, ее зависимости от содержания кремния, от условий термической обработки, что необходимо для развития представлений о механизме влияния структурных состояний на

фундаментальные, практически важные магнитные свойства и о физической природе наведенной магнитной анизотропии в кристаллических и нанокристаллических сплавах на основе системы железо–кремний.

Теоретическая и практическая значимость. Структурные исследования кристаллических сплавов железо–кремний, помимо непосредственного источника информации об особенностях упорядочения легирующих атомов в решетке железа, имеют значение для развития представлений о соотношении структура – свойства в разупорядоченных системах. Поскольку прямые структурные исследования сплавов в аморфном или нанокристаллическом состояниях сильно затруднены (особенно в части интерпретации их результатов) из-за высокой степени структурного беспорядка в них, то их аналоги – монокристаллы Fe–Si сплава могут быть выбраны для такого исследования как материалы близкие по локальным физическим свойствам и структуре к таким сплавам. Следовательно, новые знания, добытые в экспериментах на кристаллах, могут облегчить понимание действия механизмов корреляции структура – свойства в разупорядоченных системах на Fe–Si основе.

В нанокристаллических сплавах имеются отдельные кристаллы, которые наследуют структуру и свойства массивных кристаллов [51,52]. Поэтому важно фиксировать те их особенности, которые могут быть связаны с их особо малыми размерами и несвободным (встроенным в аморфную матрицу) положением в нанокристаллическом материале. Нанокристаллы Fe–Si, точно так же, как кристаллы Fe–Si имеют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку [48,51], параметр которой монотонно уменьшается с ростом содержания кремния. Известна склонность сплавов железо–кремний при определенных температурах и концентрациях компонент к упорядочению [29], что воспроизводится в нанокристаллах при этих же условиях [51]. Отмечается также много похожего в реакции магнитных свойств этих материалов на термообработки в магнитном поле или под растягивающим напряжением [51,53,54]. Поэтому при объяснении свойств нанокристаллических сплавов часто используются имеющиеся данные о свойствах

кристаллических аналогов [51].

Чувствительность используемых в настоящее время методов прямого структурного анализа оказывается меньше чувствительности ряда физических свойств к структурным изменениям магнитомягких материалов. Интерпретация изменений этих свойств в структурных терминах часто оказывается неоднозначной. Следовательно, повышение чувствительности используемых прямых методов исследования атомной структуры – важнейшая техническая задача, которая решалась в ходе исследований, представленных в диссертации.

Полезно от развития в процессе исследований методов и подходов, накопленного опыта в том, что они могут быть использованы при решении подобных задач в отношении других сплавов железа. Например, сплавы с большой (Fe–Al) или гигантской (Fe–Ga и Fe–Ge) магнитострикцией, природа высоких магнитострикционных свойств в которых объясняется особым локальным упорядочением примесных атомов [97–107]. Но окончательно, ни структура, ни механизм этого явления до сих пор не выяснены. Для более глубокого понимания физики магнитных явлений в этих материалах и в особенности понимания природы влияния внешних воздействий на магнитомягкие свойства, необходимо комплексное проведение экспериментальных работ в этой области магнетизма. Заявка на проведение инициативных исследований «Ближний порядок и магнитоупругое поведение магнитомягких сплавов железа, обладающих большой и гигантской магнитострикцией» в 2018–2020 годах поддержана РФФИ, грант № 02-18-00391.

Особое значение для улучшения эксплуатационных свойств ранее разработанных и для создания новых магнитомягких материалов имеют знания физических механизмов формирования их свойств [108]. Становясь доступными широкому кругу специалистов, эти знания способствуют совершенствованию принципов создания новых многофункциональных материалов [109]. Поэтому приведенные здесь результаты исследований атомной структуры железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, закономерностей ее формирования, механизмов наведения магнитной

анизотропии представляют собой существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений. Новые знания дают возможность целенаправленного формирования требуемых свойств магнитомягких материалов и обеспечения их высокой термической стабильности, являются основой для разработки лабораторных технологий получения магнитомягких материалов с оптимальным сочетанием магнитных свойств, перспективных для применения в высокотехнологических отраслях промышленности Российской Федерации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В магнитомягких железокремнистых сплавах, содержащих от 5 до 10 % кремния, имеет место ближнее химическое упорядочение атомов в виде кластеров $B2$ фазы, состоящих из двух состыкованных гранями $B2$ ячеек (структура $CsCl$), окруженных растянутыми ячейками α -железа. Доля атомов кремния, образующих $B2$ кластеры, увеличивается от $\sim 2/3$ при 5 % до $\sim 9/10$ при 8 % кремния. Кластеры $B2$ фазы формируются при высоких температурах и сохраняются после охлаждения. При 8 % кремния появляются области $D0_3$ фазы, размеры и объемная доля которых увеличиваются при отжиге в ферромагнитном состоянии.
2. Методами теоретического моделирования установлено:
 - 2.1. Растворение кремния в решетке α -железа является энергетически выгодным, образование сверхструктуры $B2$ сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии. В ближайших к атомам кремния координационных сферах имеют место осциллирующие, затухающие с расстоянием изменения величины магнитного момента и сверхтонкого поля, и релаксационные смещения атомов железа.
 - 2.2. Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка: в ферромагнитном состоянии наиболее выгодным является ближний порядок $D0_3$ типа, при переходе в парамагнитное состояние увеличивается вероятность упорядочения $B2$ типа. Пары атомов кремния,

характерные для ближнего порядка $B2$ типа, образуются в парамагнитном состоянии и сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией.

- 2.3. Диффузионная перестройка $B2$ кластера в $D0_3$ фазу или ориентации $B2$ кластера при наведении магнитной анизотропии не происходит спонтанно, требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига в ферромагнитном состоянии.
3. Обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, подвергнутых ТМО или ТМехО с целью наведения осевой магнитной анизотропии вдоль одной из осей легкого перемангничивания $\langle 100 \rangle$. Вдоль оси протяженность $B2$ областей больше, в поперечном направлении меньше, что обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров. Получены прямые доказательства реализации направленного упорядочения атомов кремния в сплавах железо–кремний, объясняющие возникновение и стабильность одноосной магнитной анизотропии. Сформулированы представления о магнитоупругом механизме формирования наведенной магнитной анизотропии, основанные на результатах экспериментальных и теоретических исследований.
4. Определены параметры атомной структуры нанокристаллических сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu при концентрации кремния от 0 до 13.5 % в исходном состоянии и после нанокристаллизующего отжига без внешних воздействий:
 - 4.1. В исходном состоянии имеются области с ближним порядком в расположении атомов, характерным для сплава железо–кремний с ОЦК решеткой, средний размер зерен около 2 нм.
 - 4.2. После нанокристаллизующего отжига при содержании кремния более 9 % в нанокристаллах, размер которых увеличивается до 10 – 12 нм, появляется упорядоченная фаза Fe_3Si , объемная доля которой достигает 80 % при концентрации кремния 13.5 %.
 - 4.3. Параметр ОЦК решетки нанокристаллов по мере увеличения

концентрации кремния монотонно уменьшается так же, как в массивных образцах сплава железо–кремний, но нанокристаллах он уменьшается быстрее, потому что концентрация кремния в нанокристаллах выше ее среднего значения в Fe–Si–B–Nb–Cu сплаве.

5. Измерены и систематизированы остаточные деформации решетки нанокристаллов в Fe–Si–B–Nb–Cu сплавах, подвергнутых термомеханической обработке:
 - 5.1. Межплоскостные расстояния вдоль направления приложения растягивающего напряжения увеличиваются и уменьшаются в поперечном направлении пропорционально приложенному напряжению, величина деформации распределена анизотропно по кристаллографическим направлениям: вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, деформации в направлениях $\langle 100 \rangle$ максимальные, достигают нескольких десятых процента при напряжении в несколько сотен МПа, что не менее чем в четыре раза превышает остроту анизотропии деформаций в массивных кристаллах железокремнистого сплава при тех же условиях.
 - 5.2. Для экспериментально наблюдаемых растяжений и сжатий межплоскостных расстояний решетки нанокристаллов развито их адекватное описание в рамках формализма теории упругих деформаций с учетом кубической симметрии решетки.
 - 5.3. Предложена модель механизма формирования наведенной при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии, в основе которой лежит эффект Виллари. Модель объясняет смену типа магнитной анизотропии с продольной на поперечную по мере увеличения концентрации кремния, поскольку тип анизотропии определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe_3Si , которая в отличие от α -железа или неупорядоченного твердого раствора кремния в железе имеет отрицательную магнитострикцию.
6. Установлено влияние условий термомагнитной и термомеханической обработок на магнитные свойства нанокристаллического сплава Fe–Si–B–Nb–Cu (6 % Si), для которого характерно наведение продольной магнитной

анизотропии, определены оптимальные условия термических обработок для получения наилучших магнитомягких свойств.

7. Сформулированы новые представления о магнитоупругом механизме наведения магнитной анизотропии при термомагнитной или термомеханической обработке в нанокристаллических сплавах системы Fe–Si–V–Nb–Cu.

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные при выполнении систематических исследований закономерностей формирования атомной структуры железокремнистых сплавов лично автором или при его непосредственном участии. Формулировка цели и задач исследования, выбор пути их реализации, координация научно-исследовательских работ по теме диссертации, формулировка основных выводов выполнены лично автором.

Исследования атомной структуры железокремнистых сплавов с целью обнаружения прямых свидетельств существования направленного упорядочения атомов кремния были инициированы заведующим лабораторией магнитомягких материалов, профессором, доктором технических наук Б. К. Соколовым. Развитие этого направления в виде комплексного подхода, соединяющего экспериментальные и теоретические методы, легли в основу нового научного направления – исследование закономерностей формирования ближнего упорядочения в ферромагнитных сплавах, отвечающих за практически важные физические свойства.

Термические обработки образцов сплавов, в том числе рафинирующие и релаксационные отжиги, нанокристаллизующие отжиги, термомагнитные и термомеханические обработки по программе, разработанной автором диссертации при участии кандидата физ.–мат. наук В. А. Лукшиной, были выполнены сотрудниками лаборатории микромагнетизма ИФМ УрО РАН. Структурные исследования методом рентгеновской дифракции при активном непосредственном участии автора выполнялись с использованием уникального оборудования в

лаборатории физики кристаллов ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» сотрудниками лаборатории кандидатом физ.–мат. наук Ю. П. Черненковым и кандидатом физ.–мат. наук В. И. Федоровым. При этом использовались как стандартные методы анализа интенсивностей рентгеновской дифракции, так и оригинальные подходы, разработанные с участием автора. Мёссбауэровские измерения и математическая обработка ЯГР–спектров были выполнены сотрудниками лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН кандидатом физ.–мат. наук В. В. Сериковым и кандидатом физ.–мат. наук Н. М. Клейнерман. Комплексный анализ результатов структурных исследований методами рентгеновской дифракции и ЯГР–спектроскопии выполнялся автором.

Инициированные автором первопринципные расчеты локальных искажений, магнитных моментов и сверхтонкого поля на атомах железа были выполнены доктором физ.–мат. наук А. К. Аржниковым и доктором физ.–мат. наук Л. В. Добышевой (ФТИ УрО РАН). Теоретические исследования формирования ближнего порядка и локальных атомных смещений в сплавах железа с кремнием в ферромагнитном и парамагнитном состояниях выполнялись кандидатом физ.–мат. наук А. Р. Кузнецовым, кандидатом физ.–мат. наук О. И. Горбатовым под руководством профессора, доктора физ.–мат. наук Ю. Н. Горностырева (ИФМ УрО РАН). Анализ полученных результатов, их обсуждение, представление, сопоставление с результатами экспериментальных исследований проводились при активном участии автора.

Автором были подготовлены статьи в соавторстве с коллегами, проведено обобщение полученных результатов и сформулированы основные выводы работы.

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечивается применением методов прецизионной металлургии для получения особо чистых железокремнистых сплавов, использованием многократно апробированных методов термических обработок образцов сплавов для наведения магнитной анизотропии, высоким уровнем экспериментов по рентгеновской дифракции и ядерной гамма–резонансной спектроскопии, проведенных на

современном научном оборудовании с использованием как традиционных, так и оригинальных, тщательно апробированных статистических методов обработки экспериментальных данных с целью извлечения структурной информации. Результаты, полученные разными методами на одних и тех же образцах, не противоречат друг другу, являются взаимодополняющими и характеризуются хорошей воспроизводимостью. Достоверность результатов первопринципных расчетов обеспечивается использованием достаточно надежных и многократно апробированных теоретических методов. Результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными и согласуются с имеющимися ранее результатами первопринципных расчетов, полученными другими авторами для магнитомягких сплавов железа.

Апробация результатов исследований. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих совещаниях, конференциях и симпозиумах:

1. 15th Soft Magnetic Materials Conference, SMM 15 (Bilbao, Spain, 5 – 7 September 2001).
- 2 – 6. Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2002, 2005, 2006, 2010 и 2011 гг.
7. 16th Soft Magnetic Materials Conference, SMM 16 (Dusseldorf, Germany, 9 – 12 September 2003).
8. Third International Conference on Magnetic and Superconducting Materials, MSM '03 (Monastir, Tunisia, 1 – 4 September 2003).
9. Евроазиатский симпозиум «Прогресс в магнетизме», EASTMAG–2004 (Красноярск, Россия, 24 – 27 августа 2004).
10. XIX Международный школа–семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, Россия, 28 июня – 2 июля 2004).
11. 5th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (Budapest, Hungary, 30 May – 1 June 2005).
12. Moscow International Symposium on Magnetism, MISM-2005 (Moscow, Russia,

26 – 30 June 2005).

13. Международная конференция «Функциональные Материалы», ICFM'2005 (Крым, Украина, 3 – 8 октября 2005).

14. IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section (Iasi, Romania, 22 – 26 October 2005).

15. XX Международный школа–семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, Россия, 12 – 16 июня 2006).

16. European Conference on Magnetic Sensors and Actuators, EMSA'06 (Institute of Materials Science of Madrid, Bilbao, Spain, June 2006).

17. III Joint European Magnetic Symposia, JEMS'06 (San Sebastian, Spain, 26 – 30 June 2006).

18. Совещание по программе ОФН РАН «Новые материалы и структуры» (Москва, Черноголовка, Россия, декабрь 2006).

19. 6th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (Naples, Italy, 4 – 6 June 2007).

20. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2008, Moscow, Russia, 20 – 25 June 2008).

21. III – Байкальская международная конференция "Магнитные материалы. Новые технологии" (Иркутск, Россия, 23 – 26 сентября 2008).

22. XI Международная конференция “Мёссбауэровская спектроскопия и её применения” (Екатеринбург, Россия, 1 – 5 июня 2009).

23. 19th Soft Magnetic Materials Conference (Torino, Italy, 6 – 9 September 2009).

24. 7th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling, (NIST, Gaithersburg, Maryland, USA, 11 – 14 May 2009).

25. Третья Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО2009 (Екатеринбург, Россия, 20 – 24 апреля 2009).

26. XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», НМММ–XXI (Москва, 28 июня – 4 июля 2009).

27. 5th International conference “Functional Materials”, ICFM'2009 (Partenit, Crimea, Ukraine, 5 – 10 October 2009).

28. VII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано–Био–Инфо–Когнитивные технологии», РСНЭ – НБИК (Москва, 16 – 21 ноября 2009).
29. IV Euro–Asian Symposium "Trends in Magnetism: Nanospintronics", EASTMAG–2010 (Ekaterinburg, Russia, 28 June – 2 July 2010).
30. Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов», НФМ'10 (Санкт-Петербург, Россия, 22 – 24 сентября 2010).
31. Международная конференция «Научное наследие академика С. В. Вонсовского» (Екатеринбург, Россия, 15 октября 2010 года).
32. Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО 2011 (Москва, Россия, 1 – 4 марта 2011).
33. IEEE International Magnetism Conference INTERMAG 2011 (Taipei, Taiwan, 25 – 29 April 2011).
34. The 19th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (Ekaterinburg, Russia, 20 – 25 June, 2011).
35. Moscow International Symposium on Magnetism, MISM-2011 (Moscow, Russia, 21 – 25 August 2011).
36. VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано–Био–Инфо–Когнитивные технологии», РСНЭ – НБИК 2011 (Москва, 14 – 18 ноября 2011).
37. IEEE International Magnetism Conference INTERMAG 2012 (Vancouver, Canada, 7 – 11 May 2012).
38. V Euro–Asian Symposium "Trends in Magnetism: Nanomagnetism", EASTMAG-2013 (Russky Island, Vladivostok, Russia, 15 – 21 September 2013).
39. IEEE International Magnetism Conference INTERMAG 2012 Europe 2014 (Dresden, Germany, 4 – 8 May 2014).
40. VI Euro–Asian Symposium «Trends in Magnetism», EASTMAG-2016 (Krasnoyarsk, Russia, 15 – 19 August 2016).

41. Moscow International Symposium on Magnetism, MISM-2017 (Moscow, Russia, 1 – 5 July 2017).

Основные результаты диссертационной работы **изложены** в 24 статьях в ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, определенных перечнем ВАК, и в одной главе в монографии «Nanocrystal». Перечень публикаций автора приведен отдельным списком [a1–a25] – Статьи автора по теме диссертации.

Соответствие диссертации паспорту специальности: содержание диссертации соответствует пункту 1 – «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов и заключения, списка работ автора диссертации, списка использованной литературы. Текст содержит 322 страницы машинописного текста, 106 рисунков, 27 таблиц и насчитывает 222 ссылки на цитируемую литературу.

1 БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В МАГНИТОМЯГКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–КРЕМНИЙ

Легирование железа кремнием производится с целью улучшения его магнитных и электрических свойств путем увеличения удельного электросопротивления, уменьшения констант магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, укрупнения величины зерна. По концентрации кремния наибольший интерес с точки зрения магнитомягких приложений представляет область, простирающаяся примерно до 20 %, где сплав железо–кремний представляет собой твердый раствор замещения с ОЦК элементарной ячейкой. В соответствии с равновесной фазовой диаграммой [29,30] при концентрациях кремния, меньших ~ 8 %, сплав является неупорядоченным твердым раствором A_2 , α -фаза (пространственная группа $Im\bar{3}m$). По мере роста концентрации в той или иной степени проявляются две упорядоченные фазы α_1 и α_2 , имеющие структуры $D0_3$ ($Fm\bar{3}m$) и $B2$ ($Pm\bar{3}m$), соответственно, элементарные ячейки которых приведены на рисунке 1.1.

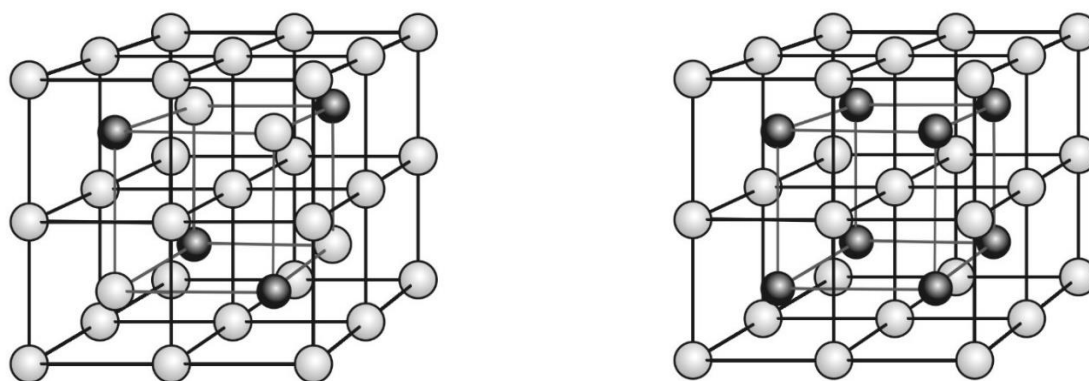


Рисунок 1.1 – Упорядоченные структуры в ОЦК решетке сплава железо–кремний. Слева одна элементарная ячейка $D0_3$ структуры, справа восемь ячеек упорядоченной фазы $B2$. Черные шары соответствуют атомам кремния.

Несмотря на то, что атомная структура и свойства магнитомягких сплавов железо–кремний интенсивно исследовались на протяжении многих лет, до

настоящих исследований прямых структурных наблюдений упорядочения атомов кремния в α -железе, которые подтверждали или опровергали теорию направленного упорядочения, не было. Поэтому была поставлена задача исследовать закономерности формирования атомной структуры, подтвердить или опровергнуть существование в ОЦК кристаллах магнитомягкого сплава железо–кремний локальных атомных конфигураций, которые, анизотропно упорядочиваясь при отжиге в магнитном поле или под напряжением, приводят к формированию анизотропии магнитных свойств.

Основные результаты, приведенные в разделе 1, опубликованы в работах [a1,a2,a4,a13,a14] – префиксом «а» обозначены публикации из отдельного списка статей автора диссертации (страница 295).

1.1 Рентгеновский структурный анализ монокристаллов

Рентгеновская дифракция представляет собой мощный метод, чувствительный как к особенностям структуры дальнего порядка, так и к ближнему упорядочению в расположении атомов. Дальнее упорядочение проявляется в острых дифракционных пиках рассеянной интенсивности (обычно приборной/инструментальной ширины), корреляции в распределении соседних атомов по типу и/или их смещений из идеальных позиций в кристаллической решетке приводят к значительным интенсивностям в широких максимумах пиков диффузного рассеяния. Измерение последних как раз и дает набор экспериментальных данных, обработка которого с помощью современных вычислительных методов позволяет получать информацию о ближнем порядке в расположении атомов.

Монокристаллические образцы железа и сплавов железо–кремний с содержанием кремния от 5 до 10 % исследовались на лабораторном рентгеновском дифрактометре, оборудованном четырехкружным гониометром (Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт»). Схема измерений показана на рисунке 1.2.

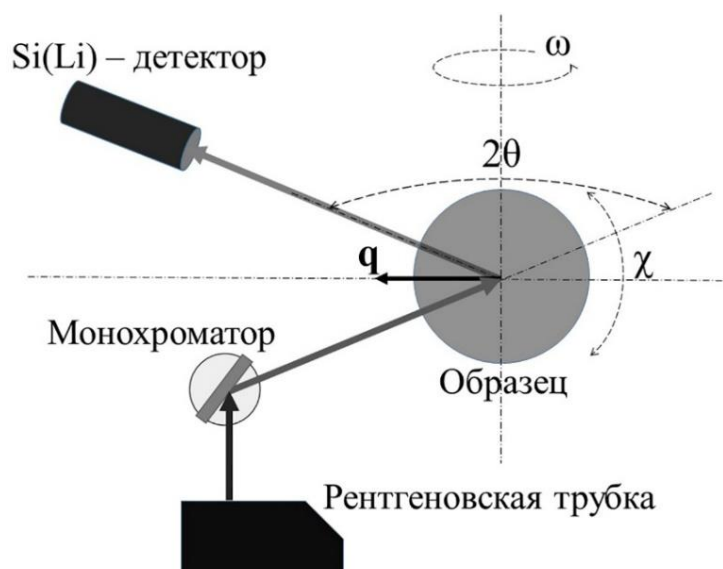


Рисунок 1.2 – Схема рентгеновского дифрактометра: поворот счетчика на угол 2θ , поворот плоскости в которой находятся оси гониометрической головки и гониометра на угол ω и поворот оси гониометрической головки на угол χ . Не показан угол поворота кристалла вокруг оси гониометрической головки – φ . Вектор рассеяния \mathbf{q} направлен вдоль биссектрисы угла между падающим и отраженным пучками рентгеновского излучения.

Характеристическая линия излучения ($\lambda_{K\alpha} = 0.071$ нм) от рентгеновской трубки с анодом из Мо выделяется с помощью монохроматора из пиролитического графита. Для счета интенсивности рассеянного рентгеновского излучения используется Si(Li) – детектор, который оборудован криостатом для охлаждения жидким азотом и низкошумящим предусилителем, что обеспечивает высокую эффективность и качество регистрации дифракционных картин.

Монокристаллический образец в виде тонкого диска диаметром 8 – 10 мм, толщиной ~ 50 мкм устанавливается и юстируется на гониометрической головке. Образец может свободно вращаться вокруг оси головки (угол φ) и вокруг горизонтальной оси, проходящей через центр гониометра (угол χ). Гониометр в целом вращается вокруг вертикальной оси на угол ω . Детектор вращается вокруг вертикальной оси, отодвигаясь на угол 2θ от направления прямого пучка. Была применена геометрия на пропускание падающего рентгеновского пучка сквозь

тонкий образец (рисунок 1.2), что привело к ослаблению интенсивности, но позволило проводить измерения в широкой области обратного пространства, в частности для измерения стало доступным любое отражение, вектор рассеяния которого \mathbf{q} лежал в плоскости образца. Такая геометрия обеспечивала полную идентичность условий съемки отражений вдоль направлений [100] и [001], лежащих в плоскости образцов с кубической ориентацией кристаллографических осей, т.е. возможное различие рефлексов от указанных кристаллографических направлений могло быть связано только со структурой исследуемых кристаллов.

Измерение интенсивности рефлексов от основной ОЦК структуры проводилось при поперечном размере падающего на образец пучка $\varnothing = 0.2$ мм и расходимости 0.1° . Интенсивность слабых диффузных отражений измерялась при диаметре сечения пучка $\varnothing = 2$ мм и при максимальной его расходимости около 0.5° . Вследствие этого разрешение ухудшилось, что не очень существенно при измерении интенсивности широких диффузных пиков. Для получения необходимой статистической точности время измерения в каждой точке было не менее 100 – 200 секунд, а в ряде случаев доходило и до 1000 секунд. Были приняты специальные меры для максимального уменьшения фона. При проведении низкотемпературных измерений в диапазоне от 170 К до 295 К использовалась техника обдува образца холодной струей газа N_2 .

Плоскость образца – диска в большинстве измерений оставалась вертикальной и совпадала с биссектрисой между падающим на образец и отраженным от него в детектор рентгеновским пучком. Измерение интенсивности диффузного рассеяния проводилось как при сканировании вдоль прямых линий, так и вдоль линии окружностей с центром в узле (000) обратного пространства, т.е. при χ -сканировании, когда образец вращался вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной плоскости образца. Преимущество последнего способа в том, что диск не изменяет своей пространственной ориентации, т.е. не меняются фон и поглощение в образце, и любые изменения в интенсивности связаны исключительно с особенностями структуры исследуемого кристалла.

1.1.1 Локальное упорядочение атомов кремния в α -железе

Структурные исследования методом рентгеновской дифракции выполнялись на образцах, вырезанных в виде дисков из монокристаллов сплавов железо–кремний с концентрациями кремния 5, 6, 8 и 10 %. Образцы с кубической ориентацией кристаллографических осей (010) относительно плоскости диска, когда две оси [100] и [001] лежат в плоскости диска, были вырезаны из монокристаллов (5, 8 и 10 % Si), выращенных в лабораторных условиях методом Бриджмена. В «госсовских» образцах с содержанием кремния 6 %, которые были вырезаны из прокатанного листа электротехнической стали, плоскость диска совпадает с кристаллографической плоскостью (110) – текстура Госса. В плоскости диска содержатся взаимно перпендикулярные оси [001] и [110], оси легкого намагничивания [100] и [010] составляют угол $\sim 45^\circ$ с плоскостью диска.

Все образцы были подвергнуты предварительному рафинирующему отжигу в вакууме $5\text{--}6 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 2 – 6 часов. После этого содержание углерода в них не превышает 0.005 вес. %. Затем образцы сплава подвергались термической обработке. Несколько образцов были закалены в воду после отжига при температуре 850°C , которая на 100° превышает точку Кюри (T_C) сплава и была ранее определена, как температура разупорядочения [36]. Поскольку закалка образцов проходила в контейнере и без него, то были зафиксированы две разные скорости закалки, соответственно, примерно 150 и 400°C в секунду. Дополнительно был подготовлен образец железа в виде тонкой монокристаллической пластинки, плоскость которой близка к кристаллографической плоскости (113).

ОЦК решетка неупорядоченного сплава $\alpha\text{-FeSi}$ также, как и чистого α -железа, в дифракции дает интенсивные узкие брэгговские рефлексы с четной суммой индексов h, k и l , ($h + k + l = 2n, n = 1, 2, 3, \dots$), например, (110), (200), (211), (220), (310) и др. Упорядоченная фаза α_2 со структурой $B2$ (типа CsCl, рисунок 1.1) имеет кубическую объемно-центрированную решетку, в которой атомы кремния заполняют центры простых кубических ячеек, образованных атомами железа. В

дифракции от областей $B2$ фазы разрешенными являются рефлексы с любыми целыми значениями индексов h , k и l , например, (100), (110), (111), (200), (210) и др. Фаза α_1 со структурой $D0_3$ имеет имеют кубическую гранецентрированную решетку, атомы кремния и железа заполняют центры простых кубических ячеек атомов железа, чередуясь в шахматном порядке, как показано в элементарной ячейке $D0_3$, приведенной на рисунке 1.1. Для $D0_3$ фазы характерны более сложные условия разрешенных рефлексов в дифракции: если индексы h , k и l – не равны нулю, то они имеют попарно четные суммы, а именно: $h + k = 2n$, $h + l = 2n$ и $k + l = 2n$. Если один из индексов равен нулю, то сумма двух других четная, например, для рефлекса $(0 k l)$ действует условие $k + l = 2n$, если два индекса равны нулю, то ненулевой третий индекс четный, например, для рефлекса $(0 0 l)$ $l = 2n$, если два индекса одинаковые, то сумма одного из них с третьим четная, например, для $(h h l)$ $h + l = 2n$. По мере увеличения угла рассеяния должны наблюдаться рефлексы со следующими индексами: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333), (511), (440), (531), (442), (600), (620), (533), (622), (444) и т.д.

Поскольку при образовании $D0_3$ фазы происходит удвоение ОЦК ячейки вдоль трех кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$, то угловые позиции рефлексов $D0_3$ фазы $(h_1 k_1 l_1)$ с четными индексами $h_1 = 2n_1$, $k_1 = 2n_2$ и $l_1 = 2n_3$, где n_1 , n_2 и n_3 – целые числа, совпадают с рефлексами $(h k l)$ от $B2$ фазы, если $h = n_1$, $k = n_2$ и $l = n_3$. Если сумма $n_1 + n_2 + n_3 = m$, где m – четное число, то и с рефлексами $(h k l)$ ОЦК фазы железа или неупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-FeSi}$. Для обеспечения однозначности описания особенностей рентгеновских дифрактограмм удобно модифицировать индексы h_1 , k_1 и l_1 , относящиеся к рефлексам от $D0_3$ фазы, делением каждого из них пополам, тогда все отражения, совпадающие по позиции в обратном пространстве с отражениями от $B2$ и ОЦК фаз, будут иметь одинаковые с ними индексы $h = h_1/2$, $k = k_1/2$ и $l = l_1/2$. При этом в обозначениях рефлексов $D0_3$ фазы с нечетными индексами $(h_1 k_1 l_1)$ в результате деления появятся рефлексы с полуцелыми индексами $(h k l)$. Тогда присутствие в дифрактограммах рефлексов с полуцелыми индексами является отличительным признаком $D0_3$ фазы, например,

$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ и т.п.¹

Методом рентгеновской дифракции исследовались монокристаллические образцы сплава $Fe_{1-x}Si_x$ ($x = 0.05; 0.06$ и 0.08). Аналогично регистрировалось рассеяние от монокристалла α -Fe, интенсивности которого сравнивались с данными от сплава, для того чтобы однозначно выделить только те особенности, которые связаны с образованием химического упорядочения при замещении атомов железа кремнием в сплаве. Основные брэгговские линии при переходе от α -железа к сплаву остаются неизменными, что свидетельствует о том, что дальний порядок сохраняется, за исключением небольших смещений линий в направлении больших углов рассеяния, которые соответствуют уменьшению параметра ОЦК ячейки a при растворении кремния, что давно и надежно установлено [3]. Рефлексы от образцов сплава располагаются в позициях, которые дают следующие значения параметра ячейки a : при 5 % кремния $a = 0.2864(2)$ нм, при 6 % – $0.2862(2)$ нм и $0.2860(3)$ нм при 8 %.

При сканировании обратного пространства вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и др. во всех образцах сплава в промежутках между очень интенсивными брэгговскими рефлексами были обнаружены слабые диффузные пики, которые проявляются даже при наименьшей концентрации кремния $x = 0.05$ и после закалки от температуры 850°C , определенной в [33,36], как температура разупорядочения. Например, на рисунке 1.3 приведены профили интенсивности рассеяния, измеренные θ - 2θ -сканированием вдоль направления $[100]$ между узлами обратного пространства $(000) - (200)$ и $(200) - (400)$, для образцов сплава $Fe_{1-x}Si_x$ ($x = 0.06$) и чистого железа.

Два образца, которые прошли закалку с разными скоростями 150 и $400^\circ\text{C}/\text{с}$, соответственно, тем не менее, демонстрируют очень близкие, практически неразличимые интенсивности в широких размытых пиках, локализованных в узлах (100) и (300) . Сверхструктурные пики диффузного рассеяния от сплава с нечетной суммой $h + k + l$ являются признаком ближнего упорядочения атомов кремния $B2$

¹ В дальнейшем для индексации всех дифракционных пиков используются индексы ОЦК рефлексов.

типа, если отсутствуют пики с полуцелыми индексами такие, например, как $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$.

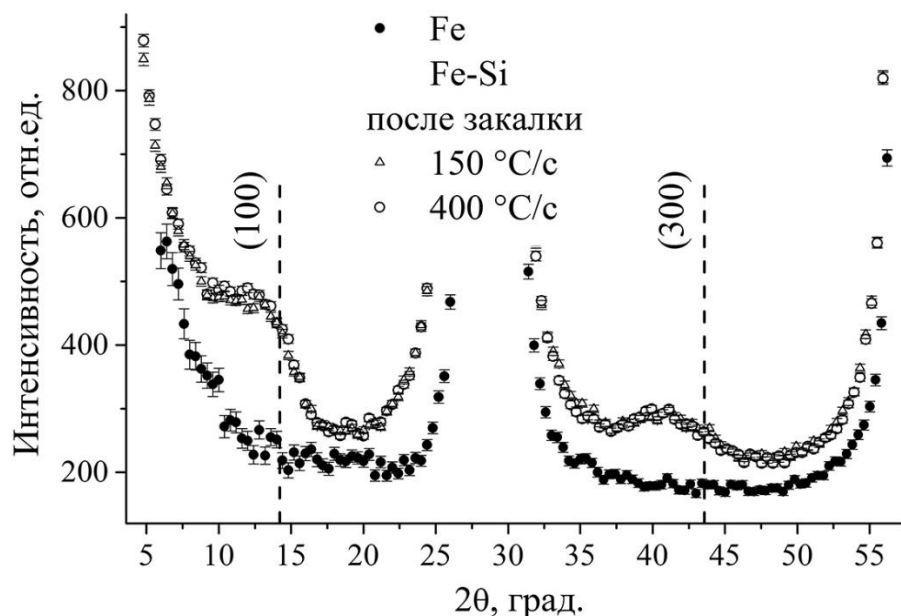


Рисунок 1.3 – Профили интенсивности рассеяния от монокристаллов чистого α -железа и сплава железо-кремний (закаленные в воду образцы с концентрацией кремния 6 %), измеренные при θ - 2θ сканировании вдоль оси [100].

Дифрактограммы рассеяния от монокристаллов сплавов и α -железа, измеренные при сканировании в направлении [111] между прямым пучком (000) и брэгговским рефлексом (222) приведены на рисунке 1.4. В дифрактограмме от α -Fe регистрируются два широких наплыва от пересечений с плоскостями теплового диффузного рассеяния (ТДР), причиной появления которых являются фоновые колебания цепочек атомов $\langle 111 \rangle$. Эти особенности повторяются и в интенсивностях рассеяния от сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ при $x = 0.05$ (на рисунке не приводится); и при $x = 0.06$ и 0.08 , как показано также на рисунке 1.4.

Подробнее эффекты в дифрактограммах железа и железокремнистых сплавов, связанные с коллективными колебаниями атомов, описаны в разделе 1.1.2 и работе [110]. Кроме этого, в случае сплава отмечаются особенности структурного происхождения: один широкий диффузный максимум (111) при $x = 0.06$, и широкие

диффузные пики с индексами $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, (111) и $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ при $x = 0.08$. Появление пиков с полужелтыми индексами h, k, l свидетельствует о том, что в сплаве с 8 % кремния имеются области с $D0_3$ упорядочением.

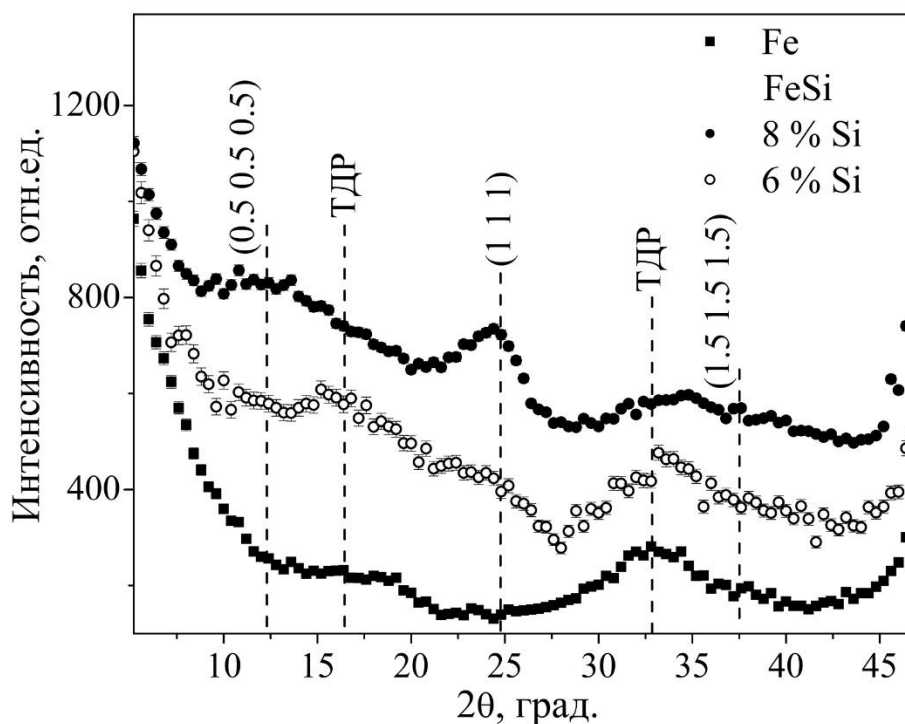


Рисунок 1.4 – Профили интенсивности рассеяния от монокристаллов α -железа и сплава железо-кремний (образцы, содержащие 6 и 8 % Si), измеренные при θ - 2θ сканировании в направлении $[111]$. Вертикальными штриховыми линиями показаны расчетные положения сверхструктурных максимумов и пересечений с плоскостями теплового диффузного рассеяния (ТДР).

Эволюцию ближнего атомного упорядочения при увеличении концентрации кремния можно также проследить по профилям интенсивностей диффузного рассеяния, измеренных θ - 2θ сканированием в направлении $[100]$ между рефлексами $(000) - (200)$ и $(200) - (400)$, которые приведены на рисунке 1.5. Профили кривых мало меняются при увеличении концентрации кремния от 5 к 6 %, но при переходе к 8 % Si пик (100) становится более узким и интенсивным, а у широкого пика (300) справа появляется небольшая узкая особенность. Для

интерпретации изменений структуры необходимо использовать приемы фазового анализа с разложением интенсивностей методом наименьших квадратов (МНК).

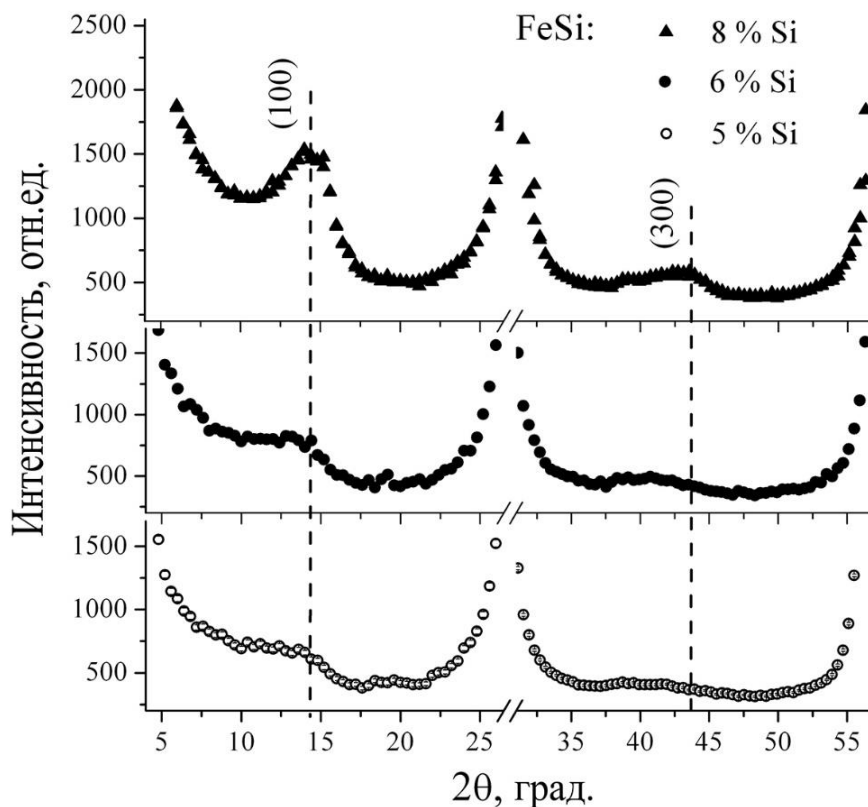


Рисунок 1.5 – Профили интенсивности рассеяния от монокристаллов сплава железо–кремний (образцы, содержащие 5, 6 и 8 % Si), измеренные при θ – 2θ сканировании в направлении [100]. Вертикальными штриховыми линиями показаны расчетные положения сверхструктурных максимумов.

Ширина на полувысоте максимума пика (полуширина W) может использоваться для оценки средней протяженности упорядоченной области (кластера) $B2$ фазы по формуле Шеррера [67,111,112]:

$$D = \frac{K \times \lambda}{W \times \cos\theta}, \quad (1.1)$$

где: D – средний размер кристаллов; K – безразмерный коэффициент формы частиц

(постоянная Шеррера); λ – длина волны рентгеновского излучения; W – ширина рефлекса на полувывоте (в радианах); θ – угол дифракции. Коэффициент K в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц согласно результатам статьи [111]:

$$K = 2[\ln 2 / \pi]^{1/2} = 0.93943 \approx 1.$$

Поэтому, если уравнение (1.1) используется для оценки средних размеров областей когерентного рассеяния, то коэффициент K можно принять равным единице.

Фазовый анализ данных диффузного рассеяния рентгеновских лучей выполнялся с аппроксимацией фона, брэгговских и диффузных пиков функциями нескольких параметров. Брэгговские рефлексы хорошо подгонялись функциями Лоренца, а диффузные пики одинаково хорошо либо функциями Гаусса, либо функциями Лоренца. Наибольшую проблему представляет аппроксимация фона, так как небольшая неопределенность в его определении приводит к значительным изменениям параметров диффузных пиков, таких как интенсивность в максимуме (I_{\max}), положение ($2\theta_{\max}$) и ширина на полувывоте W . Все приводимые здесь результаты МНК – разложения были получены с использованием линейной зависимости фона рассеяния от угла 2θ . Профили пиков (300) и их разложения показаны на рисунке 1.6 для образца сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05$) и на рисунке 1.7 – для образцов сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.06$).

Из полуширины W по формуле Шеррера (1.1) была определена средняя протяженность кластеров той или иной фазы. Значения параметров пиков и средний размер $B2$ кластеров в образцах с концентрацией кремния 5 и 6 % приведены в таблице 1.1. Средняя протяженность областей, упорядоченных по типу $B2$, составляет 0.6 – 0.7 нм, что при величине параметра решетки 0.2862 нм соответствует длине 2 – 2.5 элементарных ячеек. Диффузные максимумы, расположенные в позициях пиков от $B2$ фазы, более чем на 2 градуса сдвинуты в направлении меньших углов рассеяния из расчетной позиции узла (300), равной $2\theta_{(300)} = 43.57$ градуса.

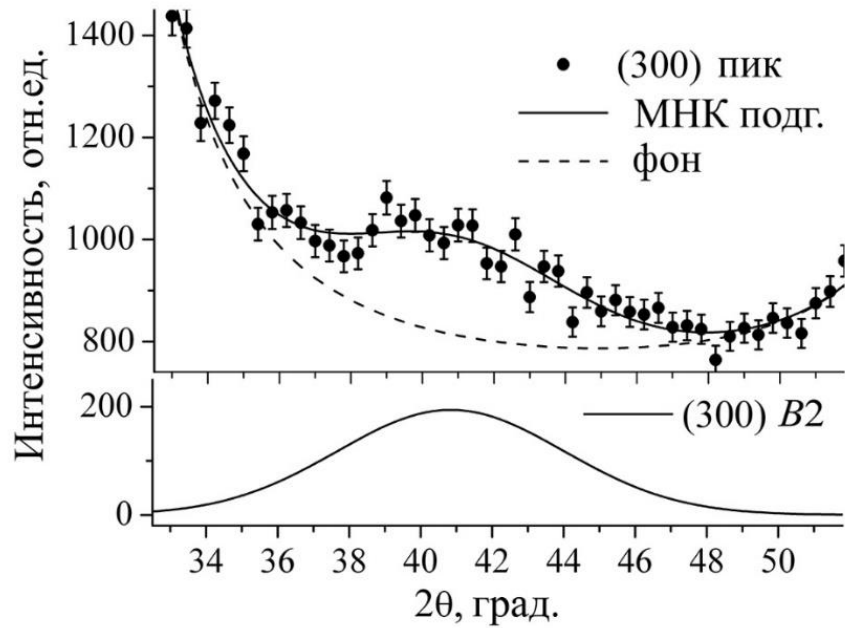


Рисунок 1.6 – Профиль интенсивности рассеяния в пике (300) от образца сплава железо–кремний (5 % Si), закаленного от температуры 850°C со скоростью 400 °C/с. Внизу показан результат МНК выделения пика (300) от *B2* фазы.

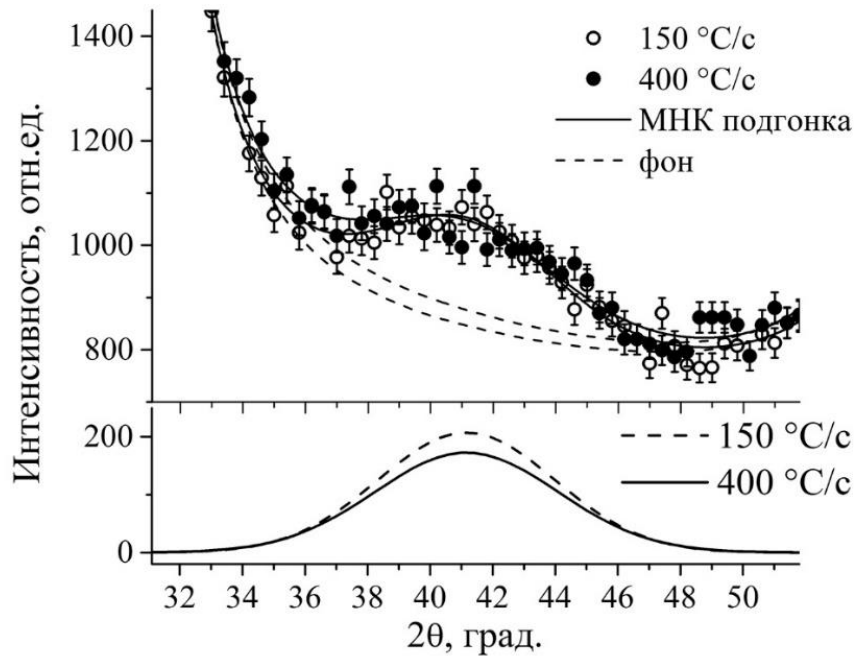


Рисунок 1.7 – То же, что на рисунке 1.6, для образцов сплава железо–кремний (6 % Si), закаленных от температуры 850°C со скоростью 150 и 400 °C/с.

Таблица 1.1 – Параметры пиков диффузного рассеяния (300), выделенных в результате МНК – разложения, и средний размер кластеров $B2$ и $D0_3$ фаз в образцах сплава $Fe_{1-x}Si_x$.

x	Скорость закалки, °C/c	I_{\max}	$2\theta_{\max}$	W	Фаза	Средний размер, нм
0.05	400	145(16)	41.5(3)	5.8(6)	$B2$	0.70 ± 0.07
0.06	400	172(13)	41.2(2)	6.9(7)	$B2$	0.59 ± 0.06
0.06	150	150(30)	41.2(4)	6.6(5)	$B2$	0.62 ± 0.05
0.08	400	270(5)	41.25(5)	5.53(7)	$B2$	0.75 ± 0.01
		183(6)	43.75(6)	2.35(6)	$D0_3$	1.75 ± 0.07

Это однозначно свидетельствует о том, что замещение атомов железа кремнием сопровождается локальными искажениями решетки. Наблюдается не только химическое $B2$ упорядочение атомов кремния в железе, но и ближний порядок смещений атомов из узлов идеальной ОЦК решетки.

Результаты разложения профиля пика (300) образца с 8 % кремния, показанного на рисунке 1.8, также приведены в таблице 1.1, где разделены вклады от кластеров $B2$ и $D0_3$ фаз. При этом значения параметров для $B2$ фазы примерно такие же, как для образцов с содержанием кремния 5 и 6 %. Ячейка $D0_3$ фазы хорошо совмещается с основной решеткой кристалла, поскольку ее максимум располагается в расчетном положении для узла (300) $2\theta_{(300)} \approx 43.6$ град. Средний размер кластеров, оцененный по ширине пика и приведенный в таблице 1.1, достигает 1.8 нм (около трех $D0_3$ ячеек с параметром 0.5724 нм).

В соответствии с данными серии работ по дифракции нейтронов [36–39] дальнейшее увеличение концентрации кремния в сплаве Fe–Si должно приводить к росту размеров $D0_3$ кластеров и к установлению дальнего порядка $D0_3$ в макроскопических объемах материала. Что фиксируется и другими структурными методами [33,47]. Структура $D0_3$ фазы и ее элементарная ячейка, которая показана на рисунке 1.1 слева, хорошо определяются.

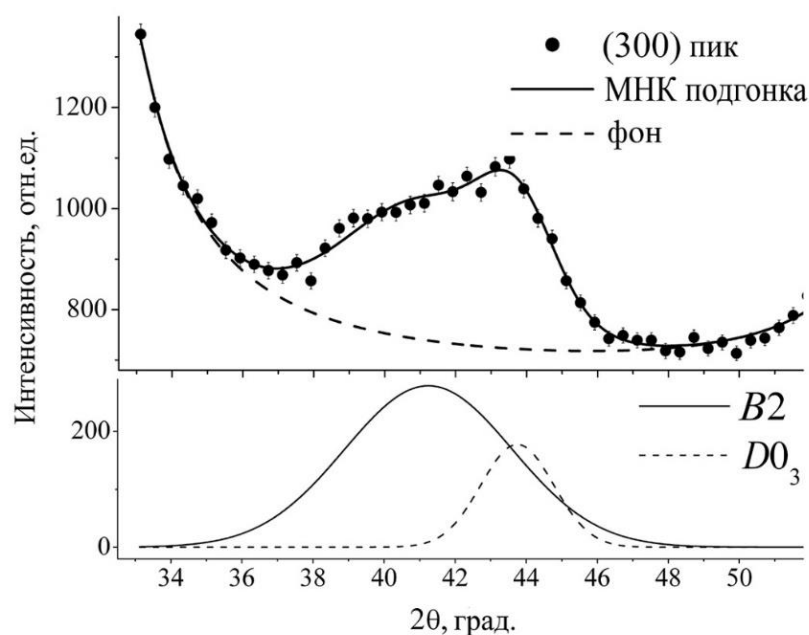


Рисунок 1.8 – То же, что на рисунке 1.6, для образца сплава железо–кремний (8 % Si), закаленного от температуры 850°C со скоростью $400^\circ\text{C}/\text{с}$.

Что же касается локального порядка $B2$ типа при средних размерах областей порядка $0.6 - 0.8$ нм, то их атомная структура требует детализации. В работе [113] было сделано предположение о том, что при малом содержании кремния в ОЦК решетке железа формируются «ядра», состоящие из ячеек с упорядочением $B2$ типа, имеющих несколько меньший размер, чем ячейки матрицы, которые окружены «шубой» растянутых ячеек, компенсирующих смещения в «ядре». Как ячейки с $B2$ порядком, так и деформированные ячейки дают вклады в интенсивность сверхструктурных рефлексов. Величины этих вкладов соизмеримы, но, очевидно, что число ячеек в шубе больше, чем число $B2$ ячеек в ядре. Некоторое сокращение параметра решетки в ядре за счет эффекта сверхструктурного сжатия может приводить к смещению сверхструктурных максимумов в большие углы рассеяния, но в ядре мало ячеек. В шубе имеют место растяжения ячеек, поскольку межатомные расстояния увеличиваются, компенсируя сжатия в ядре. Предполагается, что решетка не реагирует как целое на такие малочисленные вкрапления $B2$ областей. Поэтому максимум диффузного пика должен сдвигаться в меньшие углы, что, и наблюдается, поскольку число ячеек в шубе велико.

Такая интерпретация экспериментальных результатов подтверждается модельными построениями дефектов атомной структуры и расчетами диффузного рассеяния, которые позволяют установить характер и оценить размеры дефектов ближнего порядка. Для этого использовались вычислительные возможности программы DISCUS [69], которая представляет собой универсальный инструмент для моделирования кристаллических структур и соответствующего распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве.

Модельные расчеты показали, что имеющиеся экспериментальные данные (профили сверхструктурных пиков (100), (300), (111) и др.) наиболее качественно описываются следующей моделью локальной атомной структуры. Пары атомов кремния (Si–Si), ориентированные вдоль осей $\langle 100 \rangle$, центрируют две соседние, имеющие общую грань B_2 ячейки, структура типа CsCl. Ближайшие к атомам кремния атомы железа, находящиеся в первой, второй и третьей координационных сферах смещаются в направлении атомов кремния. Оптимальные значения относительных смещений зафиксированы, как $\Delta_1 = -0.002$, $\Delta_2 = \Delta_3 = -0.004$, соответственно, для атомов первой, второй и третьей сфер.

На рисунках 1.9 и 1.10 приведены картины распределения интенсивности диффузного рассеяния для такой модели локальной атомной структуры в плоскостях (001) и $(1\bar{1}0)$, соответственно. Рассчитанные распределения дают диффузные пики интенсивности рассеяния около всех узлов обратного пространства (h, k, l – целые числа), в том числе и сверхструктурных ($h + k + l$ – нечетное число), и отсутствие других заметных особенностей. Все сверхструктурные пики сдвинуты из соответствующих узлов обратной решетки в направлении узла (000) примерно также, как в экспериментальных дифрактограммах. Рассчитанное распределение интенсивности рентгеновского рассеяния хорошо соответствует данным рентгеновской дифракции. Что касается пиков, расположенных в узлах с основной (брэгговской) структурой ($h + k + l$ – четное число), то в эксперименте при имеющихся условиях измерений

(пониженное разрешение) оно не может быть отделено от очень интенсивных, на пять – шесть порядков более интенсивных, чем сверхструктурные пики диффузного рассеяния, брэгговских отражений.

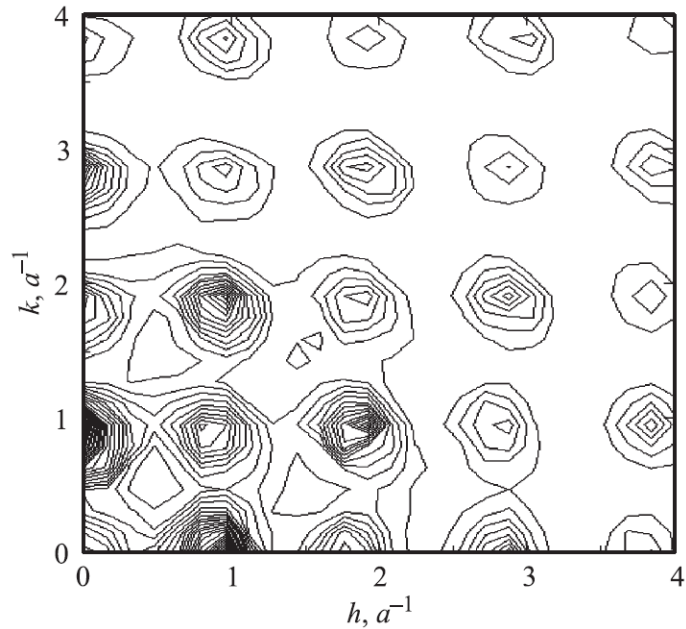


Рисунок 1.9 – Распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскости $(0\ 0\ 1)$, рассчитанное в модели описанного в тексте $B2$ кластера.

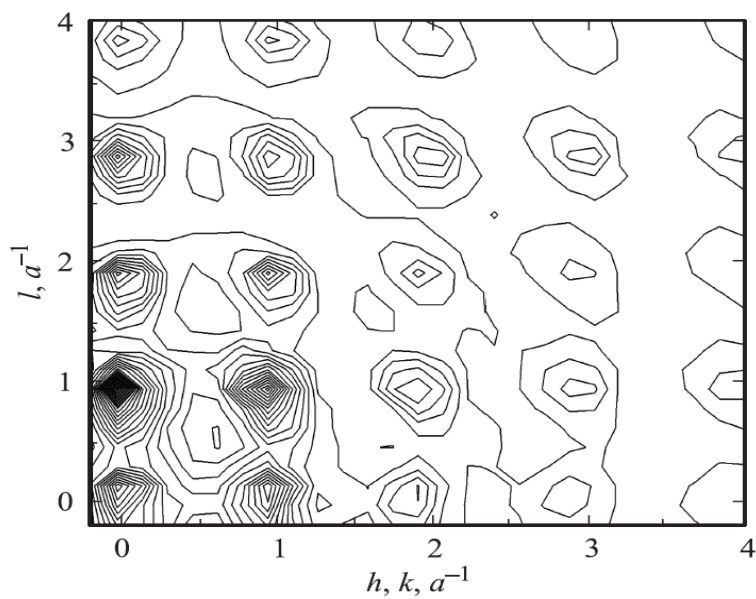


Рисунок 1.10 – То же, что на рисунке 1.9 в плоскости $(1\ \bar{1}\ 0)$.

Таким образом, сравнение расчетных данных диффузного рассеяния с экспериментальными показывает, что выбранная модель локальной структуры дефектов решетки достаточно адекватно описывает реальную атомную структуру.

Если для этой же модели рассчитать профиль интенсивности рассеяния, соответствующий сканированию вдоль направления $[100]$, то его можно напрямую сравнить с экспериментально измеренными профилями сверхструктурных пиков (100) и (300). На рисунке 1.11 приведены профили диффузных сверхструктурных пиков, в эксперименте разделенные интенсивным брэгговским рефлексом (200).

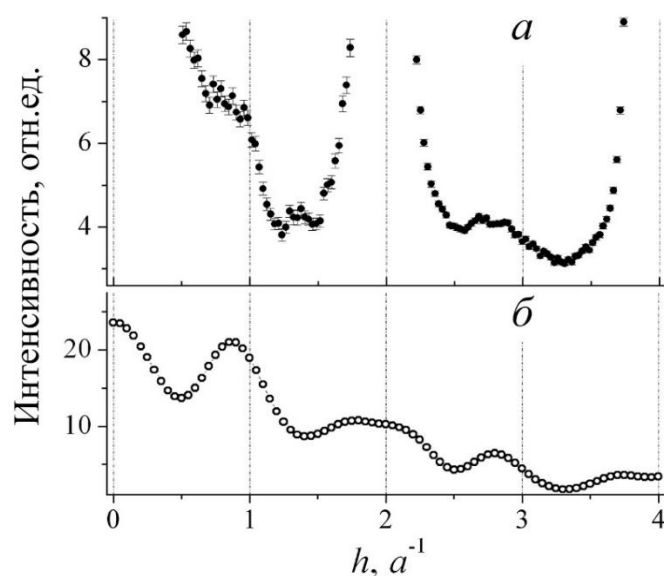


Рисунок 1.11 – Профили сверхструктурных диффузных пиков, полученные экспериментально (а) и в результате модельных расчетов (б).

Сравнение профилей a и b , соответствующих экспериментальному и модельному распределениям интенсивности рассеяния в диффузных пиках (100) и (300), подтверждает хорошее качество модели, выбранной для локальной атомной структуры сплава железа с небольшим от 5 до 6 % содержанием кремния. После увеличения концентрации до 8 % к особенностям дифрактограммы, описываемым моделью со случайно ориентированными парами $B2$ ячеек, добавляется вклад от небольших областей с упорядочением $D0_3$ типа.

Если в модели исключить смещения атомов железа, то, очевидно, что сверхструктурные пики в диффузном рассеянии будут располагаться точно в узлах обратной решетки. Менее очевидно, но в модельных расчетах получается, что случайно распределенные по узлам в ОЦК решетке железа атомы кремния не дают в дифракции никаких сверхструктурных особенностей, кроме монотонно уменьшающегося фона по мере удаления от узла (000). Такая картина рассеяния соответствует идеально разупорядоченному твердому раствору замещения [114]. Если положить, что в первой координационной сфере случайно распределенных атомов кремния находятся только атомы железа, то в дифрактограмме будут наблюдаться диффузные сверхструктурные рефлексы (100), (111) и (300), но их интенсивность по мере увеличения вектора рассеяния будет уменьшаться на порядок быстрее, чем наблюдается в эксперименте. Модель такой структуры содержит пары атомов кремния – вторых соседей наравне с атомами кремния, окруженными только железными атомами в двух первых сферах.

Более сложные конфигурации из ячеек $B2$ типа, во-первых, могут привести к появлению таких особенностей в дифрактограммах, какие не наблюдаются в эксперименте, и, во-вторых, приведут к значительному сужению диффузных пиков из-за увеличения размеров упорядоченных областей [112]. Кроме того, по данным ЯГР-спектроскопии железокремнистых сплавов при концентрации кремния до 8 % координации с тремя и более атомами кремния в первой координационной сфере атома железа не наблюдаются в количестве, существенном для формирования дифракционного вклада. Результаты ЯГР-спектроскопии сплавов железо–кремний приводятся в разделе 1.2 и работах [115,116].

Если ядро дефектного кластера состоит из двух $B2$ ячеек, то $B2$ кластер приобретает анизотропную форму, вытянутую вдоль одного из легких направлений, как показано на рисунке 1.12. Широкой штриховой линией в сечении плоскостью (1 1 0) выделена область кристалла, дающая вклад в широкие сверхструктурные пики. Обычно такие кластеры равновероятно ориентированы параллельно трем кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$, как показано на рисунке 1.13.

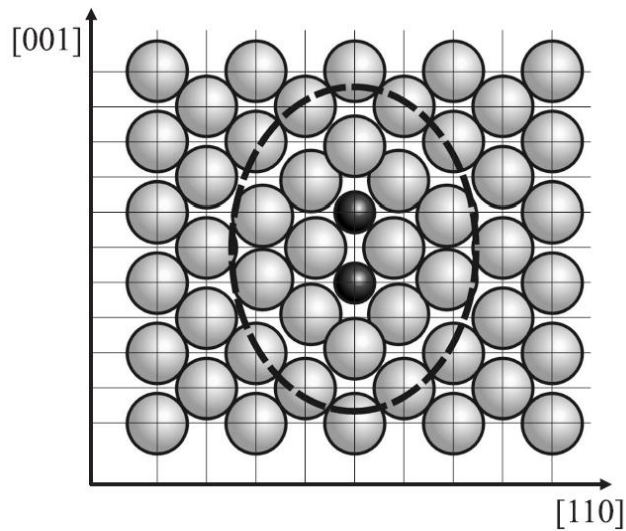


Рисунок 1.12 – Структура $B2$ кластера в сечении плоскостью $(1\bar{1}0)$.

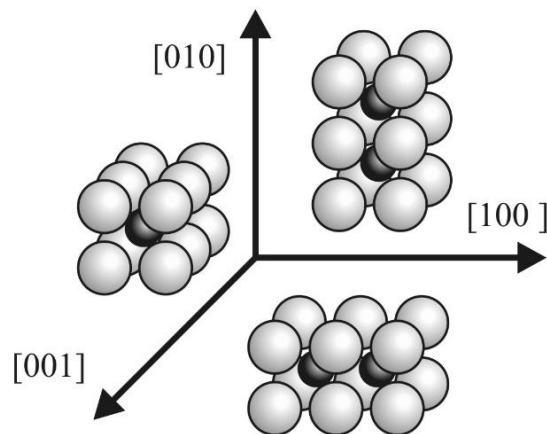


Рисунок 1.13 – Ориентации $B2$ кластеров вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$.

Стоит отметить, что локальное атомное упорядочение с элементами, приведенными на рисунках 1.12 и 1.13, которые состоят из пар $B2$ ячеек, зафиксировано в закаленных от высокой температуры (температуры разупорядочения) образцах сплавов железо–кремний. Это может быть следствием того, что локальное упорядочение формируется при высоких температурах, превосходящих температуру Кюри, в условиях высокой диффузионной активности атомов, а при быстром охлаждении замораживается и сохраняется в нормальных

условиях. Возможно, что процесс упорядочения проходит очень быстро (за одну – две секунды) при охлаждении и поэтому его результат не зависит от скорости охлаждения (150 или 400°C/с). Механизмы формирования ближнего порядка в разбавленных растворах железо–кремний в зависимости от температуры и концентрации исследованы теоретически, результаты приводятся в разделе 2.

1.1.2 Тепловое диффузное рассеяние

Кроме химического ближнего порядка и статических искажений решетки кристалла вследствие замещения атомов есть и другие причины, приводящие к возникновению диффузного рассеяния. Одна из них – тепловое диффузное рассеяние (ТДР). В случае небольшой концентрации примесей и малых размеров локально упорядоченных областей ТДР сравнимо по интенсивности со сверхструктурными пиками, может накладываться на них и в этом случае должно быть корректно учтено. ТДР всегда проявляется как широкое размытое основание под брэгговскими пиками, а в ОЦК кристаллах еще и в виде характерных диффузных стержней типа $[110]$ и диффузных плоскостей типа (111) , например, в дифракции электронов на монокристалле α -Fe [117]. Их происхождение объясняется тепловыми колебаниями соседних атомных плоскостей (110) в противоположных направлениях вдоль $[1\bar{1}0]$ и тепловыми колебаниями атомных цепочек $[111]$ вдоль самих себя [118]. Последние соответствуют фону $LA[\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}]$, особенность которого в том [119], что синхронно с атомными цепочками колеблются и атомные плоскости (111) . Однако ни в одной из известных нам публикаций не сообщается о наблюдении в дифракционном эксперименте диффузных стержней типа $[111]$, а они неизбежно должны возникать, если в кристалле действительно колеблются атомные плоскости (111) . Нам впервые удалось их обнаружить, равно как и диффузное рассеяние, распределение интенсивности которого сильно асимметрично относительно основных отражений и происхождение которого требует своего объяснения. Понятно, что это не

Хуанговское рассеяние (еще один возможный источник диффузного рассеяния в соответствии с результатами М. А. Кривоглаза [120,121]), поскольку максимум его интенсивности находится достаточно далеко от основных отражений. Скорее всего, оно обусловлено теми же причинами, что и сверхструктурные диффузные пики. Цель настоящих исследований как раз и состояла в том, чтобы разделить вклады ближнего атомного упорядочения и тепловых колебаний атомных плоскостей и цепочек в диффузное рассеяние рентгеновских лучей.

Подчеркнем еще раз, что основная наша цель состоит в исследовании статических локальных структурных искажений в сплаве Fe–Si, обусловленных замещением атомов, а тепловое диффузное рассеяние является лишь мешающим фактором, вклад которого необходимо корректно учесть при восстановлении картины ближнего порядка в расположении атомов из экспериментальных данных. Дополнительную информацию об искажениях кристаллической решетки можно получить и из измерений Хуанговского диффузного рассеяния [120,121] вблизи основных ОЦК отражений, что в нашем случае затруднено из-за относительно невысокого разрешения дифрактометра.

Чтобы было легче ориентироваться в результатах измерений диффузного рассеяния, на рисунке 1.14 схематически изображена плоскость (110) обратной решетки кристалла. Кружками показаны узлы, соответствующие разрешенным для ОЦК структуры отражениям $(h k l)$, когда $h + k + l = 2n$ (n – целое число). Проходящие через эти узлы штриховые линии – диффузные плоскости типа (111), обусловленные колебаниями атомных цепочек вдоль [111] в прямой решетке. Плоскости $\{111\}$, проходящие через узел (000), не показаны, поскольку соответствующая им интенсивность рассеяния, согласно [122], равна нулю из-за выполнения условия перпендикулярности вектора рассеяния к направлению смещения атомов в цепочках. Следует отметить, что в ОЦК кристалле есть четыре эквивалентных направления $\langle 111 \rangle$, поэтому должно существовать по четыре семейства плоскостей $\{111\}$ и стержней типа [111]. Только по два из них изображены на рисунке 1.14, остальные – вне плоскости рисунка.

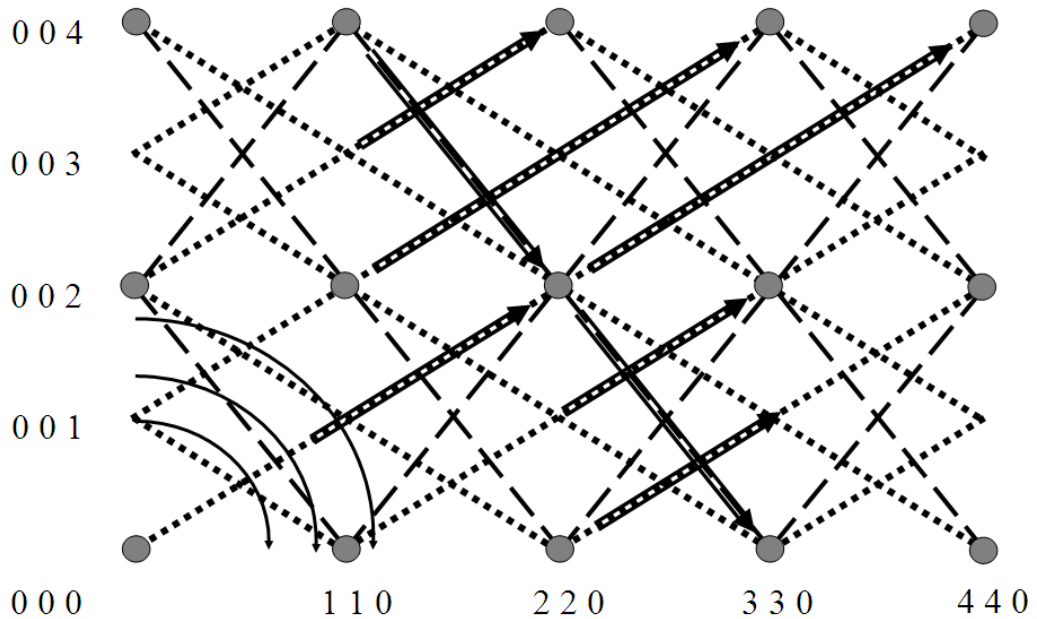


Рисунок 1.14 – Траектории сканирования при измерении диффузного рассеяния в плоскости (110) обратной решетки – сплошные линии двойной ширины со стрелками. Траектории χ -сканирования – сплошные дуги окружностей приведены для углов рассеяния $2\theta = 14^\circ, 18^\circ$ и 24° . Стрелки указывают направление сканирования, направление увеличения угла χ . Кружки – основные отражения от ОЦК структуры. Диффузные плоскости $\{111\}$ показаны штриховыми линиями, диффузные стержни $\langle 111 \rangle$ – пунктирными линиями.

Прямые от пересечения плоскостей $\{111\}$, т.е. стержни $\langle 110 \rangle$, проходящие через основные узлы, на рисунке не показаны. Пунктирные линии – диффузные стержни $\langle 111 \rangle$, которые должны существовать в случае коллективных колебаний атомных плоскостей $\{111\}$. Три такие соседние плоскости в исходной ОЦК ячейке схематически изображены на рисунке 1.15 слева – (а).

Фонон $LA[\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$ искажает решетку таким образом [119], что каждая третья плоскость (например, обозначенная 1) остается на месте, а две промежуточных (2 и 3) движутся навстречу друг другу (или друг от друга). Особенность искажений, соответствующих этому фонону, состоит в том, что он является единственным, который не ведет к изменению расстояния между соседними атомами в направлении $[111]$, как это схематически показано на рисунке 1.15 справа – (б).

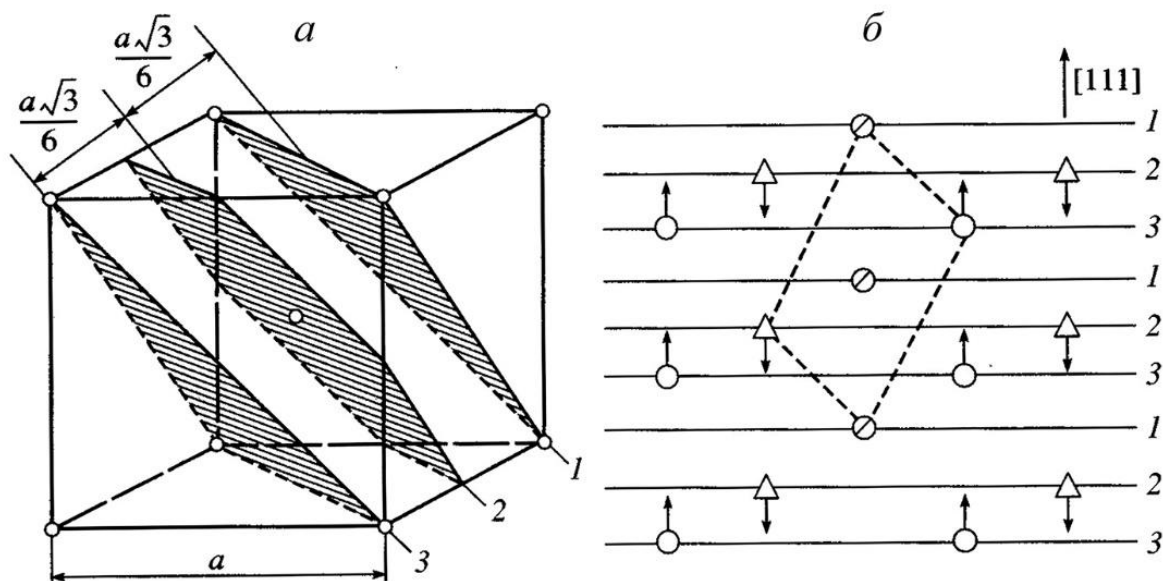


Рисунок 1.15 – ОЦК ячейка (а) и проекции атомов на плоскость $(\bar{1}\bar{1}2)$ (б). Сечениями 1, 2 и 3 показаны тройки соседних повторяющихся плоскостей, перпендикулярных $[111]$.

Линии двойной ширины со стрелками на рисунке 1.14 обозначают траектории сканирования при измерении интенсивности диффузного рассеяния в направлении $[111]$. В местах пересечения траектории с диффузными плоскостями $h + k + l = 4, 6$ и 8 профили интенсивностей диффузного рассеяния обнаруживают слабые и широкие пики, что показано на рисунке 1.16 для монокристалла железа.

Общее снижение интенсивности диффузного рассеяния в дифрактограммах объясняется уменьшением интенсивности фона по мере удаления детектора от прямого пучка. Точно такие же диффузные пики имеются в аналогично измеренных дифрактограммах от образцов сплава железа с кремнием.

Диффузные плоскости $\{111\}$ характерны для любых ОЦК кристаллов и наблюдались во многих экспериментах [122,123]. Наблюдать же диффузные стержни $\langle 111 \rangle$, которые должны быть столь же характерными в силу специфики фонона $LA[\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$, нам удалось, по-видимому, впервые.

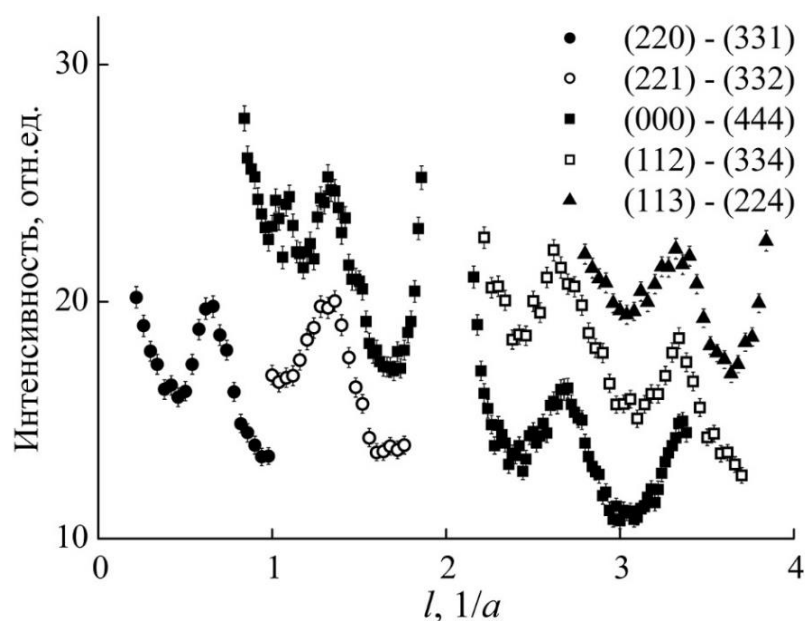


Рисунок 1.16 – Профили интенсивности рассеяния для монокристалла железа, измеренные при сканировании параллельно оси $[111]$ по траекториям, показанным на рисунке 1.14. Пики находятся в местах пересечений траектории сканирования с диффузными плоскостями $h + k + l = 4, 6$ и 8 .

Диффузные стержни, ориентированные вдоль осей $\langle 111 \rangle$ в обратном пространстве, хорошо видно в профилях интенсивностей рентгеновского рассеяния от монокристалла железа, измеренных при χ -сканировании по дугам окружностей и приведенных на рисунке 1.17.

На рисунке 1.14 и на вставке рисунка 1.17 дугами окружности со стрелками показаны траектории измерений интенсивности рассеяния при сканировании по углу χ . Расстояние от начала координат до дуги – радиус дуги – соответствует длине вектора рассеяния $q = 0.998, 1.19, 1.26$ и 1.68 (в единицах $1/a$, где a – параметр решетки) или углам рассеяния $2\theta = 14.2^\circ, 17^\circ, 18^\circ$ и 24° . Относительные величины интенсивности в профилях интенсивностей рассеяния сохранены, но для наглядности они разнесены по оси ординат. Верхний профиль соответствует углу рассеяния $2\theta = 24^\circ$, т.е. дуге окружности наибольшего радиуса.

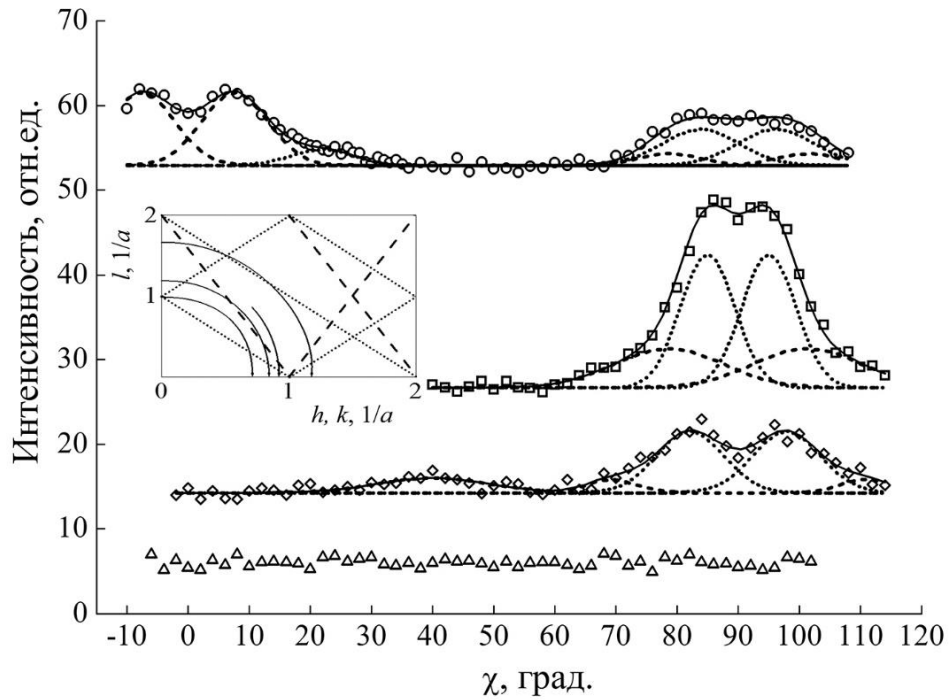


Рисунок 1.17 – Профили интенсивностей рассеяния от монокристалла железа при сканировании по углу χ при углах рассеяния 2θ (сверху вниз): \circ – 24.0° ($q = 1.68$); \square – 18.0° (1.26); \diamond – 17.0° (1.19) и Δ – 14.2° (0.998). Траектории в плоскости (110) показаны дугами окружности на вставке и на рисунке 1.14. Пики, которые аппроксимированы функциями Гаусса, находятся в местах пересечений траекторий с диффузными плоскостями $\{111\}$ (штриховые линии) и стержнями $\langle 111 \rangle$ (пунктирные). Ошибки измерений не превосходят размера символов.

В нем с увеличением угла χ от 0° (вертикальная ось) до 90° траектория измерения последовательно пересекает проходящие через узел (002) плоскость ($\chi \sim 9^\circ$) и два раза один и тот же стержень ($\chi \sim 24^\circ$ и $\sim 48^\circ$), а затем проходящие уже через узел (110) плоскость ($\chi \sim 79^\circ$) и стержень ($\chi \sim 84^\circ$). Следует отметить, что на начальном участке траектории при χ от 0° до 9° точка пересечения с плоскостью ближе к узлу (002), чем точка пересечения со стержнем, в то время как на конечном участке ($\chi = 70^\circ \div 90^\circ$) ситуация обратная по отношению к узлу (110). Аппроксимация этого профиля интенсивности рассеяния несколькими соответствующими пиками функции Гаусса показано на рисунке 1.17. Положения пиков, полученные из разложения, прекрасно согласуются с их расчетными

положениями. Обсуждать величину интенсивности гораздо сложнее, поскольку она зависит от многих факторов, как легко учитываемых, например, атомного форм-фактора, поглощения, взаимной ориентации вектора рассеяния и плоскости (стержня), так и трудно предсказуемых, например, изменения интенсивности вдоль диффузного стержня (плоскости) из-за наличия корреляций в движении атомных плоскостей (или цепочек) [122]. По этой причине в профиле интенсивности рассеяния не виден пик в месте пересечения его траектории со стержнем при $\sim 48^\circ$. Кроме того, для областей сканирования вблизи основных отражений в интенсивность может давать некоторый вклад и ТДР, всегда присутствующее под отражениями и достаточно изотропное в кристаллах кубической симметрии. Следует, однако, заметить, что величина этого вклада, как и вклада Хуанговского рассеяния, должна быть незначительной, поскольку расстояние от узла обратной решетки до траектории скана достаточно велико в сравнении с размерами самого узла, т.е. шириной брэгговского пика Δq , для используемого дифрактометра равной примерно 0.04 в единицах $1/a$. О малости вклада ТДР свидетельствует и раздвоенность пиков при $\chi = 0^\circ$ и 90° на рисунке 1.17, которая соответствует пересечению траектории скана с симметричными относительно узла плоскостями или стержнями. В силу вышеперечисленных причин в дальнейшем интенсивность диффузного рассеяния будет обсуждаться только качественно.

Второй сверху профиль интенсивности рассеяния на рисунке 1.17 соответствует углу рассеяния $2\theta = 18^\circ$. Траектория его измерения, в сравнении с остальными, проходит на самом минимальном расстоянии от узла (110), поэтому и интенсивность стержней ($\chi = 85^\circ$ и 95°), как видно из разложения интенсивности рассеяния, максимальна. По мере удаления траектории χ -сканирования от узла (110) интенсивность рассеяния уменьшается, а расстояние между точками его пересечения со стержнями ($\chi = 82^\circ$ и 98°) или плоскостями ($\chi = 72^\circ$ и 108°) должно увеличиваться, что и видно в случае третьего сверху профиля на рисунке 1.17 для угла $2\theta = 17^\circ$. Кроме того, при $\chi = 38^\circ$ в этом профиле наблюдается пик, соответствующий второму пересечению с той же плоскостью. Траектория профиля интенсивности рассеяния для наименьшего угла рассеяния $2\theta = 14.2^\circ$ хоть и

пересекается со стержнем, но соответствующий пик в скане уже не наблюдается. Таким образом, рисунок 1.17 наглядно показывает, что в обратной решетке ОЦК железа кроме диффузных плоскостей $\{111\}$ имеются и диффузные стержни $\langle 111 \rangle$, интенсивность которых зависит от взаимной ориентации вектора рассеяния и стержня и уменьшается при удалении от основного узла решетки. Таким образом, в случае сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ с концентрацией кремния $x = 0.05 \div 0.08$ в диффузное рассеяние, обусловленное статическими искажениями решетки, могут давать вклад такие же, как и в чистом железе, динамические искажения, и этот вклад нужно корректно учитывать при восстановлении картины ближнего порядка в расположении атомов из экспериментальных данных.

На рисунке 1.18 показаны аналогичные профили интенсивности рассеяния от образца сплава $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$, измеренные при χ -сканировании, и их разложение на составляющие. Расположение диффузных плоскостей и стержней имеет ту же закономерность, что и в случае монокристалла железа. Как и на рисунке 1.17, результаты аппроксимации пиков, соответствующих пересечениям с плоскостями и стержнями, показаны штриховыми и пунктирными линиями. В профилях от сплава присутствуют широкие пики, обусловленные ближним порядком в расположении атомов и показанные штрихпунктирными линиями. Один из них с максимумом при $\chi = 54^\circ$ присутствует во всех профилях. При угле $2\theta = 24.8^\circ$ он соответствует сверхструктурному отражению (111), при $2\theta = 22.3^\circ$ траектория проходит дальше от узла (111) и его высота уменьшается, при $2\theta = 17.8^\circ$ траектория сканирования проходит уже достаточно далеко от узла (111), но при $\chi = 54^\circ$ присутствует пик, обусловленный рассеянием на статических неоднородностях, который перекрывается с пересечениями с диффузной плоскостью ($\chi = 32^\circ$ и 76°). Траектория следующего профиля, измеренного при $2\theta = 14.2^\circ$, проходит через сверхструктурный узел (001), в нем имеется пик на угле $\chi = 0^\circ$, и также присутствует вклад в диффузное рассеяние с максимумом $\chi = 54^\circ$. Очевидно, что эти пики происходят от локальных областей с ближним порядком в расположении атомов, поскольку в образце железа на аналогичной траектории сканирования, приведенной на рисунке 1.17, никаких особенностей не наблюдается.

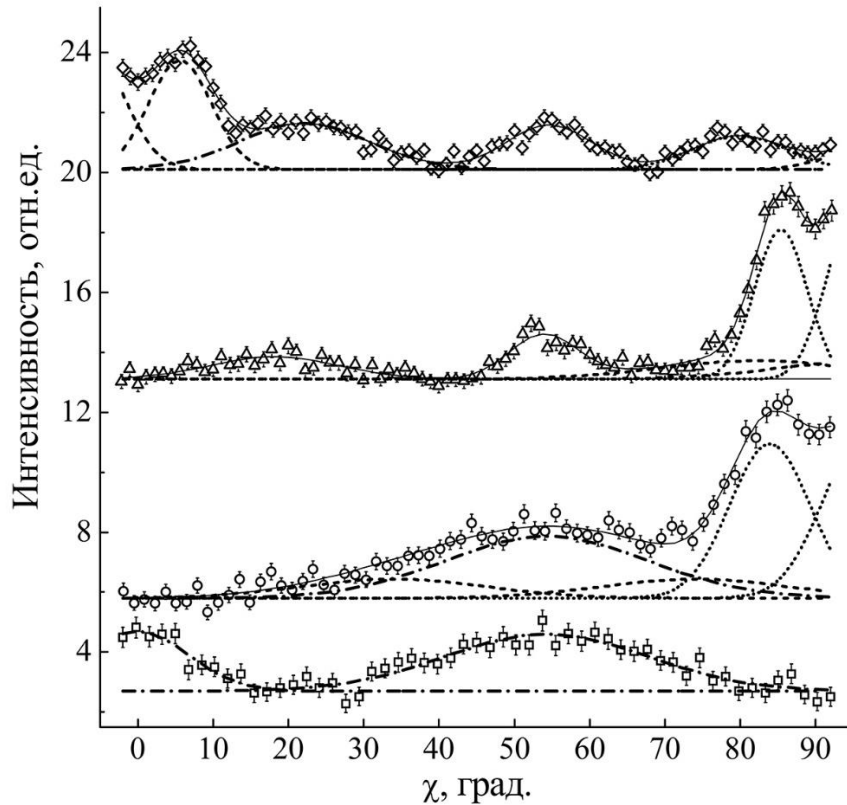


Рисунок 1.18 – Профили интенсивностей рассеяния от монокристалла железо–кремний железа при сканировании по углу χ при углах рассеяния 2θ (сверху вниз): \diamond – 24.8° ($q = 1.731$); Δ – 22.3° (1.559), \circ – 17.8° (1.247) и \square – 14.2° (0.996) град. Пики в профилях, соответствующие пересечениям траекторий с диффузными плоскостями $\{111\}$ (штриховые линии), стержнями (111) (пунктирные), аппроксимированы функцией Гаусса. Штрихпунктирные линии – особенности диффузного рассеяния, обусловленные ближним порядком в расположении атомов.

При дальнейшем уменьшении угла рассеяния 2θ детектор приближается к прямому пучку, фон рассеяния начинает заметно возрастать, и по этой причине не удастся проследить изменения в анизотропии диффузного рассеяния, максимумы интенсивности которого вокруг (000) находятся на направлениях $\chi = \pm 54^\circ$ и $\pm 126^\circ$. Значительная протяженность диффузного рассеяния (масштаб по модулю вектора рассеяния $q \sim 1/(5a) \div 1/a$) от узла (000) вдоль этих направлений связана с тем, что оно происходит на неоднородностях в ОЦК решетке железа, т.е. $B2$ ячейках и

окружающих их деформированных ячейках железа, с размерами в несколько элементарных ячеек. Относительно диффузного рассеяния, наблюдаемого в профиле рассеяния, измеренном при χ -сканировании при $2\theta = 14.2^\circ$, с максимумом на угле $\chi = 54^\circ$ и находящегося вблизи $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, можно сделать вполне естественное предположение, что оно является предвестником $D0_3$ фазы, которая возникает в сплавах $Fe_{1-x}Si_x$ с $x > 0.06$ и дает вклад в сверхструктурные отражения $(h k l)$ с полуцелыми индексами. Примером отсутствия пиков диффузного рассеяния с полуцелыми значениями индексов $(h k l)$ является профиль интенсивности рассеяния, измеренный при сканировании через позицию $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ параллельно оси h , приведенный на рисунке 1.19. Следовательно, можно сделать вывод, что кластеры фазы $D0_3$ при $x = 0.06$ не сформировались.

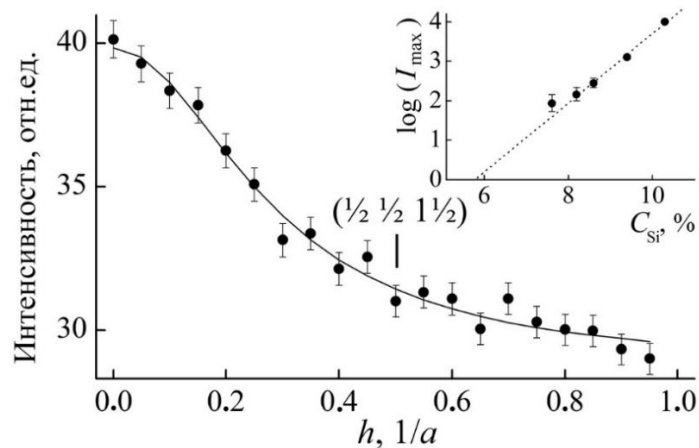


Рисунок 1.19 – Профиль интенсивности диффузного рассеяния, измеренные при сканировании через $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\frac{1}{2})$ вдоль направления $[100]$, от образца сплава $Fe_{1-x}Si_x$ при $x = 0.06$. На вставке показана концентрационная зависимость интенсивности вклада от $D0_3$ фазы по данным дифракции нейтронов [36].

Для того, чтобы подтвердить тот факт, что в образцах железа и сплава $Fe_{0.94}Si_{0.06}$ объекты обратного пространства, впервые наблюдаемые в наших экспериментах, действительно являются стержнями, а также количественно оценить их поперечный размер, были проведены более детальные измерения одного из них для монокристалла $Fe_{0.94}Si_{0.06}$. Как видно из рисунков 1.17 и 1.18,

наибольшая интенсивность диффузного рассеяния на стержнях наблюдается вблизи узлов обратной решетки, поэтому для измерений был выбран стержень, исходящий из узла (110) в направлении $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Сначала в нескольких профилях, измеренных при χ -сканировании, проходящих через этот стержень, определялся максимум интенсивности диффузного рассеяния, затем через соответствующую этому максимуму точку обратного пространства делался скан в поперечном направлении $[\bar{1}\bar{1}0]$, т.е. перпендикулярно плоскости на рисунке 1.14. Профиль интенсивности рассеяния после коррекции на поглощение и изменение облучаемой площади образца аппроксимировался функцией Гаусса. Полученные из аппроксимации интенсивность в максимуме I и ширина на половине высоты этого пика w приведены в таблице 1.2 для четырех профилей при $2\theta = 15, 17, 17.5$ и 18° . Из таблицы 1.2 следует, что интенсивность рассеяния в стержне убывает при удалении от основного брэгговского узла (110).

Таблица 1.2 – Параметры профилей интенсивностей рассеяния, измеренных при сканировании поперек стержней теплового диффузного рассеяния

Угол рассеяния 2θ , град.	Вектор рассеяния q ($1/a$)	Расстояние от узла (110) d ($1/a$)	Интенсивность в максимуме, I	Ширина, w , нм ⁻¹	Ошибка, Δw , нм ⁻¹
15.0	1.052	0.362	~ 0	–	–
17.0	1.192	0.196	176	1.35	0.10
17.5	1.226	0.160	411	1.35	0.05
18.0	1.261	0.127	772	1.40	0.10

Интенсивность же диффузных плоскостей в гораздо меньшей степени зависит от положения в обратной решетке, как показано на рисунке 1.12, что ранее было показано для ОЦК кристаллов сплава Ag–Zn [123]. Во всех сканах ширина пика w в пределах одной стандартной ошибки Δw имеет одно и то же значение, что,

собственно, и должно наблюдаться для стержня.

Для того чтобы окончательно подтвердить колебательную природу диффузных стержней и статический характер локальных искажений решетки кристалла, были проведены низкотемпературные измерения интенсивности диффузного рассеяния. При понижении температуры интенсивность рассеяния на коллективных колебаниях атомов должна уменьшаться. В монокристалле сплава железо–кремний температурные измерения проводились при χ -сканировании при угле рассеяния $2\theta = 23.6^\circ$. Траектория и профиль интенсивности диффузного рассеяния приведены на рисунке 1.20. Такой выбор обусловлен тем, что в профиле интенсивности при таком сканировании хорошо выделяются пики, соответствующие пересечению траектории с плоскостью (111) (при $\chi = 9^\circ$), стержнем [111] ($\chi = 24^\circ$) и сверхструктурным узлом (111) ($\chi = 54.8^\circ$).

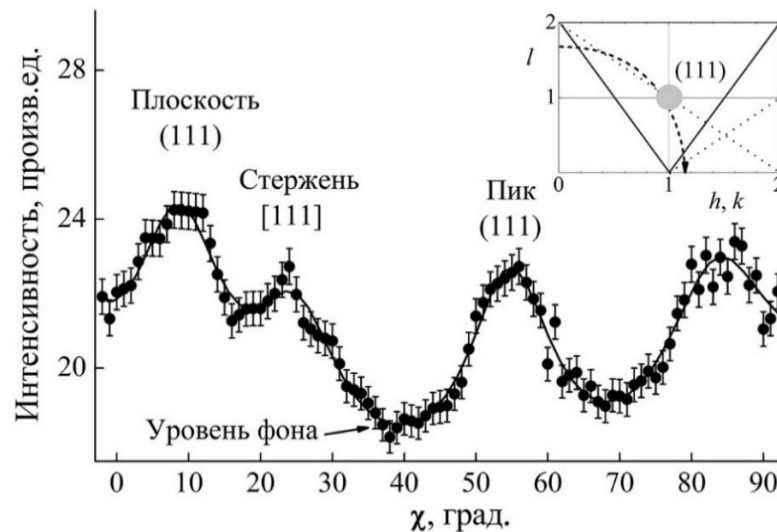


Рисунок 1.20 – Профиль интенсивности рассеяния, измеренный при χ -сканировании, от монокристалла $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ при угле рассеяния $2\theta = 23.6^\circ$. Траектория показана дугой окружности на вставке: сначала пересекается диффузная плоскость (111) – сплошная линия, затем диффузный стержень [111] – пунктир и сверхструктурный пик (111) – серый кружок.

Понижение интенсивности диффузного рассеяния от монокристалла железа показано на вставке на рисунке 1.21 в профилях, измеренных при χ -сканировании

при $2\theta = 17^\circ$, где интенсивность при $T = 190$ К вдвое ниже, чем при 293 К.

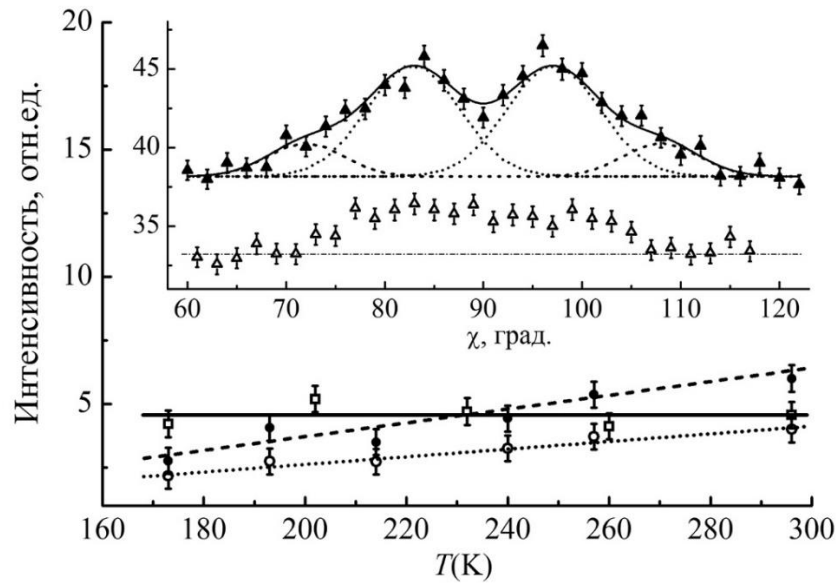


Рисунок 1.21 – Температурная зависимость интенсивности рассеяния для диффузной плоскости (111) – ●, стержня [111] – ○ и сверхструктурного пика (111) – □ относительно точки фона $\chi = 38^\circ$ в скане на рисунке 1.20 для монокристалла $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$. На вставке показаны профили интенсивности рассеяния при угле рассеяния $2\theta = 17^\circ$ при χ -сканировании через диффузные стержни (пунктирные линии) и плоскости (штриховые линии) вблизи отражения (110) для монокристалла Fe: ▲ – $T = 297$ К, △ – $T = 190$ К.

Температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния оценивается по изменениям интенсивности с понижением температуры в точках $\chi = 9^\circ$, 24° и 54.8° относительно фона в точке $\chi = 38^\circ$. Прямыми линиями на рисунке 1.21 показана аппроксимация температурной зависимости относительных интенсивностей, из которой можно заключить, что стержень и плоскость имеют тепловую природу, а интенсивность сверхструктурного пика в пределах точности измерений не меняется в диапазоне $170 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$.

Из сравнения профилей интенсивностей рассеяния в χ -сканах для монокристаллов железа и его сплава с кремнием, приведенных на рисунках 1.17 и 1.18, соответственно, видно, что диффузное рассеяние на стержнях и плоскостях

может накладываться на диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком атомов, как в случае диффузного пика с максимумом при $\chi \sim 54^\circ$. Статические искажения проявляются не только в виде сверхструктурных пиков, например, (001) или (111) на рисунке 1.18, но и как диффузное рассеяние в других областях обратного пространства. В качестве примера на рисунке 1.22 для монокристалла $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ приведено распределение интенсивности в скане между узлами (114) – (222) – (330), а его траектория в направлении $[11\bar{1}]$ показана на рисунке 1.14 и на вставке рисунка 1.22.

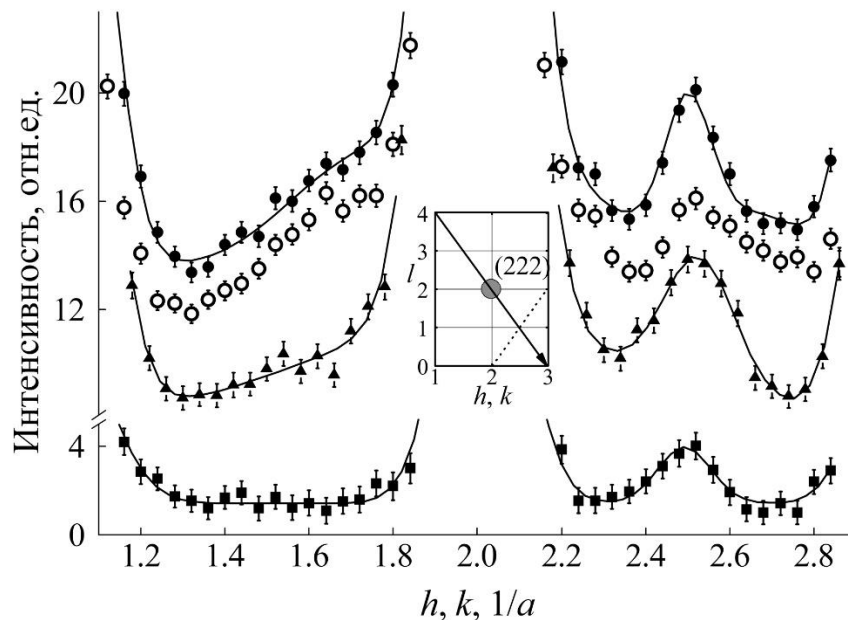


Рисунок 1.22 – Профиль интенсивности рассеяния, измеренный между узлами (114) – (222) – (330): от монокристалла α -железа при $T = 293$ К – \blacktriangle , от монокристалла сплава $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ при $T = 293$ К – \bullet , при $T = 191$ К – \circ и внизу их разность – \blacksquare . На вставке сплошной линией показана траектория сканирования в обратной решетке, пунктиром – диффузная плоскость $(11\bar{1})$.

Траектория измерения этого профиля проходит внутри диффузной плоскости (111) с $h + k + l = 6$, пересекает четыре параллельных $[111]$ стержня, вклад которых пренебрежимо мал из-за удаленности от узлов, и одну плоскость. При $T = 293$ К в

нем наблюдаются максимумы интенсивности вблизи точек $h, k \sim 1.7$ и ~ 2.7 (их присутствие видно из сравнения с аналогичным профилем для $\alpha\text{-Fe}$, приведенном на том же рисунке), а также пик от пересечения с плоскостью $(11\bar{1})$ при $h, k = 2.5$. Этот же профиль при $T = 190$ К показывает снижение интенсивности рассеяния, как на всей его протяженности, так и на пересечении с диффузной плоскостью в силу их тепловой природы (что видно из разностной кривой внизу рисунка), и практически неизменные по интенсивности максимумы при $h, k \sim 1.7$ и ~ 2.7 . Поскольку в точке $h, k = 2.5$ пересекаются две плоскости, то и на разностной кривой изменение интенсивности в ней примерно вдвое больше, чем на горизонтальном участке между узлами $(114) - (222)$. Отсутствие дополнительного диффузного рассеяния при $h, k \sim 1.7$ и ~ 2.7 в таком же профиле рассеяния от монокристалла железа является еще одним подтверждением того, что оно обусловлено локальными неоднородностями в расположении атомов в ОЦК решетке. Уменьшение фона влево и вправо от узла (222) в профиле рассеяния от железа на рисунке 1.22 связано с удалением детектора от прямого пучка.

Таким образом, за счет низкотемпературных измерений показано, что в диффужном рассеянии от образцов сплава железо–кремний вблизи и между узлами обратной решетки наблюдаются диффузные плоскости и стержни, обусловленные тепловыми колебаниями атомов. Такие же особенности наблюдаются в рассеянии от монокристаллов чистого железа. Низкотемпературные измерения позволили однозначно учесть диффузное рассеяние, обусловленное тепловыми колебаниями атомов, и выделить из общей интенсивности диффузного рассеяния вклад ближнего упорядочения в расположении атомов.

1.1.3 Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на атомную структуру

В железокремнистых сплавах при 5 и 6 % кремния после термообработок в ферромагнитном состоянии изменения фазового состава не наблюдаются, что детально описано в разделе 3, посвященном анализу влияния термомагнитной и

термомеханической обработок на атомную структуру. Анализ дифрактограммы образца сплава с 6 % Si, приведенной на рисунке 1.19, показывает, что области $D0_3$ фазы не сформировались. Поэтому изменения атомной структуры при низкотемпературном отжиге в ферромагнитном состоянии будет отслеживаться только на сплавах с содержанием кремния 8 %. В дополнение к образцам, которые были разупорядочены за счет закалки в воду после отжига при температуре 850°C, на 150°C превосходящей температуру Кюри Fe-Si сплава при 8 % Si [29], были приготовлены образцы, медленно охлажденные после пяти минут отжига при температуре 450°C, при которой в сплаве активируются необходимые для формирования равновесной структуры диффузионные процессы [11,15]. Условия и методика измерений описаны в разделе 1.1.

Необходимо отметить, что в работе [40] были описаны результаты исследования структуры твердого раствора кремния в железе (около 6 % Si) после отжига при 450°C в течение 1000 часов. Современный анализ дифрактограмм, полученных авторами, показывает, что после отжига такой продолжительности в сплаве с 6 % кремния, по-видимому, формируется неоднородное состояние: наряду с кластерами $B2$ фазы появляются области $D0_3$ фазы. По нашим данным при выдержках от 5–10 минут до одного часа при температуре 450°C в образцах сплава с 6 % кремния $D0_3$ фазы не наблюдается.

На рисунке 1.23 сравниваются результаты измерений углового распределения интенсивности рентгеновской дифракции от монокристаллов железа и сплавов с 6 и 8 % кремния. Для железа и сплава с 6 % Si использованы дифрактограммы, ранее приведенные на рисунке 1.4. Если в дифрактограмме от монокристалла железа отмечаются только две особенности (широкие максимумы) от пересечений с плоскостями теплового диффузного рассеяния (ТДР), то в дифрактограмме образца сплава при 6 % кремния зафиксированы диффузные сверхструктурные пики ($h+k+l$ – нечетное число), которые свидетельствуют о локальном упорядочении $B2$ типа. На рисунке 1.23 – это широкий пик (111). При 8 % кремния в дифрактограмме дополнительно появляются тоже диффузные, но более узкие пики с полуцелыми индексами ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$),

свидетельствующие о появлении областей с локальным порядком $D0_3$ типа. После отжига в сплаве с 8 % Si интенсивность этих сверхструктурных пиков увеличивается, и, следовательно, объемная доля $D0_3$ областей растет.

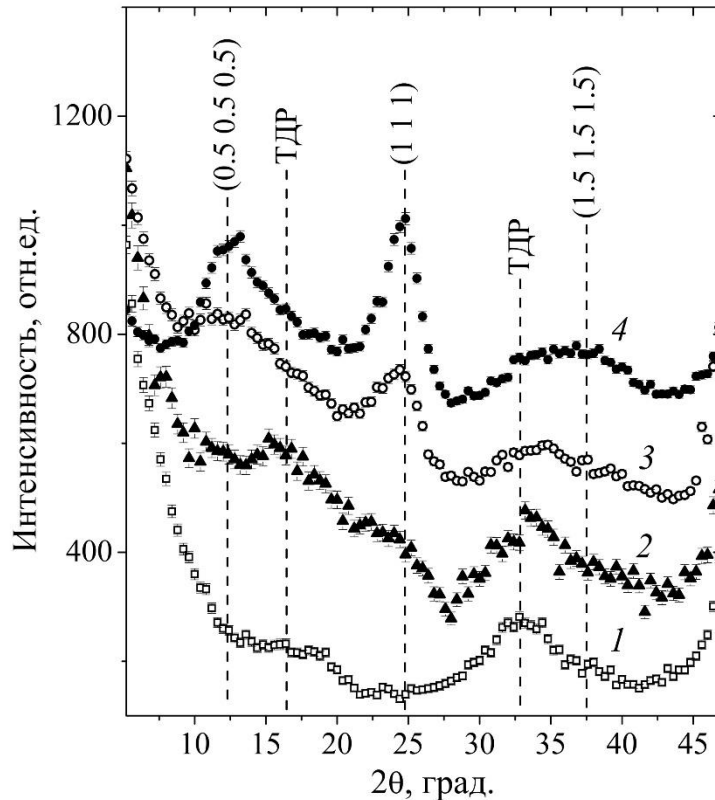


Рисунок 1.23 – Профили интенсивности рассеяния от монокристаллов α -железа (дифрактограмма 1) и сплава железо–кремний (образцы, содержащие 6 (2) и 8 (3 и 4) % Si), измеренные при θ – 2θ сканировании в направлении [111]. 3 – после закалки в воду после выдержки при 850°C , 4 – после отжига при 450°C . Прочие обозначения соответствуют рисунку 1.4.

На рисунке 1.24 приведены профили диффузных пиков (100) и (300), измеренные при θ - 2θ сканировании в направлении [100] между брэгговскими (основными) рефлексами (000) – (200) и (200) – (400), от монокристаллических образцов с разным содержанием кремния. Если образцы с 8 % Si прошли разные термообработки, то образцы с 5 и 6 Si подвергались закалке в воду от температуры разупорядочения (дифрактограммы, ранее приводились на рисунке 1.5).

Дифрактограммы позволяют проследить изменения сверхструктурных рефлексов при увеличении концентрации кремния от 5 до 8 % Si и влияние отжига в ферромагнитном состоянии при 8 % Si. Нижние кривые для 5 и 6 % Si практически неотличимы за исключением незначительного повышения контрастности сверхструктурных пиков (100) и (300) при увеличении содержания кремния.

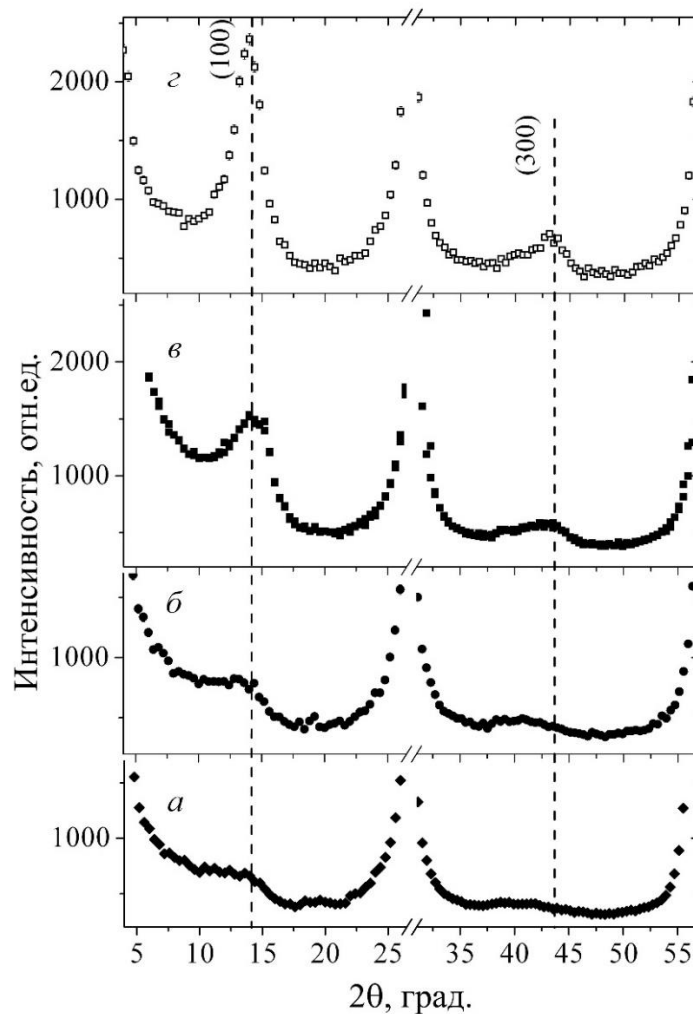


Рисунок 1.24 – Профили интенсивности рассеяния в пиках (100) и (300) от монокристаллов сплава железо–кремний, измеренные при θ – 2θ сканировании в направлении [100]. Дифрактограммы *а*, *б* и *в* – соответственно сплавы с 5, 6 и 8 % Si после закалки в воду после выдержки при 850°C, *г* – 8 % Si после отжига при 450°C. Вертикальными штриховыми линиями показаны расчетные положения сверхструктурных максимумов.

При 8 % Si структура пиков усложняется: пик (100) становится более интенсивным, на правой стороне широкого пика (300) появляется узкая особенность. Положение ее максимума совпадает с расчетной позицией для сверхструктурного пика (300). В образце, подвергнутом низкотемпературному отжигу, дополнительная сверхструктура становится более выраженной.

Поскольку усложнение сверхструктурных пиков (100) и (300) сопровождается появлением и ростом пиков с полуцелыми индексами на дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль направления [111] и приведенных на рисунке 1.23, то дополнительные сверхструктурные пики ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), (111), ($1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2}$), (100) и (300) следует интерпретировать как вклады от небольших областей с DO_3 упорядочением. Изменения в дифрактограммах происходят на фоне широких сверхструктурных рефлексов (100), (111) и (300), характерных и для образцов Fe-Si сплава с меньшими концентрациями кремния, максимумы которых несколько смещены влево, в сторону меньших углов рассеяния, т.е. от $B2$ кластеров, которые показаны на рисунке 1.12.

Сверхструктурные пики с нечетной суммой индексов ($h+k+l$) интерпретируются как вклад в рассеяние от кластеров с локальным порядком $B2$ типа. Смещение сверхструктурных пиков в направлении меньших углов рассеяния, является признаком локальных деформаций ОЦК решетки. Поэтому структура $B2$ -кластера может быть представлена, как две состыкованные гранями $B2$ -ячейки, окруженные растянутыми ячейками ОЦК-железа. В центре такого кластера находятся два атома кремния на расстоянии параметра ОЦК решетки, то есть являются вторыми соседями друг друга. Как показано на рисунке 1.13, эти кластеры имеют анизотропную форму – они более вытянуты вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$. В областях DO_3 фазы искажения решетки не отмечаются.

Фазовый анализ дифрактограмм, приведенных на рисунке 1.24, выполнялся методом наименьших квадратов (МНК) с аппроксимацией фона, брэгговских и диффузных пиков функциями нескольких параметров. Брэгговские рефлекссы хорошо подгонялись функциями Лоренца, а диффузные пики одинаково хорошо

либо функциями Гаусса, либо функциями Лоренца. Наибольшую проблему представляет аппроксимация фона, так как небольшая неопределенность в его определении приводит к значительным изменениям параметров диффузных пиков, таких как интенсивность в максимуме (I_{\max}), положение ($2\theta_{\max}$) и ширина на полувысоте W . Приводимые здесь результаты МНК разложения были получены с использованием линейной зависимости фона рассеяния от угла 2θ . Профили диффузных сверхструктурных пиков (300) и (003), использованные для МНК анализа, и результаты разложения показаны на рисунке 1.25 для образцов сплава железо–кремний с 8 % кремния.

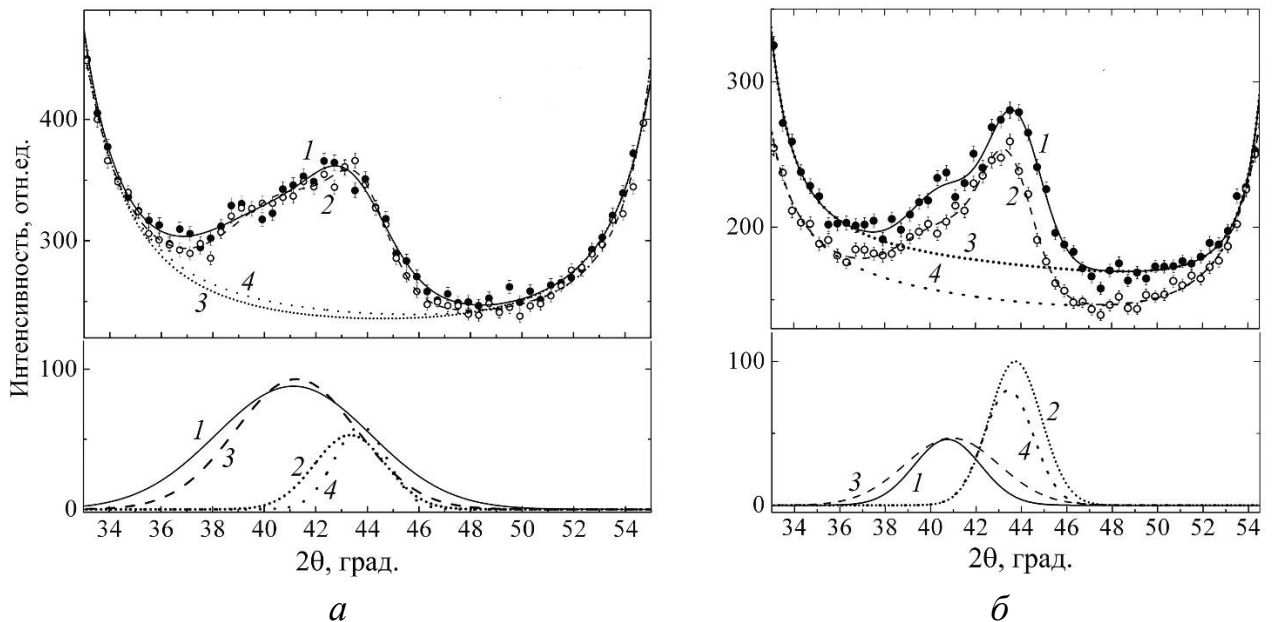


Рисунок 1.25 – Профиль интенсивности рассеяния в пиках (300) и (003) от образцов сплава железо–кремний (8 % Si): *а* – закаленного от температуры 850°C со скоростью 400 °C/c, и *б* – отожженного в ферромагнитном состоянии при температуре 450°C. Результаты МНК аппроксимации пиков (300) и (003) – кривые 1 и 2, и фона – 3 и 4 соответственно. Внизу показаны результаты МНК разложения на пики от $B2$ фазы (1 и 3) и от DO_3 фазы (2 и 4).

Аналогичные разложения для закаленных образцов FeSi сплавов с 5 и 6 % кремния были приведены ранее в разделе 1.1.1. Определенные в результате МНК

разложения параметры пиков и результаты оценки среднего размера упорядоченных областей (кластеров) приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры пиков диффузного рассеяния от областей с $B2$ и $D0_3$ упорядочением, выделенные в результате МНК анализа и оценки средних размеров кластеров

C_{Si} , %	Термо-обработка	I_{max}	$2\theta_{max}$, град.	W , град.	Фаза	Средний размер, нм
5	закалка	145(16)	41.5(3)	5.8(6)	$B2$	0.70 ± 0.07
6	закалка	172(13)	41.2(2)	6.9(7)	$B2$	0.59 ± 0.06
8	закалка	88	41.1(2)	7.0(2)	$B2$	0.58 ± 0.02
		54	43.3(2)	3.2(2)	$D0_3$	1.29 ± 0.08
		93	41.2(1)	5.5 (1)	$B2$	0.74 ± 0.02
		61	43.8(1)	2.4(1)	$D0_3$	1.75 ± 0.07
8	отжиг	170	41.4(2)	5.4(1)	$B2$	0.75 ± 0.01
		190	43.4(1)	2.1(1)	$D0_3$	2.04 ± 0.04
		150	41.7(2)	5.4(2)	$B2$	0.76 ± 0.02
		210	43.4(1)	2.3(1)	$D0_3$	1.91 ± 0.05

Для концентраций кремния в сплаве в диапазоне от 5 до 8 % и разных термообработок характерным общим свойством является положение ($2\theta_{max}$) и полуширина (W) сверхструктурных пиков (300) от кластеров $B2$ фазы, которые изменяются в пределах, соотносимых с погрешностями измерений: $2\theta_{max} \approx 41.4 \pm 0.3$ градусов, W – от 5.5 до 7 градусов. Используя соотношение Шеррера (формула 1.1), можно оценить средние размеры областей с соответствующим типом локального порядка. Результаты такой оценки дают от 0.6 до 0.75 нм или две-три ОЦК ячейки для $B2$ кластеров и от 1.3 до 2 нм для областей с $D0_3$ ближним порядком. Так как параметр $D0_3$ ячейки равен удвоенному параметру ОЦК ячейки, то средний размер $D0_3$ областей соответствует трем-четырем $D0_3$ ячейкам. При этом отмечается рост объемной доли и небольшое увеличение размеров областей

$D0_3$ фазы в результате отжига при 450°C .

Таким образом, рентгеновское дифракционное исследование ближнего порядка в магнитомягких железокремнистых сплавах показало, что если при концентрации кремния 5 – 6 % в сплаве имеются кластеры с локальным упорядочением $B2$ типа, то при 8 % кремния в образце, закаленном от $T = 850^\circ\text{C}$, появляются области $D0_3$ фазы, которые сосуществуют с $B2$ кластерами. Отжиг в ферромагнитном состоянии при $T = 450^\circ\text{C}$ увеличивает относительный объем $D0_3$ областей. Возможно, что в соответствии с фазовой диаграммой [29] увеличение температуры отжига приведет к уменьшению доли областей $D0_3$ фазы вплоть до их полного исчезновения при температурах, превышающих температуру Кюри. Наблюдаемое изменение структурного состояния сплава при 8 % кремния указывает на то, что ближний порядок $D0_3$ типа является равновесным состоянием сплава при пониженных температурах (в ферромагнитном состоянии), в то время как ближний порядок типа $B2$ формируется в области высоких температур и сохраняется в сплаве при охлаждении.

1.2 ЯГР–спектроскопия магнитомягких железокремнистых сплавов

Исследования структуры сплавов системы Fe–Si с малым содержанием кремния с использованием эффекта Мессбауэра имеют весьма продолжительную историю. В 1960–х годах было установлено, что при растворении в ОЦК решетке железа до 10 % Si происходит существенное уширение спектра ядерного гамма–резонанса (ЯГР). Для объяснения уширения линий спектра ЯГР авторы работы [41] предположили, что ширины линий в спектрах сплавов (после внесения поправки на толщину образцов) должны быть такими же, как в чистом железе, и дополнительно к координации $n_1 = 0$, где n_i – число атомов кремния в i -той координационной сфере вокруг поглощающего атома железа, выделили конфигурации, включающие один ($n_1 = 1$) и два ($n_1 = 2$) атома кремния в первой координационной сфере. Было установлено, что при добавлении одного атома Si в первой сфере сверхтонкое магнитное поле (СТП) на атоме железа уменьшается на

$\Delta H = 0.08 \times H_{\text{Fe}}$, где H_{Fe} – значение СТП в α -железе. Поскольку удельный вес каждой из координаций $n_1 = 1, 2$ и 3 соответствовал вероятностям для случайного заполнения узлов атомами кремния, был сделан вывод о том, что СТП зависит от локального окружения узлов, занятых железом, и линейно уменьшается пропорционально количеству атомов Si в первой координационной сфере.

Так как ЯГР-спектр, рассчитанный как сумма подспектров, соответствующих трем координациям ($n_1 = 1, 2, 3$), недостаточно хорошо описывает экспериментальный спектр, то было предпринято более тонкое разложение [42]. Было показано, что в случае кремния необходимо учитывать вклады трех первых сфер, и были выделены следующие координации: $(n_1 n_2 n_3) = (000), (010), (001), (011)$, входящие в $n_1 = 0$, $(n_1 n_2 n_3) = (100), (110)$ и (111) , входящие в $n_1 = 1$, и $(n_1 n_2 n_3) = (200), (210), (211)$, входящие в $n_1 = 2$. Были определены величины сдвигов СТП: $\Delta H = -8, -4, +2$ и 0 % от H_{Fe} для одного атома кремния в первой, второй, третьей и четвертой координационных сферах соответственно.

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования зарядовых и спиновых возмущений вблизи немагнитных примесей в железе [43,44] подтвердили, что зависимость сдвигов СТП от расстояния между атомами Si и Fe имеет осциллирующий и затухающий характер. Следует отметить, что имели место и другие объяснения уширения ЯГР-спектров сплавов железа [74–77], но они не получили достаточно надежного экспериментального и теоретического обоснования. В то же время неоднократно было показано, что спектры ЯГР сплава хорошо описываются подспектрами, каждый из которых соответствует определенной конфигурации из атомов железа и примеси в локальном окружении атома железа [72]. Поэтому при структурных исследованиях важно правильно сгруппировать вклады, входящие в одну из основных конфигураций $n_1 = 0, 1$ и 2 , и затем анализировать, как изменяются относительные доли основных конфигураций в зависимости от условий приготовления образцов.

1.2.1 Локальные конфигурации атомов в неупорядоченных сплавах железо–кремний

Мессбауровские спектры измерялись на модернизированном спектрометре ЯГРС–4М в режиме постоянных скоростей. Источником служил ^{57}Co в матрице Cr. Коэффициент качества, который определяется формулой $K = (N_\infty - N_a) / \sqrt{N_\infty}$, где N_∞ – количество импульсов в нерезонансной области спектра, N_a – максимальное количество импульсов при резонансе, для спектров монокристаллических образцов был не ниже 100, а для спектров поликристаллических образцов из-за малости их размеров составлял 60 – 70, что достаточно для математической обработки. Количество каналов на спектр составляло 319. Обработка спектров, которая сводилась к разложению на подспектры, проводилась с помощью программного обеспечения „MSTOOLS” [124]. Спектры моделировали в прямой задаче с помощью набора секстетов, которые имели одинаковую ширину линий и соотношения ширин линий внутри секстета, по величине близкие к значениям для спектра чистого железа. Учитывалось влияние толщины образца на соотношение интенсивностей линий в подспектрах. Количество варьируемых параметров подспектров с целью поиска минимума нелинейных функционалов при условиях достаточно качественного описания экспериментальных данных (как в интегральной оценке по χ^2 , так и по отсутствию отдельных выбросов в коридоре ошибок) определяются минимальным набором подспектров. При этом для каждого секстета варьировались следующие параметры: изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, сверхтонкое поле, интенсивности подспектров и относительные интегральные интенсивности двух крайних линий во всех секстетах. На последнем этапе расчетов при фиксированных все прочих параметрах запускались вариации ширин подспектров, которые приводили к незначительному их увеличению (уширению). Результаты математической обработки спектров представлены в виде гистограмм распределения интегральных интенсивностей отдельных подспектров по сверхтонким полям. Интерпретация результатов обосновывается данными о зависимости СТП от количества атомов кремния в ближайших координационных

сферах атома железа [73] и результатами анализа спектров разупорядоченных сплавов α -FeSi, приведенными ниже.

Мессбауэровские спектры образцов, которые после вакуумного отжига подвергались разупорядочению закалкой в воду со скоростью 400 °C/с и деформацией методом кручения под давлением 800 МПа, показаны на рисунке 1.26, где приведены и подспектры, выделенные при их математической обработке.

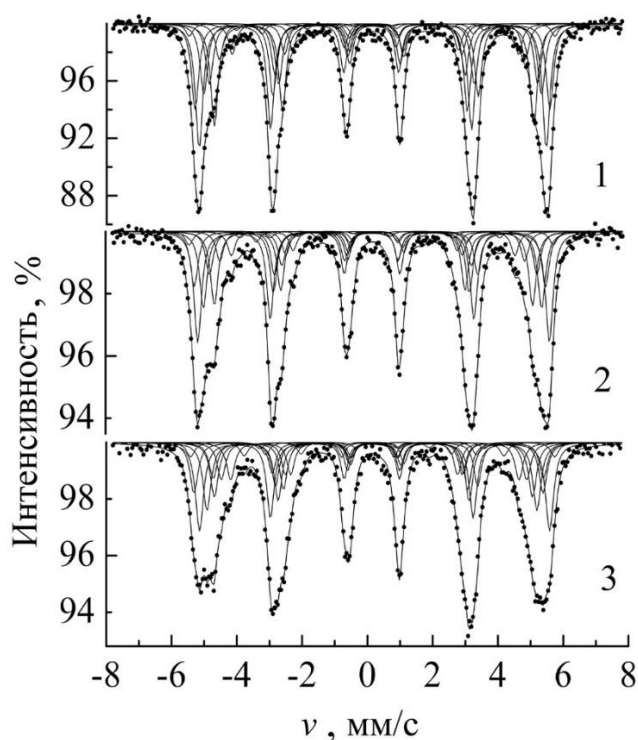


Рисунок 1.26 – ЯГР–спектры и результат их разложения на подспектры образцов сплава железо–кремний с 3 (1), 6 (2) и 8 (3) % Si, подвергнутых пластической деформации под давлением.

Результат разложения ЯГР–спектров образцов, подвергнутых пластической деформации, приведен на рисунке 1.27 в виде гистограмм 1–3 распределения по величине сверхтонкого поля (СТП), H . При наименьшей концентрации кремния 3 % в спектре выделяется восемь линий, соответствующих восьми различным конфигурациям, при 6 и 8 % Si выделено по девять линий. Используя данные по сдвигам СТП в разупорядоченном сплаве Fe–Si, впервые приведенные в работе [41]

и описанные в разделе 1.2, можно отнести выделенные подспектры к следующим атомным конфигурациям (в порядке убывания величины магнитного поля, H): $(n_1 n_2 n_3) = (002), (001), (000), (010), (020); (n_1 n_2) = (10), (11); n_1 = 2$.

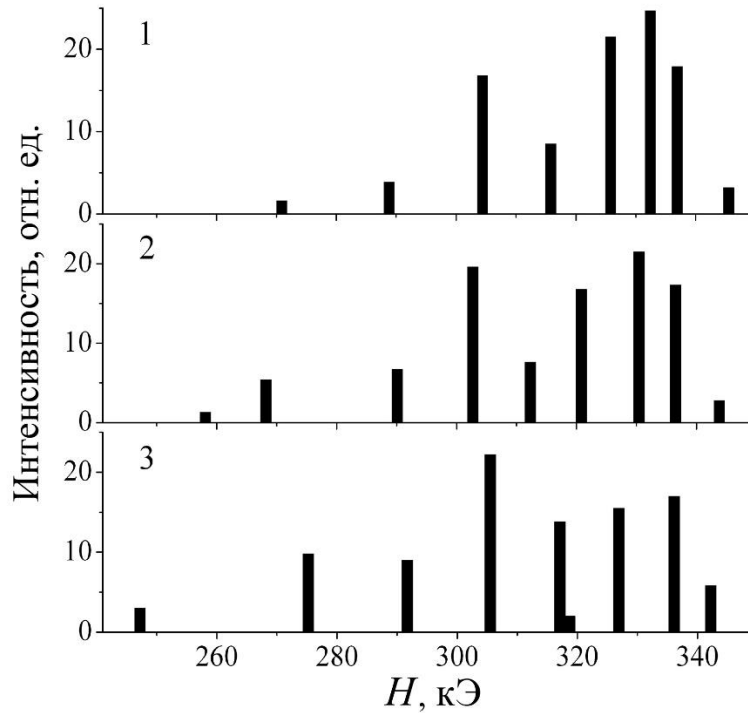


Рисунок 1.27 – Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением ЯГР–спектров образцов сплава железо–кремний с 3 (1), 6 (2) и 8 (3) % Si, подвергнутых пластической деформации под давлением.

Конфигурация $(n_1 n_2 n_3) = (000)$ имеет СТП, примерно соответствующее полю чистого железа (H_{Fe}). Конфигурации с одним (001) и двумя (002) атомами в третьей сфере дают положительный сдвиг СТП относительно железа, равный $\Delta H_3 \sim +0.02H_{Fe}$ и $2 \times \Delta H_3 \sim +0.04H_{Fe}$, соответственно, где ΔH_3 – сдвиг СТП при наличии одного атома кремния в третьей координационной сфере. В остальных конфигурациях СТП ступенчато понижается в зависимости от количества атомов примеси во второй ($\Delta H_2 \approx -0.04H_{Fe}$) и первой ($\Delta H_1 \approx -0.08H_{Fe}$) координационных сферах. Следует отметить, что координация без атомов кремния в первой координационной сфере $n_1 = 0$ распадается на пять конфигураций,

соответствующих пяти подспектрам. Такая сложная структура не воспроизводится в распределении линий, относящихся к координациям $n_1 = 1$ и 2. Так проявилось тонкое разложение части ЯГР–спектра, соответствующей высокому СТП, которое наблюдалось в неупорядоченных Fe–Si сплавах ранее [42].

Чтобы проверить разумность предложенной здесь интерпретации тонкого разложения ЯГР–спектров, можно сопоставить расчетные вероятности пяти конфигураций, которые, по нашему предположению, входят в координацию $n_1 = 0$, для случайного распределения 6 % атомов кремния по узлам ОЦК решетки железа, и экспериментальные интенсивности в диапазоне СТП от 310 до 350 кЭ, приведенные на рисунке 1.27, гистограмма 2. Расчетная и экспериментальная гистограммы для образца сплава с 6 % Si сравниваются на рисунке 1.28.

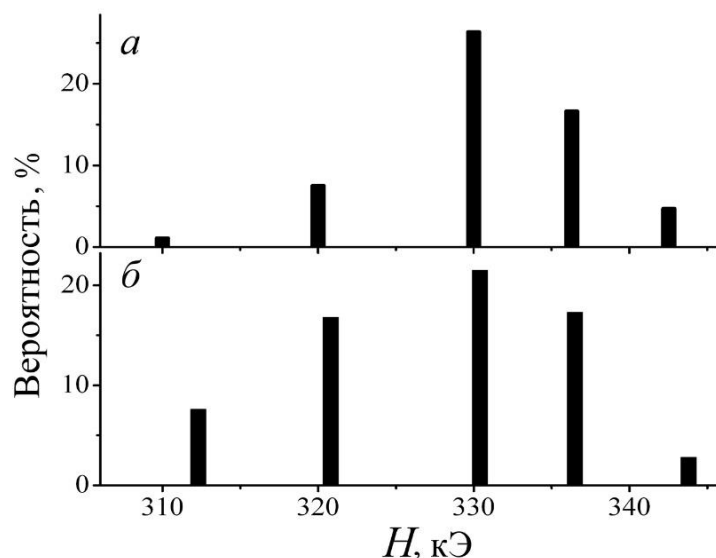


Рисунок 1.28 – Вероятности координаций без кремния в первой координационной сфере: при случайном распределении 6 % атомов кремния (а), СТП по данным работ [72,73], и части гистограммы 2, приведенной на рисунке 1.27 (б).

Сравнение дает хорошее качественное совпадение при наличии небольших отклонений интенсивности от средних значений для конфигураций с одним и двумя атомами кремния во второй сфере и двумя атомами Si в третьей сфере. Однако расхождения могут быть связаны не с ошибочностью предложенной

интерпретации подспектров, а с особенностями реального локального атомного упорядочения в сплаве.

Спектры монокристаллических образцов с 5, 6 и 8 % кремния, закаленных в воду от температуры разупорядочения – 850°C, приведены на рисунке 1.29.

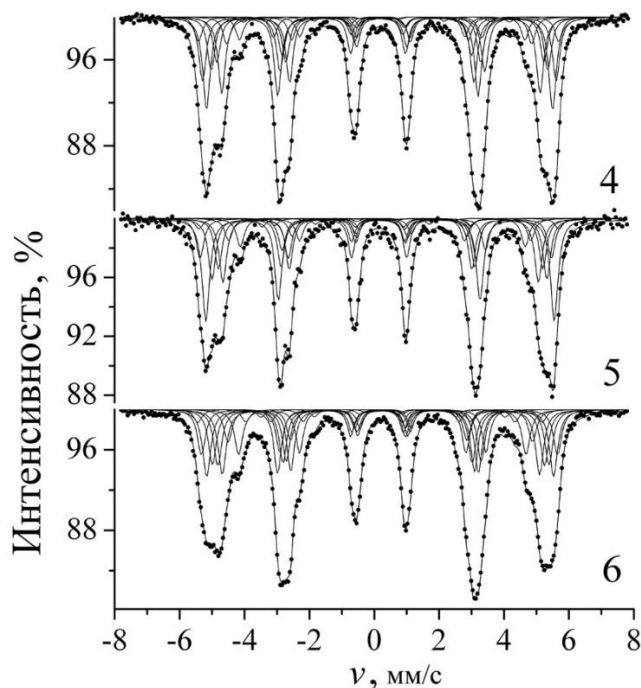


Рисунок 1.29 – То же, что на рисунке 1.26, монокристаллических образцов сплава железо–кремний с 5 (4), 6 (5) и 8 (6) % Si, закаленных со скоростью 400 °C/с от температуры разупорядочения.

Гистограммы интенсивности линий, полученных в результате разложения этих спектров – на рисунке 1.30. Распределения линий имеют несколько более сложную структуру, чем в случае деформированных образцов. Тем не менее, группы линий, соответствующих описанным выше конфигурациям, просматриваются достаточно хорошо: пять линий в диапазоне СТП от 310 до 350 кЭ – линии координации $n_1 = 0$; две линии в пределах 290 – 305 кЭ – конфигурации $(n_1 n_2) = (10), (11)$. В меньших полях отмечаются линии координаций $n_1 = 2$ около 270 кЭ (в нескольких случаях расщепленная) и $n_1 = 3$ (около 250 кЭ). Последняя линия отмечается в образцах с 8 % кремния, что вполне объяснимо тем,

что по мере увеличения концентрации растет вероятность появления атомов кремния в первой координационной сфере атома железа.

Для анализа изменений структуры на основе представлений, изложенных в разделе 1.2, были рассчитаны относительные интенсивности вкладов в ЯГР–спектры образцов от основных конфигураций $n_1 = 0, 1$ и 2 .

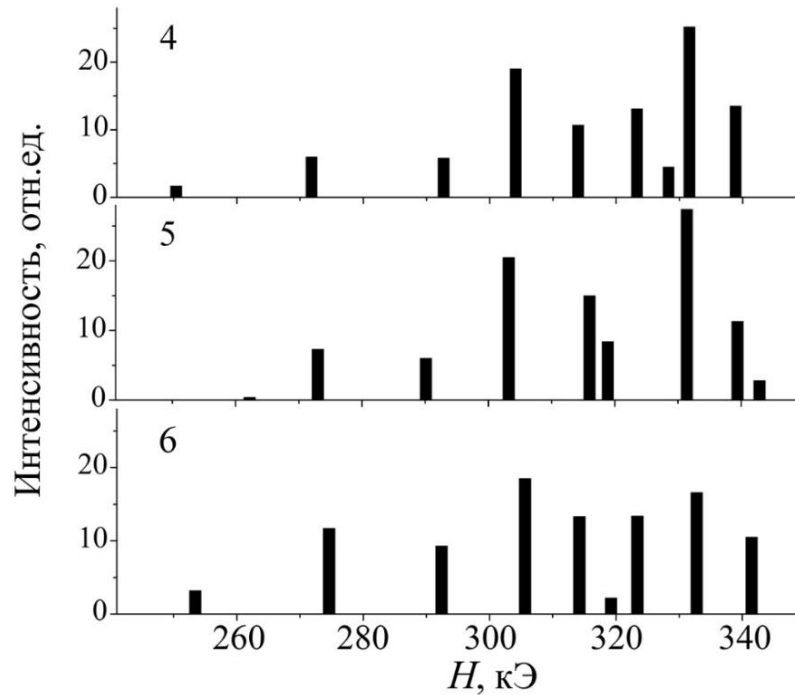


Рисунок 1.30 – То же, что на рисунке 1.27, монокристаллического образцов сплава железо–кремний с 5 (4), 6 (5), 8 (6) % Si, закаленных со скоростью 400 °C/c от температуры разупорядочения.

В интенсивностях основных конфигураций учтены вклады всех составляющих их линий, т. е. $I_0 = I_{000} + I_{001} + I_{002} + I_{010} + I_{020}$, $I_1 = I_{10} + I_{11}$ и $I_2 = I_{20} + I_{21}$. В таблице 1.4 отношения I_1/I_0 , I_2/I_0 и I_2/I_1 сравниваются с относительными статистическими весами этих же конфигураций при неупорядоченном распределении кремния в железе. Внутри координации $n_1 = 1$ выделены отдельные вклады от $(n_1 n_2) = (10)$ и (11) . Если сравнить относительные интенсивности линий ЯГР–спектров (Э) и относительные вероятности конфигураций для случайного распределения атомов (Р), то видно, что наиболее близко к разупорядоченному

состоянию приближается образец с 3 % кремния, подвергавшийся пластической деформации под давлением. Отклонение от разупорядоченного состояния величины I_{11}/I_{10} происходит из-за небольшого превышения относительной доли координации $n_1 = 1$ по сравнению с $n_1 = 0$ и $n_1 = 2$ за счет вклада $(n_1 n_2) = (11)$. Эта конфигурация может реализовываться двумя атомами кремния, которые находятся или на ближайшем расстоянии (первые соседи), или на расстоянии четвертой координационной сферы один от другого.

Таблица 1.4 – Относительные интенсивности линий ЯГР–спектров поликристаллических образцов после деформации и монокристаллических образцов после закалки: Э – эксперимент с точностью в пределах $\pm 4\%$ и Р – расчет для случайного распределения атомов по узлам ОЦК решетки (номера соответствуют номерам спектров, приведенных на рисунках 1.26 и 1.29, и номерам гистограмм – на рисунках 1.27 и 1.30)

Номер образца	$C_{Si}, \%$	I_1/I_0		I_2/I_0		I_{11}/I_{10}		I_2/I_1	
		Э	Р	Э	Р	Э	Р	Э	Р
1	3	0.27	0.25	0.02	0.03	0.23	0.17	0.08	0.11
2	6	0.40	0.51	0.08	0.11	0.34	0.38	0.21	0.22
3	8	0.58	0.70	0.18	0.21	0.41	0.52	0.32	0.30
4	5	0.37	0.42	0.09	0.08	0.21	0.28	0.24	0.18
5	6	0.41	0.51	0.11	0.11	0.29	0.34	0.28	0.22
6	8	0.50	0.70	0.21	0.21	0.50	0.44	0.42	0.30

Известно, что атомы кремния хорошо растворяются в железе и не образуют сегрегации [29]. В богатой железом части фазовой диаграммы Fe–Si имеются две фазы $B2$ и $D0_3$ (рисунок 1.1), для которых не характерна координация Si–Si – первые соседи. Имеющиеся в нашем распоряжении данные рентгеновской дифракции [125] и результаты *ab initio* кластерных расчетов [126] также отрицают

возможность предельного сближения атомов кремния при растворении в α -железе. Следовательно, при 3 % кремния в разупорядоченном сдвиге под давлением сплава наблюдается локальное упорядочение, при котором пары атомов кремния, являются четвертыми соседями.

В других образцах, содержащих 6 и 8 % кремния, имеют место значительные (превосходящие экспериментальную погрешность) отклонения от средних (неупорядоченных) значений. После пластической деформации значения ниже средних имеют отношения I_1/I_0 и I_2/I_0 , что означает увеличение объемной доли атомов железа, не имеющих примеси в первой координационной сфере. Значения I_2/I_1 соответствуют пропорции для разупорядоченного состояния, и, следовательно, координации $n_1 = 1$ и 2 , с одной стороны, и $n_1 = 0$, с другой стороны, реализуются в разных локальных объемах сплава. Возможно, что окружения $(n_1 n_2) = (11)$ принадлежат переходным слоям между объемами, обедненными и обогащенными железом, и их относительная доля – I_{11}/I_{10} меньше, чем в разупорядоченном растворе. Относительные доли вкладов отдельных координаций, полученные для образцов с 6 и 8 % кремния, подвергнутых пластической деформации, свидетельствуют о расслоении в этих сплавах.

В монокристаллических образцах после закалки от температуры разупорядочения также проявляется ближнее расслоение. При заниженных относительно случайного распределения значениях I_1/I_0 отношения I_2/I_0 и I_2/I_1 существенно превышают аналогичные пропорции для среднестатистического распределения атомов. Интенсивность линии I_2 пропорциональна объемной доли координации $n_1 = 2$, которая может быть реализована парой атомов кремния, расположенных по ребру кубической элементарной ячейки (вторые соседи, т.е. один атом кремния находится во второй координационной сфере первого атома), по диагонали грани ячейки (третьи соседи) или диагонали куба ячейки (пятые соседи). Если упорядочение приводит к образованию пар кремний – кремний, то соседние с парами атомы железа в ОЦК решетке будут иметь различные локальные конфигурации. Так, для пар Si–Si, являющихся вторыми соседями (ближний порядок $B2$ типа), характерно локальное окружение, в котором ближайšie атомы

железа участвуют в координациях $n_1 = 1$ с одним (восемь атомов Fe) и $n_1 = 2$ с двумя (четыре атома Fe) атомами примеси в первой сфере, либо $(n_1 n_2 n_3) = (010)$, (011) и (001) – без атомов примеси в первой координационной сфере. Таким образом, около каждой такой пары формируется окружение, вносящее вклады в интенсивности I_1 и I_2 , при этом отношение этих интенсивностей I_2/I_1 равняется 0.5. Экспериментальные отношения I_2/I_1 из ЯГР–спектров монокристаллических образцов существенно превышают среднестатистические значения для соответствующих концентраций примеси, но и не достигают значения в 0.5. Это может быть признаком того, что значительная часть атомов кремния не участвует в образовании $B2$ ближнего порядка или пар атомов кремния, являющихся вторыми соседями.

Пара атомов Si–Si, расположенных по диагонали грани и являющихся третьими соседями, в своем окружении дает такие же локальные конфигурации с тем различием, что у одной пары два первых соседа имеют координацию $n_1 = 2$ и двенадцать соседних атомов – координацию $n_1 = 1$. В конфигурациях без атомов примеси в первой сфере имеются координации (010) , (020) , (001) и (002) . Поэтому в случае установления такого порядка по всему объему отношение I_2/I_1 должно быть равно $2/12 \approx 0.17$. Экспериментальные результаты для монокристаллических образцов дают значения, значительно превосходящие эту величину. Это показывает, что такое упорядочение пар атомов кремния, скорее всего, в исследуемых сплавах не реализуется.

Образование пар по диагонали элементарной ячейки также маловероятно, потому что вокруг такой пары из 15 ближайших соседей только один атом Fe будет одновременно первым соседом для двух атомов Si, остальные четырнадцать атомов будут входить в координацию $n_1 = 1$; следовательно, отношение I_2/I_1 должно стремиться к $1/14 \approx 0.07$. Это же упорядочение должно приводить к таким конфигурациям без кремния в первой сфере, как (010) , (001) , (011) и другие.

Таким образом, показано, что большая пластическая деформация приводит к состоянию, максимально близкому к разупорядоченному, только при концентрации кремния 3 %. При увеличении содержания кремния в сильно

деформированных образцах появляются признаки локального расслоения, связанного с образованием областей, обогащенных железом и кремнием, и промежуточного слоя между ними.

В монокристаллах, прошедших закалку от температуры разупорядочения, процесс расслоения сопровождается локальным упорядочением атомов кремния $B2$ типа. Таким образом, результаты ЯГР–спектроскопических исследований качественно совпадают со структурными характеристиками локального упорядочения, полученными ранее методом рентгеновской дифракции, и дополняют их данными об относительных количественных изменениях в объемных долях конфигураций.

1.3 ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных исследований атомной структуры магнитомягких кристаллических железокремнистых сплавов методами рентгеновской дифракции и ЯГР–спектроскопии сделаны следующие выводы:

1. На дифрактограммах монокристаллических образцов магнитомягких железокремнистых сплавов с содержанием кремния 5 – 8 % обнаружено слабое диффузное рассеяние, интенсивность которого на пять – шесть порядков ниже интенсивности основных брэгговских линий. Вклад в диффузное рассеяние дают как тепловые колебания атомов, так и особенности ближнего упорядочения атомов кремния в ОЦК решетке железа. При низкотемпературных измерениях показано, что в диффузном рассеянии от монокристаллических образцов железа и сплава вблизи и между узлами обратной решетки наблюдаются диффузные плоскости и стержни, обусловленные тепловыми колебаниями атомов. Диффузные плоскости, происходящие из-за коллективных колебаний цепочек атомов $\langle 111 \rangle$, характерны для всех ОЦК кристаллов и отмечались ранее во многих экспериментах, стержни, интенсивность которых быстро уменьшается при удалении от основных узлов, были зафиксированы впервые. Доказано, что диффузные стержни являются вкладом тепловых колебаний атомных плоскостей $\{111\}$. Низкотемпературные

измерения позволили однозначно учесть диффузное рассеяние, обусловленное тепловыми колебаниями атомов, и выделить из общей интенсивности диффузного рассеяния вклад локального упорядочения в расположении атомов.

2. В железокремнистых сплавах, содержащих от 5 до 8 % кремния, обнаружено локальное атомное упорядочение, которое может быть подавлено только пластической деформацией под давлением. После закалки в воду от температуры 850°C в образцах сплава имеются локально атомно упорядоченные кластеры по типу фазы α_2 (структура $B2$). Структура $B2$ кластеров может быть описана, как ядро из двух состыкованных гранями $B2$ элементарных ячеек, окруженное растянутыми ячейками α -железа. $B2$ кластеры имеют анизотропную форму – они более вытянутые вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, и центрированы парой атомов Si–Si, являющихся вторыми соседями. Поскольку ближайшие к атомам кремния атомы железа, находящиеся в трех первых координационных сферах, смещаются в направлении атомов кремния, то локальное атомное упорядочение сопровождается локальными деформациями ОЦК решетки сплава.
3. Установлено, что при содержании кремния 8 % в сплаве появляются выделения с $D0_3$ атомным порядком (фаза α_1 со стехиометрией Fe_3Si), имеющие средний размер около 2 нм. Показано, что локальное упорядочение $B2$ типа формируется при высоких температурах ($T > T_C$) и фиксируется при охлаждении, при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей с $D0_3$ упорядочением.

Результаты исследования локального атомного упорядочения в неупорядоченных сплавах α -FeSi методами рентгеновской дифракции и ЯГР-спектроскопии показывают, что получена существенная информация об атомной структуре сплава. Следовательно, комбинированный подход применим для анализа изменений в структуре магнитомягкого сплава железо–кремний, которые происходят при выдержке образцов сплава при повышенной температуре, но в ферромагнитном состоянии в магнитном поле – ТМО или под действием растягивающего напряжения – ТМехО (раздел 3).

2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВАХ

Современные методы электронной теории металлов [78], позволяют из первых принципов исследовать химическую связь, определить атомные смещения и изменение энергии сплава при формировании дальнего или ближнего порядка в зависимости от магнитного состояния. Здесь приводятся результаты первопринципного моделирования атомной структуры железокремнистых сплавов, ближнего порядка и локальных деформаций ОЦК решетки, опубликованные в статьях [a9,a12]. Исследуется влияние магнитного состояния железа, температуры и концентрации на характер и тип локального упорядочение атомов кремния в α -железе, результаты были опубликованы в статье [a17].

2.1 Локальные деформации решетки α -железа вокруг атома кремния и обусловленное ими диффузное рассеяние

2.1.1 Методы расчета смещений атомов железа вблизи одиночного атома кремния

Расчеты смещений и магнитных параметров атомов железа проводились полнопотенциальным методом линеаризованных плоских волн FP LAPW (пакет программ WIEN2k [127]). Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении локальной плотности (LDA) [79] и в обобщенном градиентном приближении (GGA) [80]. LDA и GGA во многих случаях дают одинаковые результаты, если их отмасштабировать на величину магнитного момента [81]. Для железа GGA дает более близкие к экспериментальным параметр решетки и магнитный момент. В методе FP LAPW волновые функции, зарядовая плотность и потенциал разлагаются по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах радиуса R_{MT} и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Базисный набор функций был расщеплен на валентную и

остовную (от электронов внутренних уровней) части; $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -уровни железа и $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровни кремния рассматривались как остовные. Эти состояния рассчитываются в приближении сферического потенциала; предполагается, что они имеют сферически – симметричную зарядовую плотность, почти полностью заключенную внутри *muffin-tin* сферы радиуса R_{MT} . Радиус сфер был выбран $R_{MT} = 2.25$ а.е. для всех атомов. Разложение волновых функций для валентных электронов внутри атомных сфер ограничено $l_{max} = 10$, они рассчитывались в потенциале, разложенном по сферическим гармоникам до $l = 4$. Для Fe $3p$ -состояний использовался APW + l_0 – базис [90] с дополнительными локальными орбиталями. Волновые функции в междоузлии раскладываются по плоским волнам с вектором обрезания K_{max} , определяемым соотношением $RK_m = R_{MT}K_{max} = 7.0$. RK_m – один из основных параметров, влияющих на точность вычислений; $RK_m = 7.0$ считается достаточным для расчетов таких систем с использованием APW + l_0 – базиса. Для проверки сходимости по этому параметру системы Fe₃₁Si и Fe₅₃Si рассчитывались дополнительно с $RK_m = 8.0$. Зарядовая плотность разложена в ряд Фурье до $G_{max} = 20$. Сетка из 10 k -точек выбиралась в неприводимой части зоны Бриллюэна для системы Fe₅₃Si, из 29 k -точек – для Fe₃₁Si (для проверки сходимости по числу k -точек оно было увеличено после нахождения минимума системы до 165), из 18 k -точек – для Fe₃₀Si₂. Практика показывает, что такой выбор параметров обеспечивает необходимую точность вычислений для исследуемых систем.

Релаксация атомов внутри ячейки проводилась до обращения в нуль сил, действующих на атомы. Расчеты выполнялись для экспериментального и найденного из условия минимума полной энергии (равновесного) параметров решетки. Поскольку экспериментальные данные по рентгеновской дифракции указывают на то, что решетка сплавов Fe–Si при исследуемых концентрациях кремния остается ОЦК, сплавы моделировались на ОЦК решетке.

Ранее в [127] теоретически исследовалась система Fe₁₅Si, в которой из шестнадцати атомов элементарной ячейки (восемь атомов, расположенных в вершинах куба, и восемь атомов, сдвинутых относительно них на вектор

трансляции ОЦК решетки в центр куба) пятнадцать атомов железа и один атом кремния. Из-за высокой симметрии системы атомы железа только одной координационной сферы, ближайшей к кремнию, могли сдвигаться. Проведенный расчет релаксации этой системы показал, что расстояние от кремния до ближайших соседей уменьшается по сравнению с нерелаксированной структурой.

Здесь проведены расчеты упорядоченных сплавов Fe_{31}Si , Fe_{53}Si и $\text{Fe}_{32}\text{Si}_2$, а также выполнены более точные расчеты системы Fe_{15}Si . Системы были построены:

- Fe_{31}Si (3.1 % Si) – из ячеек Fe_{15}Si и Fe_{15}Fe , расставленных в шахматном порядке. Атомы кремния располагаются на максимальном расстоянии друг от друга при достаточно малом размере элементарной ячейки. В целом, систему можно описать как 32 ГЦК подрешетки, вложенные друг в друга, с параметром решетки, в 4 раза большим среднего параметра сплава Fe–3.1 % Si. При этом одна из таких подрешеток состоит из атомов кремния, а остальные – из атомов железа. В этой системе первый, второй и четвертый соседи кремния могут независимо сдвигаться. Остальные неэквивалентные, различающиеся окружением атомы железа, расположенные в 3-ей, 5-ой и 6-ой координационных сферах, находятся в структурно–симметричных положениях, и действующие на них силы равны нулю.
- Fe_{53}Si (1.9 % Si) – из ОЦК ячеек железа с двумя атомами, транслированных 3 раза по трем направлениям (кубик $3 \times 3 \times 3$: размер элементарной ячейки соответственно в 3 раза больше, чем у железа), и в этой сверхячейке один атом железа замещен атомом кремния. Атомы кремния расположены относительно друг друга в соответствии с симметрией простой кубической решетки. В такой структуре семь неэквивалентных атомов железа; все они, кроме наиболее удаленного от атомов кремния, расположенного на диагонали от них, могут сдвигаться.
- Система $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$ (6.3 % Si) – из двух периодически транслированных смежных ячеек Fe_{15}Fe заменой двух атомов железа атомами кремния таким образом, чтобы существовала конфигурация атома железа с одним атомом кремния в первой и другим атомом кремния во второй координационной сфере, при этом атомы кремния относительно друг друга находятся на максимальном для такой структуры

расстоянии – в четвертой сфере. Эта система обладает меньшей по сравнению с двумя предыдущими симметрией, и ее расчет позволяет проверить, что полученная закономерность сдвигов не связана с периодичностью или симметрией системы.

Расчеты были инициированы автором диссертации и выполнены Л. В. Добышевой под руководством А. К. Аржникова. Результаты расчетов, опубликованные в работе [128] и приведенные в разделе 2.1, использовались автором для интерпретации результатов экспериментальных исследований.

2.1.2 Локальные деформации решетки железа вокруг атома кремния

В таблице 2.1 приведены сдвиги атомов железа первой – четвертой координационных сфер (КС) атома кремния относительно положений в неискаженной системе.

Таблица 2.1 – Сдвиги (в нм) атомов железа первой четвертой координационных сфер атома кремния (Fe I – Fe IV) относительно положений в неискаженной системе с экспериментальным (э) или равновесным (р) параметром решетки – a (в круглых скобках приведена разница расстояния Fe–Si и расстояния до соответствующей координационной сферы в чистом железе)

Кластер	Fe ₅₃ Si		Fe ₃₁ Si	
	GGA	LDA	GGA	LDA
C _{Si} , %	1.9		3.1	
a , нм	0.28691 (э)		0.28581 (э)	0.27570 (р)
RK_m	8.0		7.0	8.0
Потенциал	GGA	LDA	GGA	LDA
Fe I	0.00077 (0.00060)	0.0014 (0.00013)	0.0011 (0.00090)	0.0015 (0.0013)
Fe II	-0.00083	-0.0016	-0.0018	-0.0014
Fe III	-0.00012	0.00004	0	0
Fe IV	-0.00011	-0.00009	0.00010	0.00010

Продолжение таблицы 2.1

Кластер	$\text{Fe}_{30}\text{Si}_2^*$				Fe_{15}Si
C_{Si} , %	6.3				6.3
a , нм	0.28556 (э)				0.28556 (э)
RK_m	7.0				8.0
Потенциал	LDA				GGA
Fe I	0.0010 [1002]	0.0021 [1002]	0.0027 [1102]		-0.00060
Fe II	-0.0029 [1102]	-0.0028 [0101]	-0.0005 [0201]	0.0005 [0201]	0.0
Fe III					0.0
Fe IV					0.0

*Для системы $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$ приведены сдвиги только в некоторых характерных конфигурациях, в том числе максимальный и минимальный сдвиги для данной сферы.

В таблице 2.1 различные конфигурации окружения атома железа обозначены символом $[n\ m\ k\ \dots]$, где n – число атомов кремния в первой, m – во второй КС, и т.д. Неожиданно расчеты релаксации в системах Fe_{31}Si , Fe_{53}Si и $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$ показали, что расстояние между Si и ближайшим атомом Fe больше, чем в нерелаксированных системах, и даже больше, чем расстояние между ближайшими соседями в чистом железе (см. данные для Fe I в таблице 2.1), хотя уменьшение параметра решетки с ростом содержания кремния, казалось бы, предполагает обратную ситуацию. В то же время расстояние между атомом Si и атомом Fe второй КС подчиняется обратной закономерности, т.е. это расстояние меньше в релаксационной системе по сравнению с нерелаксированной. В системе $\text{Fe}_{30}\text{Si}_2$ атомы железа Fe I в конфигурации [1102], у которых и во второй сфере есть атом кремния, отодвигаются максимально (0.0027) от ближайшего атома кремния (по сравнению с атомами Fe I в другом окружении), так как оба соседних атома кремния действуют в одном направлении. Сдвиг относительно атома кремния во

второй сфере тоже максимален (атом Fe II [1102] в таблице 2.1). Атом Fe II [0101], у которого кремний только во второй сфере, сдвигается на чуть меньшую величину. Сдвиг атомов с окружением [0201] мал, так как они расположены между двумя атомами кремния во второй КС и их действия частично компенсируют друг друга.

Известно, что расчетная величина постоянной решетки сплава обычно отличается от экспериментальной, и действующие на атомы силы, которые использовались для релаксации системы, могут быть различны для этих двух параметров. Но полученные результаты справедливы для систем, рассчитанных как с экспериментальным, так и с равновесным параметром решетки. Подтверждением этого служат расчеты системы Fe_{31}Si при экспериментальном и равновесном параметрах решетки в приближении LDA обменнокорреляционного потенциала (таблица 2.1). Заметим, что для Fe_{31}Si найденный равновесный параметр решетки на 0.0002 нм меньше равновесного параметра для чистого железа, рассчитанного с такой же элементарной ячейкой (Fe_{31}Fe). Эта величина соответствует экспериментальному различию параметров решетки, хотя сами значения равновесного параметра решетки при этих двух концентрациях кремния ниже экспериментальных на 3.6 %. Практика расчета этих систем показывает, что приближение GGA обменнокорреляционного потенциала дает равновесный параметр решетки, более близкий к экспериментальному, чем LDA.

Замещение атомов железа атомами кремния приводят к искажениям решетки, которые зависят от конфигурации атомного окружения и концентрации примесей. Изменения расстояния между кремнием и ближайшими атомами железа при релаксации систем не определяются ни концентрационным поведением среднего параметра решетки, ни соотношением ионных радиусов.

Влияние локальных деформаций решетки на магнитный момент (M_{Fe}) и сверхтонкое поле (СТП) на атоме железа в этой системе невелико, как показано на рисунке 2.1, и поэтому не может быть надежно подтверждено имеющимися данными магнитных и мессбауэровских измерений. Магнитные характеристики атомов железа (M_{Fe} и СТП) в первой КС атома кремния уменьшаются примерно на 6 %, затем возвращаются к средним значениям для атомов второй КС,

демонстрируя осциллирующее поведение для последующих КС. По результатам расчетов разброс значений СТП на атомах второй – седьмой КС достигает примерно 7 %, что составляет 20 – 25 кЭ от среднего значения СТП в ОЦК железе. В экспериментальных ЯГР–спектрах координация $n_1 = 0$ распадается на пять конфигураций с разным числом атомов кремния во второй и последующих КС, имеющих разброс значений СТП на атомах железа порядка 30 кЭ (раздел 1.2.1).

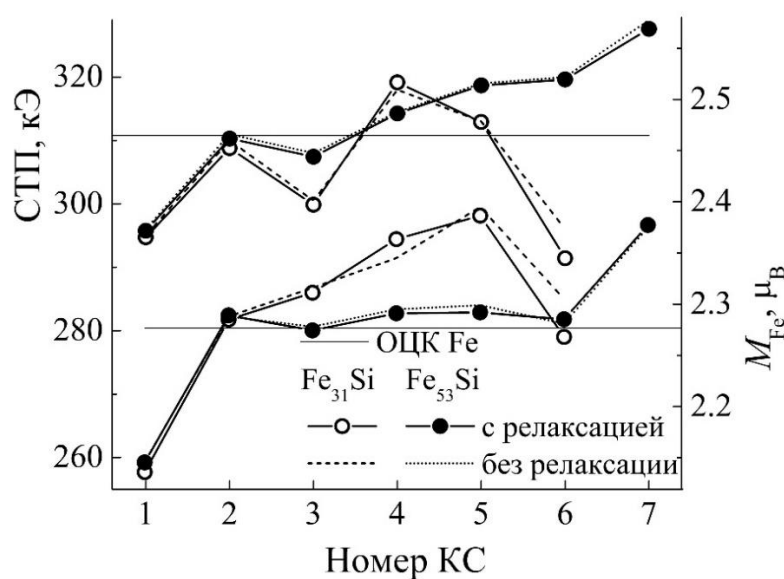


Рисунок 2.1 – Сверхтонкое поле (СТП) и локальный магнитный момент (M_{Fe}) атомов железа в зависимости от номера координационной сферы (КС) в окружении атома кремния, рассчитанные для релаксированных и нерелаксированных систем Fe_{31}Si (шесть неэквивалентных атомов Fe) и Fe_{53}Si (семь неэквивалентных атомов Fe). Горизонтальными линиями показаны значения СТП и M_{Fe} для ОЦК железа.

В работах [129,130] теоретические расчеты предсказывают уменьшение параметра решетки для сплавов железа с Mo, Tc и Ru (это d – элементы в отличие от кремния), хотя расстояние между атомами примеси и ближайшими соседями в релаксированной системе, так же как и в данной работе, больше, чем в нерелаксированной системе и даже в чистом железе. К сожалению, авторы оставили полученные ими результаты без комментариев.

2.1.3 Диффузное рассеяние рентгеновских лучей, обусловленное локальными деформациями ОЦК решетки железа

Расчеты интенсивности диффузного рассеяния от искаженной структуры, образовавшейся вокруг примесного атома кремния в решетке железа, были выполнены с помощью программы DISCUS [69]. Они проводились следующим образом: из ОЦК-ячеек размером $4 \times 4 \times 4$ был построен куб, содержащий 128 атомов железа; один атом железа в узле (000) заменен на кремний. Были рассчитаны две картины интенсивности диффузного рассеяния в плоскости (110). В первой модели атомы железа из первой, второй и третьей сфер кремния сдвигались по направлению к кремнию в соответствии с экспериментальным уменьшением параметра решетки с концентрацией и с ионными радиусами (относительные значения “феноменологических” сдвигов для первой, второй и третьей сфер $\Delta_1 = -0.002$, $\Delta_2 = -0.004$, $\Delta_3 = -0.004$, соответственно). Во второй модели использовались сдвиги, полученные в расчетах из первых принципов: атомы первой сферы сдвигались от кремния, второй – по направлению к кремнию (“теоретические” сдвиги $\Delta_1 = 0.005$, $\Delta_2 = -0.005$, $\Delta_3 = 0$). Эти два распределения интенсивности диффузного рассеяния приведены на рисунки 2.2 и 2.3. Обе картины качественно описывают профили интенсивности диффузного рассеяния вдоль направлений, просканированных в эксперименте: [001] и [111]. Сверхструктурные пики (001) и (003) наблюдаются при сканировании по вертикали (вдоль оси l) и смещены в направлении начала координат на 0.2 – 0.3. Максимум пика (111) тоже находится не на пересечении вертикали, проходящей через узел (110), и прямой, параллельной оси [110] и проходящей через (001), а сдвинут по диагонали куба вдоль [111] в сторону (000). Наибольшее различие в распределении рассеянной интенсивности наблюдается в непосредственной близости от узлов с четной суммой индексов: феноменологические смещения атомов дают здесь диффузные максимумы более интенсивные, чем полученные вблизи сверхструктурных узлов, а теоретически рассчитанные смещения – монотонно изменяющуюся интенсивность рассеяния.

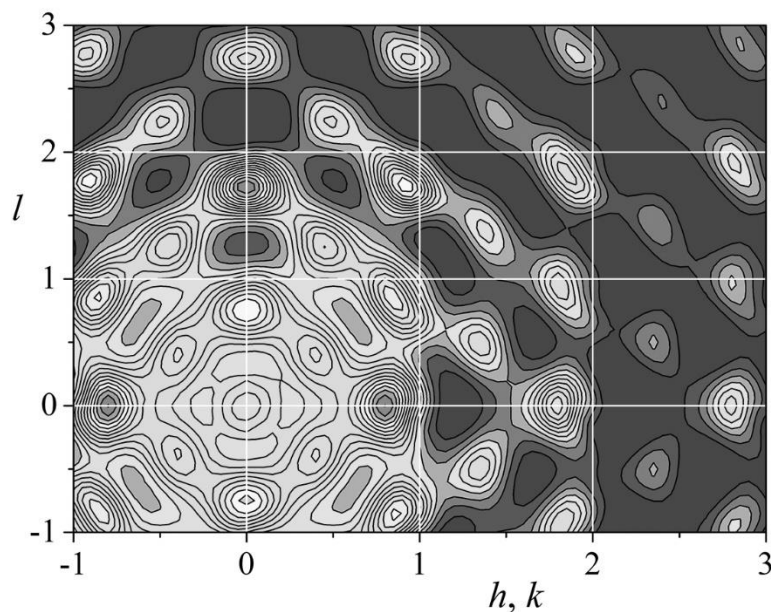


Рисунок 2.2 – Интенсивность диффузного рассеяния в плоскости (110) обратного пространства, рассчитанная с феноменологическими смещениями атомов трех первых координационных сфер.

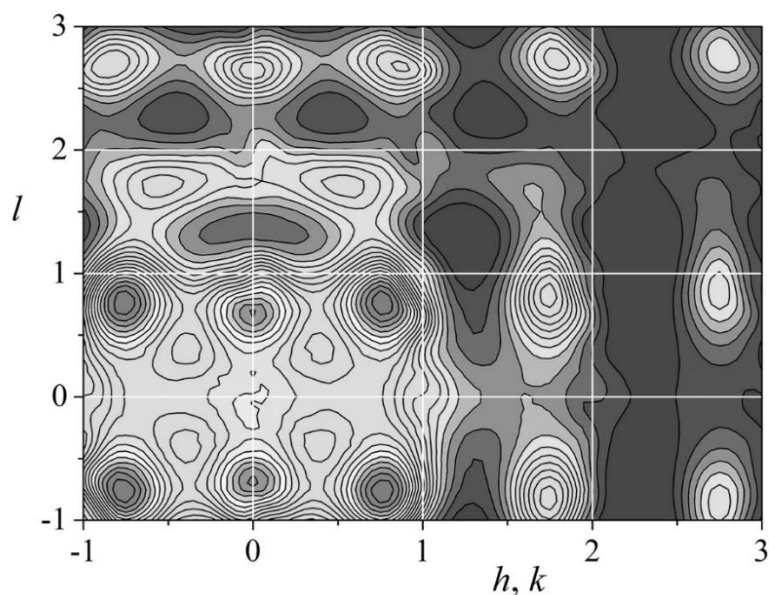


Рисунок 2.3 – То же, что на рисунке 2.2, для набора теоретически рассчитанных смещений.

Напомним, что в узлах с четной суммой индексов Миллера $h + k + l$ располагаются брэгговские рефлексы, которые мешают регистрировать

интенсивность диффузного рассеяния в них и их ближайшем окружении при имеющемся экспериментальном разрешении. Поэтому мы не можем достоверно оценить отсутствие или, наоборот, присутствие диффузного рассеяния вблизи основных узлов обратного пространства, например, вблизи пиков (002) или (110). По-видимому, необходимы дополнительные измерения с лучшим разрешением, чтобы однозначно определить, какой из двух наборов модельных сдвигов реализуется в сплавах Fe–Si в исследуемом диапазоне концентраций.

Существующие независимые эксперименты по исследованию ближнего порядка были проведены методом EXAFS в сплавах Fe–Si при больших концентрациях кремния, $C_{Si} \geq 15\%$ [131]. Эти результаты сравнивались с данными рентгеновской дифракции, т.е. со средними расстояниями; было получено, что расстояние от примеси как до первой, так и до второй координационной сферы меньше, чем соответствующие расстояния, определяемые средним параметром решетки ($\Delta R_{FeI-Si} = -0.0041$ нм, $\Delta R_{FeII-Si} = -0.0008$ нм). Отметим, что в работе [131] получены фактически усредненные величины расстояний Fe–Si в первой и второй сфере. Концентрации 15 % соответствует сравнительно близкое расположение атомов кремния. Обычно в сплавах с такими концентрациями кремния возникает дальний порядок типа $D0_3$ [36–39]. Исследуемый в работе [131] сплав благодаря механической обработке упорядочен по типу A2. Вероятности конфигураций ближайшего окружения атома железа, найденные из условий статистического распределения атомов по узлам решетки и наличия хотя бы одного атома кремния в ближайшем окружении, приведены в таблице 2.2.

Вероятность конфигураций, в которых на расстояние между атомами кремния и железа влияют другие близко расположенные атомы кремния (это все конфигурации, кроме [10]), велика и составляет 80 %. Если при моделировании EXAFS–спектра учесть конфигурации ближайших соседей с увеличенным согласно нашим данным расстоянием Fe–Si с вероятностью 20 % и конфигурации с уменьшенным расстоянием (из работы [131]) с вероятностью 80 %, то полученный спектр с точностью до ошибок эксперимента совпадает со спектром, описанным в работе [131].

Таблица 2.2 – Вероятности (P) разных конфигураций (C) ближайшего окружения атома железа, найденные из условий статистического распределения атомов по узлам решетки

C	[10]	[11]	[12]	[13]	[20]	[21]	[22]	[23]	[30]	[31]	[32]	[40]	[41]
P	0.20	0.21	0.09	0.02	0.12	0.13	0.06	0.01	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01

Примечание. Символом $[nm]$ обозначены различные конфигурации окружения атома железа: n – число атомов кремния в первой координационной сфере, m – во второй.

2.2 Ближний порядок и смещения атомов в сплаве железо–кремний

2.2.1 Метод расчета упорядочения комплексов атомов кремния в ОЦК железе

Расчеты электронной структуры и энергии сплава Fe–Si были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности на базисе плоских волн, реализованной в пакете PWSCF [91]. Вклад обменно–корреляционной энергии учитывался в приближении обобщенных градиентных поправок (GGA) в форме функционала, предложенного в [80]. Для описания взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами применялись ультрамягкие *ab initio* псевдопотенциалы [82], модифицированные в работе [83]. При этом 3s– и 3p–состояния электронов в Fe рассматривались как валентные, что обеспечивает вместе с использованием GGA воспроизведение характеристик основного состояния Fe с точностью в пределах 1 %.

Используемый подход позволяет явно рассчитать действующие на атомы силы и осуществить полную релаксацию достаточно больших кристаллитов, включающую оптимизацию объема кристаллита и положений атомов внутри него. Расчеты проводились для кристаллитов, содержащих 16, 24 или 54 атома, в которых один или два атома Fe замещались на Si. Радиус обрезания волновых функций был выбран 30 Ry ($1 \text{ Ry} \approx 13.6 \text{ эВ}$ или $2.18 \times 10^{-18} \text{ Дж}$), предельное значение

кинетической энергии 300 Ry, а число k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна составляло 112, 36 и 36 для 16-, 24- и 54-атомного кристаллитов соответственно. Увеличение числа k -точек или радиусов обрезания практически не влияло на результаты. Использование 54-атомного кристаллита позволило определить энергии Si–Si взаимодействия в зависимости от их относительного положения в решетке вплоть до шестой координационной сферы.

Расчеты энергии кристаллитов с одним или двумя атомами кремния были инициированы автором диссертации и выполнены А. Р. Кузнецовым под руководством Ю. Н. Горностырева. Результаты расчетов, опубликованные в работе [126] и приведенные в разделе 2.2, использовались автором для интерпретации результатов экспериментальных исследований.

2.2.2 Энтальпия растворения и химическая связь

В таблице 2.3 приведены результаты расчетов параметров основного состояния и энтальпии образования ΔE сплавов Fe–Si с различными сверхструктурами на основе ОЦК решетки. Величина ΔE определялась как

$$\Delta E(\text{Fe}_N\text{Si}_M) = \frac{1}{N+M} [E(\text{Fe}_N\text{Si}_M) - NE(\text{Fe}) - ME(\text{Si})], \quad (2.1)$$

где $E(\text{Fe}_N\text{Si}_M)$ – энергия соединения, содержащего N атомов Fe и M атомов Si, $E(\text{Fe})$, $E(\text{Si})$ – приходящиеся на атом энергии ОЦК Fe и Si в структуре алмаза. Результаты расчетов параметра решетки и величины магнитного момента для Fe, FeSi, Fe₃Si хорошо согласуются с известными экспериментальными данными (таблица 2.3) и полученными ранее теоретическими значениями, приведенными в работе [132]. Значения ΔE для $B2$ – FeSi и $D0_3$ – Fe₃Si близки к полученным ранее [132] (-0.38 и -0.28 эВ/ат.) с использованием аналогичных расчетных методов и приближений. В сверхструктуре $D0_3$ по типу локального окружения имеются два сорта атомов Fe, на которых магнитный момент отличается примерно вдвое [132]. При этом среднее

значение M совпадает с полученным здесь значением $1.86 \mu_B$ (таблица 2.3).

Для всех рассмотренных составов энтальпия растворения Si в ОЦК железе оказалась отрицательной и уменьшалась с ростом концентрации Si. Это указывает на формирование прочной химической связи Fe–Si путем гибридизации d -орбиталей железа и p -орбиталей металлоида, что обсуждалось в [132–134].

Таблица 2.3 – Параметры основного состояния ОЦК Fe и сплавов Fe–Si

Структура	ΔE , эВ/ат.	a , нм	M , μ_B /ат. Fe
Fe (ОЦК)	0	0.2837	2.30
		0.2817 ^a	2.22 ^a
FeSi ($B2$)	-0.38	0.2772	0.0
		0.2770 ^b	
Fe ₃ Si ($D0_3$)	-0.23	0.5607	1.86
	-0.21 ^d	0.5650 ^c	
Fe ₁₅ Si	-0.07	0.2785	2.07
Fe ₅₃ Si	-0.02	0.2837	2.29

Примечание. Энергия образования ΔE сплава определена по отношению к ОЦК Fe и Si в структуре алмаза, a – равновесный параметр решетки, M – средний магнитный момент, приходящийся на один атом Fe. Экспериментальные значения, помеченные верхними индексами a – d , взяты из работ [135], [136–138], [139] и [140], соответственно.

Поскольку растворение Si в решетке ОЦК Fe является энергетически выгодным ($E < 0$), сплав Fe–Si оказывается системой хорошо смешиваемых компонент. При повышении концентрации Si атомы металлоида будут предпочтительно заполнять одну из подрешеток. В согласии с [132] мы нашли, что образование сверхструктуры $B2$ сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии. Поэтому следует ожидать, что сплав Fe–Si будет оставаться упорядоченным до более высоких температур по сравнению с $D0_3$ – Fe₃Si, что

действительно реализуется в системе Fe–Si [36]. Такой вывод, строго говоря, справедлив до температур, когда в сплаве $DO_3 - Fe_3Si$ сохраняется ферромагнитный дальний порядок.

2.2.3 Атомные смещения при замещении атомов железа кремнием

Замещение железа кремнием приводит к небольшому уменьшению параметра решетки ОЦК железа – a . Как следует из результатов расчетов, коэффициент концентрационного расширения в сплаве $Fe_{1-x}Si_x - da/dx$ меняется от -1.0×10^{-3} до -3.2×10^{-3} при увеличении атомной концентрации кремния x от 0.018 до 0.5. Величина da/dx определяется средней деформацией кристаллита и поэтому не может вполне характеризовать локальные искажения, возникающие вблизи примесного атома. Атомные смещения, вызванные атомом металлоида, были определены в результате релаксации положений всех атомов внутри 54-атомного кристаллита с последующей оптимизацией его объема. Изолированный атом кремния вызывает неоднородную деформацию решетки ОЦК железа, как показано на рисунке 2.4 (а).

Наибольшие смещения испытывают атомы Fe, находящиеся в положении вторых соседей: они сдвигаются по направлению к атому Si на величину $(1.8 \times 10^{-3})a$. В то же время первые соседи атома Si удаляются от него на $(1.7 \times 10^{-4})a$; ранее аналогичный вывод был получен в [127]. Анизотропия атомных смещений обусловлена направленным характером химической связи Si–Fe, формирующейся в результате гибридизации p -, d -орбиталей.

Особое значение имеет рассмотрение смещений в кристаллите, содержащем два атома кремния, поскольку гипотеза об образовании Si–Si пар составляет основу обсуждаемых моделей наведенной магнитной анизотропии [26,27,141]. Смещения в кристаллите, содержащем пару Si–Si в положении первых и вторых соседей, показаны на рисунке 2.4 (б и в, соответственно). На рисунке 2.4 (в) показано, что атомы Si удаляются друг от друга, а ближайшие атомы железа стремятся заполнить возникающую область растяжения. При этом кристаллит приобретает слабую

тетрагональность; для 54-атомной ячейки с двумя атомами Si в положении вторых соседей отношение осей кристаллита $c/a = 1.007$.

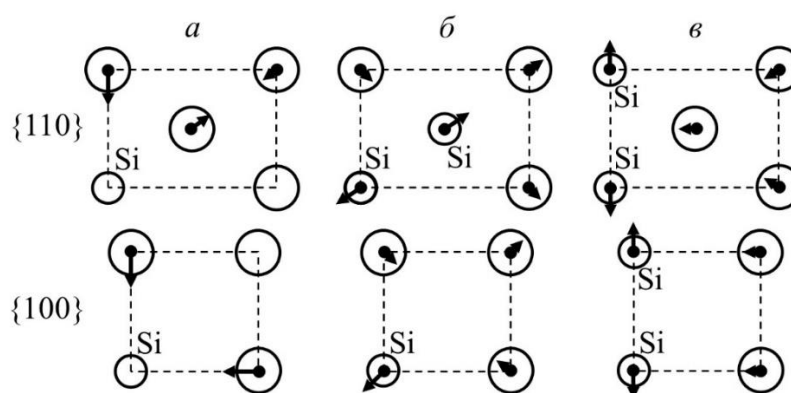


Рисунок 2.4 – Смещения в кристаллите, содержащем один атом Si (*a*) и пару Si–Si в положении первых (*б*) и вторых (*в*) соседей. В верхнем ряду показана проекция смещений на плоскость {110}, в нижнем – на плоскость {100}. Для наглядности представления величина смещений увеличена примерно в 50 раз.

Рассчитанные смещения свидетельствуют об эффективном отталкивании между атомами Si в положении первых и вторых соседей в решетке ОЦК железа. Механизм такого взаимодействия является результатом конкуренции вкладов, обусловленных формированием направленных ионно-металлических связей Si–Fe и ионно-ковалентной связи Si–Si. Особенности химической связи вблизи пары атомов кремния в положении вторых соседей иллюстрирует рисунок 2.5.

Наибольшее увеличение плотности валентных электронов имеет место между атомами Fe и Si в направлении $\langle 100 \rangle$, в то время как между атомами Si плотность электронов понижается. В результате наиболее прочная связь формируется между атомами Si и Fe, что и приводит к увеличению расстояния между атомами Si. Эффективное отталкивание между атомами Si в положении первых и вторых соседей будет предотвращать образование соответствующих Si–Si пар. В то же время большие отрицательные значения энергии образования сверхструктур $B2$ и DO_3 (см. таблицу 2.3) указывают на возможность формирования ближнего порядка в сплаве Fe–Si при увеличении содержания кремния до

значений, близких к границе двухфазной области.

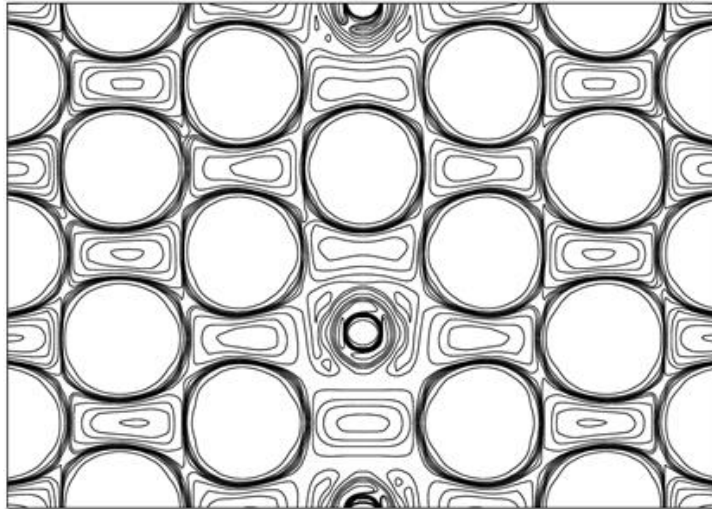


Рисунок 2.5 – Распределение зарядовой плотности в сечении $\{110\}$ в 54–атомном кристаллите, содержащем два атома Si в положении вторых соседей.

Чтобы прояснить механизм и условия появления ближнего порядка, необходимо знать энергии взаимодействия атомов кремния в зависимости от их взаимного расположения в решетке железа.

2.3 Формирование ближнего порядка в разбавленном растворе кремния в железе

2.3.1 Метод расчета энергии эффективных взаимодействий и кластерных конфигураций

Расчет электронной структуры и полной энергии сплава Fe–Si проводился в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [84,85] в приближении когерентного потенциала (CPA) [86–88] с использованием функций Грина (GF), в рамках метода Корринги – Кона – Ростокера (KKR) [92,93] и приближения атомных сфер (ASA) [142–144]. Приближение CPA является наиболее точным из используемых в моделях неупорядоченного сплава в одноузельном приближении, в нем реальное распределение атомов в сплаве заменяется

эффективной средой с определяемыми самосогласованно параметрами рассеяния электронов. Обменно–корреляционная энергия определялась в обобщенном градиентном приближении (GGA) [80]. Несферические поправки к одноэлектронному потенциалу и электростатической энергии Маделунга учитывались в приближении ASA+M [145].

Для определения эффективных взаимодействий использовался метод обобщенных возмущений с экранированным кулоновским взаимодействием (SGPM) [146,147]. Этот метод базируется на методе обобщенных возмущений (GPM) [148–150]. Вклад экранированных кулоновских взаимодействий в рамках одноузельного приближения учитывался в модели, предложенной в работах [151,152], как

$$E^{scr} = -\frac{\beta}{2} \sum_i c_i q_i V_i^{scr}, \quad V_i^{scr} = -e^2 \alpha_{scr} q_i / R_{WZ},$$

где α_{scr} и β – параметры экранирования, q_i – общий заряд на координационной сфере i -того компонента, R_{WZ} радиус Вигнера – Зейтца. Параметры экранирования были определены из сопоставления с результатами расчетов методом локально самосогласованных гриновских функций (LSGF) [153,154]. Для сплава Fe–Si имеем $\alpha_{scr} = 0.63$ и $\beta = 1.15$.

Основная идея GPM метода заключается в вычислении энергии специфических конфигураций атомных кластеров в неупорядоченном сплаве по теории возмущений [146]. Важным преимуществом этого подхода является то, что он не требует использования периодических граничных условий и позволяет получать информацию о взаимодействиях любого заданного типа. Это делает весьма привлекательным его использование при исследовании дефектов и расчете эффективных кластерных взаимодействий (включая многочастичные), определяющих энергию сплава. Другим важным достоинством GPM метода является то, что он позволяет проводить расчет как для ферромагнитного, так и для парамагнитного состояния α -Fe в приближении разупорядоченных локальных

магнитных моментов (DLM) [155,156]. Для расчета эффективных кластерных взаимодействий использовались экспериментальные значения параметра решетки, оправданность чего обсуждалась в работе [146].

Для определения энергий фиксированных конфигураций примесных атомов и их взаимодействия с вакансиями использовался LSGF метод, позволяющий точно учитывать перераспределение зарядовой плотности и проводить расчеты достаточно больших суперячеек благодаря линейному увеличению вычислительных затрат с ростом числа атомов. В этом методе каждый узел в суперячейке вместе с окружением вокруг него рассматривается самосогласованно в зоне локального взаимодействия (LIZ), которая является вложенной в эффективную среду, имеющую ту же симметрию, что и исходная решетка. Параметры эффективной среды выбирались таким образом, чтобы они в среднем описывали рассеивающие свойства системы. Чтобы исключить влияние граничных условий, в расчете использовалась достаточно большая суперячейка $6 \times 6 \times 6(\times 2)$ (432 атома). Расчет функции Грина проводился с максимальной величиной орбитального квантового числа $l_{\max} = 3$.

В рамках SGPM-подхода удается рассчитать только химический вклад в энергию эффективных кластерных взаимодействий. Для оценки вклада локальной атомной релаксации, ΔV_d , в энергию парных эффективных взаимодействий (так называемая энергия деформационного взаимодействия) был использован метод спроектированных присоединенных плоских волн (PAW) [157], реализованный в пакете VASP [158–160]. Чтобы избежать влияния периодических граничных условий, использовалась ячейка из 256 атомов, в которой два атома железа были замещены на атомы кремния: первый располагался в узле с координатами (0,0,0), а второй в одном из узлов, принадлежащих n -той координационной сфере, на расстоянии R_n от начала координат.

Величина $\Delta V_d(R_n)$ определялась как разность энергий релаксации ΔE кристаллита с двумя атомами кремния на расстоянии R_n и удвоенной энергии релаксации одного атома кремния, $\Delta V_d(R_n) = \Delta E^{2\text{Si}}(R_n) - 2\Delta E^{\text{Si}}$. Вклад обменно–

корреляционной энергии с обобщенными градиентными поправками (GGA) учитывался в форме, предложенной в работе [80] с параметризацией из работы [161]. Использовалась равномерная $2 \times 2 \times 2$ сетка k точек Монкроста – Пака, обрезание по кинетической энергии составляло 500 эВ.

Исследование формирования ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Fe–Si в зависимости от температуры и концентрации кремния проводилось прямым моделированием сплава методом Метрополис Монте–Карло (ММС) [162] с рассчитанными *ab initio* параметрами межатомных взаимодействий. Энергия сплава определялась в кластерном приближении с учетом вклада парных, трех– и четырехчастичных эффективных межатомных взаимодействий. При этом принимались во внимание конфигурации атомов кремния, расположенных не далее 11–той координационной сферы друг от друга. Моделирование проводилось для кристаллита размером $20 \times 20 \times 20(\times 2)$ (всего 16000 атомов) с периодическими граничными условиями. Использовался алгоритм Метрополиса и проводился прямой обмен атомами, независимо от расстояния между ними; такой подход не в состоянии описать ранние стадии и кинетику превращения, однако позволяет получить равновесное состояние сплава существенно быстрее, чем в схеме с обменом ближайшими соседями.

Расчеты энергии фиксированных конфигураций атомов кремния и их взаимодействия с вакансиями, а также моделирование атомной структуры сплава железо–кремний были инициированы автором диссертации и выполнены О. И. Горбатовым под руководством Ю. Н. Горностырева. Результаты расчетов, опубликованные в работе [163] и приведенные в разделе 2.3, использовались автором для интерпретации результатов экспериментальных исследований, которые детально описаны в разделах 1 и 3. В частности, они дали возможность объяснить механизм формирования атомной структуры магнитомягких сплавов железо–кремний, влияние на характер ближнего упорядочения отжигов в ферромагнитном состоянии, а также термическую стабильность $B2$ кластеров и эффектов термомагнитной или термомеханической обработок.

2.3.2 Энергия эффективного Si–Si взаимодействия в ОЦК железе

Для расчета энергии взаимодействия V_n атомов Si в решетке ОЦК Fe мы использовали 54–атомный кристаллит, в котором два атома Fe были замещены на Si; первый располагался в вершине кристаллита с координатами (0, 0, 0), а второй – в одном из узлов, принадлежащих n -той координационной сфере, на расстоянии R_n , от начала координат. При расчете энергии проводилась релаксация положений атомов внутри кристаллита при сохранении его полного объема, величина которого выбиралась равной равновесному объему кристаллита $\text{Fe}_{52}\text{Si}_2$ с максимально удаленными атомами кремния. Энергия взаимодействия V_n для кристаллита, содержащего N атомов Fe и два атома Si, определялись как

$$V_n = E^{(n)}(\text{Fe}_N\text{Si}_2) - NE(\text{Fe}) - 2(E(\text{Fe}_N\text{Si}_1) - NE(\text{Fe})), \quad (2.2)$$

где $E^{(n)}$ – полная энергия кристаллита Fe_NSi_2 ; последнее слагаемое описывает энергию отдельного атома Si в решетке железа. При $N \rightarrow \infty$ соотношение (2.2) дает изменение энергии при сближении удаленных атомов Si на расстояние R_n . Для кристаллита конечного размера величина V_n не является, строго говоря, истинной энергией взаимодействия между двумя атомами Si на расстоянии R_n , поскольку вследствие периодических граничных условий включает также взаимодействия и с другими соседями. В частности, в 54–атомном кристаллите для $n = 1, \dots, 6$ энергии Si–Si–взаимодействия $V_n^{(54)} = V_n$ при $n \neq 2, 4, 6$, $V_n^{(54)} = V_2 + 2V_6$, $V_4^{(54)} = 3V_4$ и $V_6^{(54)} = 2V_2 + V_6$. Используя эти соотношения, истинные параметры взаимодействия V_n могут быть найдены из расчета полной энергии конечного кристаллита. Рассчитанные таким способом энергии эффективного парного взаимодействия Si–Si в ферромагнитном ОЦК железе показаны на рисунке 2.6.

Величина V_n быстро убывает с расстоянием, оставаясь положительной; т.е. отталкивание между атомами Si существует не только при $n = 1, 2$, как отмечалось выше, но и для более далеких координационных сфер до $n = 6$. Поскольку

сближение двух атомов кремния сопровождается повышением энергии, это предотвращает их кластеризацию в решетке ОЦК железа. Немонотонность V_n при $n = 4, 5$ может приводить к формированию ближнего порядка при концентрациях Si, для которых среднее расстояние между растворенными атомами превышает расстояние между шестыми соседями.

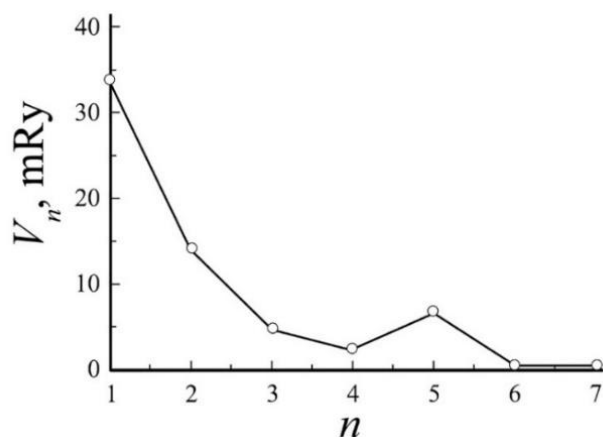


Рисунок 2.6 – Энергия взаимодействия между атомами кремния в ОЦК решетке железа для n -той координационной сферы.

Вывод об отсутствии притяжения между соседними атомами Si указывает, что природа образования ближнего порядка в сплаве Fe–Si является более сложной, чем это обычно предполагается [26,27,141], и не связана с выгодностью образования Si–Si пар в результате их прямого взаимодействия. Более детально формирование ближнего и дальнего порядка в FeSi сплаве обсуждается в следующем разделе.

2.3.3 Формирование ближнего упорядочения кремния в α -железе

Зависимость энергии взаимодействия примесных атомов от их взаимного положения в кристаллической решетке определяет тип химического (дальнего или ближнего) порядка, который может реализоваться в рассматриваемом сплаве. В общем случае энергия двухкомпонентного сплава может быть представлена в виде

разложения [164–166]:

$$E = E_0 + \sum_i V_i c_i + \sum_{i,j} V_{ij} c_i c_j + \sum_{i,j,k} V_{ijk} c_i c_j c_k + \dots, \quad (2.3)$$

где V_i , V_{ij} , V_{ijk} – так называемые эффективные параметры кластерных взаимодействий; c_i – числа заполнения, равные 1, если в узле i атом матрицы замещен легирующим элементом (в данном случае Si). В однородном сплаве величины V , одинаковы для всех узлов и определяют энтальпию растворения. Параметры V_{ij} , V_{ijk} характеризуют парные и тройные взаимодействия примесных атомов. В рассматриваемом здесь случае разбавленных твердых растворов основной вклад в термодинамику сплава вносят парные взаимодействия, а тройными и более высокого порядка взаимодействиями в энергии (2.3) можно пренебречь.

Параметры эффективных парных взаимодействий V_{ij} представляют собой изменение энергии при сближении двух удаленных атомов Si в положения, разделенные вектором $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Поскольку такая процедура включает появление связей А–А и В–В вместо двух А–В, величина V_{ij} совпадает с энергией смешения сплава для соответствующей координационной сферы

$$V_n = V_{ij} = V_{AA}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + V_{BB}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - 2V_{AB}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.4)$$

В пренебрежении эффектами многочастичных взаимодействий конфигурационная часть энергии сплава может быть представлена в виде разложения по концентрационным волнам [167]

$$\Delta E = \frac{N}{2} V(0) c^2 + \frac{N}{2} \sum_s V(\mathbf{k}_s) \eta_s^2, \quad (2.5)$$

где N – число атомов, c – концентрация растворенного компонента, и

$$V(\mathbf{k}_s) = \sum_n V_n(\mathbf{r}_n) \exp(-i\mathbf{k}_s \mathbf{r}_n), \quad (2.6)$$

\mathbf{k}_s – сверхструктурный волновой вектор, η_s – параметр порядка, пропорциональный амплитуде концентрационной волны. Таким образом, в рамках рассматриваемых приближений термодинамические свойства сплава полностью определяются Фурье-образом энергии смещения $V(\mathbf{k}_s)$. Волновые векторы \mathbf{k}_s , для которых $V(\mathbf{k}_s) < 0$, описывают упорядоченное расположение атомов с образованием сверхструктуры, которая является энергетически выгодной.

Энергия смещения при $\mathbf{k}_s = 0$, $V(0)$, характеризует склонность системы к образованию концентрационных неоднородностей; при $V(0) < 0$ в сплаве будет протекать распад на компоненты, если температура $kT < -V(0)/2$. Результаты *ab initio* расчетов энергий эффективных парных взаимодействий V_n (раздел 2.3.2) позволяют определить параметры $V(\mathbf{k}_s)$ и сделать заключение о характере дальнего и ближнего порядка. В сплавах на основе ОЦК решетки имеется три звезды волновых векторов [164–166], которые задаются параметрами

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_2 = \pi(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3 = \pi(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$$

и определяют возможные типы сверхструктур (\mathbf{b}_i – базисные векторы обратной решетки). Здесь \mathbf{k}_1 соответствует сверхструктуре $B2$, комбинация \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 – $D0_3$. Используя рассчитанные значения V_n из (2.6) находим $V(0) = 6.6$ эВ, $V(\mathbf{k}_1) = -1.8$ эВ, $V(\mathbf{k}_2) = 3.1$ эВ, $V(\mathbf{k}_3) = -1.1$ эВ. Положительная величина энергии смещения $V(0)$ свидетельствует (в согласии с равновесной фазовой диаграммой) об отсутствии химического распада в системе Fe–Si. Отрицательные значения параметров $V(\mathbf{k}_1)$ и $V(\mathbf{k}_3)$ обеспечивают энергетическую выгоду упорядочения атомов с образованием сверхструктур $B2$ и $D0_3$ (вектор \mathbf{k}_1 совпадает со сверхструктурным волновым вектором в решетке $B2$, а сверхструктура $D0_3$ описывается

суперпозицией концентрационных волн с векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 [164–166]). Поскольку параметр $V(\mathbf{k}_2) > 0$, $B2$ и $D0_3$ исчерпывают список сверхструктур, которые могут реализоваться в сплаве Fe–Si. Установление дальнего порядка возможно при достаточно больших концентрациях кремния $\sim 10\%$, причем сверхструктуры $B2$ и $D0_3$ оказываются конкурирующими друг с другом [140]. При меньшем содержании кремния в сплаве наблюдаются области ближнего порядка [36,37,168,169], наличие которых приводит к пикам диффузного рассеяния (раздел 1). Их интенсивность можно оценить по формуле Кривоглаза–Клэппа–Мосса [164–166]:

$$I(k) \approx \frac{c(1-c)}{1+c(1-c)V(\mathbf{k})/kT}, \quad (2.7)$$

согласно которой характер диффузного рассеяния определяется Фурье-образом энергии смещения $V(\mathbf{k})$. Как следует из результатов наших расчетов, пики диффузного рассеяния следует ожидать для векторов \mathbf{k} , равных \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 (т.е. кратных и полукратных сверхструктурным векторам решетки $B2$), для которых величина $V(\mathbf{k}) < 0$. Так как $|V(\mathbf{k}_1)| > |V(\mathbf{k}_3)|$, пик при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ должен иметь большую интенсивность и обнаруживаться при меньших концентрациях кремния, что и наблюдается в эксперименте (раздел 1). Таким образом, наш анализ, основанный на результатах *ab initio* расчетов Si–Si взаимодействия, позволяет правильно описать основные особенности ближнего порядка, наблюдаемые в сплавах Fe–Si.

2.4 Механизм формирования ближнего порядка в сплаве железо–кремний и влияние магнетизма на упорядочение

2.4.1 Магнитное состояние и энергия эффективного взаимодействия атомов кремния в α -железе

На рисунке 2.7 представлены энергии эффективных парных взаимодействий $V(R_n)$, рассчитанные SGPM-методом для различных магнитных состояний,

различающихся величиной полного магнитного момента. Значения m равные 1.0, 0, 0.8. соответствуют ферромагнитному, парамагнитному (в приближении DLM) и частично магнитно-разупорядоченному состояниям с величиной полного магнитного момента, составляющей 0.8 от максимального значения. Как видно на рисунке 2.7, для всех магнитных состояний взаимодействие является короткодействующим (практически ограничено двумя координационными сферами) и соответствует эффективному отталкиванию между атомами кремния. Переход к парамагнитному состоянию сопровождается уменьшением энергии взаимодействия вторых Si–Si соседей, в то время как энергия взаимодействия первых соседей растет.

Кроме эффективных парных взаимодействий были рассчитаны трех- и четырехчастичные взаимодействия. Их энергия составила менее 10 % от вклада парных взаимодействий в энергию соответствующих кластеров.

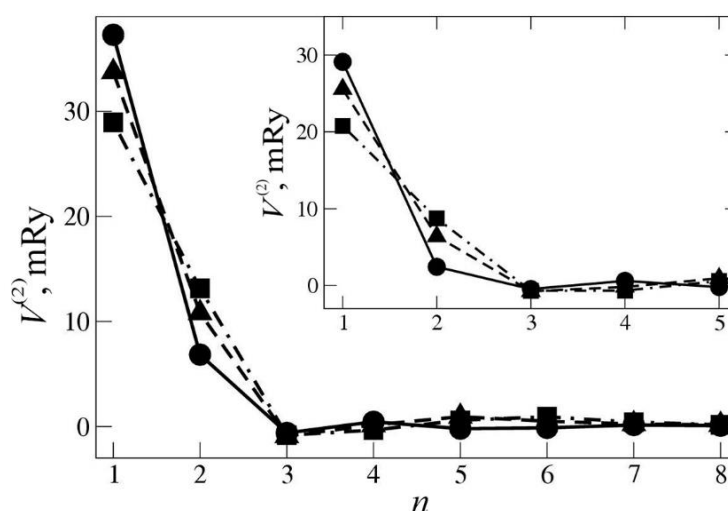


Рисунок 2.7 – Химический вклад в энергию эффективного парного взаимодействия между атомами кремния в зависимости от номера координационной сферы n для различных магнитных состояний ОЦК железа: $m = 0$ (●), $m = 0.8$ (▲), $m = 1$ (■). На вставке приведена энергия эффективного парного взаимодействия с учетом атомной релаксации.

Поэтому влиянием многочастичных взаимодействий на образование

ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Fe–Si можно пренебречь. В то же время их вклад становится существенным при увеличении содержания кремния. Так вклад трех– и четырехчастичных взаимодействий в энергию упорядочения для структуры $D0_3$ составляет около 35 %. При этом различие между энергиями упорядочения в ферромагнитном состоянии, полученными в SGPM приближении и путем прямого расчета LSGF методом, не превышало 0.7 mRy, что свидетельствует о надежности рассчитанных эффективных кластерных взаимодействий.

Результаты расчета энергии деформационного взаимодействия $\Delta V_d(R_n)$ атомов кремния на расстоянии R_n методом PAW–VASP для ΔV_d (ферромагнитного состояния матрицы ОЦК железа) приведены в таблице 2.4. Видно, что учет релаксации приводит к существенному понижению энергии парного взаимодействия (примерно на 30 %) для первой и второй координационных сфер.

Таблица 2.4 – Энергия деформационного взаимодействия $\Delta V_d(R_n)$ между атомами кремния для различных координационных сфер (КС) в ферромагнитном ОЦК железе

КС	1	2	3	4	5
$\Delta V_d^{(n)}$, mRy	–8.16	–4.41	+0.15	–0.33	0

Для парамагнитного DLM–состояния при прямом расчете энергии $\Delta V_d(R_n)$ необходимо обеспечить сохранение направления и величины магнитных моментов в большом кристаллите, что трудно реализовать в рамках PAW VASP подхода. Можно, однако, полагать, что величина $\Delta V_d(R_n)$ малочувствительна к изменению магнитного состояния железа, поскольку структурная релаксация контролируется гибридизацией p –орбитали кремния и d –орбитали железа, которая слабо меняет плотность электронных состояний, ответственных за магнитное поведение железа вблизи уровня Ферми. Поэтому далее мы принимаем одно и то же значение энергии

деформационного взаимодействия $\Delta V_d(R_n)$ для различных магнитных состояний матрицы, полученное для ферромагнитного состояния.

Энергия эффективных парных взаимодействий с учетом атомной релаксации $V_{\text{tot}} = V + \Delta V_d$ показана на вставке рисунке 2.7. Видно, что при переходе в парамагнитное состояние энергия взаимодействия V_{tot} существенно понижается для вторых соседей, возрастает для первых соседей и мало изменяется в остальных случаях. В результате, следует ожидать, что формирующийся в сплаве Fe-Si порядок в расположении атомов кремния в ферромагнитном и парамагнитном состояниях будет качественно различен.

2.4.2 Монте–Карло моделирование ближнего порядка в сплаве железо–кремний

Моделирование сплава проводилось методом Метрополис Монте–Карло для различных температур $T = 0 - 900^\circ\text{C}$ с использованием параметров эффективных кластерных взаимодействий, соответствующих магнитному состоянию матрицы α -железа при данной температуре в интервале значений концентраций $C_{\text{Si}} = 4 - 10\%$. Для каждого полученного в результате моделирования распределения атомов вычислялись корреляционная функция P_n^{BB} , определяющая вероятность нахождения атома В в n -той координационной сфере другого атома В, а также параметр ближнего порядка Уоррена–Каули [170,171]

$$\alpha_n^{\text{WC}} = 1 - \frac{P_n^{\text{AB}}}{C_{\text{B}}}, \quad (2.8)$$

где P_n^{AB} условная вероятность обнаружения атома сорта В в узле n -той координационной сферы при условии, что в центре рассматриваемой координационной сферы находится атом сорта А. C_{B} – концентрация атомов сорта В в данном сплаве. Величина α_n^{WC} равна нулю для полностью неупорядоченного расположения атомов, а положительные или отрицательные значения характеризуют склонность сплава соответственно к распаду или образованию

упорядоченного состояния.

Полученная в результате Монте–Карло моделирования вероятность появления Si–Si соседей P_n^{SiSi} на расстоянии R_n представлена на рисунке 2.8 для температур ниже (а) и выше (б) температуры Кюри T_C . Видно, что при $T < T_C$ атомы кремния избегают находиться в позициях первых и вторых соседей, а наиболее предпочтительными являются конфигурации третьих и четвертых соседей, для которых энергия взаимодействия $V(R_n)$ минимальна (рисунок 2.7). С ростом n величина P_n^{SiSi} стремится к значению средней концентрации C_{Si} в сплаве.

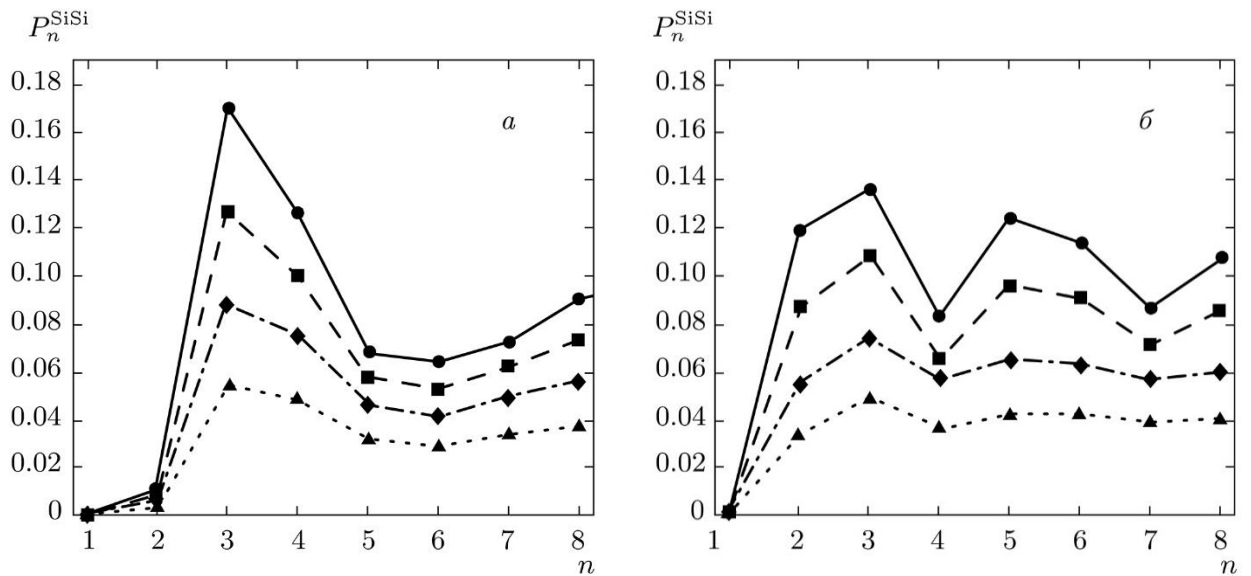


Рисунок 2.8 – Корреляционная функция P_n^{SiSi} в зависимости от номера координационной сферы n при температурах 300°C (а) и 900°C (б) для разных концентраций кремния: 4 % (▲), 6 % (◆), 8 % (■), 10 % (●).

Вероятность появления третьих и четвертых Si–Si соседей оказалась значительной даже при малом содержании кремния и растет с увеличением концентрации. Так, при содержании кремния 4 % относительное превышение P_3^{SiSi} над средней концентрацией C_{Si} составляет 25 %, а при $C_{\text{Si}} = 10$ % – около 50 % (рисунок 2.8 (а)). Формирующийся в ферромагнитном состоянии ближний порядок с преобладанием третьих Si–Si соседей характерен для сверхструктуры $D0_3$. Кроме того, существенную долю составляют конфигурации, в которых атомы кремния

находятся друг относительно друга в положении четвертых соседей. Экспериментальные наблюдения пар атомов Si–Si, являющихся четвертыми соседями друг друга, методом ЯГР спектроскопии описаны в разделах 1.2 и 3.1.2.

Для температур $T > T_C$ картина кардинально меняется (рисунок 2.8 (б)). При $C_{Si} < 6\%$ распределение атомов кремния близко к случайному (P_n^{SiSi} при $n > 1$), а при увеличении содержания кремния предпочтительными становятся конфигурации, в которых атомы кремния находятся в положениях вторых, третьих и пятых соседей. При этом относительное превышение P_n^{SiSi} над средней концентрацией C_{Si} невелико (около 30 % при $C_{Si} = 10\%$). Формирующийся при $T > T_C$ ближний порядок отвечает сверхструктуре B2, для которой характерно расположение атомов кремния в положении 2, 3, 5, 6, 8, 9-ых и т.д. соседей.

Таким образом, результаты Монте–Карло моделирования с рассчитанными взаимодействиями показывают, что ближний порядок в сплаве Fe–Si качественно изменяется с ростом температуры, как показано на рисунке 2.9.

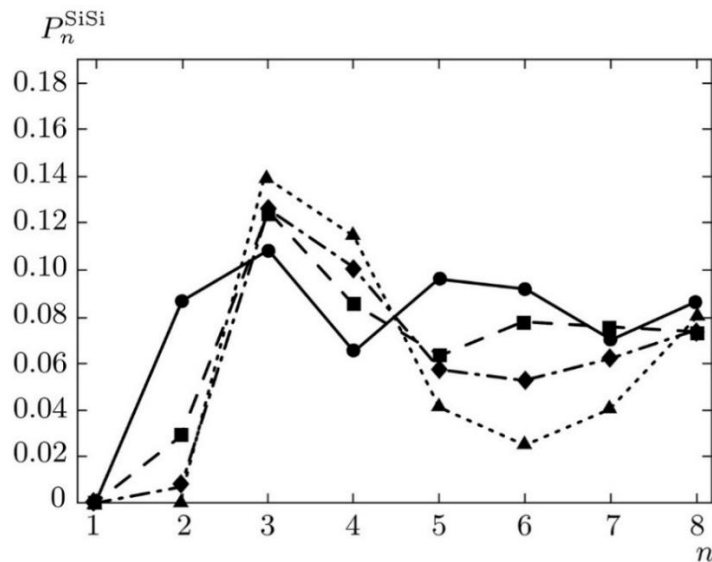


Рисунок 2.9 – Вероятность P_n^{SiSi} нахождения атома кремния в n -той координационной сфере другого атома кремния в сплаве железа с содержанием кремния 8 % для значений температуры: 0°C (▲), 300°C (◆), 600°C (■), 900°C (●).

Основной причиной этого является зависимость эффективной энергии

взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК железа. В результате, ближний порядок $D0_3$ типа, отвечающий ферромагнитному состоянию, сменяется на ближний порядок $B2$ типа при повышении температуры и переходе в парамагнитное состояние.

Для появления ближнего порядка $B2$ типа при $T > T_C$ требуется достаточно большая концентрация кремния, при которой большинство позиций, соответствующих более далеким $Si-Si$ соседствам, заполнены. Согласно результатам расчетов, ближний порядок $B2$ типа формируется в интервале концентраций 8 – 10 % кремния. При повышении содержания кремния до значений $15 \% < C_{Si} < 30 \%$ ближний порядок переходит в дальний, соответствующий сверхструктурам $B2$ (при $T > T_C$) или $D0_3$ (при $T < T_C$). В этом случае величина P_n^{SiSi} близка к единице для значений n , отвечающих заполнению атомами кремния координационных сфер для соответствующих сверхструктур.

На рисунке 2.10 представлены профили диффузного рассеяния вдоль заданного направления вектора \mathbf{k} , рассчитанные по формуле [164]

$$J(\mathbf{k}) \approx c(1-c) \left(1 + \sum_n Z_n \alpha_n^{wc} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \right) \quad (2.9)$$

с использованием параметров Уоррена–Каули (2.8), полученных в результате моделирования Монте–Карло. Отметим, что в выражении (2.9) не учитываются локальные деформации ОЦК решетки вблизи примесных атомов и затухание интенсивности рассеяния, связанное с тепловыми колебаниями атомов.

Как для парамагнитного ($T > T_C$), так и для ферромагнитного ($T < T_C$) состояний в направлении $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$ получены сверхструктурные пики с индексами (100), (300), которые при пониженных температурах $T < T_C$ (рисунок 2.10 (a)) становятся менее интенсивными, но более широкими. В направлении $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$ в парамагнитном состоянии ($T > T_C$) доминирует сверхструктурный пик (111), который в сочетании с другими пиками с нечетной суммой индексов ($h + k + l$) соответствует ближнему порядку $B2$ типа.

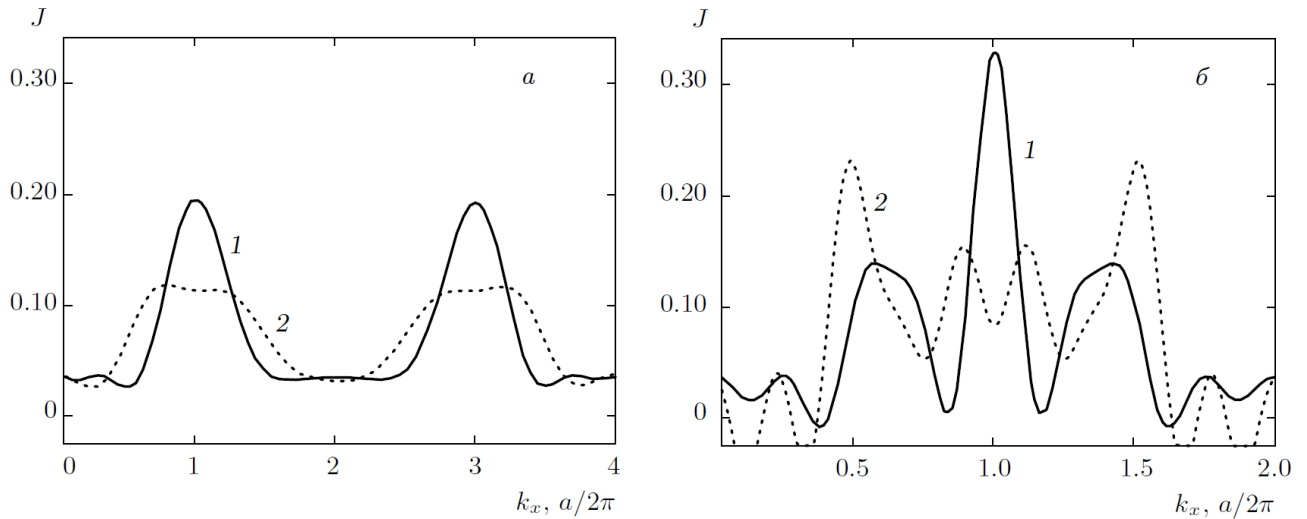


Рисунок 2.10 – Интенсивности диффузного рассеяния от модельного твердого раствора Fe–Si при $C_{\text{Si}} = 8\%$, рассчитанные вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ (а) и $\langle 111 \rangle$ (б). Кривые 1 и 2 относятся соответственно к парамагнитному ($T = 900^\circ\text{C}$) и ферромагнитному ($T = 300^\circ\text{C}$) состояниям.

В ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) его интенсивность уменьшается. В то же время формируются пики с полуцелыми индексами, характерные для сверхструктуры $D0_3$ (рисунок 2.10 (б)). Дополнительные особенности на кривых зависимости $J(\mathbf{k})$ обусловлены вкладом пар четвертых (и более удаленных) соседей Si–Si, который в расчете без учета затухания существенно переоценен. Тем не менее, представленная на рисунке 2.10 картина правильно воспроизводит основные черты экспериментально наблюдаемого диффузного рассеяния в сплаве Fe–Si (раздел 1).

Полученные результаты позволяют понять, почему на равновесной диаграмме состояний [29] фаза $D0_3$ сменяется на $B2$ при повышении температуры выше точки Кюри. Для объяснения наблюдаемого при $T < T_C$ ближнего порядка $B2$ типа следует предположить, что атомные кластеры, включающие Si–Si пары вторых соседей, формируются при высоких температурах и сохраняются при быстром охлаждении. Изменение ближнего порядка в сплавах при увеличении содержания кремния от 5 до 8 % и после отжига в ферромагнитном состоянии при $T = 450^\circ\text{C}$ (рисунки 1.23 и 1.24 в разделе 1.1.3) указывает на то, что разрушение

таких конфигураций при охлаждении не происходит спонтанно, а развивается в процессе выдержки при повышенной температуре. Возможные причины устойчивости конфигураций, содержащих Si–Si пары вторых соседей, рассматриваются в следующем разделе.

2.4.3 Образование комплексов пары атомов кремния с вакансией и диффузионная перестройка ближнего порядка $B2$ в $D0_3$ при отжиге

Изменение ближнего порядка $B2$ на $D0_3$, которое наблюдается при отжиге закаленных образцов, требует перестройки Si–Si пар вторых соседей в положение третьих соседей. Согласно результатам наших расчетов, такой процесс сопровождается понижением энергии. Однако он не может произойти спонтанно, поскольку включает диффузионное перемещение атомов, осуществляемое с участием вакансий. Поэтому для выяснения кинетики преобразования ближнего порядка $B2$ в $D0_3$ необходимо знать энергию связи $(2Si+V)$ – комплексов, состоящих из двух атомов кремния и вакансии (V), имеющих конфигурации, отвечающие возможным путям перестройки Si–Si пар вторых соседей в третьи.

Энергия связи вакансии с парой атомов кремния в $(2Si+V)$ – комплексе, ΔE_{2Si+V} , определялась как разность

$$\Delta E_{2Si+V} = E(2Si + V) - E(2Si; V), \quad (2.10)$$

где $E(2Si+V)$ – энергия кристаллита, содержащего $(2Si+V)$ – комплекс, $E(2Si;V)$ – энергия кристаллита, содержащего два атома кремния в положении вторых соседей и вакансию на расстоянии, максимально удаленном от атомов кремния. Расчеты энергий были проведены LSGF–методом для ферромагнитного состояния ОЦК железа. Для используемой в расчетах $6 \times 6 \times 6 (\times 2)$ сверхячейки максимальное расстояние между вакансией и атомами кремния составляло около $5a$, где a – параметр решетки ОЦК железа, так что вакансию и Si–Si пару в этом положении

можно считать независимыми. Конфигурации пары атомов кремния и вакансии ($2\text{Si}+\text{V}$), возникающие в процессе перестройки ближнего порядка в виде пары атомов кремния, которые являются вторыми соседями ($B2$), в пару третьих соседей ($D0_3$) показаны на рисунке 2.11 (*a* и *б*), а соответствующие энергии конфигураций $\Delta E_{2\text{Si}+\text{V}}$ приведены в таблице 2.5.

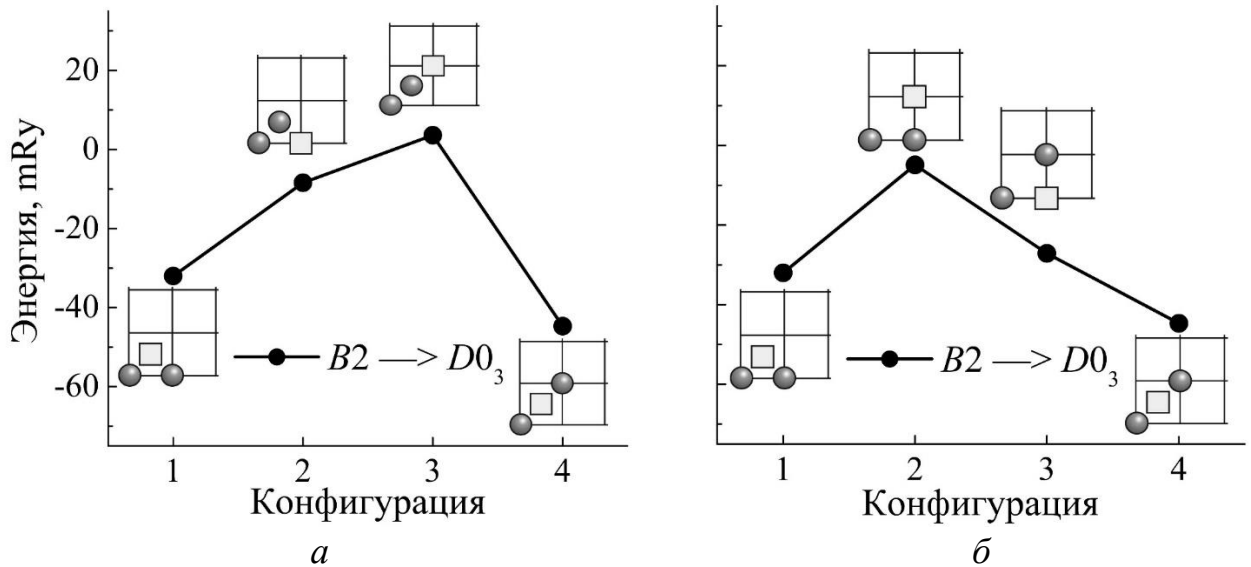


Рисунок 2.11 – Энергии конфигураций и конфигурации пары атомов кремния и вакансии, иллюстрирующих два варианта перестройки ближнего порядка $B2 \rightarrow D0_3$ (*a* и *б*). Конфигурации показаны в проекции на плоскость $\{100\}$: серыми шарами обозначены атомы кремния, квадратом – вакансия, в остальных узлах сетки и междуузлиях располагаются атомы железа.

Полученные значения $\Delta E_{2\text{Si}+\text{V}}$ не учитывают вклада атомной релаксации, которая может быть значительной вблизи вакансии. Тем не менее, поскольку атомные радиусы кремния и железа весьма близки, так что искажения решетки вблизи атома кремния малы, можно ожидать, что химический вклад в $\text{Si}-\text{V}$ взаимодействие является доминирующим. По нашим данным (таблица 2.4) деформационный вклад в энергию кристалла в отсутствие вакансии не превосходит -8.2 и -4.5 mRy для первой и второй координационных сфер кремния, соответственно. Поэтому соотношение между рассчитанными величинами дает

правильную оценку изменения энергии при перестройке ($2\text{Si}+\text{V}$) – комплекса.

Таблица 2.5 – Координаты атомов и энергии связи комплекса $2\text{Si}+\text{V}$ в разных конфигурациях, приведенных на рисунке 2.11

Конфигурация	Si ₁	Si ₂	V	$\Delta E_{2\text{Si}+\text{V}}$, mRy
1	[000]	[100]	[0.5 0.5 0.5]	-32.0
2a	[000]	[0.5 0.5 0.5]	[100]	-8.4
3a	[000]	[0.5 0.5 0.5]	[110]	3.6
2б	[000]	[100]	[110]	-4.9
3б	[000]	[110]	[010]	-27.1
4	[000]	[110]	[0.5 0.5 0.5]	-44.7

В соответствии с результатами расчета образование ($2\text{Si}+\text{V}$) – комплекса, состоящего из атомов кремния в положении вторых соседей и вакансии в первой координационной сфере каждого из атомов кремния (конфигурация 1 на рисунке 2.11 и в таблице 2.5), сопровождается значительным выигрышем в энергии. Конфигурация 1 рассматривается в качестве начальной для перестройки ближнего порядка $B2$ в $D0_3$ (конфигурация 4). Первый вариант (рисунок 2.11a) в качестве промежуточной конфигурации, которая является энергетическим барьером, включает образование первых Si–Si соседей (конфигурации 2a и 3a), вариант б – перемещение вакансии из положения первого соседа атомам Si–Si пары в позицию второго соседа одному из атомов пары (конфигурация 2б).

При трансформации локального порядка $B2$ в $D0_3$ образование промежуточных конфигураций (рисунок 2.11, варианты – a и б) приводит к повышению энергии, следовательно, для перестройки ($2\text{Si}+\text{V}$) – комплекса

требуется преодоление значительного барьера: его величина составляет 35 и 27 mRy (или 0.48 и 0.37 эВ) соответственно для первого и второго варианта. Таким образом, пары атомов кремния в положении вторых соседей, которые формируются в парамагнитном состоянии, будут сохраняться и при охлаждении в ферромагнитную область температур $T < T_C$ – поскольку их диффузионная перестройка включает скачок вакансии, сопровождающийся значительным увеличением энергии. В результате энергия миграции вакансии в сплаве увеличивается примерно на 50 % по сравнению с чистым ОЦК железом. Поэтому перестройка ближнего порядка $B2$ в $D0_3$ не происходит спонтанно, а требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига при $T < T_C$.

В соответствии с теорией Нееля, Танигучи и Яммомото [26,27] эффект термомагнитной или термомеханической обработок сводится к тому, что при отжиге пара атомов кремния, ориентированная поперек направления приложения магнитного поля или механического растягивающего напряжения, трансформируется диффузионным способом так, чтобы ось пары повернулась параллельно этому направлению. Аналогично трансформации $B2 \rightarrow D0_3$ переориентация оси пары должна происходить пошагово с участием вакансии, как показано в виде графиков энергии конфигураций на рисунке 2.12.

Графики энергии показывают, что переориентация оси пары Si–Si не может происходить спонтанно и требует активации для преодоления энергетического барьера. Один барьер для первого варианта трансформации в 35.5 mRy (или 0.48 эВ) и два барьера – 27.1 mRy (0.37 эВ) и 39.8 mRy (0.54 эВ) для второго. Следовательно, процесс наведения магнитной анизотропии невозможен без термической активации, поэтому ТМО или ТМехО происходит в ферромагнитном состоянии при отжиге или при медленном охлаждении образцов сплава железо–кремний. И именно наличие энергетических барьеров является причиной термической стабильности наведенной при термообработке анизотропии магнитных свойств (раздел 3).

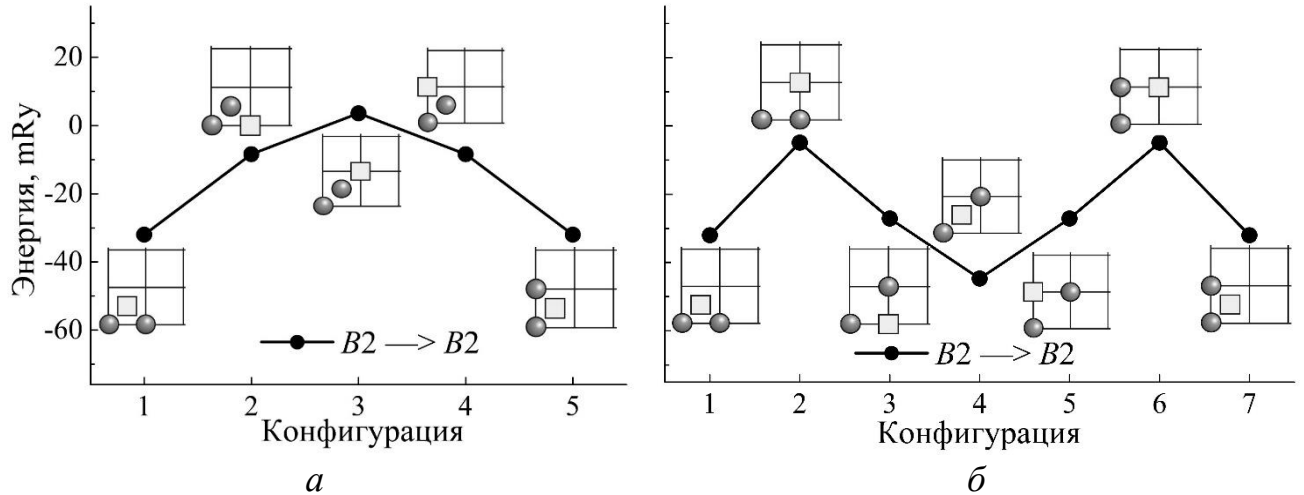


Рисунок 2.12 – Энергии конфигураций и конфигурации пары атомов кремния и вакансии, иллюстрирующих два варианта переориентации оси пары атомов кремния (*a* и *б*), являющихся вторыми соседями. Конфигурации показаны в проекции на плоскость $\{100\}$: серыми шарами обозначены атомы кремния, квадратом – вакансия, в остальных узлах сетки и междуузлиях располагаются атомы железа.

Разница между превращением $B2 \rightarrow D0_3$ и переориентацией оси пары Si–Si вдоль направления приложения магнитного поля или механического растяжения состоит в следующем. Первое активизируется и относительно медленно развивается в условиях, когда ближний порядок $D0_3$ типа является энергетически наиболее предпочтительным, т.е. при выдержке при повышенной температуре, но не превосходящей точку Кюри (рисунок 2.9). Поворот оси пары происходит под действием анизотропного внешнего воздействия, которое, по-видимому, является фактором, стимулирующим перестройку ориентации пары вдоль одного энергетически наиболее выгодного направления. Возможно, что использование более точных методов расчета, базирующиеся, например, на приближении локальной электронной плотности, учитывающем как кулоновское взаимодействие в статическом приближении среднего поля, так и спин-орбитальное взаимодействие, позволит определить микроскопические механизмы, ответственные за формирование атомной структуры железокремнистых сплавов и

наведение осевой магнитной анизотропии при ТМО или ТМехО.

Таким образом, установлено, что образующиеся в парамагнитном состоянии, характерные для ближнего порядка типа *B2* пары вторых соседей атомов кремния сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем, что подтверждается экспериментально. Результаты экспериментальных исследований ближнего упорядочения в монокристаллах железокремнистых сплавов приведены в разделе 1. Если предположить, что пары Si–Si (*B2* кластеры) появляются не в процессе отжига при $T < T_c$, а наследуются при охлаждении из парамагнитного состояния, тогда легко объясняются результаты экспериментов по измерению интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и его изменения после отжига образцов сплава с 8 % кремния. Анизотропное пространственное распределение *B2* кластеров формируется при отжиге в магнитном поле (ТМО) или поле механического напряжения (ТМехО), что показали результаты экспериментов по измерению диффузного рассеяния рентгеновских лучей (раздел 3).

2.4 Выводы

В результате теоретического первопринципного моделирования выяснены механизмы формирования и стабильности атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов и сделаны следующие основные выводы:

1. Установлено, что растворение кремния в ОЦК решетке железа является энергетически выгодным, причем при повышении концентрации атомы кремния будут предпочтительно заполнять одну из двух подрешеток. Образование сверхструктуры *B2* сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии, поэтому кластеры *B2* (FeSi) фазы будут оставаться упорядоченным до более высоких температур, чем – $D0_3$ (Fe₃Si).
2. При замещении атомов железа кремнием имеют место релаксационные смещения атомов железа в ближайших к примесным атомам координационных сферах, которые зависят от конфигурации кластеров. Величина атомных смещений

мала, не превосходит амплитуду тепловых колебаний при температуре отжига, поэтому деформационное взаимодействие не может быть причиной формирования ближнего порядка.

3. В локальном окружении атома кремния имеют место вариации значений таких магнитных параметров атомов железа, как магнитный момент и сверхтонкое поле, что в дискретном разложении ЯГР–спектров объясняет расщепление координации без атомов кремния в первой КС атома железа на пять отдельных линий. Локальные искажения решетки вызывают несущественные изменения магнитных параметров железа, которые вряд ли могут быть измерены экспериментально.

4. В ферромагнитном состоянии в сплаве отсутствует тенденция кластеризации атомов кремния в результате их прямого взаимодействия, поэтому анизотропный ближний порядок не связан, как это предполагалось авторами теории направленного упорядочения, с образованием пар атомов кремния при ТМО или ТМехО. Ближний порядок формируется в обогащенных кремнием областях сплава, энергия которых определяется взаимным расположением атомов металлоида.

5. Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в железокремнистом сплаве, поскольку при переходе сплава из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит существенное изменение энергии эффективных парных взаимодействий кремний–кремний. В ферромагнитном состоянии преимущественно формируется ближний порядок типа $D0_3$, то при повышении температуры выше точки Кюри, в парамагнитном состоянии более предпочтительным становится формирование ближнего порядка $B2$ типа.

6. Пары атомов кремния, вторых соседей, которые характерны для ближнего порядка $B2$ типа, образуются в парамагнитном состоянии и сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем. Перестройка ближнего порядка из $B2$ в $D0_3$ не происходит спонтанно, а требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига при $T < T_C$.

7. Формирование анизотропного ближнего порядка, связанное с переориентацией осей анизотропных $B2$ кластеров, возможно происходит в процессе отжига или

медленного охлаждения сплава под действием магнитного поля или поля механических напряжений. Анизотропный ближний порядок, полученный в результате ТМО или ТМехО, по-видимому, является причиной наведенной анизотропии магнитных свойств.

Результаты теоретических исследований развивают представления о направленном упорядочении атомов примеси при отжиге в постоянном магнитном поле или под внешней нагрузкой. По-видимому, наведенная магнитная анизотропия в магнитомягких сплавах железо–кремний обусловлена наличием упорядоченных по типу $B2$ пар Si–Si и их упорядочением в магнитном поле или в поле растягивающих напряжений. Однако эти пары появляются не в процессе отжига в ферромагнитном состоянии, а наследуются при охлаждении из парамагнитного состояния.

3 ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ИЛИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ

Кристаллы железа и магнитомягких сплавов на его основе, обладающие объемно–центрированной кубической решеткой, характеризуются острой кристаллографической магнитной анизотропией, обусловленной спин – орбитальным и диполь – дипольным взаимодействием спинов [19]. Магнитная кристаллографическая анизотропия проявляется в зависимости магнитных свойств кристалла от направления его намагничивания относительно осей ОЦК решетки. Направлениями легкого намагничивания являются ребра куба – тетрагональные оси типа $\langle 100 \rangle$, направления вдоль пространственной диагонали куба $\langle 111 \rangle$ – направления наиболее трудного намагничивания [3]. Но только в сплавах наряду с кристаллографической анизотропией имеет место наведенная магнитная анизотропия (НМА), от которой в большой степени зависят магнитные свойства и доменная структура [10,12]. Характер НМА определяется условиями, при которых она наводилась: локальная магнитная анизотропия наводится в отдельном домене при отжиге и охлаждении без внешних воздействий в насыщающем поле этого домена. Во всем объеме образца магнитная анизотропия наводится при отжиге и последующем охлаждении под действием постоянного насыщающего внешнего магнитного поля или механической нагрузки.

Направление НМА совпадает с одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, наиболее близкой к направлению приложенного магнитного поля или механической нагрузки. Вдоль оси НМА формируется полосовая доменная структура, улучшаются магнитные свойства при измерении вдоль направления анизотропии: снижается коэрцитивная сила и увеличивается остаточная намагниченность, одновременно петля гистерезиса становится более прямоугольной, что приводит к снижению потерь энергии на перемагничивание [172]. В поперечном направлении перемагничивание затрудняется. Существует огромное множество экспериментальных наблюдений, косвенно

подтверждающих, что формирование анизотропии магнитных свойств в результате термомагнитной или термомеханической обработки обусловлено структурным состоянием сплавов, изменяющемся за счет активирующего диффузию отжига под влиянием внутренних и внешних магнитных полей.

Атомная структура и свойства магнитомягких железокремнистых сплавов интенсивно исследовались на протяжении многих лет. Однако до настоящих исследований прямых структурных наблюдений, которые подтверждали или опровергали теорию направленного упорядочения [26,27], которая успешно объяснила влияние отжига в магнитном поле или в поле механического напряжения, не было. Поэтому была поставлена задача, прямыми структурными исследованиями подтвердить или опровергнуть существование одноосных анизотропных дефектов в кристаллах магнитомягкого сплава железо–кремний, имеющих в результате термообработки наведенную магнитную анизотропию. Результаты этих исследований опубликованы в работах [a3,a5–a8,a10,a15,a18,a20].

3.1 Отжиг в постоянном магнитном поле – термомагнитная обработка (ТМО)

Задача может быть решена с помощью ориентационно – чувствительного структурного метода, если, например, методом рентгеновской дифракции исследовать атомную структуру монокристаллов магнитомягкого сплава железо–кремний, сравнивая дифрактограммы, измеренные как вдоль и поперек оси магнитной анизотропии, предварительно наведенной в одном монокристалле, так и вдоль одного и того же направления в идентичных образцах, отличающихся только присутствием или отсутствием НМА.

3.1.1 Анизотропия пространственного распределения областей с B_2 упорядочением

Описание процедуры приготовления монокристаллических образцов сплавов железо–кремний с кубической (далее обозначаются – С) и госсовской (G) ориентациями кристаллографических осей и концентрациями кремния 5, 6, 8 и 10

% приведено в разделе 1.1.1. Образцы C_a и G_a в течение нескольких минут подвергались отжигу при температуре 450°C и последующему медленному охлаждению на воздухе до комнатной температуры в постоянном насыщающем магнитном поле $H = 10^6$ А/м. Поле было приложено вдоль оси легкого намагничивания $[001]$, лежащей в плоскости образца. Эти условия являются оптимальными для наведения осевой магнитной анизотропии [173]. Магнитоизотропное состояние достигается закалкой от температуры 850°C со скоростью около $400^\circ\text{C}/\text{c}$ – образец C , в образце C_i оно обеспечивалось вращением постоянного магнитного поля в 10^6 А/м в плоскости образца вокруг оси $[010]$ с частотой 10 – 15 оборотов в минуту во время отжига и последующего охлаждения до комнатной температуры. Для уменьшения магнитной анизотропии, наведенной вдоль легкой оси $[001]$ в образце G_i , использована ТМО в переменном магнитном поле 5×10^4 А/м, приложенном в направлении, перпендикулярном оси $[001]$. Перечень образцов и описание условий их термообработки приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Образцы сплава железо-кремний и условия их термообработки (ТО – термическая обработка, отжиг при заданной температуре; ТМО – термомагнитная обработка, отжиг в магнитном поле при указанной температуре и ориентации магнитного поля)

№	Образец	Текстура	C_{Si} , %	Термообработка		
				Тип	T , $^\circ\text{C}$	Магнитное поле, А/м
1	C_a	$\{010\}$	5	ТМО	450	10^6 , постоянное $\parallel [001]$
2	C_i	$\{010\}$	5	ТМО	450	10^6 , вращающееся $\perp [001]$
3	C	$\{010\}$	5	ТО	850	закалка в локальном поле образца, скорость $400^\circ\text{C}/\text{c}$
4	G_a	$\{110\}$	6	ТМО	450	10^6 , постоянное $\parallel [001]$
5	G_i	$\{110\}$	6	ТМО	450	5×10^4 , переменное $\perp [001]$

Эффективность проведенной обработки оценивалась по доменной структуре и виду петель гистерезиса. Наблюдаемая после ТМО доменная структура была типична для таких материалов [173,174]. В образцах с кубической текстурой в исходном состоянии, то есть после высокотемпературного вакуумного отжига, доменная структура была стабилизированной, с намагниченностью, ориентированной вдоль обеих осей $\langle 100 \rangle$, лежащих в плоскости образца. Домены разделялись 180° и 90° границами. В каждом домене в процессе охлаждения прошла локальная термомагнитная обработка во внутреннем поле каждого домена. В целом образец оставался изотропным. В процессе отжига образца C_a во внешнем постоянном магнитном поле, направленном вдоль $[001]$, доменная структура превращалась в полосовую структуру вдоль этого же направления с доменами, разделенными 180° границами, что является типичным результатом наведения магнитной анизотропии. Эта структура стабилизирована замыкающими 90° границами на концах образца, сформированными при охлаждении в постоянном магнитном поле, ее направление не зависит от ориентации переменного размагничивающего поля. Образец C_i после обработки в постоянном вращающемся поле имел также полосовую доменную структуру. Но в данном случае доменная структура была нестабилизированной [173], она могла быть легко переориентирована вдоль любого из двух легких направлений $\langle 100 \rangle$, лежащих в плоскости образца.

Образцы с госсовской текстурой в исходном состоянии, после ТМО в постоянном поле вдоль $[001]$ или в переменном поле имели доменную структуру в виде широких полосовых доменов вдоль легкого направления $[001]$, лежащего в плоскости образца. Хотя доменная структура после отжига в переменном поле дестабилизируется, но в силу геометрии образца, она остается направленной вдоль оси $[001]$. Изменение магнитного состояния на госсовских образцах после термомагнитных обработок было заметно по изменению магнитных свойств. В случае ТМО в постоянном поле несколько увеличивалась прямоугльность петли гистерезиса, а после ТМО в переменном магнитном поле мощность полных магнитных потерь уменьшалась в пределах 2 – 3 %.

Для рентгеновского дифракционного эксперимента в геометрии на просвет после термообработки толщина образцов шлифованием и травлением доводилась до оптимальной 40 – 50 мкм. На этих же образцах измерялись ЯГР–спектры (раздел 3.1.2). Интенсивность диффузного рассеяния измерялась θ – 2θ сканированием вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$, лежащих в плоскости образца. Были обнаружены широкие диффузные максимумы, соответствующие запрещенным в ОЦК решетке рефлексам (100), (001), (300) и (003). Результаты сканирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях между брэгговскими пиками (200) – (400) и (002) – (004) показаны на рисунке 3.1 для образцов с кубической текстурой.

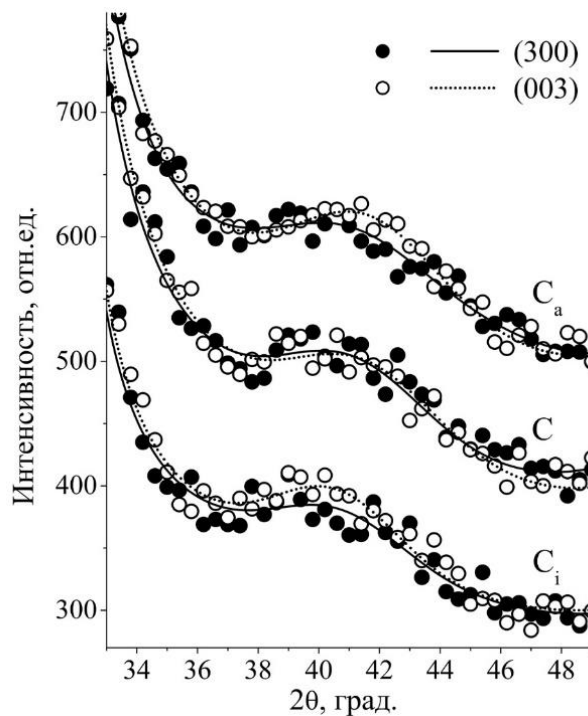


Рисунок 3.1 – Профили пиков (300) и (003), измеренные при θ – 2θ сканировании в направлениях [100] и [001] соответственно для образцов C_a , C и C_i . Сплошной и штриховой линиями показаны результаты аппроксимации методом наименьших квадратов (МНК).

Согласно фазовой диаграмме [29] в рентгеновских дифрактограммах образцов с 5 и 6 % Si при комнатной температуре можно было ожидать упорядочение типа $B2$ или $D0_3$. В разделе 1.1.2 при анализе дифрактограммы,

приведенной на рисунке 1.19, было показано, что фаза $D0_3$ при таких концентрациях кремния либо не образуется, либо ее количество слишком мало. Поскольку слабые диффузные сверхструктурные максимумы в точках с нечетной суммой $h + k + l$ все же имеются, неизбежно следует вывод, что в монокристаллах Fe–Si присутствует ближнее упорядочение $B2$ типа. В случае образца C_a диффузные пики (300) и (003) имеют разные ширины, в то время как для образцов C и C_i различия ширин незначительны. Причем для образца C_a пик (300), измеренный в направлении $[100]$, шире и по сравнению пиком (003), и по сравнению с ширинами пиков образцов C и C_i .

В случае монокристаллов с госсовской текстурой G_a и G_i диффузное рассеяние измерялось вдоль одного направления $[001]$. На рисунке 3.2 приводятся профили интенсивности рассеяния в рефлексе (001) в зависимости от индекса l обратной решетке.

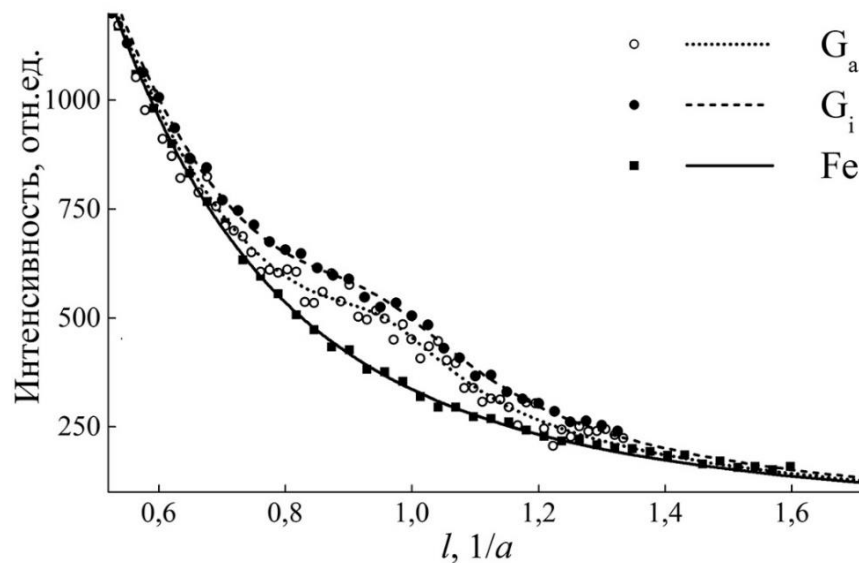


Рисунок 3.2 – Профили интенсивности диффузного рассеяния от образцов G_a и G_i , через рефлекс (001) сравниваются с рассеянием от монокристалла железа (Fe). Интенсивность последнего используется в качестве фона при вычислении ширины на полувысоте сверхструктурных максимумов. Точки – эксперимент, линии – результаты их МНК аппроксимации сглаживающими кривыми. Ошибки измерений приблизительно равны размерам символов.

Полуширины сверхструктурных пиков заметно различаются: пик (001) от образца G_a уже, чем от образца G_i . Средний размер упорядоченных областей D может быть оценен из полной угловой ширины на половине высоты максимума W так же, как это делалось ранее (раздел 1.1.1, уравнение (1.1)), с использованием соотношения Шеррера:

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{W \times \cos \theta} \quad (3.1)$$

Необходимо заметить, что средний размер в принципе может быть анизотропным, т. е. зависеть от направления измерения диффузного рассеяния от монокристалла. Результаты оценки среднего размера D для двух направлений [100] и [001] сведены в таблице 3.2 для всех образцов.

Таблица 3.2 – Средний размер $B2$ упорядоченных областей D вдоль осей легкого намагничивания

№	Образец	Направление измерения	Размер D , нм
1	C_a	[100]	0.57(±0.06)
		[001]	0.73(±0.06)
2	C_i	[100]	0.78(±0.07)
		[001]	0.77(±0.06)
3	C	[100]	0.70(±0.05)
		[001]	0.75(±0.05)
4	G_a	[001]	1.02(±0.04)
5	G_i	[001]	0.72(±0.02)

Условия дифракции для всех сканов, приведенных на рисунках 3.1 и 3.2 совершенно идентичны, поэтому наиболее существенна поправка на поглощение.

Но она может быть легко учтена в монотонно изменяющемся фоне для геометрии на просвет для тонких плоских образцов. Значительная погрешность определения среднего размера D вызвана статистической погрешностью измерений, так как интенсивность диффузных рефлексов на 5 – 6 порядков уступает интенсивности основных ОЦК отражений. Поэтому разницей в пределах до 0.1 нм можно пренебречь, и большинство значений укладываются в этот интервал. Однако имеются и вполне значимые отклонения. Во-первых, обнаруживается зависимость среднего размера упорядоченных областей от содержания кремния – при 6 % в образцах G_a и G_i , размер несколько больше ($D \sim 0.7 - 1.0$ нм), чем при 5 % в образцах C , C_a и C_i , ($D \sim 0.6 - 0.8$ нм). Этот результат вполне ожидаем для исследуемых сплавов, при относительном увеличении содержания кремния на 20 % средний размер области упорядочения увеличивается на 25 – 35 %.

Наименьшую величину имеет средний размер D , поперечный оси наведенной магнитной анизотропии, в образце C_a , который меньше продольного на 0.16 нм. Заметно (на 0.3 нм) различаются размеры, продольные оси [001], в образцах G_a и G_i , имеющих разную предысторию (таблица 3.2). Это свидетельствует о том, что при ТМО в постоянном магнитном поле, направленном вдоль одной из легких осей (в нашем случае вдоль оси [001]), области с ближним порядком типа $B2$ приобретают анизотропную форму, вытянутую вдоль этого направления (образец C_a). При этом поперечный размер упорядоченных областей становится меньше и продольного, и размеров этих областей в магнитоизотропных образцах C и C_i . В образцах с госсовской ориентацией кристаллографических осей G_a и G_i продольный размер упорядоченной области достигает 1 нм, но после ТМО в переменном поле, приложенном поперек оси [001], он уменьшается до 0.7 нм.

Поскольку $B2$ упорядочение в сплавах железо–кремний реализуется в виде анизотропных локально упорядоченных кластеров, в ядре которых имеется цепочка из двух ячеек со структурой $B2$, то их анизотропное распределение вдоль одного из направлений легкого перемангничивания $\langle 100 \rangle$, индуцированное в результате ТМО в постоянном магнитном поле, может приводить к анизотропии магнитных свойств, наведенной вдоль этой оси.

3.1.2 Локальные координации атомов в сплавах железо–кремний

ЯГР–спектроскопические исследования сплавов железо–кремний с наведенной при ТМО магнитной анизотропией могут пролить свет на количественные соотношения различных локальных атомных конфигураций и их изменения при наведении осевой магнитной анизотропии, что существенно дополнит качественную картину, сложившуюся в результате рентгенодифракционных наблюдений (раздел 3.1.1).

В ЯГР–спектроскопических исследованиях объектами служили монокристаллические образцы сплавов α -FeSi ($C_{Si} = 5, 6$ и 8%), которые ранее использовались в экспериментах по рентгеновской дифракции (разделы 1.1.1 и 3.1.1), перечисленные в таблице 3.3. Ожидалось, что эффекты ТМО в постоянном магнитном поле проявятся на фоне результатов анализа спектров образцов, разупорядоченных закалкой в воду после высокотемпературного отжига. Из многочисленных источников известно, например, [10,14,108], что в процессе быстрого охлаждения от температуры, превышающей точку Кюри, T_C , магнитная анизотропия не наводится.

Таблица 3.3 – Состав, тип структуры, текстуры и термообработки образцов

Номер образца	C_{Si} , %	Тип структуры и текстуры	Термообработка
1	5	Монокристалл, кубическая текстура	Закалка
2	5	То же	ТМО
3	6	Монокристалл, госсовская текстура	Закалка
4	6	То же	ТМО
5	8	Монокристалл, кубическая текстура	Закалка
6	8	То же	ТМО

Мессбауэровские спектры образцов 1, 3 и 5 сплава с 5, 6 и 8 % Si, соответственно, которые были разупорядочены во время отжига при температуре 850°C и закалены в воду, приведены ранее в разделе 1.2.1 на рисунке 1.29 вместе с набором подспектров, наиболее качественно моделирующих эти спектры. Количество подспектров, оптимальное для описания экспериментальных спектров, зависит от содержания кремния и в каждом случае подбиралось для достижения минимально возможного среднеквадратичного отклонения χ^2 и качественного описания мелких особенностей экспериментальных спектров.

Моделирование позволило выделить по девять линий, которые показаны на рисунке 1.30 в зависимости от величины сверхтонкого поля. В разделе 1.2.1 детально обсуждаются основания, которые позволяют однозначно идентифицировать принадлежность отдельных линий определенным конфигурациям. Пять линий в диапазоне СТП, H от 310 до 350 кЭ соответствуют конфигурациям $n_1 = 0$, когда в первой координационной сфере поглощающего атома железа нет атомов кремния. Две линии в пределах 290 – 305 кЭ – конфигурациям $(n_1 n_2) = (10)$ и (11) . В меньших полях наблюдаются линии конфигураций $n_1 = 2$ около 270 кЭ (в случае образца 3 расщепленная) и $n_1 = 3$ около 250 кЭ – образцы 1 и 5.

На рисунке 3.3 приведены спектры и результаты их моделирования для образцов 2, 4 и 6, подвергнутых ТМО при $T = 450^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле. В результате такой термообработки в образце сплава железо–кремний наводится одноосная анизотропия магнитных свойств с легкой осью $\langle 100 \rangle$ и распределение средних размеров областей с В2 упорядочением становится анизотропным: вдоль оси $\langle 100 \rangle$ их протяженность больше, чем поперек нее, что показано методом рентгеновской дифракции и описано в разделе 3.1.1.

Гистограммы интенсивностей отдельных подспектров приведены на рисунке 3.4, которые соответствуют спектрам, приведенным на рисунке 3.3. Распределение линий по координациям такое же, как для образцов 1, 3 и 5, закаленных в воду, основанное на феноменологическом правиле, что величина СТП (H) изменяется пропорционально количеству атомов кремния в координационной сфере [42,72].

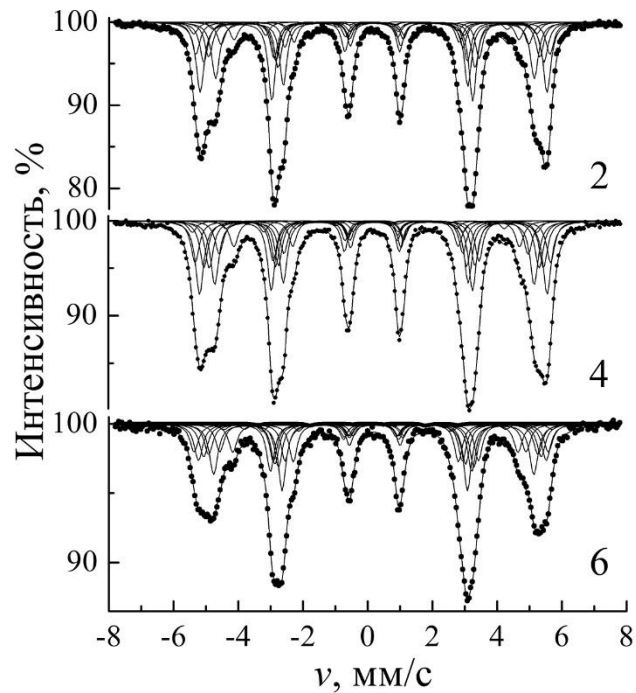


Рисунок 3.3 – ЯГР–спектры и результат их разложения на подспектры образцов 2, 4 и 6, содержащих соответственно 5, 6 и 8 % кремния, подвергнутых ТМО в постоянном магнитном поле и имеющих осевую магнитную анизотропию.

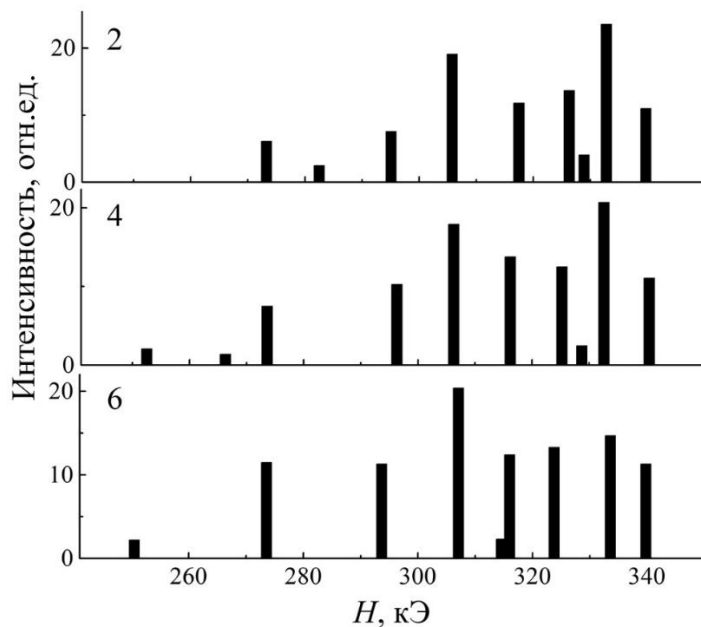


Рисунок 3.4 – Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением ЯГР–спектров образцов 2, 4 и 6, приведенных на рисунке 3.3.

Изменения локальной структуры образцов сплавов, прошедших ТМО в постоянном магнитном поле, анализировались с использованием отношений интегральных интенсивностей от основных конфигураций $n_1 = 0$, $n_1 = 1$ и $n_1 = 2$, подобно тому, как это было сделано в разделе 1.2.1. В таблице 3.4 приведены отношения I_1/I_0 , I_2/I_0 и I_2/I_1 , полученные из экспериментальных гистограмм, приведенных на рисунках 1.30 и 3.4. В пределах конфигурации $n_1 = 1$ рассчитаны и представлены в таблице отношения I_{11}/I_{10} . Погрешность расчета относительных интенсивностей подспектров, относящихся к экспериментальным данным, не превышает $\pm 4 \%$.

Таблица 3.4 – Относительные интенсивности линий экспериментальных ЯГР-спектров образцов после закалки или ТМО (Э) и расчетные для случайного распределения атомов кремния (Р) при разных концентрациях C_{Si}

C_{Si} , %	I_1/I_0		I_2/I_0		I_{11}/I_{10}		I_2/I_1	
	Э	Р	Э	Р	Э	Р	Э	Р
Закалка								
5	0.37	0.42	0.09	0.08	0.31	0.28	0.24	0.18
6	0.41	0.51	0.11	0.11	0.29	0.34	0.28	0.22
8	0.50	0.70	0.21	0.21	0.50	0.44	0.42	0.30
ТМО								
5	0.42	0.42	0.09	0.08	0.40	0.28	0.21	0.18
6	0.47	0.51	0.13	0.11	0.57	0.34	0.27	0.22
8	0.59	0.70	0.21	0.21	0.55	0.44	0.36	0.30

На рисунке 3.5 относительные интенсивности I_1/I_0 , I_2/I_1 и I_{11}/I_{10} приведены в зависимости от концентрации кремния в сплавах C_{Si} . После закалки все образцы независимо от концентрации кремния в локальной атомной структуре характеризуются расслоением и упорядочением, что описано в разделе 1.2.1.

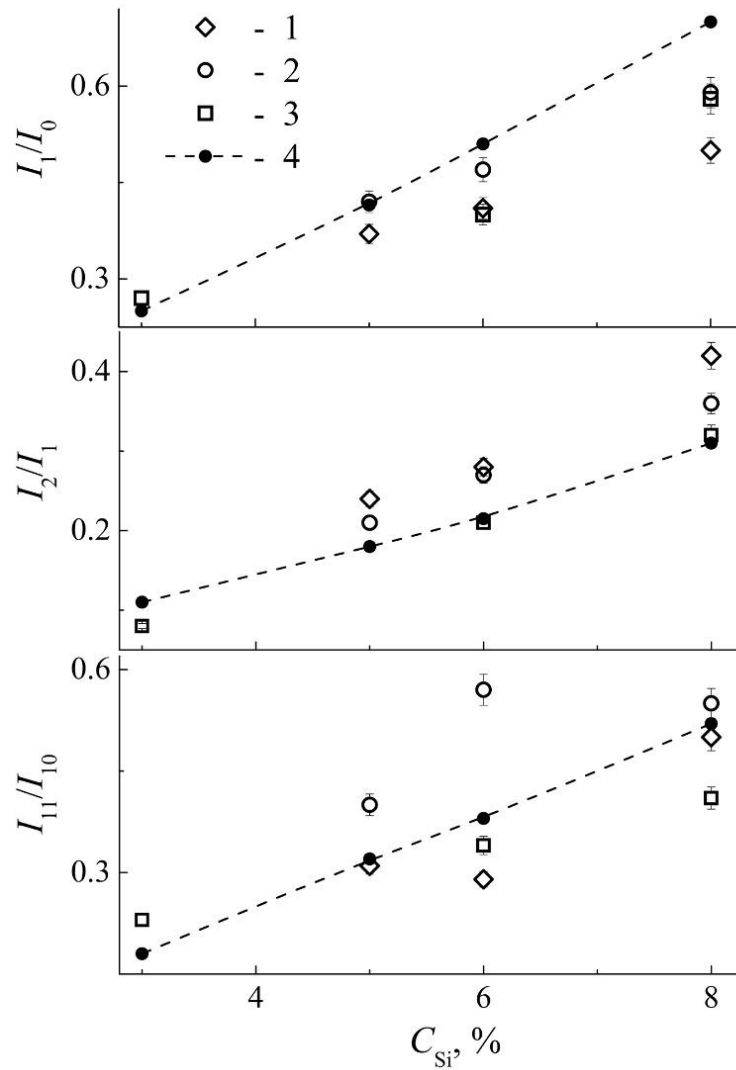


Рисунок 3.5 – Зависимость относительных интенсивностей линий ЯГР–спектров образцов сплава Fe–Si от концентрации металлоида C_{Si} после закалки (1), ТМО в постоянном магнитном поле (2). Данные для образцов после пластической деформации под давлением (3) взяты из материалов раздела 1.2.1. Штриховой линией, соединяющей темные кружки, показаны рассчитанные данные, соответствующие случайному распределению атомов (4).

После ТМО в постоянном магнитном поле соотношение I_1/I_0 увеличивается, приближаясь к среднестатистическим значениям (Р): для образца с 5 % кремния сравнивается с I_1/I_0 средним. Этот результат достигается как за счет уменьшения I_0 , так и за счет роста I_1 . Интенсивность подспектров от координации I_2 практически не меняется. Увеличение I_2 на 10 % для образца с 6 % кремния может быть связано

с некубической ориентацией кристаллографических осей. При госсовской текстуре в плоскости образца лежит только одна легкая в магнитном отношении ось $[001]$, она же является осью преимущественной ориентации осей пар Si–Si после ТМО.

Еще одним эффектом ТМО в постоянном поле является увеличение объемной доли координации I_1 , что происходит за счет вклада (11), который соответствует конфигурации с одним атомом кремния в первой и одним во второй координационной сфере атома железа. Как показано в разделе 1.2.1, такие атомы кремния являются друг для друга четвертыми соседями. В сплаве при 5 % Si объемная доля конфигурации $(n_1 n_2) = (11)$, представленная в таблице 3.4 интенсивностью I_{11} , вырастает почти в 2 раза, немного меньше при 6 % кремния.

При ТМО в постоянном магнитном поле в образцах наводится магнитная анизотропия, ось которой параллельна одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, лежащей в плоскости образца. Если после закалки в „кубических” образцах оси пар Si–Si ($B2$ кластеров, приведенных на рисунках 1.12 и 1.13) распределялись равновероятно по двум таким осям, то после ТМО выделяется направление преимущественной ориентации осей пар Si–Si, которое совпадает с осью магнитной анизотропии (данные рентгеновской дифракции в разделе 3.1.1). В „госсовском” образце одна легкая ось лежит в плоскости образца и является единственным направлением для наведения осевой магнитной анизотропии и преимущественной ориентации осей пар атомов Si при ТМО. В этом образце доля координации 6:2 немного выросла, в „кубических” – не изменилась; следовательно, формирование направленного упорядочения пар $B2$ ячеек идет за счет их переориентации и незначительного прироста при госсовской ориентации кристаллографических осей.

Рост объемной доли координации (7:1) немного уменьшает отношение I_2/I_1 . Тем не менее, величина I_2/I_1 остается на 15 – 20 % выше, чем при случайном распределении атомов по узлам решетки. Интенсивность линии I_2 пропорциональна объемной доле координации $n_1 = 2$, которая, вероятнее всего, как показано в разделе 1.2.1, реализована парой атомов кремния, расположенных по ребру кубической элементарной ячейки. В этом случае атомы кремния являются

вторыми соседями в ОЦК решетке и формируют локальное упорядочение $B2$ типа. Атомы железа, находящиеся в их ближайшем окружении, дают вклады в интенсивности подспектров с конфигурациями $n_1 = 1$ и $n_1 = 2$ или I_1 и I_2 , соответственно. Причем первых ровно в два раза больше, чем вторых, поэтому отношение $I_2/I_1 = 0.5$, если все атомы кремния участвуют в $B2$ кластерах, сформированных из двух состыкованных гранями ОЦК ячеек, центрированных атомами кремния, как показано на рисунке 1.12. Экспериментальные отношения I_2/I_1 , приведенные в таблице 3.4 и на рисунке 3.5, превышают среднестатистические для соответствующей концентрации Si, но меньше, чем 0.5. Следовательно значительная часть атомов кремния не участвует в образовании анизотропного ближнего порядка $B2$ типа. Две другие возможные конфигурации с двумя атомами Si в ОЦК ячейке маловероятны, потому что пары атомов кремния, расположенных по диагонали грани или по диагонали куба, дают $I_2/I_1 \approx 0.17$ или $I_2/I_1 \approx 0.07$, соответственно, что меньше экспериментальных значений для всех монокристаллических образцов.

Если координация 6:2 соответствует парам атомов кремния, когда пара Si–Si – вторые соседи, то при объемной доле $I_2 = 0.24$ в окружении таких пар 0.48 – доля атомов железа, имеющих координацию 7:1, остальные атомы железа (0.52), дающие вклад в координацию 7:1, соседствуют с отдельными атомами кремния. Так как вокруг одного атома восемь имеют координацию 7:1 и вблизи пары восемь атомов Fe подпадают в координацию 7:1, то объемная доля пар Si–Si равна 0.48, а объемная доля отдельных атомов кремния – 0.52. Если пересчитать на отдельные атомы, то доля атомов кремния в парах $0.48 \times 2 / (0.48 \times 2 + 0.52) = 0.65$, доля остальных отдельных (т.е. взаимно более удаленных) – 0.35. Если следовать такой логике, то число атомов кремния, составляющих пары, после ТМО в постоянном поле уменьшается: при $C_{Si} = 5\%$ с 0.65 до 0.59, при $C_{Si} = 6\%$ с 0.72 до 0.70 и при $C_{Si} = 8\%$ с 0.91 до 0.84. Если при этом наводится локальная анизотропия вдоль одного направления, то это означает, что при ТМО отчасти разрушаются пары Si–Si, ориентированные поперек приложенного магнитного поля.

По мере повышения концентрации кремния до стехиометрического состава

Fe_3Si (25 % кремния) структура спектров усложняется, а линии сужаются практически до ширины чистого железа, и при 25 % Si четко выделяются два подспектра, соответствующие двум наиболее вероятным координациям $n_1 = 0$ и 4 [41]. В упорядоченном сплаве Fe_3Si ($D0_3$ сверхструктура) атомы железа, имеющие в первой сфере только атомы железа (координацию $n_1 = 0$), во второй сфере окружены шестью атомами кремния ($n_2 = 6$). Если исходить из аддитивности вкладов в сверхтонкое поле с учетом соотношения внутренних полей $H_{\text{Fe}_3\text{Si}}/H_{\text{Fe}} = 0.94$ и относительного изменения – -0.06 , то один атом кремния во второй сфере сдвигает поле на -0.01 поля чистого железа. Поэтому появление в растворе $\alpha\text{-FeSi}$ областей с $D0_3$ упорядочением, сверхструктурные рефлексы от которого регистрируются методами дифракции [36,116] при концентрации кремния 8 %, в ЯГР–спектрах должно проявляться в подспектрах, соответствующих координациям $n_1 = 0$ и 4. При этом подспектр в координации $n_1 = 0$ должен регистрироваться при значении СТП, составляющем примерно 0.94 от СТП чистого железа (H около 310 – 315 кЭ).

В спектре от закаленного образца сплава с 8 % кремния наблюдается небольшой прирост интенсивности вклада при 315 кЭ по сравнению с образцами с меньшим содержанием кремния. Но подспектры от координации $n_1 = 4$ в пределах имеющейся точности измерений и математической обработки не регистрируются. Следовательно, их вклад в ЯГР–спектры мал и относительно мала их объемная доля в сплаве. Как некоторое промежуточное состояние структуры, переходное к установлению $D0_3$ порядка (высокодефектный $D0_3$ порядок), можно отметить присутствие в спектрах образцов с 6 и 8 % Si небольшой доли координации $n_1 = 3$.

Поэтому возможно, что ЯГР–спектры при малом содержании кремния и в условиях начала образования $D0_3$ областей менее, чем рентгеновская дифракция, чувствительны к появлению малых областей (кластеров) фазы Fe_3Si . И, следовательно, результаты разложения ЯГР–спектров на подспектры (интенсивности, относительные интенсивности подспектров) с достаточной степенью точности могут анализироваться как проявления объемных долей кластеров $B2$ фазы без учета фазы Fe_3Si .

3.2 Отжиг в поле растягивающего напряжения – термомеханическая обработка (ТМехО)

Магнитная анизотропия во всем объеме образца индуцируется после отжига и последующего охлаждения во внешнем механическом поле, которое создается приложенной к образцу растягивающей нагрузкой. Направление анизотропии совпадает с одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, составляющей наименьший угол с направлением действия механической нагрузки. Термомеханической обработке подвергались образцы с госсовской ориентацией кристаллографических осей $\{110\}$. Перечень образцов с условиями их термообработок приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Образцы сплава железо–кремний и условия их термообработки

№	Образец	Текстура	C _{Si} , %	Термообработка		
				Тип	T, °C	Условия
1	G ₀	{110}	6	ТО	1150	медленное охлаждение
2	G ₁	{110}	6	ТМехО	450	$\sigma = 20$ МПа, [001]
3	G ₂	{110}	6	ТМехО	450	$\sigma = 20$ МПа, \perp [001]

Одноосная магнитная анизотропия наводилась с помощью ТМехО, при которой нагрузка **P** была приложена вдоль направления [001], – образец G₁. Так же при ТМехО, но под нагрузкой **P**, направленной поперек [001], было получено состояние с минимальной анизотропией вдоль этого направления в образце G₂. Образец G₀ был медленно охлажден после рафинирующего отжига, в результате чего в нем было получено некое исходное состояние атомной структуры без специальной обработки.

Для обнаружения возможных изменений в структуре образцов сплава

железо–кремний после термомеханического воздействия сначала были выполнены измерения основных брэгговских пиков, для которых сумма индексов $h + k + l$ – четное число. На рисунке 3.6 для примера показаны профили двух брэгговских рефлексов (110) и (002) в θ – 2θ –, χ – и ω – сканах от монокристаллов G_0 и G_1 . Сравнение одинаковых профилей от разных образцов демонстрирует отсутствие каких-либо изменений после ТМехО в дальнем атомном упорядочении.

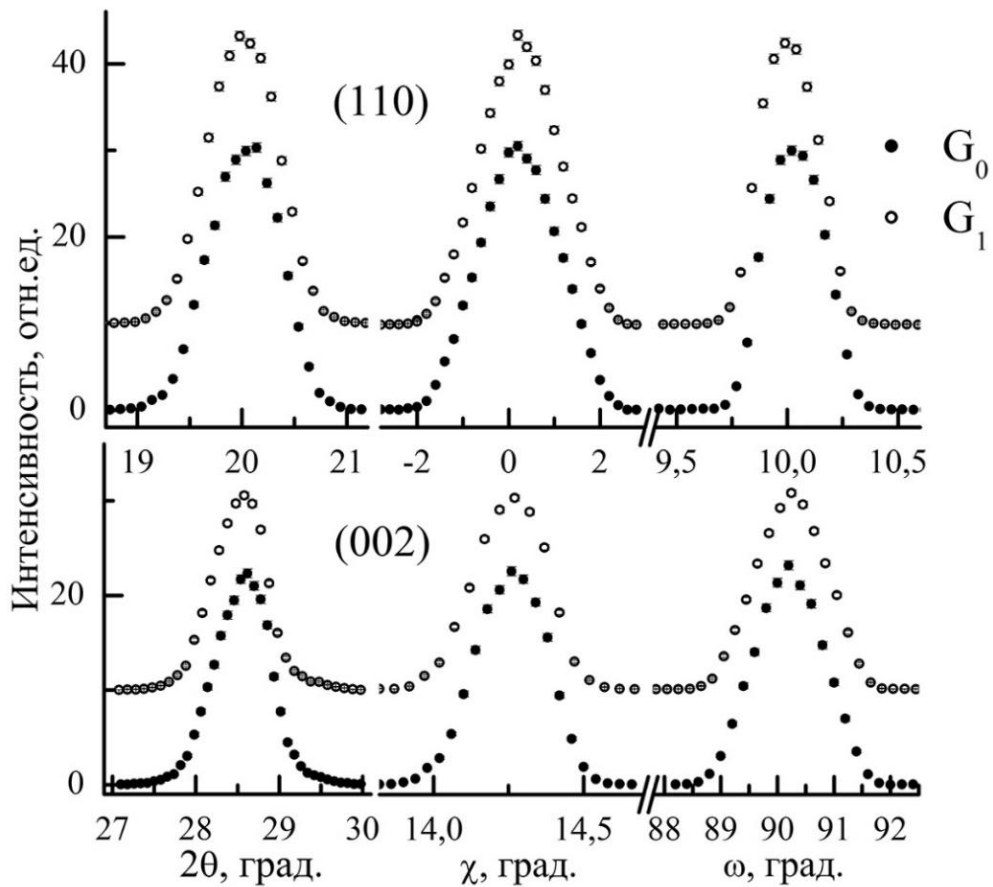


Рисунок 3.6 – Профили брэгговских пиков (110) и (002) до и после ТМехО, измеренные посредством θ – 2θ –, ω – и χ – сканирования интенсивности рассеяния соответственно от образцов с госсовской текстурой G_0 and G_1 .

Обобщая все результаты измерений интенсивности рассеяния в брэгговских пиках, необходимо отметить, что при сканировании профилей через максимумы в различных направлениях не были обнаружены какие-либо особенности, которые могли быть вызваны термообработками и могли быть причиной появления

магнитной анизотропии. Ни в результате ТМО в постоянном или переменном магнитных полях, ни в результате ТМехО вдоль или поперек легкой оси [001] не было отмечено изменений брэгговских рефлексов или их отклонения от профилей аналогичных пиков, измеренных от монокристалла железа или его сплавов с кремнием.

Как отмечалось выше, например, в разделе 1.1.1, в образцах сплава с 6 % кремния при комнатной температуре можно ожидать возникновения ближнего порядка типа $B2$ или $D0_3$. Эти сверхструктуры дают вклад в запрещенные отражения ОЦК решетки ($h + k + l$ – нечетное число), в том числе типа $(h\ 0\ 0)$ с нечетным h и только $D0_3$ в отражения с полуцелыми индексами $(h/2\ k/2\ l/2)$ при нечетных целых h, k, l .

Для образцов G_0, G_1 и G_2 были сняты θ – 2θ сканы вдоль направлений [001] и [111]. Они оказались качественно очень похожи на соответствующие профили интенсивности рассеяния от закаленных образцов, приведенные, например, на рисунках 1.3 и 1.4. В профиле скана вдоль [001] присутствуют широкие диффузные пики (001) и (003), несколько смещенные в сторону меньших углов рассеяния от расчетных положений для ОЦК структуры. На скане [111] явно невидны отражения $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, что можно сравнить с данными для закаленного образца, содержащего 6 % кремния (рисунок 1.4). Поскольку фон около $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ достаточно велик из-за близости к прямому пучку, были предприняты попытки обнаружить другие диффузные отражения с полуцелыми индексами. Ни один из сканов не обнаружил заметного, отличного от фона рассеяния от $D0_3$ фазы. Например, на рисунке 1.19 показан профиль скана через $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2})$ в направлении, параллельном [100]. Следовательно, можно сделать вывод, что в исследуемых образцах сплава с 6 % кремния до и после ТМехО фаза $D0_3$ не возникает или ее доля слишком мала. Имеет место только ближний порядок $B2$ типа.

Далее проанализируем влияние отжига под нагрузкой на характер распределения областей с $B2$ локальным порядком. На рисунке 3.7 приведены профили интенсивности диффузного рассеяния в профилях пиков (003), измеренных от образцов G_0, G_1 и G_2 с госсовской текстурой.

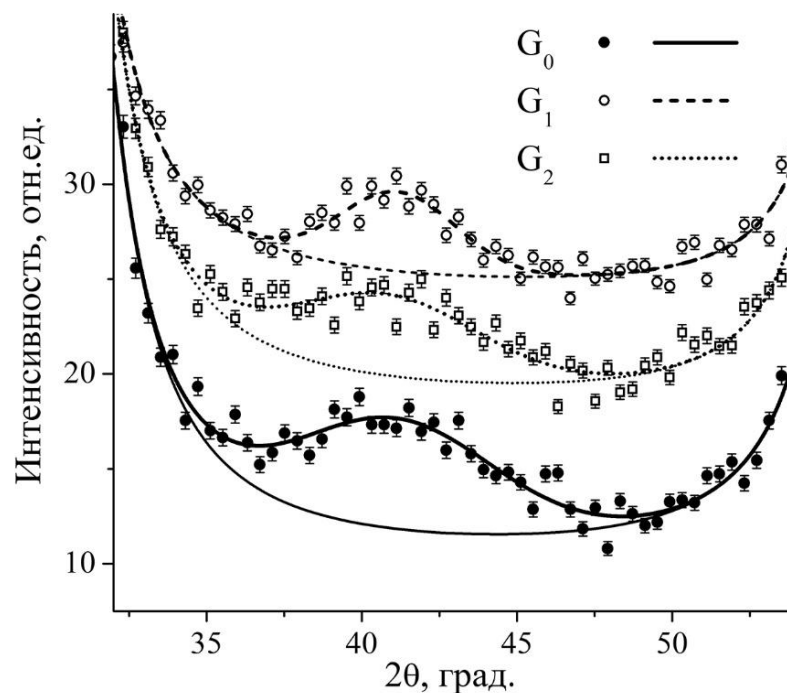


Рисунок 3.7 – Профили интенсивности рассеяния в пиках (003) и их аппроксимация методом наименьших квадратов для образцов G_0 , G_1 и G_2 сплошной, штриховой и пунктирной линиями, соответственно.

В таблице 3.6 приводятся значения средних размеров $B2$ кластеров, определенные по формуле (3.1) из угловой полуширины пиков W , рассчитанной с помощью их МНК аппроксимации.

Таблица 3.6 – Средний размер $B2$ кластеров в направлении кристаллографической оси [001] в образцах с „госсовской” текстурой

Образец	Средний размер, D , нм	Погрешность, нм
G_0	0.55	± 0.02
G_1	0.91	± 0.03
G_2	0.57	± 0.02

Средние размеры $B2$ кластеров вдоль направления [001] для образцов,

подвергнутых отжигу с продольным (G_1) и поперечным (G_2) приложением нагрузки, имеют разницу в 0.3 нм. Продольная нагрузка при ТМехО увеличивает средний размер $B2$ кластера до 0.9 нм, тогда как поперечная, если сравнивать с образцом G_0 , – не изменяет его. В состоянии до ТМехО (образец G_0) средний размер был примерно 0.5 – 0.6 нм. Это значение очень близко к данным, приведенным в таблице 3.1, для закаленных образцов сплава при $C_{Si} = 6 \%$.

Эти результаты свидетельствуют о том, что продольная нагрузка при термообработке, которая приводит к эффектам наведенной магнитной анизотропии, таким как увеличение магнитной проницаемости, остаточной индукции, снижение коэрцитивной силы и потерь на перемагничивание, приводит к увеличению протяженности областей с ближним порядком $B2$ типа вдоль оси легкого намагничивания, лежащей в плоскости образца.

3.3 Механизм реализации эффектов ТМО и ТМехО

В результате измерения и анализа слабого диффузного рассеяния от монокристаллов сплавов железо-кремний, содержащих 5 и 6 % кремния, в исходном (магнитоизотропном) состоянии и в состоянии с наведенной после ТМО или ТМехО магнитной анизотропией приходим к следующим выводам: имеет место локальное упорядочение $B2$ типа, и отсутствуют признаки $D0_3$ упорядочения; локальное $B2$ упорядочение сопровождается локальными деформациями кристаллической решетки; средняя протяженность областей с локальным порядком $B2$ типа зависит от направления наведенной магнитной анизотропии: она больше в продольном направлении и меньше в поперечном. В магнитоизотропных образцах разница средних размеров не зафиксирована.

Модельные расчеты распределения интенсивности диффузного рассеяния, результаты которых приведены в разделе 1.1.1, подтвердили предположение о том, что диффузное рассеяния происходит от слегка деформированных кластеров, состоящих из двух $B2$ ячеек, имеющих общую грань. Наличие локальных деформаций решетки вокруг атомов кремния, с одной стороны, объясняет

малоугловые смещения сверхструктурных диффузных пиков от $B2$ фазы, и, с другой стороны, подтверждаются результатами первопринципных расчетов, описанными в разделе 2.2.3.

Модельная атомная структура была построена в программе DISCUS [69] следующим образом. В большом кубическом объеме решетки α -железа, содержащем по 30 элементарных ОЦК ячеек вдоль каждой оси $\langle 100 \rangle$, случайно было распределено около 6% атомов Si при условии, что в первой координационной сфере около кремния находятся только атомы железа (из восьми возможных), а во второй – из шести атомов мог бы быть только один атом кремния, остальные – атомы железа. В результате пары атомов кремния получились распределенными по направлениям $\langle 100 \rangle$ случайно и, следовательно, равновероятно. Полученная структура соответствует парному изотропному упорядочению атомов кремния в ОЦК железе. Затем вводились атомные смещения: атомы железа, ближайшие к атомам кремния в четырех первых координационных сферах, смещались для достижения лучшего согласия с экспериментальными данными. Наилучший результат был получен при относительных смещениях $\Delta_1 = -0.002$, $\Delta_2 = \Delta_3 = -0.004$ и $\Delta_4 = 0$ атомов Fe из первой, второй, третьей и четвертой сфер вокруг атома Si соответственно. Структура полученного таким способом $B2$ кластера показана на рисунке 1.12.

Полученное в результате расчета распределение интенсивности рассеяния на множестве $B2$ кластеров, равновероятно распределенных в объеме $30 \times 30 \times 30$ ОЦК ячеек и по трем осям $\langle 100 \rangle$, в плоскости $(1 \bar{1} 0)$ обратного пространства приведено на рисунке 1.10. Рассчитанное распределение интенсивности достаточно близко к экспериментальному. Широкие диффузные пики наблюдаются вблизи узлов обратной решетки с целыми значениями индексов $(h \ k \ l)$ в том числе около сверхструктурных позиций ($h + k + l$ – нечетное число). Если при имеющемся экспериментальном разрешении диффузное рассеяние под основными брэгговскими рефлексами вряд ли можно отличить от их собственных склонов – «хвостов», то сверхструктурные рефлексы типа (100) , (111) , (300) и даже (500)

четко фиксируются в дифракции рентгеновских лучей. Все диффузные пики сдвинуты в сторону малых углов рассеяния, причем сдвиги пиков (100) и (001), (111), (300) и (003) очень похожи на наблюдаемые в эксперименте и приведенные в таблице 3.7, в частности, в характере зависимости от величины вектора рассеяния.

Таблица 3.7 – Средние позиции максимумов сверхструктурных пиков в обратном пространстве

Индексы пика h, k, l	Идеальные позиции		Средние позиции	
	2θ , град.	$h (l), (1/a)$	2θ , град.	$h (l), (1/a)$
100	14.214	1.0	12.9	0.91(2)
001				
111	24.746	1.0	23.5	0.95(2)
300	43.574	3.0	41.3	2.85(3)
003				

Описанная модель структуры позволяет рассчитать интенсивности диффузного рассеяния и в случае анизотропного распределения $B2$ кластеров. Для этого нужно распределить оси пар Si–Si преимущественно вдоль одного из легких направлений, например, [001], тогда распределение интенсивности рассеяния, полученное в результате расчета, будет неизотропным или зависящим от направления наблюдения. На рисунке 3.8 (а) показано анизотропное распределение интенсивности диффузного рассеивания, которое здесь же, рисунок 3.8 (б), сравнивается с полученным и приведенным ранее изотропным распределением (рисунок 1.9 в разделе 1.1.1).

Анизотропное распределение получено при тех же значениях относительных смещений атомов, как и изотропное. Доля Si–Si пар, ориентированных вдоль оси [001], принята равной 0.5. При этом по $\frac{1}{4}$ или в два раза меньше доля пар, оси которых ориентированы вдоль других легких осей: [100] и [010].

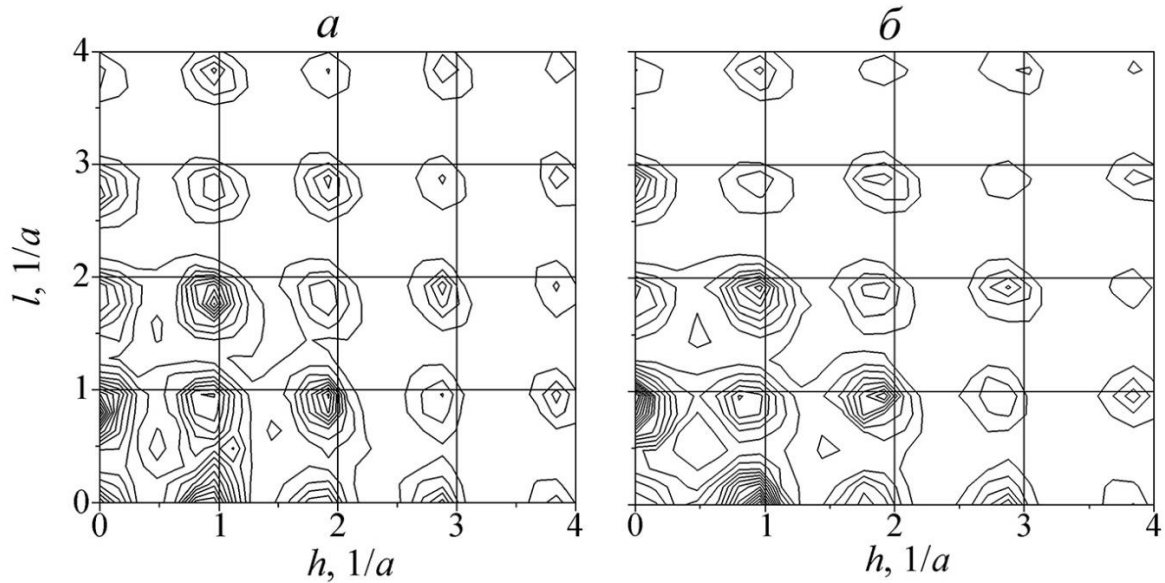


Рисунок 3.8 – Рассчитанные анизотропное (а) и изотропное (б) распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскости (010), полученные в результате анизотропного и изотропного распределения пар атомов кремния по осям $\langle 100 \rangle$ кристалла, соответственно.

В результате применения этой модели в рассчитанном распределении интенсивности диффузного рассеяния малоугловые сдвиги и разные полуширины сверхструктурных пиков качественно хорошо совпадают с экспериментальными данными. Разница в угловой полуширине пиков (300) и (003) равняется приблизительно 0.5° в 2θ -углах или 0.07 – 0.08 нм, если оценивать размеры $B2$ кластеров по формуле (3.1). Профили сверхструктурных пиков (100) и (001), (300) и (003), вычисленные в рамках модели анизотропного распределения пар Si–Si, показаны на рисунке 3.9.

Такой результат позволяет сделать вывод о том, что выбранная для расчета диффузного рассеяния модель дефектной структуры, образующейся вокруг пар атомов кремния, достаточно хорошо соответствует локальной атомной структуре сплавов железо–кремний при малых содержаниях кремния (5 – 6 %). Основным локально упорядоченным элементом такой структуры является $B2$ кластер, показанный в сечении кристаллографической плоскостью $(1\bar{1}0)$ на рисунке 1.12. Локальное окружение пары атомов кремния, которые центрируют две соседние $B2$

ячейки, слегка деформировано. Оси пар Si–Si ориентированы вдоль осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, как показано на рисунке 1.13.

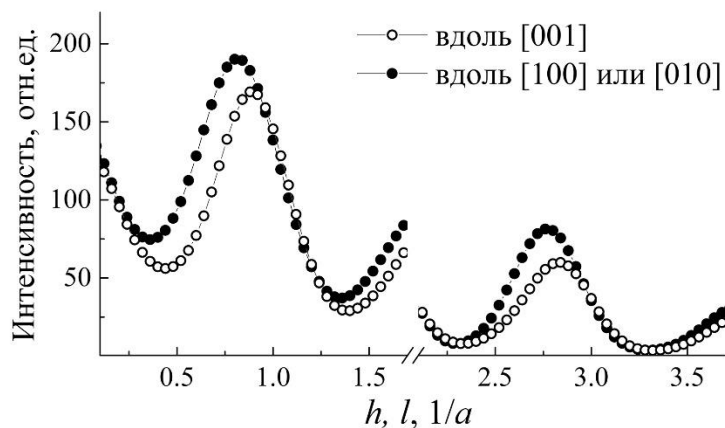


Рисунок 3.9 – Профили интенсивности пиков диффузного рассеяния (100) и (001), (300) и (003), рассчитанные в модели анизотропного распределения Si–Si пар.

Согласно данным ЯГР–спектроскопии (см. раздел 3.1.2) не все атомы кремния в сплавах с 5 – 6 % Si организованы в пары. Оценка доли атомов кремния, не формирующих пары, ~ 30 %. Остальные Si атомы организованы в пары. Одна из таких пар, показанная на рисунке 1.12, и смещенные из идеальных позиций атомы железа из ближайшего окружения составляют кластер, упорядоченный по типу *B2* и дающий вклад в диффузное рассеяние, которое здесь анализируется.

При равновероятном распределении пар атомов кремния по трем легким осям $\langle 100 \rangle$, и, следовательно, при равновероятном распределении *B2* кластеров усредненный ближний порядок будет изотропным, и диффузное рассеяние будет распределено в обратном пространстве изотропно. На рисунке 3.10 (а) схематично на плоскости (010) показано равновероятное распределение кластеров: по шесть пар Si–Si в каждом из трех направлений $\langle 100 \rangle$.

Если пары преимущественно ориентированы вдоль одного из легких направлений, например, на рисунке 3.10 (в) оси десяти Si–Si пар ориентированы вертикально параллельно направлению [001] и по четыре – вдоль [100] и [010], то и диффузное рассеяние станет анизотропным. Анизотропное распределение

получается в результате внешнего воздействия при отжиге и охлаждении: например, в насыщающем постоянном магнитном поле или под действием растягивающей нагрузки.

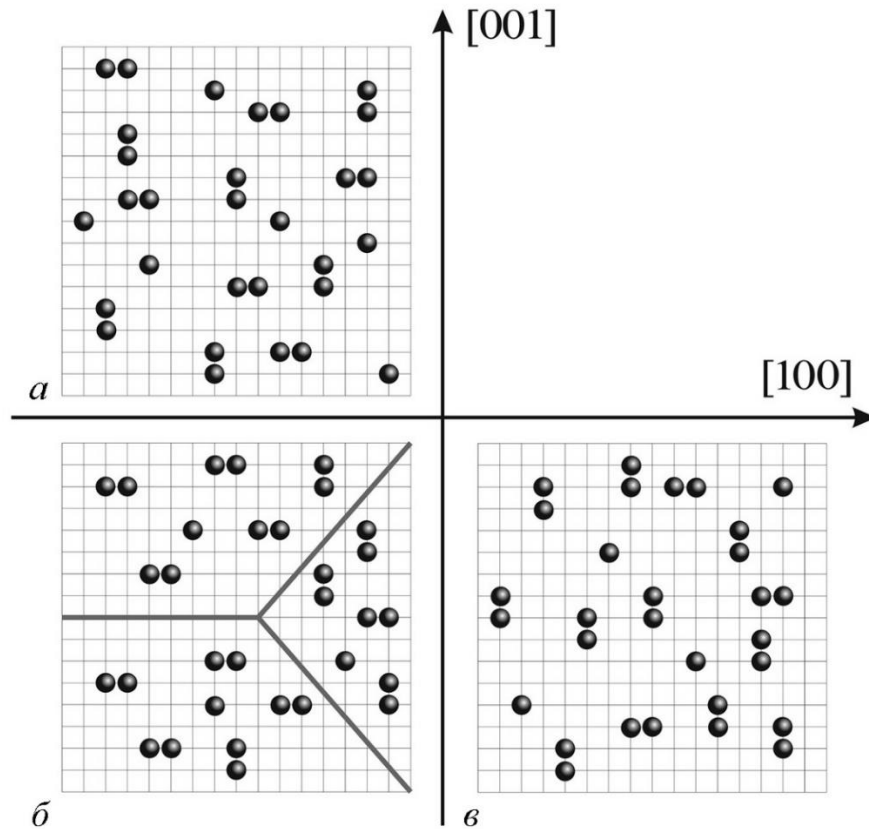


Рисунок 3.10 – Изотропное (*a*), локально анизотропное (*б*) и анизотропное (*в*) распределения $B2$ кластеров (пар атомов Si) на сетке в кристаллографической плоскости (010). Атомы кремния – черные шарики, атомы железа не показаны.

Если сплав после отжига медленно охлаждается без внешнего воздействия, то в локальном магнитном поле каждого отдельного домена имеет место преимущественная ориентация пар Si–Si вдоль направления внутреннего поля. Такое распределение кластеров показано на рисунке 6.11 (*б*), где сплошными прямыми линиями показаны границы доменов.

В поле зрения девять пар ориентированы горизонтально параллельно направлению $[100]$ и восемь в поперечных направлениях $[010]$ и $[001]$. Тогда локальная анизотропия магнитных свойств и атомных распределений сочетается с

их объемной изотропией, и, будучи усредненными по объему массивного образца, эффекты диффузного рассеяния будут изотропны.

Равновероятное распределение $B2$ кластеров, показанное на рисунке 3.10 (а), можно получить в результате разупорядочивающих воздействий, таких как закалка от высокой температуры (выше T_C и выше температуры разупорядочения), отжиг в переменном или вращающемся магнитном поле. Если обратить внимание на магнитные свойства α -FeSi сплавов после таких обработок, то их объединяют изотропия магнитных свойств и отсутствие стабилизации доменных границ. Конечно, их магнитомягкие свойства (максимальная магнитная проницаемость, коэрцитивная сила и др.) несколько уступают свойствам образцов с наведенной магнитной анизотропией вдоль ее направления, но существенно превосходят образцы с локальной анизотропией, в которых наблюдается стабилизация доменных границ – стремление сохранить локальную намагниченность в пределах существующей доменной структуры.

Очевидно, что анизотропия распределения пар атомов Si–Si или $B2$ кластеров и, как следствие, анизотропия распределения интенсивности диффузного рассеяния может формироваться при ТМО или ТМехО по-разному. Например, за счет переориентации пар атомов кремния преимущественно вдоль одной из осей легкого намагничивания, или за счет образования новых пар, ориентированных вдоль этой оси, из одиночных атомов. Кроме того, возможно увеличение протяженности кластеров, ориентированных вдоль оси магнитной анизотропии, путем образования вытянутых троек, что, конечно, при концентрациях кремния 5 – 8 % маловероятно.

Скорее всего, в какой-то степени действуют все эти механизмы. Во-первых, результаты ЯГР–спектроскопии показывают, что число отдельных атомов кремния зависит от типа и условий термообработки. Во-вторых, протяженность кластеров, измеренная из данных рентгеновской дифракции, варьируется от 0.5 – 0.6 нм до 1.0 нм в зависимости от концентрации кремния и режимов наведения магнитной анизотропии при ТМехО.

Согласно теоретическим расчетам [175] и экспериментальным наблюдениям

[176], магнитный момент атома железа в соединении Fe–Si с упорядочением типа *B2* либо очень мал, либо вообще отсутствует. В то же время увеличение параметра решетки, которое, вероятно, имеет место в деформированных ОЦК ячейках, приводит к увеличению атомного магнитного момента [127]. Допуская, что такая же тенденция имеет место в исследуемых сплавах железо–кремний, следует ожидать уменьшение магнитного момента в *B2* ядре и его увеличение в шубе, состоящей из растянутых ОЦК ячеек. Тогда магнитная анизотропия, возможно, индуцируется пространственной анизотропией областей с упорядочением типа *B2*, формирующейся при отжиге железокремнистых сплавов в магнитном поле. Температура отжига около 450°C, будучи ниже температуры Кюри $T_C \sim 750^\circ\text{C}$ для этих сплавов, достаточна для активации диффузии атомов Si, и, следовательно, для перестройки ближнего упорядочения в процессе ТМО. Отжиг в присутствии постоянного насыщающего магнитного поля приводит к энергетически более выгодному пространственному распределению атомов кремния, которое, скорее всего, анизотропное.

Если ядро дефектного кластера состоит из двух *B2* ячеек, кластер приобретает анизотропную форму, вытянутую вдоль одного из легких направлений (рисунок 1.12). Однако если распределение таких кластеров по легким направлениям примерно одинаково, как показано на рисунке 3.10 (а), то и диффузное рассеяние будет изотропно, что подтверждается и численными расчетами. В то же время, если все кластеры выстраиваются вдоль одной из легких осей или создается их преимущественное распределение (рисунок 3.10 (в)), неизбежно возникнет анизотропия картины диффузного рассеяния, что и обнаружено экспериментально.

3.4 ТМО в переменном магнитном поле

В настоящем разделе проведено сопоставление изменений локальной атомной и магнитной доменной структур под влиянием ТМО в переменном магнитном поле. Исследования проводились на монокристаллических образцах,

которые вырезались из листа крупнокристаллической электротехнической стали с 6 % кремния толщиной 0.35 мм. Кристаллы в листе имеют госсовскую ориентацию кристаллографических осей относительно поверхности – $\{110\}$. Образцы и их термообработки перечислены в таблице 3.8.

Доменная структура исследовалась с помощью меридиального магнитооптического эффекта Керра на поверхности одного и того же зерна в образце, вырезанном из текстурированной стали $\{110\}\langle 100\rangle$ с размером зерна 5 – 8 мм в виде полоски размером 5×100 мм поперек направления $[001]$.

Таблица 3.8 – Монокристаллические образцы сплава с 6 % кремния и их термообработки

Номер образца	Режим термообработки
1	закалка от 850°C, скорость 400 °C/с
2	отжиг 450°C, 10 минут, $H = 0$
3	ТМО в переменном поле $H \parallel [001]$, 10 минут
4	ТМО в переменном поле $H \perp [001]$, 10 минут

Доменная структура фотографировалась сразу после вакуумного отжига и после термомагнитной обработки (ТМО), которая заключалась в выдержке образца на воздухе в течении 10 минут при температуре 450°C и охлаждении его до комнатной температуры в переменном магнитном поле $4 - 5 \times 10^5$ А/м промышленной частоты 50 Гц, направленном вдоль полоски, т.е. поперек оси $[001]$. После ТМО для снятия остаточной намагниченности образец помещался в переменное магнитное поле с убывающей от максимальной до нуля амплитудой, создаваемого или соленоидом (для размагничивания вдоль длинной стороны образца), или электромагнитом (для размагничивания поперек длинной стороны образца). Петли магнитного гистерезиса измерялись баллистическим методом, а

мощность полных магнитных потерь $P_{1.0/60}$ мостовым методом. Во время магнитных измерений намагничивание и перемагничивание происходило вдоль длинной стороны образца, вдоль направления [110].

Доменная структура наблюдалась и фотографировалась на поверхности образца, имеющего форму пластины размером $5 \times 100 \times 0.35$ мм. На рисунке 3.11 приведен характерный вид доменной структуры, наблюдаемой на одном и том же зерне после разных обработок. Доменная структура представляет собой полосовую структуру со 180° границами с направлением намагниченности вдоль направления легкого намагничивания [001], лежащего в плоскости образца. Замыкающие домены на фотографии не видны, потому что они внутренние, а на поверхности с помощью эффекта Керра могут отображаться только домены с направлением намагниченности вдоль оси [001]: светлые полосы соответствуют доменам с одним направлением намагниченности, темные – с противоположным.

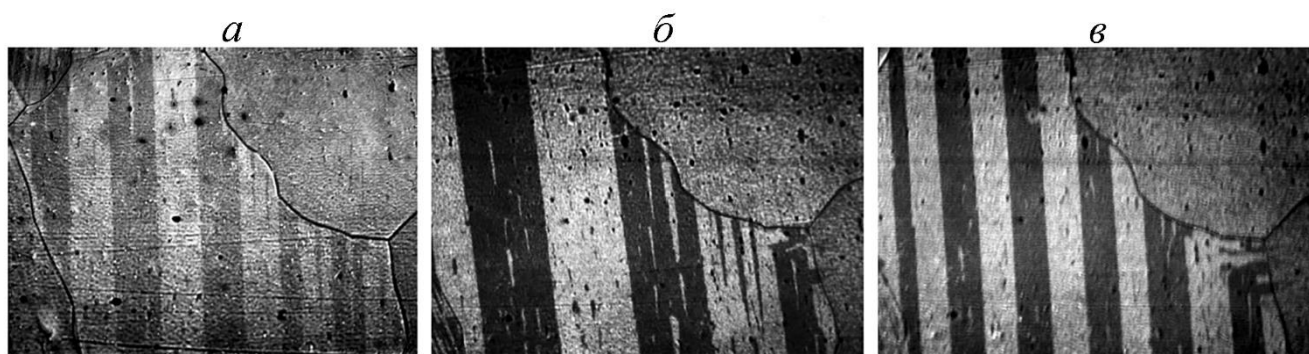


Рисунок 3.11 – Вид доменной структуры на поверхности одного и того же образца: *a* – после вакуумного отжига и размагничивания вдоль или поперек оси [001]; *б* и *в* – после термообработки в переменном магнитном поле и размагничивания вдоль и поперек оси [001], соответственно.

Если образец после вакуумного отжига охлаждался без внешнего магнитного поля, то ширина полосовых доменов не зависит от направления размагничивающего магнитного поля – рисунок 3.11 (*a*). После ТМО в переменном магнитном поле тип доменной структуры не изменяется, она остается полосовой, с

доменами, разделенными 180° границами, но ширины доменов зависят от направления приложения размагничивающего поля. Полосовые домены примерно в два раза шире, если размагничивание производилось знакопеременным полем, направленным вдоль намагниченности в них, чем в случае поперечного размагничивающего поля, как показано на рисунке 3.11 (б) и (в). Наблюдаемый эффект является следствием дестабилизации доменной структуры в процессе ТМО в переменном магнитном поле и интерпретируется следующим образом.

После вакуумного отжига в процессе охлаждения (при температурах меньших T_C , но достаточных для диффузии атомов) в поле каждого отдельного домена происходит локальная ТМО, наводится локальная магнитная анизотропия. Одно из трех направлений легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, вдоль которого ориентировано локальное поле, становится наиболее легким. В результате образуется доменная структура, в которой 180° границы подвижны. Поскольку при их движении направление намагниченности изменяется на противоположное, оставаясь продольным, относительно наилегчайшей оси. Зато стабилизируется замыкающая доменная структура. Для смещения стенки между соседними замыкающими доменами при намагничивании или перемагничивании требуется вращение намагниченности на 90° , т.е. от наиболее легкого в данном домене направления к более трудному, что приводит к увеличению магнитной энергии.

После отключения внешнего магнитного поля замыкающая структура стремится занять исходное положение, продолжая при этом играть роль доменной структуры, замыкающей магнитный поток. Стенки в полосовых доменах гораздо более подвижны, так как в них намагниченность всегда направлена вдоль оси магнитной анизотропии. При их движении намагниченность меняет направление на противоположное, оставаясь при этом параллельной оси магнитной анизотропии, наведенной при локальной ТМО. После перемагничивания или размагничивания полосовым доменам приходится подстраиваться к стабилизированным за счет локальной магнитной анизотропии замыкающим доменам. В результате система магнитных доменов переходит в состояние с минимальной энергией, сформировавшееся при охлаждении и стабильное при

нормальных условиях.

При ТМО в переменном поле, т.е. при отжиге ($T < T_C$) и охлаждении образца под действием знакопеременного внешнего магнитного поля, доменная структура непрерывно перестраивается, локальная намагниченность постоянно меняется, перескакивая с одной оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ на другую. Вследствие этого не формируется направленное упорядочение пар атомов кремния, и не происходит выделения одной из легких магнитных осей ни в объеме образца, ни в отдельных его локальных областях.

После ТМО в переменном поле замыкающая доменная структура получается дестабилизированной. Облегчается движение 90° границ, замыкающие домены могут не возвращаться к прежним границам, так как при их смещении энергия доменной системы не увеличивается, вследствие чего и основная 180° структура легко меняет ширину доменов после размагничивания разными способами.

Причиной увеличения подвижности доменной структуры должно быть отсутствие локальной магнитной анизотропии в объеме отдельных замыкающих доменов, так как для подвижности их границ нужно сделать эквивалентными все три легкие оси $\langle 100 \rangle$ во всем объеме образца. Поэтому эффект ТМО в переменном поле объясняется формированием состояния без магнитной анизотропии. Во всем объеме образца и в каждом отдельном локальном домене магнитные свойства становятся одинаково изотропными. В результате остается кристаллографическая магнитная анизотропия, выделяющая три кристаллографические оси $\langle 100 \rangle$. Но в образцах с текстурой Госса $\{110\}$ только одна из них $[001]$ лежит в плоскости образца. Поэтому формируется полосовая доменная структура с намагниченностью, ориентированной вдоль оси $[001]$, которая замыкается подвижными доменами с направлениями намагниченности вдоль двух равно легких осей $[100]$ и $[010]$.

Поскольку причиной осевой магнитной анизотропии является направленное упорядочение атомов кремния, то, следовательно, воздействие переменным магнитным полем при ТМО или разрушает направленное упорядочение анизотропных B_2 кластеров, их распределение по осям $\langle 100 \rangle$ становится

изотропным, или существенно уменьшает их количество в образце. В обоих случаях перемагничивание между осями легкого намагничивания облегчится, уменьшится степень стабилизации доменной структуры.

На рисунке 3.12 показаны петли гистерезиса до и после ТМО. До ТМО на петле (рисунок 3.12, кривая 1) имеется перетяжка, свидетельствующая о затруднении процессов намагничивания поперек оси [001]. После ТМО в переменном поле перетяжка исчезает, коэрцитивная сила уменьшается на 27 %, остаточная намагниченность увеличивается в 5 раз, а удельная мощность магнитных потерь $P_{1.0/60}$ уменьшается на 24 % (с 1.31 до 1.00 Вт/кг).

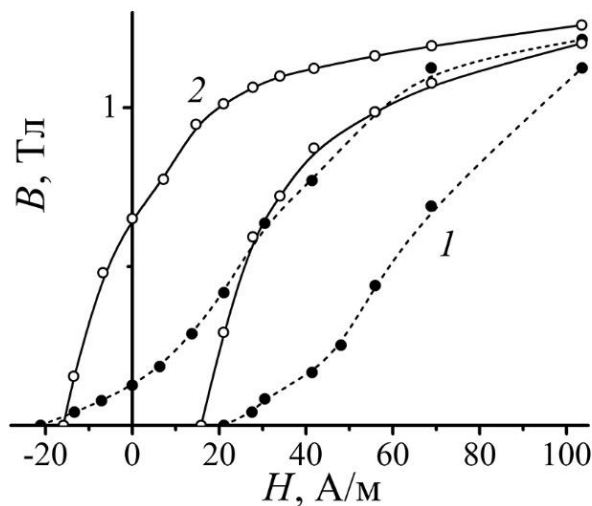


Рисунок 3.12 – Петли гистерезиса, полученные до (1) и после (2) ТМО.

Все эти изменения являются результатом дестабилизации доменной структуры в процессе ТМО в переменном магнитном поле, приводящей к облегчению процессов намагничивания и перемагничивания. Эффект дестабилизации доменной структуры объясняется в терминах наведенной магнитной анизотропии, связанной с локальным направленным упорядочением атомов кремния в ОЦК решетке железа, поэтому целесообразно исследовать изменения в локальной атомной структуре и проанализировать их в связи с наблюдаемыми изменениями доменной структуры и магнитных свойств до и после ТМО в переменном магнитном поле. Поскольку анализ ЯГР–спектров позволяет

определить доли различных локальных координации в окружении атомов железа [115,116], можно рассчитывать с помощью этой техники зафиксировать изменения локальной структуры в образцах сплава железо–кремний в результате ТМО в переменном поле.

Мессбауэровские спектры образцов 1 – 4 показаны на рисунке 3.13 с набором подспектров, выделенных при математической обработке. Количество подспектров для описания экспериментальных результатов зависит от состава и подбиралось для достижения минимально возможного среднеквадратичного отклонения с учетом качественной оценки мелких особенностей спектров.

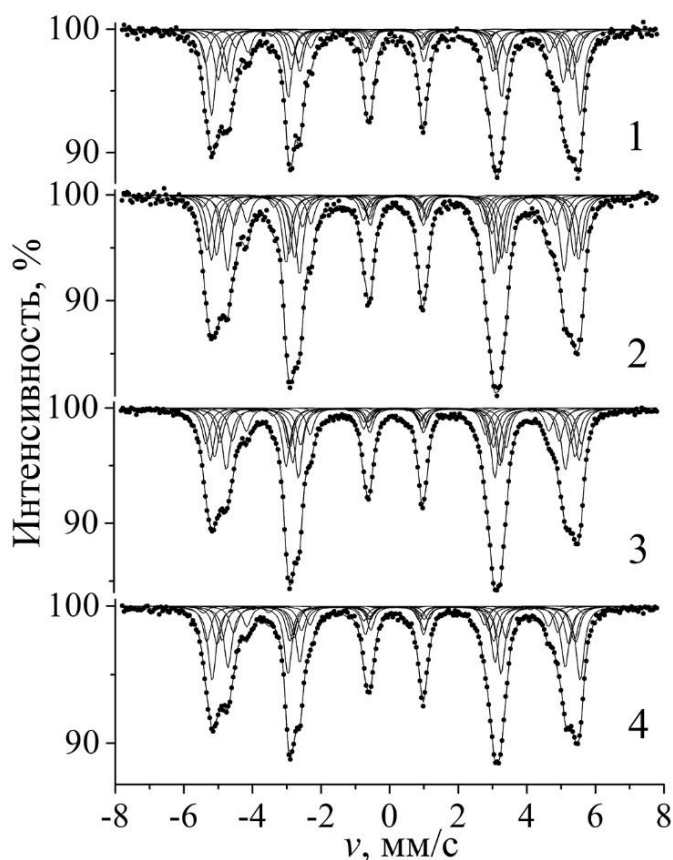


Рисунок 3.13 – ЯГР–спектры и их разложение на подспектры для образцов сплава железо–кремний с 6 % Si закаленного со скоростью 400 °C/с от температуры разупорядочения 850°C (образец 1), отожженного без внешнего поля при температуре 450°C (2) и прошедших ТМО в переменном магнитном поле, ориентированном вдоль (3) и поперек (4) оси легкого намагничивания [001].

Результат математической обработки ЯГР–спектров образцов 1, 2, 3 и 4, подвергнутых различным видам обработки, которые перечислены в таблице 3.8, показан в виде гистограмм распределения по величине сверхтонкого поля на рисунке 3.14. Относительная погрешность определения интенсивностей находится в пределах $\pm 4\%$ от их средних значений.

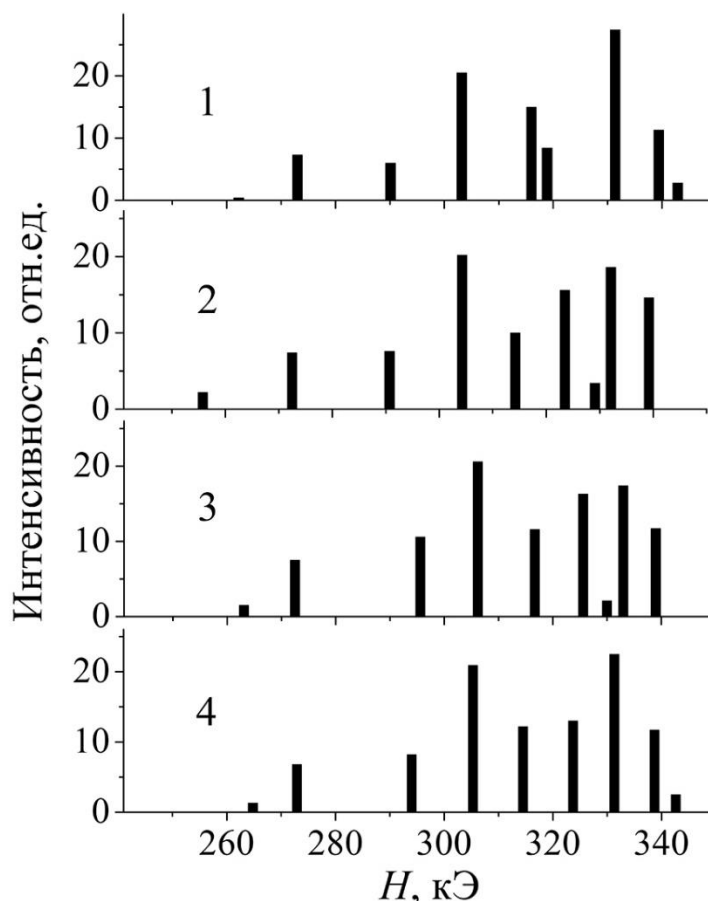


Рисунок 3.14 – Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением спектров образцов 1 – 4, приведенных на рисунке 3.13.

Интенсивности отдельных вкладов в спектр разложены по величинам СТП (H) на атоме железа. Каждая из девяти линий, приведенных на гистограмме, соответствует определенной локальной конфигурации атомов кремния в ближайшем окружении резонансного атома железа. Каждая конфигурация характеризуется своим значением сверхтонкого поля, поскольку появление атомов

Si в первой, второй, третьей и т.д. координационных сферах атома Fe приводит к изменению СТП на ядре резонансного атома железа (Fe^{57}). Интенсивность линии гистограммы пропорциональна вероятности определенной конфигурации – объемной доле определенного локального окружения.

Локальные конфигурации обозначаются как (n_1, n_2, n_3) , где n_i – количество атомов кремния в i -той координационной сфере, и используется ранее обоснованная в разделе 2.2 интерпретация для каждой из выделенных линий. Тогда в интервале СТП от 310 до 340 – 345 кЭ слева направо располагаются подспектры, относящиеся к координации $n_1 = 0$, а именно $(n_1, n_2, n_3) = (020), (010), (000), (001)$ и (002) , в которых соответственно два и один атом кремния находится во второй координационной сфере, нет кремния во второй и третьей сферах, один и два атома кремния содержатся в третьей сфере. Здесь конфигурация (000) имеет СТП, примерно соответствующее полю в чистом железе ($H_{\text{Fe}} = 330$ кЭ). В меньших полях фиксируются вклады от координации $n_1 = 1$: около $H = 303 - 307$ кЭ – $(n_1 n_2) = (10)$, а при $H = 290 - 295$ кЭ – $(n_1 n_2) = (11)$. Также имеются две линии координации $n_1 = 2$: первая – $(n_1 n_2) = (20)$ – без примесных атомов во второй сфере при СТП ~ 273 кЭ, вторая – $(n_1 n_2) = (21)$ – с одним атомом Si во второй сфере при 262 – 265 кЭ (очень слабая линия, на уровне погрешности). На гистограмме для образца 2 вместо нее видна слабая линия координации $n_1 = 3$ ($H \sim 256$ кЭ).

Амплитуды линий гистограммы пропорциональны вероятностям реализации соответствующих координации (или их объемным долям) в твердом растворе $\alpha\text{-FeSi}$. С целью анализа изменений структуры на основе интерпретации, изложенной в разделе 1.2, были рассчитаны относительные интенсивности вкладов в ЯГР–спектры образцов от основных конфигураций $n_1 = 0, 1$ и 2 аналогично тому, как это было сделано в разделе 1.2. В интенсивностях основных конфигураций учтены вклады составляющих их линий, т. е. $I_0 = I_{000} + I_{001} + I_{002} + I_{010} + I_{020}$, $I_1 = I_{10} + I_{11}$ и $I_2 = I_{20} + I_{21}$. Относительные интенсивности приведены в таблице 3.9, где они сравниваются с относительным статистическим весом соответствующих конфигураций неупорядоченного распределения 6 % кремния в ОЦК решетке железа. В конфигурации $n_1 = 1$ выделены и соотнесены вклады от $(n_1 n_2) = (10)$ и

(11), I_{11}/I_{10} . Погрешность отношений I_1/I_0 , I_2/I_0 , I_{11}/I_{10} , и I_2/I_1 , полученных из экспериментальных ЯГР–спектров, не превышает 4 %. В таблице 3.9 также приведены отношения интенсивностей второго (пятого) A_2 и первого (шестого) A_1 пиков в мессбауэровских секстетах – A_2/A_1 , которые указывают на среднюю по объему ориентацию магнитных моментов относительно направления распространения γ -квантов.

Таблица 3.9 – Относительные интенсивности линий ЯГР–спектров, отношения интенсивностей двух крайних пиков в секстетах A_2/A_1 и доли атомов кремния $V_{\text{Si-Si}}$, формирующих B_2 пары, для монокристаллических образцов сплава, содержащих 6 % кремния, в результате применения различных термических обработок

Номер образца	Обработка	I_1/I_0	I_2/I_0	I_{11}/I_{10}	I_2/I_1	A_2/A_1	$V_{\text{Si-Si}}$
1	Закалка от 850°C, 400°C/с	0.41	0.11	0.29	0.28	0.76	0.72
2	Отжиг при 450°C, 10 минут	0.45	0.12	0.38	0.27	0.99	0.70
3	ТМО, $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$	0.53	0.15	0.51	0.29	1.04	0.73
4	ТМО, $\mathbf{H} \perp \langle 100 \rangle$	0.47	0.13	0.39	0.28	0.87	0.72
Случайное распределение 6 % кремния		0.51	0.11	0.38	0.22	–	–

Если средний магнитный момент параллелен направлению распространения γ -квантов, т.е. перпендикулярен поверхности образца, то $A_2/A_1 = 0$. Если магнитный момент лежит в плоскости образца, то $A_2/A_1 = 1.33$. Изотропному распределению магнитных моментов соответствует отношение $A_2/A_1 = 0.67$ [71]. Наиболее близок к изотропному распределению образец 1, закаленный после высокотемпературного отжига. После отжига в течение 10 минут при температуре 450°C и после термомагнитной обработки в переменном поле, параллельном оси [001], угол между направлением среднего магнитного момента и плоскостью образца

существенно уменьшается. Промежуточную ориентацию имеет распределение магнитных моментов после ТМО в переменном поле, перпендикулярном оси [001].

В последнем столбце таблицы 3.9 приведены доли атомов кремния $V_{\text{Si-Si}}$, занятых в образовании $B2$ пар – кластеров, имеющих анизотропную форму, направленное упорядочение которых приводит к наведению осевой магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах. Доли $V_{\text{Si-Si}}$ рассчитаны на основе следующих представлений. Если все атомы кремния участвуют в равномерно и изолированно распределенных по объему сплава $B2$ парах, то относительная интенсивность $I_2/I_1 = 0.5$, поскольку в ближайшем окружении каждой пары четыре атома железа вносят вклад в интенсивность I_2 , а восемь атомов Fe – в интенсивность I_1 . Уменьшение отношения I_2/I_1 , например, до 0.27 – 0.29 свидетельствует о том, что часть атомов железа, которые вносят вклад в интенсивность I_1 , находится в первой координационной сфере отдельных атомов кремния. Очевидно, что $V_{\text{Si-Si}} + V_{\text{Si}} = 1$, где V_{Si} – доля отдельных атомов кремния. Поэтому для любого образца величина $V_{\text{Si-Si}}$ может быть рассчитана из отношения I_2/I_1 по формуле:

$$V_{\text{Si-Si}} = 2I_2 / I_1 / (I_2 / I_1 + 0.5).$$

В приведенном расчете не учитывается возможность образования атомами кремния более сложных комплексов, таких как тройки, треугольники, квадраты и т.п., что при средней концентрации кремния в решетке 6 % маловероятно. Этот факт подтверждается и результатами разложения экспериментальных ЯГР-спектров. Объемные доли конфигураций с тремя, четырьмя и более атомами кремния в первой координационной сфере атома железа не регистрируются, т.е. они либо вообще отсутствуют, либо их доля не превышает величину экспериментальной погрешности.

Отклонение отношения I_1/I_0 от средней величины ($I_1/I_0 = 0.51$) в меньшую сторону свидетельствует о локальном расслоении в сплаве. При этом степень расслоения самая высокая в закаленном образце 1, что получается за счет наибольшего значения суммарной интенсивности линий конфигурации 8:0 (I_0) и

наименьшего значения I_1 . Термообработка несколько снижает локальное расслоение, причем простой отжиг в меньшей степени (образец 2), а ТМО в переменном поле в большей степени (образцы 3 и 4). Увеличение I_1/I_0 связано как с уменьшением интенсивности конфигурации 8:0 на 6 – 10 %, так и с увеличением на 7 – 12 % интенсивности I_1 . Конфигурация 7:1 образована двумя вкладками: (10) и (11). Если координация (10) соответствует одному атому кремния в первой координационной сфере атома железа, то координация (11) образована парой атомов кремния: один атом Si в первой координационной сфере атома Fe и один во второй [116]. Как показано в разделе 1.2 такая конфигурация не может быть образована атомами одной ячейки. В этом случае два атома кремния были бы ближайшими соседями, что противоречит данным многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, свидетельствующих о сильном отталкивании между атомами кремния на кратчайшем расстоянии в решетке железа [125,126]. Другой вариант координации (11) реализуется атомами соседних ячеек: если атом Fe находится в узле (000), то первый атом Si может находиться в узле $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, а второй – в узле $(-1, 0, 0)$, или $(0, -1, 0)$, или $(0, 0, -1)$. В этом случае атомы пары Si–Si являются четвертыми соседями, а ось пары Si–Si ориентирована в направлении $\langle 311 \rangle$.

Если объемная доля координации (10) принимает значение $I_{10} \sim 0.21$ и не меняется в результате термообработок, то вклад координации (11) – I_{11} увеличивается на $\frac{1}{3}$ после термообработки без поля и после ТМО в поперечном переменном поле, возрастает почти в 2 раза после ТМО в продольном переменном поле. Такая тенденция упорядочения кремния в богатых железом сплавах Fe–Si при температурах, не превосходящих температуру Кюри, предсказывается результатами *ab initio* расчетов (разделы 2.3.2 и 2.4.1). Было показано, что в ферромагнитном состоянии энергия эффективного Si–Si взаимодействия, положительная для первой и второй координационных сфер, что соответствует отталкиванию, быстро убывает с расстоянием между атомами кремния и имеет локальный минимум для четвертой сферы.

Эта же тенденция проявляется в зависимости отношения I_{11}/I_{10} от режима

термообработки. После закалки из парамагнитного состояния (температура 850°C, образец 1) отношение I_{11}/I_{10} имеет минимальное значение ($I_{11}/I_{10} = 0.29$). В результате термообработок, которые проводятся в ферромагнитном состоянии сплава (температура 450°C), – отжига без поля (образец 2) или ТМО в поперечном переменном магнитном поле (образец 3) – I_{11}/I_{10} увеличивается до среднестатистического значения ($I_{11}/I_{10} = 0.38$). После ТМО в продольном поле отношение $I_{11}/I_{10} = 0.51$. Здесь необходимо отметить, что средневзвешенное значение отношения I_{11}/I_{10} рассчитывается при среднестатистическом распределении атомов кремния по восьми и шести возможным позициям в первой и второй координационных сферах соответственно. В реальном разбавленном растворе кремния в ОЦК железе из-за сильного отталкивания пар Si–Si на расстоянии первых соседей при фиксированном положении атома кремния в узле ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) в первой координационной сфере атома железа, занимающего узел (000), второй атом Si может занять одну не из шести, а только из трех позиций. Три узла (100), (010) и (001), которые являются вторыми соседями для атома железа и первыми для атома кремния, не могут быть заняты вторым атомом кремния. Узлы, которые могут быть заняты вторым атомом кремния, располагаются в четвертой координационной сфере первого атома кремния. Высокие значения отношения I_{11}/I_{10} после термообработок в ферромагнитном состоянии объясняются результатами теоретических расчетов. Однако не ясно, как можно объяснить зависимость величины отношения I_{11}/I_{10} после ТМО от направления знакопеременного магнитного поля. ТМО в продольном поле дает существенно большее отношение I_{11}/I_{10} , чем в поперечном или без внешнего поля. Наибольшее значение отношения I_{11}/I_{10} , равное 0.57, было получено, как показано в разделе 3.1.2, после ТМО в постоянном поле.

Отношение I_2/I_0 у всех образцов не меньше среднестатистического значения 0.11 и увеличивается после термообработки в переменном магнитном поле, что является признаком локального упорядочения. Более существенное превышение среднестатистического значения имеет отношение I_2/I_1 , что также свидетельствует о локальном упорядочении. Как показано в разделе 3.1.2, значения I_2/I_1 в пределах

0.27 – 0.29 могут быть объяснены только $B2$ парным упорядочением атомов кремния в решетке железа, потому что другие возможные конфигурации с двумя атомами кремния в первой координационной сфере атома железа дают значительно меньшие значения отношения I_2/I_1 . Изменение отношения I_2/I_1 в зависимости от условий термообработки находится в пределах 8 % величины I_2/I_1 , что полностью укладывается в диапазон относительной погрешности экспериментальных данных. Поэтому такими изменениями для образцов 1 – 4 можно пренебречь.

Естественно, что рассчитанные из отношений I_2/I_1 доли атомов кремния $V_{\text{Si-Si}}$ составляющих $B2$ пары, незначительно варьируются вблизи среднего значения 0.72. В результате термообработки без внешнего магнитного поля или в переменном магнитном поле не происходит существенных изменений локального упорядочения, которое сформировано при высоких температурах, превышающих температуру Кюри сплава, и зафиксировано закалкой в воду. Поскольку после ТМО в переменном магнитном поле доменная структура становится дестабилизированной, что связано с разрушением наведенной в доменах локальной магнитной анизотропии, то влияние переменного магнитного поля сводится к снятию локального направленного упорядочения $B2$ кластеров (или Si–Si пар) и их равновероятному распределению по трем осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$.

Магнитная текстура монокристаллических образцов сплава железо–кремний состоит из намагниченных до насыщения доменов, разделенных тонкими границами, в которых происходит разворот вектора намагниченности. Границы не могут вносить существенный вклад в рассматриваемые здесь объемные эффекты. Каждый домен характеризуется своим направлением вектора намагниченности. В решетке железокремнистых сплавов легкими в магнитном отношении направлениями являются кристаллографические оси $\langle 100 \rangle$. Энергия кристаллической анизотропии стремится направить намагниченность вдоль одной из легких осей. Наведенная магнитная анизотропия, связанная с направленным упорядочением пар атомов примеси, выделяет одну из легких осей как наиболее легкое направление. Тогда вектор намагниченности (локальные магнитные моменты) преимущественно ориентируется параллельно этой выделенной оси,

вдоль которой наводится одноосная магнитная анизотропия типа «легкая ось».

Для монокристаллических образцов имеющих „госсовскую” ориентацию – $\{110\}$, исследованных в настоящей работе, за счет формы образцов наиболее предпочтительна ориентация намагниченности вдоль единственной легкой оси $[001]$, которая лежит в плоскости образца. Однако для замыкания магнитного потока образуется некоторое количество замыкающих магнитных доменов, имеющих другие возможные ориентации намагниченности: вдоль осей $[100]$ и $[010]$. Если в полосовых доменах магнитные моменты лежат в плоскости образца ($A_2/A_1 \approx 1.33$), то в замыкающих доменах магнитные моменты выходят из его плоскости. Угол между направлением магнитного поля и направлением распространения γ -квантов составляет примерно 45° , поэтому $A_2/A_1 \approx 0.44$ [71]. Поскольку усредненная по объему образца величина отношения A_2/A_1 получает вклад, как от основных, так и от замыкающих доменов, уменьшение A_2/A_1 связано с увеличением объемной доли замыкающей доменной структуры. Используя приведенные в таблице 6.9 средние значения A_2/A_1 можно рассчитать относительный объем замыкающих доменов W . Наибольшая величина W получена для закаленного образца 1 ($W \approx 0.64$), наименьшая – для образцов 2 и 3 после отжига ($W \approx 0.38$) и ТМО в продольно ориентированном переменном поле ($W \approx 0.33$). ТМО в поперечном переменном магнитном поле увеличивает объем замыкающих доменов ($W \approx 0.56$). Имеется достаточно оснований, чтобы предположить, что по направлениям $[100]$ и $[010]$ доменная текстура распределена одинаково. Тогда после закалки от температуры 850°C , превышающей температуру Кюри сплава, спонтанная намагниченность равномерно распределяется по трем легким осям $\langle 100 \rangle$. Термообработка при температуре 450°C перераспределяет магнитные моменты атомов железа в пользу одной легкой оси, лежащей в плоскости образца. Если при отжиге без внешнего поля этому способствует форма образца, то при ТМО в переменном поле, приложенном вдоль оси $[001]$, – продольная ориентация магнитного поля. Поперечное переменное магнитное поле, которое изменяется в направлении, близком к $[110]$, уменьшает объем полосовых доменов и увеличивает долю замыкающей доменной структуры, ориентированной вдоль осей $[100]$ и $[010]$.

Изменяющаяся в зависимости от предыстории магнитная текстура может оказывать влияние на результаты обработки ЯГР–спектров, если объемные доли атомных конфигураций будут значительно отклоняться от средней величины в доменах разного типа (полосовых и замыкающих), имеющих разную ориентацию вектора намагниченности относительно плоскости образца или направления распространения γ –квантов. Тогда использование одного параметра A_2/A_1 для расчета подспектров, соответствующих разным атомным координациям, что предусмотрено в программе SPECTR пакета „MSTOOLS" [124], неминуемо будет сказываться на достоверности полученных результатов. Однако в случае сплавов железо–кремний с небольшим содержанием кремния (с учетом макроскопических размеров образцов и доменов в них, объемного и гомогенизирующего характера термообработок) существенные флуктуации концентрации кремния и локального упорядочения в зависимости от ориентации вектора намагниченности маловероятны, что только подтверждает надежность полученных данных о локальных атомных конфигурациях в исследованных сплавах.

3.5 Структура сплавов железо–кремний с 8 и 10 % кремния

В этом разделе представлены результаты сравнительного исследования атомной структуры Fe–Si монокристаллов, с концентрацией кремния 8 и 10 % методом рентгеновской дифракции, предпринятые для того, чтобы показать, что в этих сплавах имеются кластеры с локальным упорядочением $B2$ типа, аналогичные тем, что приведены в разделе 1.1.1 на рисунке 1.12. Поскольку установлено, что эффект наведения магнитной анизотропии при термомагнитной или термомеханической обработках железокремнистых сплавов обеспечивается направленным упорядочением пар атомов кремния или $B2$ кластеров, то именно их присутствием в сплавах с 8, и тем более с 10 % Si будет естественно объясняться зависимость эффективности термомагнитной обработки (ТМО) от концентрации кремния, исследованная в работе [15] и приведенная здесь на рисунке 3.15. На рисунке показаны концентрационные зависимости плотности энергии, наведенной

в результате ТМО магнитной анизотропии, и логарифма интенсивности максимумов пика от сверхструктуры Fe_3Si [36].

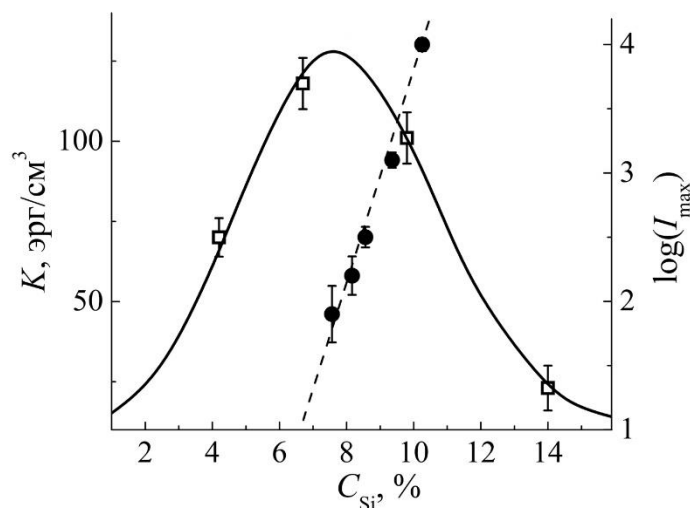


Рисунок 3.15 – Концентрационная зависимость эффективности термомагнитной обработки [15] (□) и ее аппроксимация (сплошная линия), и логарифма интенсивности максимумов пика I_{max} (●) от сверхструктуры Fe_3Si ($D0_3$), взятой из эксперимента по дифракции нейтронов [36] и ее линейная аппроксимация (штрихами).

Магнитная анизотропия не наводится в чистом железе. В сплаве при содержании кремния свыше 3 % эффект ТМО становится ощутимым вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Максимальное значение энергии одноосной анизотропии, K , при отжиге достигается при 7 – 8 % Si. Дальнейшее уменьшение энергии при $C_{\text{Si}} > 8 \%$ и близкое к нулевому ее значению при 14 %, может быть связано с развитием дальнего порядка (образование сверхструктуры Fe_3Si), который обнаруживается дифракционными методами в сплавах с такими концентрациями кремния [36].

Наблюдаемые закономерности легко объясняются с помощью представления о направленном упорядочении пар вторых соседей (или $B2$ кластеров), которые вносят вклад в индуцирование осевой анизотропии вдоль направления легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$. В интервале от 3 до 8 % Si число $\langle 100 \rangle$ -пар возрастает вследствие действия механизмов локального упорядочения. Позднее, после 8 %

зарождаются кластеры с $D0_3$ локальным порядком, для которого характерно образование пар атомов кремния с осями типа $\langle 110 \rangle$. Постепенно области Fe_3Si фазы поглощают все больше и больше кремния, увеличиваются в количестве и размерах пропорционально максимальной интенсивности сверхструктурных пиков I_{max} . Количество $B2$ кластеров существенно уменьшается, пока не достигнет величины, которая уже не будет обеспечивать достаточный эффект направленного упорядочения, эффект ТМО будет подавлен. Поэтому в сплаве железо–кремний при содержании Si более 14 % осевая магнитная анизотропия не наводится [36].

Рассмотрим дифрактограммы, измеренные при θ – 2θ сканировании, содержащие брэгговские рефлексы (200) и (400), от закаленного в воду после выдержки при $850^\circ C$ и отожженного при $450^\circ C$ монокристаллических образцов сплавов с 8 и 10 % кремния – рисунок 3.16. Профили брэгговских пиков в большей степени определяются качеством кристаллов и слабо зависят от предварительной термообработки.

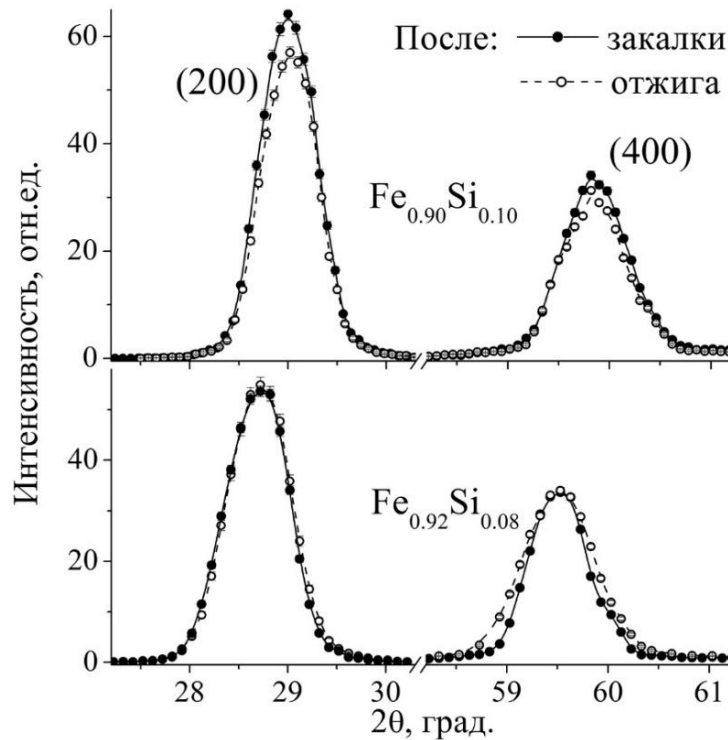


Рисунок 3.16 – Профили рефлексов (200) и (400) от закаленного и отожженного образцов сплава железо–кремний с 8 и 10 % кремния.

Положения и интенсивности пиков от закаленного и отожженного образцов практически совпадают. При увеличении содержания кремния от 8 до 10 % максимумы пиков смещаются в направлении больших углов рассеяния, что соответствует тенденции уменьшения параметра ОЦК решетки с ростом концентрации кремния [3]. Наиболее важные изменения атомной структуры в зависимости от содержания кремния в сплаве можно проследить по изменению диффузного рассеяния. Поскольку ширина диффузных пиков много больше, чем брэгговских, то качество кристалла уже не имеет существенного значения.

Дифрактограммы, измеренные при сканировании вдоль направления $\langle 111 \rangle$, для образцов сплавов с 6, 8 и 10 % Si, которые были закалены в воду после отжига при температуре 850°C , и для образца чистого железа, показаны на рисунке 3.17.

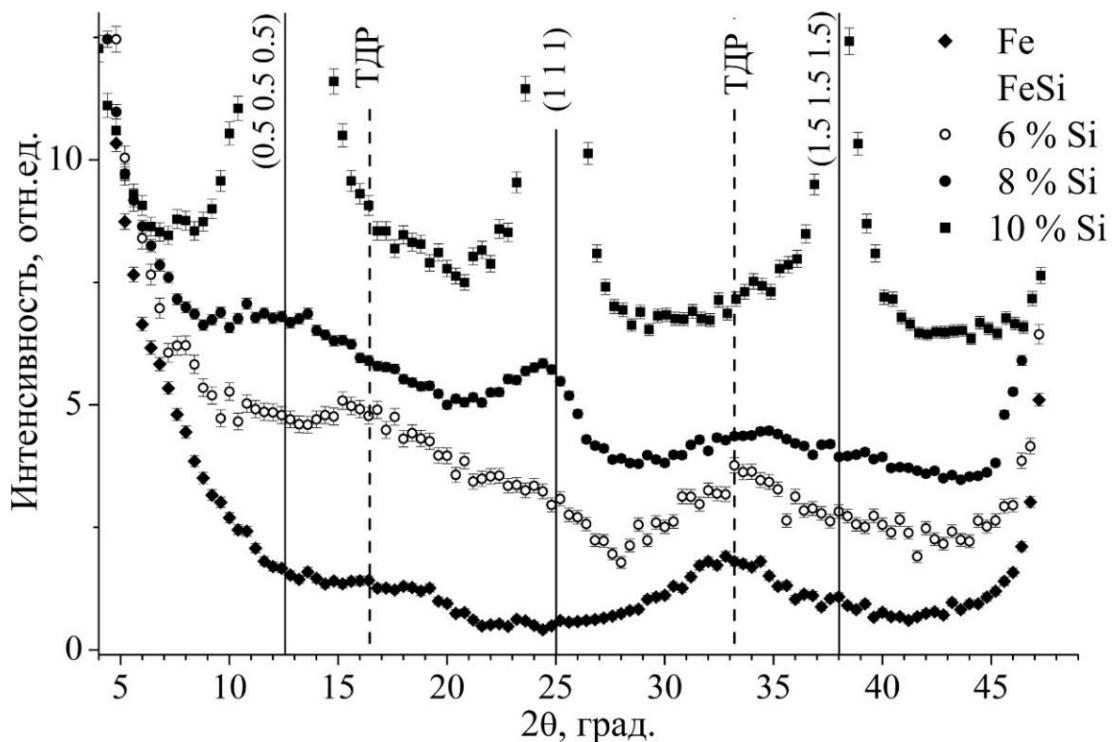


Рисунок 3.17 – Распределение интенсивности диффузного рассеяния при сканировании в направлении $[111]$ монокристаллических образцов чистого железа и сплавов с 6, 8 и 10 % кремния. Вертикальными сплошными линиями показаны расчетные положения сверхструктурных пиков (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5), штриховыми – плоскости теплового диффузного рассеяния (ТДР).

В дифрактограмме чистого железа выделяются два слабых широких пика с максимумами на углах $2\theta \sim 16^\circ$ и 33° . Эти пики соответствуют пересечению траектории скана с плоскостями теплового диффузного рассеяния, которое характерно для ОЦК решетки (раздел 1.1.2 рисунок 1.16). В дифрактограмме сплава при 6 % Si, которая была приведена ранее на рисунках 1.4 и 1.23, дополнительно появляется широкий сверхструктурный пик (111) на $2\theta \sim 25^\circ$, который может содержать вклад как от $B2$, так и от $D0_3$ кластеров. Так как при этом не наблюдаются отражения с полужелтыми значениями h, k, l , то это означает, что $D0_3$ кластеры если и присутствуют, то в очень малом количестве. В образце сплава при 8 % Si становится заметным слабый диффузный пик (0.5 0.5 0.5) от небольших кластеров с $D0_3$ упорядочением, а интенсивность пика (111) увеличивается. У сплава с концентрацией кремния 10 % интенсивность сверхструктурных рефлексов (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5) становится сравнимой с интенсивностью основных отражений от ОЦК структуры. Рост интенсивности сверхструктурных отражений с полужелтыми индексами при увеличении концентрации кремния означает, что существенно возрастают объемная доля и размеры $D0_3$ кластеров.

В направлении [100] между узлами обратной решетки (000) – (200) и (200) – (400) кристалла чистого железа никаких особенностей диффузного рассеяния не наблюдается, как показано на рисунке 3.18. В аналогичных сканах для сплавов появляются сверхструктурные рефлекс (100) и (300). У сплавов с низким содержанием кремния (5 – 6 %) они слабые и широкие, и их максимумы смещены в направлении меньших углов рассеяния.

Здесь использованы дифрактограммы, показанные на рисунках 1.3, 1.5 и 1.23 в разделе 1. В разделе 1.1.1 было показано, что это вклады от рассеяния на $B2$ кластерах – паре $B2$ ячеек в сочетании с локальными деформациями. При увеличении концентрации от 5 до 10 % интенсивность пиков (100) и (300) растет, а их форма изменяется. Это происходит за счет увеличения вклада от рассеяния на областях с $D0_3$ упорядочением. Положения максимумов сверхструктурных пиков совпадают с расчетными, обозначенными на рисунке 3.18 вертикальными линиями. Уже при 8 % кремния интенсивность $D0_3$ пиков значительно больше, чем $B2$ пиков,

по-прежнему смещенных в меньшие углы. Их вклады можно разделить с помощью разложения методом наименьших квадратов, как показано на рисунке 1.25 в разделе 1.1.3. В дифрактограммах сплава с 10 % кремния сверхструктурные пики от областей $D0_3$ фазы становятся очень сильными, и на их фоне выделить относительно слабый вклад $B2$ кластеров становится невозможным.

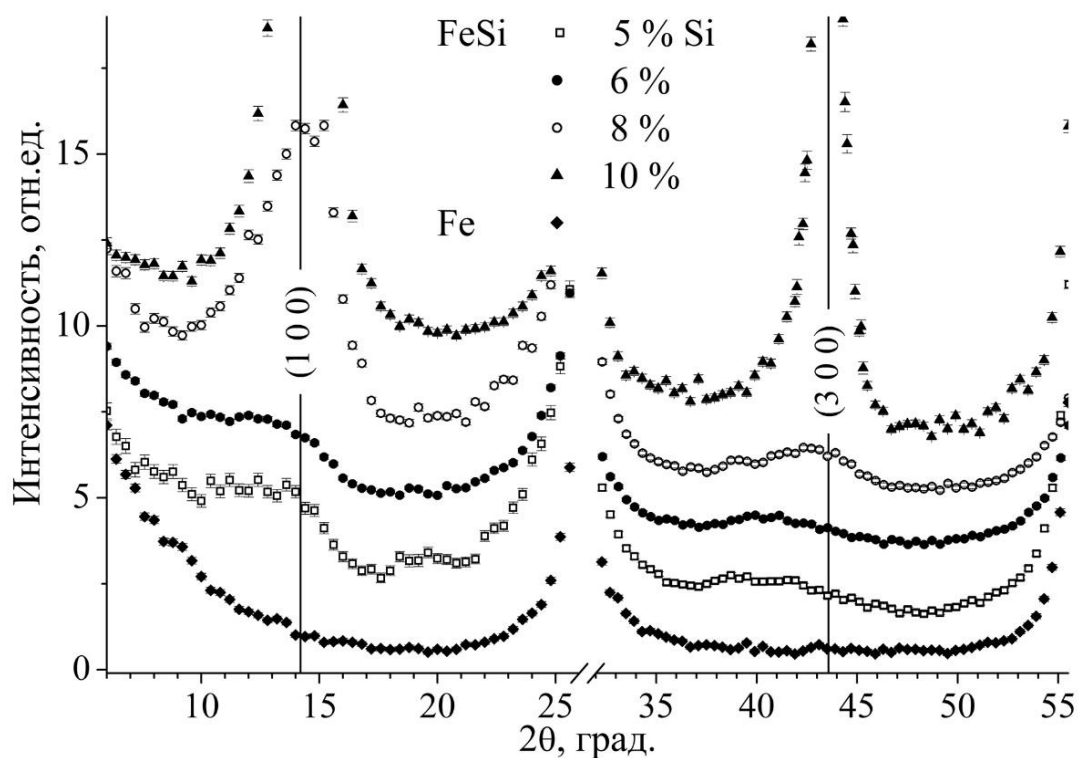


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы, полученные при сканировании в направлении $[100]$, монокристаллов чистого железа и закаленных образцов сплавов с 5, 6, 8 и 10 % кремния. Вертикальными линиями показаны расчетные положения сверхструктурных пиков.

Результаты МНК разложения сверхструктурного пика (300) для закаленных образцов сплавов с 5 – 8 % кремния приведены в разделе 1.1.3. Они свидетельствуют о том, что характерным общим свойством является наличие вклада от $B2$ кластеров, размеры которых изменяются в пределах от 0.6 до 0.75 нм, т. е. два – три параметра ОЦК ячейки. Области с $D0_3$ ближним порядком в сплаве при 8 % кремния изменяются по размеру от 1.3 до 2 нм, размер зависит от

термообработки (таблица 1.3). Так как параметр D_{03} ячейки равен удвоенному параметру ОЦК ячейки, то средний размер D_{03} областей соответствует трем – четырем D_{03} ячейкам. В результате отжига образца сплава с 8 % кремния при 450°C имеет место увеличение объемной доли и среднего размера областей D_{03} фазы.

На рисунке 3.19 показаны профили интенсивности сверхструктурных рефлексов в дифрактограммах закаленных и отожженных образцов сплавов с 8 и 10 % кремния, основные (брэгговские) пики которых приведены на рисунке 3.16.

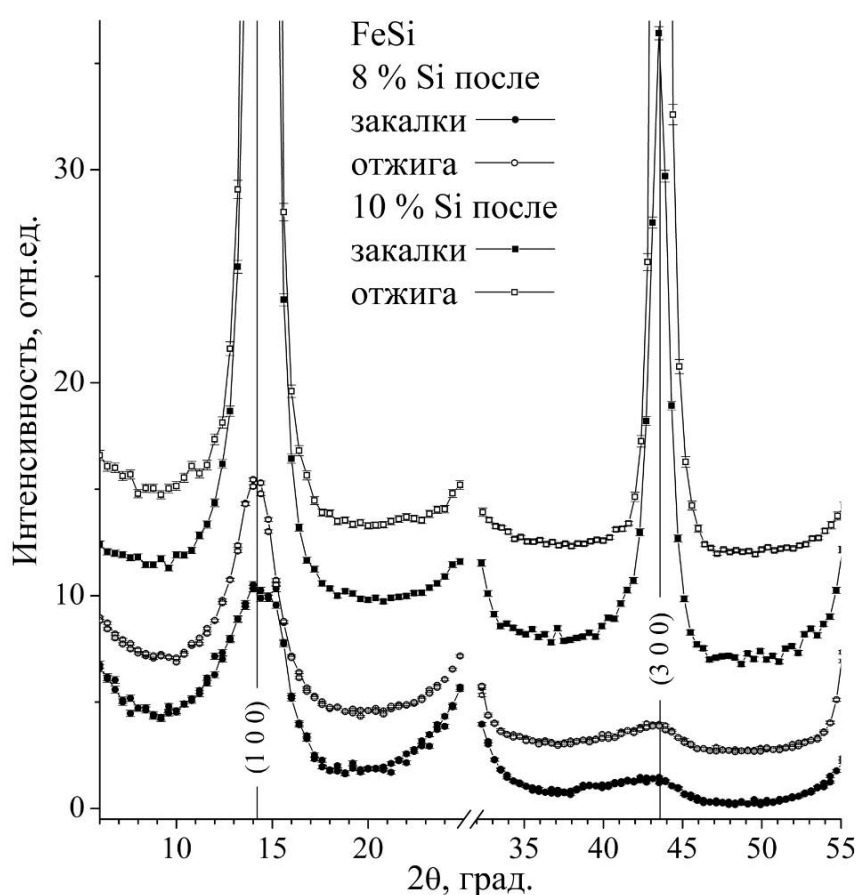


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы монокристаллических закаленного и отожженного образцов сплавов с 8 и 10 % кремния, измеренные при сканировании в направлении $[100]$. Вертикальными линиями показаны расчетные положения сверхструктурных пиков. Для наглядности дифрактограммы смещены друг относительно друга по вертикали.

Наблюдаются небольшие различия в дифрактограммах образцов сплава при

8 % Si после разных обработок в виде небольшого сужения пиков после отжига, что связано с тем, что во время отжига при температуре, меньшей T_C , имеет место небольшое увеличение размеров областей, занятых $D0_3$ фазой. Увеличение концентрации кремния на 2 % приводят к значительно большему росту областей фазы $D0_3$, причем одновременно сильно вырастают и их объемная доля, и средний размер. Профили пиков (100) и (300) от закаленного и отожженного образцов сплавов с 10 % кремния показаны отдельно на рисунке 3.20.

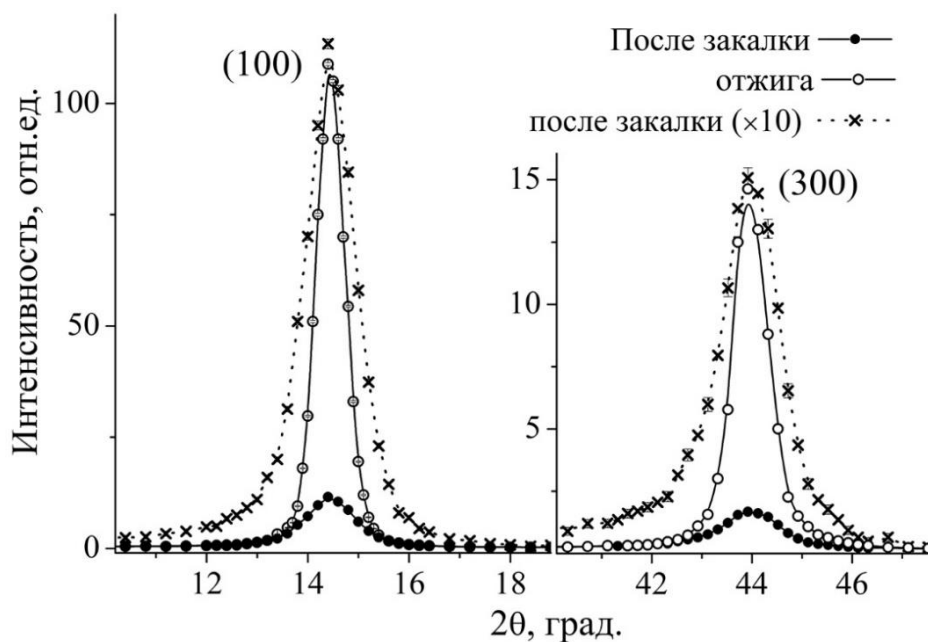


Рисунок 3.20 – Профили сверхструктурных пиков (100) и (300) в дифрактограммах монокристаллических образцов сплава с 10 % кремния (закаленного и отожженного). Крестиками (×) обозначен профиль пиков от закаленного образца после умножения их интенсивности на десять.

При примерно одинаковой интегральной интенсивности основных пиков от ОЦК структуры (рисунок 3.16) сверхструктурные отражения (100) и (300) от отожженного образца почти на порядок сильнее, а их полуширина почти в два раза меньше, чем от закаленного образца. Из интегральной интенсивности и ширины сверхструктурных пиков можно оценивать объемную долю и размер областей $D0_3$ фазы. Непродолжительный отжиг при температуре 450°C (ниже температуры

Кюри) приводит к увеличению как средних размеров областей с $D0_3$ локальным порядком, так и значительному увеличению их объемной доли. Тенденция изменений локального упорядочения в разбавленном растворе Fe–Si в зависимости от температуры была ранее обоснована теоретическими исследованиями, результаты которых описаны в разделе 2.3.

Поскольку основная задача состоит в обнаружении $B2$ кластеров в сплаве с 10 % кремния, то необходимо показать присутствие в сверхструктурных пиках вклада от рассеяния на этих кластерах. Он должен быть смещен в сторону меньших углов рассеяния от расчетных положений для ОЦК структуры, как и в случае сплавов с концентрациями 5 – 8 % (раздел 1.1.3, таблица 1.3). Для этого в непосредственной близости от пиков (100) и (300), профили которых при сканировании в направлении [100] показаны на рисунке 3.19, были проведены измерения интенсивности при сканировании в поперечном направлении. Траектории четырех поперечных ω -сканов схематически показаны на рисунке 3.21 штриховыми дугами.

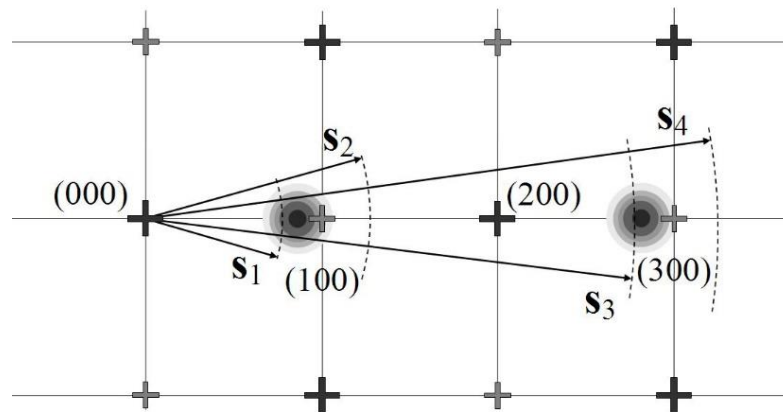


Рисунок 3.21 – Траектории ω -сканов в обратном пространстве (показаны штриховыми дугами) для монокристаллов (10 % Si), отожженного и закаленного. Векторам рассеяния s_1 , s_2 , s_3 и s_4 соответствуют углы $2\theta_1 = 10.5^\circ$, $2\theta_2 = 18.0^\circ$, $2\theta_3 = 41^\circ$ и $2\theta_4 = 47^\circ$. Темные кресты – основные узлы обратной решетки, серые кресты – сверхструктурные узлы. Концентрические окружности от светло-серого до черного цвета – диффузные вклады $B2$ кластеров.

Когда образец вращается вокруг вертикальной оси, а детектор стоит на угле $2\theta_1 = 10.5^\circ$, $2\theta_2 = 18.0^\circ$, $2\theta_3 = 41^\circ$ и $2\theta_4 = 47^\circ$, тогда соответствующие вектора рассеяния s_1 , s_2 , s_3 и s_4 фиксированы в лабораторной системе координат. Схема дифракционного эксперимента на монокристаллах показана на рисунке 1.2 в разделе 1.1. Углы $2\theta_1$ и $2\theta_3$ выбраны так, чтобы траектории сканов проходили через широкие диффузные пики, обусловленные областями *B2* типа (показаны на рисунке 3.18 в дифрактограмма образцов сплавов при 5 – 8 % кремния).

На рисунке 3.22 показано распределение интенсивности диффузного рассеяния в ω -сканах, траектория которых проходит вблизи пика (100), как показано дугами с векторами рассеяния s_1 и s_2 на рисунке 3.21, от закаленного и отожженного образцов сплава с 10 % кремния.

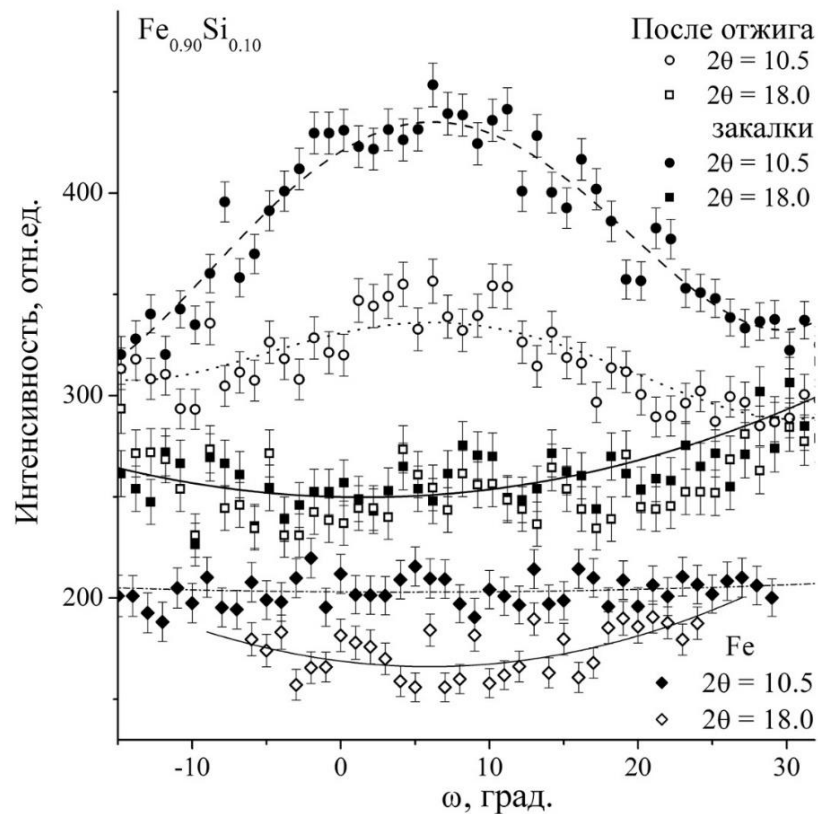


Рисунок 3.22 – Распределение интенсивности диффузного рассеяния в поперечных ω -сканах для закаленного и отожженного образцов сплава (10 % Si), измеренное вблизи сверхструктурного пика (100) при $2\theta_1 = 10.5^\circ$ и $2\theta_2 = 18^\circ$. В нижней части приведены аналогичные сканы для монокристалла железа.

Если распределение интенсивности, измеренное при $2\theta_2 = 18.0^\circ$, примерно одинаково для этих образцов и слабо меняется с ω , то в сканах при $2\theta_1 = 10.5^\circ$ наблюдается широкий диффузный пик с максимумом в точке $\omega = \theta_1 \approx 5 - 6^\circ$, что соответствует вкладу от рассеяния на *B2* кластерах. Интенсивность диффузного рассеяния и фона при вращении образца зависит от засвеченной пучком площади и от поглощения рентгеновского излучения. Оценка этой зависимости, которую несложно получить для образца в форме тонкой пластины, показывает, что в диапазоне $-10^\circ < \omega < 30^\circ$ она несущественна. На аналогичных сканах от монокристаллического образца железа, также приведенных на рисунке 3.22, никаких структурно-обусловленных особенностей не наблюдается.

Распределение интенсивности в ω -сканах, траектории которых проходят вблизи отражения (300), для закаленных и отожженных образцов сплавов при 8 и 10 % кремния, и для монокристалла железа показано на рисунках 3.23 и 3.24.

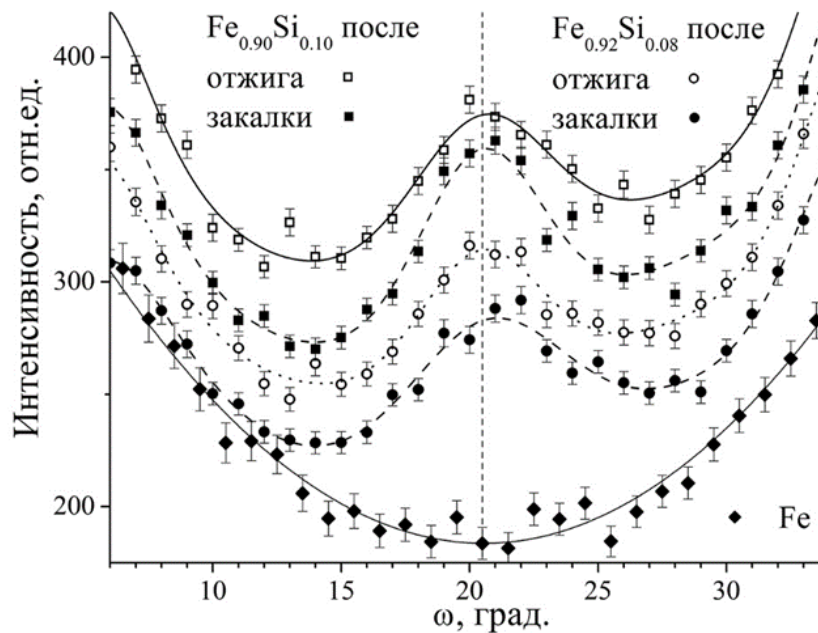
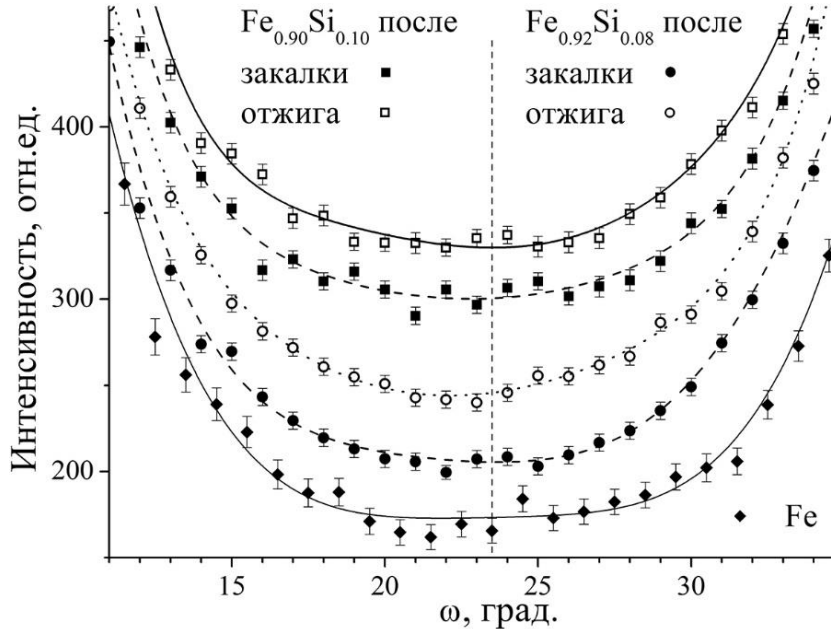


Рисунок 3.23 — Распределение интенсивности диффузного рассеяния в поперечных ω -сканах для закаленных и отожженных образцов сплавов с 8 и 10 % кремния, измеренное вблизи сверхструктурного пика (300) при $2\theta_3 = 41^\circ$. Внизу показан аналогичный ω -скан для монокристалла железа. Вертикальной линией отмечена позиция $\omega = \theta_3 = 20.5^\circ$.

Если при $2\theta_3 = 41^\circ$ наблюдается диффузный пик с максимумом в точке $\omega = \theta_3 \approx 20.5^\circ$ (рисунок 3.23), то при $2\theta_4 = 47^\circ$ он отсутствует (рисунок 3.24).



Рисунке 3.24 – То же, что на рисунке 3.23 при $2\theta_4 = 47^\circ$. Вертикальной линией отмечена позиция $\omega = \theta_4 = 23.5^\circ$.

В дифрактограммах сплава с 8 % кремния, измеренных при сканировании в направлении $[100]$, вклады рассеяния на $B2$ кластерах и на областях $D0_3$ фазы были успешно разделены. Результаты разложения приведены на рисунке 1.25 и в таблице 1.3. Из этого следует, что подобие кривых распределения интенсивности рассеяния, приведенных на рисунке 3.23, однозначно свидетельствует о наличии $B2$ кластеров в образцах сплава с 10 % кремния. Изменение фона в ω -скане вблизи (300) при $2\theta_4 = 47^\circ$, помимо вышеуказанных причин (изменение поглощения пучка в образце и площади засветки образца пучком), определяется еще и приближением траектории скана к очень сильным брэгговским узлам $(3\ 1\ 0)$ и $(3\ \bar{1}\ 0)$, которые показаны на рисунке 3.21.

Поведение фона в поперечных сканах при одном угле 2θ качественно одинаковое, не зависит от концентрации кремния и способа термообработки

образца (закалка или отжиг). Как и следовало ожидать, в ω -сканах монокристалла железа на рисунках 3.23 и 3.24 никаких особенностей, которые могут быть связаны с локальным упорядочением, не наблюдается.

Результаты исследований подтверждают ранее сделанные выводы теоретических исследований, приведенные в разделе 2.3, о том, что в разбавленных растворах железо–кремний, содержащих до 10 % кремния, локальное упорядочение $B2$ типа формируется в парамагнитном состоянии (при температуре выше T_C) и фиксируется при охлаждении. В ферромагнитном состоянии (ниже T_C) равновесным является порядок $D0_3$ типа, поэтому размеры и объемная доля областей $D0_3$ фазы увеличиваются как при низкотемпературном отжиге, так и с повышением концентрации кремния. Для перестройки локального ближнего порядка из $B2$ кластеров в области с $D0_3$ упорядочением требуется термическая активация, поэтому она развивается постепенно в процессе отжига в ферромагнитном состоянии.

3.6 ВЫВОДЫ

В результате исследований атомной структуры железокремнистых сплавов и влияния на нее термомагнитной и термомеханической обработок сделаны следующие выводы:

1. Впервые обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, предварительно подвергнутых термомагнитной или термомеханической обработке с целью наведения одноосной анизотропии магнитных свойств вдоль одной из осей легкого перемагничивания $\langle 100 \rangle$. Вдоль оси магнитной анизотропии протяженность $B2$ областей больше, в поперечном направлении меньше.
2. Анизотропия распределения локально упорядоченных областей $B2$ фазы обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров вдоль оси магнитной анизотропии и формируется при отжиге в постоянном магнитном поле

или в поле механического напряжения. Таким образом впервые подтверждена гипотеза о направленном упорядочении атомов кремния в сплавах железо–кремний при наведении магнитной анизотропии.

3. При ТМО в постоянном магнитном поле количество пар атомов кремния, являющихся вторыми соседями в ОЦК решетке, не увеличивается, следовательно, $B2$ кластеры не образуются во время отжига при температуре, меньшей, чем температура Кюри, а перераспределяются между осями легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ в пользу оси, параллельной направлению приложения магнитного поля.

4. При отжиге при температуре, не превосходящей температуры Кюри, существенно увеличивается объемная доля пар атомов кремния, ось которых ориентирована вдоль направлений $\langle 311 \rangle$, что соответствует порядку, при котором второй атом кремния занимает позицию в четвертой координационной сфере первого. Эффект упорядочения атомов кремния в ОЦК железе на расстоянии четвертых соседей был предсказан результатами первопринципных расчетов эффективной энергии парного взаимодействия в ферромагнитном состоянии.

5. В железокремнистых сплавах, содержащих 8 и 10 % кремния, имеются кластеры с локальным порядком $B2$ типа, обнаруженные ранее в сплавах с меньшим содержанием кремния (при 5 и 6 % Si). В закаленном образце сплава с 8 % Si дополнительно присутствуют небольшие выделения Fe_3Si фазы, размеры которых увеличиваются после отжига, если температура меньше T_C . Области Fe_3Si фазы быстро растут в объеме и размерах как при увеличении концентрации кремния до 10 %, так и в процессе отжига при $T = 450^\circ C$.

6. Поскольку термомагнитная обработка эффективна в железокремнистых сплавах с содержанием кремния вплоть до 14 %, а при 5 и 6 % кремния формирование осевой магнитной анизотропии обусловлено направленным упорядочением $B2$ кластеров, то их обнаружение в сплавах с 8 и 10 % Si позволяет заключить, что анизотропное распределение $B2$ кластеров, полученное в результате термомагнитной или термомеханической обработки, ответственно за наведение и стабильность одноосной магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах с содержанием кремния от 5 до 10 %.

Приведенные здесь основные результаты исследований структуры и магнитных свойств железокремнистых сплавов с наведенной анизотропией магнитных свойств позволяют сформулировать представления о механизме ее формирования в кристаллических железокремнистых сплавах.

При ТМО, т.е. при отжиге и охлаждении образца сплава в насыщающем магнитном поле анизотропия магнитных свойств наводится вдоль оси легкого намагничивания, например, вдоль оси [001], которая составляет наименьший угол с направлением приложения магнитного поля. Перемагничивание вдоль этой оси становится еще более легким: увеличиваются проницаемость и остаточная намагниченность, уменьшается коэрцитивная сила, петля гистерезиса становится более прямоугольной, максимальная индукция достигается в меньших полях. Вдоль осей [100] и [010] перемагничивание затрудняется.

Отжиг при ТМО производится при температуре, которая не должна превышать температуру Кюри, поскольку именно в условиях ферромагнитного упорядочения ориентация намагниченности определяет направление магнитной анизотропии. Но и не может быть слишком низкой, поскольку наведение магнитной анизотропии обеспечивается диффузионным путем, поэтому температура должна быть достаточной для активации диффузионного процесса с участием большого количества вакансий.

При ТМО в постоянном магнитном поле решетка сплава подвергается магнитострикционному тетрагональному удлинению вдоль оси [001], величина которого определяется соотношением [177]:

$$\left(\frac{\delta l}{l} \right) = -\frac{2}{3} \cdot \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}}, \quad (3.2)$$

где B_1 – тетрагональная константа магнитоупругого взаимодействия, которая в случае α -железа примерно равна -2.9 МДж/м³, для сплавов с кремнием уменьшается, оставаясь отрицательной при концентрации кремния до 10 % [178]. Поскольку для кубических кристаллов $c_{11} > |c_{12}|$ [179], то вдоль оси [001] решетка

именно удлиняется, тетрагональная магнитострикция – $\lambda_{100} = \delta/l > 0$. Она зависит от содержания кремния и изменяется в пределах $(10 \div 25) \times 10^{-6}$. Тогда за счет диффузионного движения атомов происходит преимущественная ориентация $B2$ кластеров вдоль направления магнитострикционного удлинения, поскольку возможно, что это приводит к понижению свободной энергии сплава. Термодинамическое равновесие достигается за несколько минут. После охлаждения до комнатной температуры преимущественная ориентация $B2$ кластеров или пар атомов кремния, которые центрируют две соседние ОЦК ячейки, сохраняется (замораживается) из-за значительного снижения диффузионной активности атомов в сплаве и становится причиной одноосной магнитной анизотропии с осью вдоль направления преимущественной ориентации пар кремний–кремний.

В результате анизотропного распределения $B2$ кластеров по осям лёгкого намагничивания одна из осей становится наиболее легкой осью. Локальные деформации решетки в ближайшем окружении пары атомов кремния за счет магнитоупругого взаимодействия приводят к тому, что (а) увеличивается намагниченность на атомах железа в третьей, четвертой координационных сферах от атомов кремния (в соответствии с данными ЯГР-спектроскопии на 5 %, по результатам теоретических расчетов до 10 %), и (б) намагниченность на атомах железа в ближайшем окружении пары атомов кремния становится жестко ориентированной параллельно оси пары и вынуждает к аналогичной ориентации магнитные моменты в пределах магнитного домена. Поскольку в соседнем домене это же направление является легчайшим, то он намагничивается параллельно, но с противоположным знаком. Формируется полосовая доменная структура со 180° границами между доменами с антипараллельной намагниченностью, которая ориентирована вдоль оси наилегчайшего намагничивания. При приложении внешнего поля намагничивание происходит за счет расширения доменов, намагниченных вдоль поля, и сужения доменов, намагниченных в противоположном направлении.

При ТМехО механическое растяжение полосового образца происходит в

пределах области упругой деформации. При температуре отжига (450°C) и под напряжением в 20 МПа в направлении вдоль оси $\langle 100 \rangle$ относительное удлинение может достигать 300×10^{-6} , что на один порядок больше, чем магнитострикционное удлинение в насыщающем магнитом поле при ТМО. И в этом случае энергетически выгодно, чтобы большинство $B2$ кластеров ориентировалось вдоль направления удлинения, вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$. После охлаждения под действием растягивающего напряжения анизотропное распределение $B2$ кластеров сохраняется и обеспечивает анизотропию магнитных свойств в образце сплава.

4 МАГНИТОМЯГКИЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Fe–Si–Nb–B–Cu В АМОРФНОМ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Если совершенствование мягких магнитных свойств железокремнистых сталей для их промышленного применения были связаны с совершенствованием их кристаллической структуры и текстуры, то нанокристаллические сплавы на основе железа и кремния обладают экстраординарными магнитомягкими свойствами за счет очень мелкого по размерам зерна [48–51]. Новый материал (Finemet [49]) был произведен кристаллизацией аморфного сплава Fe–Si–B, легированного медью, которая усиливает процесс зарождения зерен α -FeSi, и ниобием, который препятствует их укрупнению и подавляет образование соединений бора.

Смягчение магнитных свойств происходит из-за того, что в нанокристаллическом сплаве размер α -FeSi зерна меньше, чем длина ферромагнитного обмена, которая по величине порядка ширины доменной стенки [180]. В этом случае ориентированные беспорядочно локальные анизотропии отдельных зерен усредняются обменным взаимодействием так, что нет никакого результирующего влияния анизотропии на процесс перемагничивания.

Предшествующий аморфный материал получают либо в виде тонкой пленки напылением, либо в виде ленты быстрой закалкой из расплава. Типичная нанокристаллическая структура с хорошими мягкими магнитными свойствами получается в ленте сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ после первичной кристаллизации из аморфного состояния железокремнистых ОЦК зерен с размерами от 10 до 15 нм до того, как начнут кристаллизоваться интерметаллические фазы в аморфной матрице. При отжиге при температурах между 500 и 600°C, практически все атомы кремния стремятся участвовать в ОЦК фазе железо–кремний [181,182], обогащение бором и особенно ниобием все более стабилизирует остаточную аморфную матрицу и, таким образом, препятствует укрупнению зерен [183]. Присутствие ниобия в матрице одновременно препятствует образованию соединений бора и железа. Преобразование останавливается в метастабильной двухфазной микроструктуре из Fe–Si зерен, встроенных в аморфную матрицу Fe–Nb–B [184].

В этом разделе приводятся результаты исследований атомной структуры сплавов Fe–Si–Nb–B–Cu в исходном состоянии и после нанокристаллизации в результате отжига без внешних воздействий, в магнитном поле и под действием растягивающего напряжения, которые были опубликованы в статьях [a11,a16,a19, a21–a24] и в монографии «Nanocrystal» [a25].

4.1 Структура нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ до и после термомеханической обработки

Растягивающая нагрузка, прикладываемая к ленточному образцу сплава в процессе нанокристаллизующего отжига и последующего охлаждения (ТМехО), создает в сплаве механическое напряжение и формирует в лентах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ состояние с поперечной магнитной анизотропией [53]. Петля магнитного гистерезиса, измеренная при перемагничивании вдоль ленты, приобретает наклонную линейную форму, как показано на рисунке 4.1 (кривая 2).

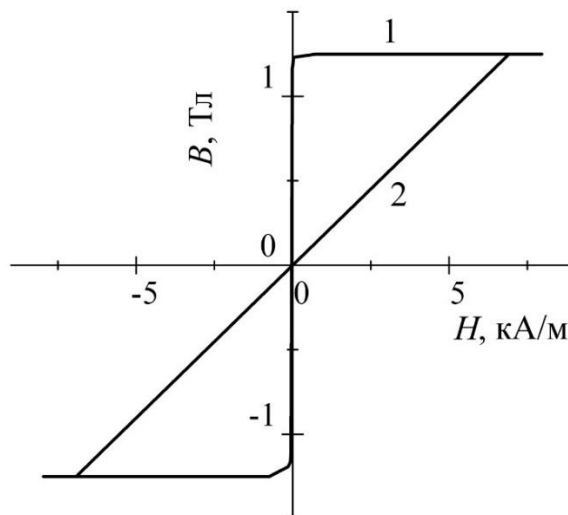


Рисунок 4.1 – Петли магнитного гистерезиса образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ после нанокристаллизующего отжига (кривая 1) и после ТМехО (кривая 2) [53].

Магнитная проницаемость имеет постоянное значение в широком интервале намагничивающего поля. Наклон петли магнитного гистерезиса объясняется тем,

что намагниченность отдельных нанокристаллов преимущественно ориентируется поперек ленты – в направлениях, близких к плоскости, перпендикулярной оси приложения растягивающей нагрузки при ТМехО [53,55,185].

На рисунке 4.1 наклонная петля, полученная после ТМехО, сравнивается с почти идеально прямоугольной петлей перемангничивания образца сплава, нанокристаллизовавшегося при отжиге без внешних воздействий. Эффективность ТМехО оценивается по величине константы наведенной магнитной анизотропии K_u , которая определяется как площадь, например, верхнего треугольника между петлями 1 и 2 на рисунке 4.1, а именно: $K_u = -0.5M_s \cdot H_s$, где M_s – намагниченность насыщения, а H_s – поле, в котором достигается насыщение. Величина K_u , которая зависит от нагрузки при ТМехО и может достигать 7000 Дж/м^3 , становится сравнимой с локальной энергией магнитокристаллической анизотропии кристаллической Fe–Si фазы [186].

Поскольку магнитные свойства сплава в значительной степени определяются его атомной структурой, то в настоящем разделе описаны результаты детального исследования и сопоставления структуры сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в исходном (аморфном) состоянии, после нанокристаллизующего отжига и после термомеханической обработки. Термообработки проводились на воздухе при температурах от 520 до 570°C . Выбор температур отжига был предопределен полученными ранее результатами, которые показывали, что в процессе продолжительного отжига при температурах $510 - 570^\circ\text{C}$ не происходит вторичная рекристаллизация и коэрцитивная сила не проявляет резких изменений [56].

Исследования выполнялись на образцах сплава Fe–Si–Nb–B–Cu в виде лент шириной 1 мм и толщиной 20 мкм , которые были получены в исходном аморфном состоянии методом быстрой закалки из расплава, при котором расплавленный металл выбрасывается через сопло на вращающееся медное колесо. Для формирования нанокристаллического состояния в аморфных лентах сплава Fe–Si–Nb–B–Cu и получения того или иного типа анизотропии магнитных свойств применялись трубчатые печи с бифилярной намоткой нагревательного провода для устранения магнитного поля от нагревателя.

Термомеханическая обработка проводилась в вертикальной печи на длинном образце, на середине которого обеспечивалась однородность температуры не хуже $\pm 5^\circ\text{C}$ на длине не менее 100 мм, нагрузка подвешивалась к ленте с помощью специальных зажимов, нагружение статическое, охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в присутствии нагрузки. Величина растягивающих напряжений, приложенных при термомеханической обработке могла достигать 600 МПа, причем предельная величина механического растягивающего напряжения при ТМехО определялась прочностью ленты сплава на разрыв.

Величина нагрузки P рассчитывалась, исходя из определенного, заранее заданного значения механического напряжения, σ , по формуле:

$$P = \sigma \cdot S, \quad (4.1)$$

где S – сечение образца, равное произведению его ширины на толщину, которые измеряются микрометрическими линейными методами до ТМехО. Из этого соотношения вытекает, что если нагрузка в 1 кг будет подвешена на ленту типичного среднего сечения, т.е. 1 мм шириной и 20 мкм толщиной, то растягивающее напряжение в ленте будет около 490 МПа. Позднее процедура определения величины развитого в ленточном образце при ТМехО механического напряжения была существенно уточнена, как описано в разделе 4.5.

Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллических сплавов измерялись на четырехкружном рентгеновском дифрактометре в геометрии на просвет с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения $\text{Mo } K_\alpha$. Длина волны – $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. Схема эксперимента приведена на рисунке 4.2. Образцы в виде прямоугольной пластины были приготовлены из фрагментов лент, которые наклеивались на оправки, имеющие форму тонких и узких колец, параллельно друг другу в несколько перекрывающихся слоев толщиной $\sim 40 - 50 \text{ мкм}$. При $\theta=2\theta$ сканировании, когда угол ω равен θ , вектор рассеяния \mathbf{q} был в плоскости образца. Угол ω равен нулю, когда пластина образца перпендикулярна направлению падающего пучка рентгеновского излучения. Переход от продольного

сканирования, когда вектор рассеяния направлен вдоль оси ленты, к поперечному сканированию осуществлялся с помощью поворота образца вокруг горизонтальной оси на 90° . Для образцов, прошедших ТМехО, при продольном сканировании вектор рассеяния был параллелен направлению приложения растягивающей нагрузки и перпендикулярен ему при поперечном сканировании. Для каждого образца дифрактограммы снимались для двух ориентаций в виде продольного и поперечного сканов.

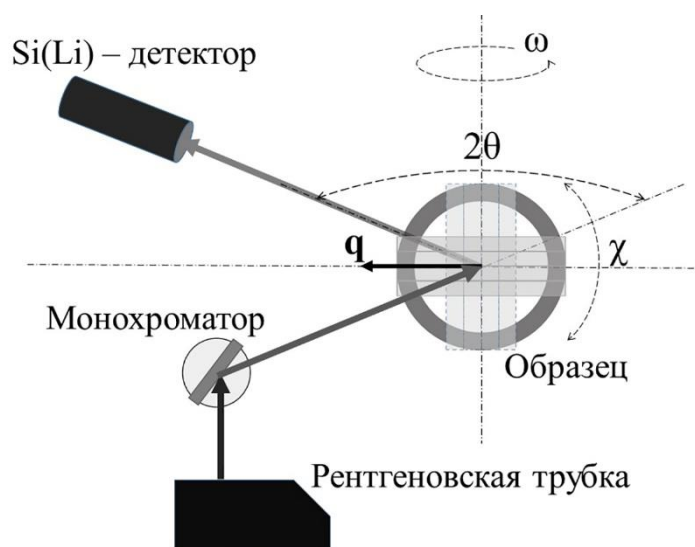


Рисунок 4.2 – Схема рентгенодифракционного эксперимента. В процессе θ – 2θ ($\omega = \theta$) сканирования вектор рассеяния \mathbf{q} находится в плоскости образца, подготовленного в виде тонкой пластины. Продольное сканирование соответствует такой ориентации прямоугольной пластины (сплошные линии), при которой вектор \mathbf{q} параллелен лентам. При поперечном сканировании (пластина показана штриховыми линиями) вектор рассеяния перпендикулярен оси лент.

Были измерены по две рентгеновские дифрактограммы для трех образцов: исходного – аморфного и двух нанокристаллизованных при отжиге под растягивающей нагрузкой и без нее. Первая дифрактограмма измерялась в ленточных образцах при сканировании вдоль ленты, вторая – поперек ленты.

На рисунке 4.3 представлены рентгеновские дифрактограммы нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ в трех состояниях и двух сканах (продольном и поперечном). В использованном масштабе интенсивности рассеяния в продольном и поперечном сканах неразличимы.

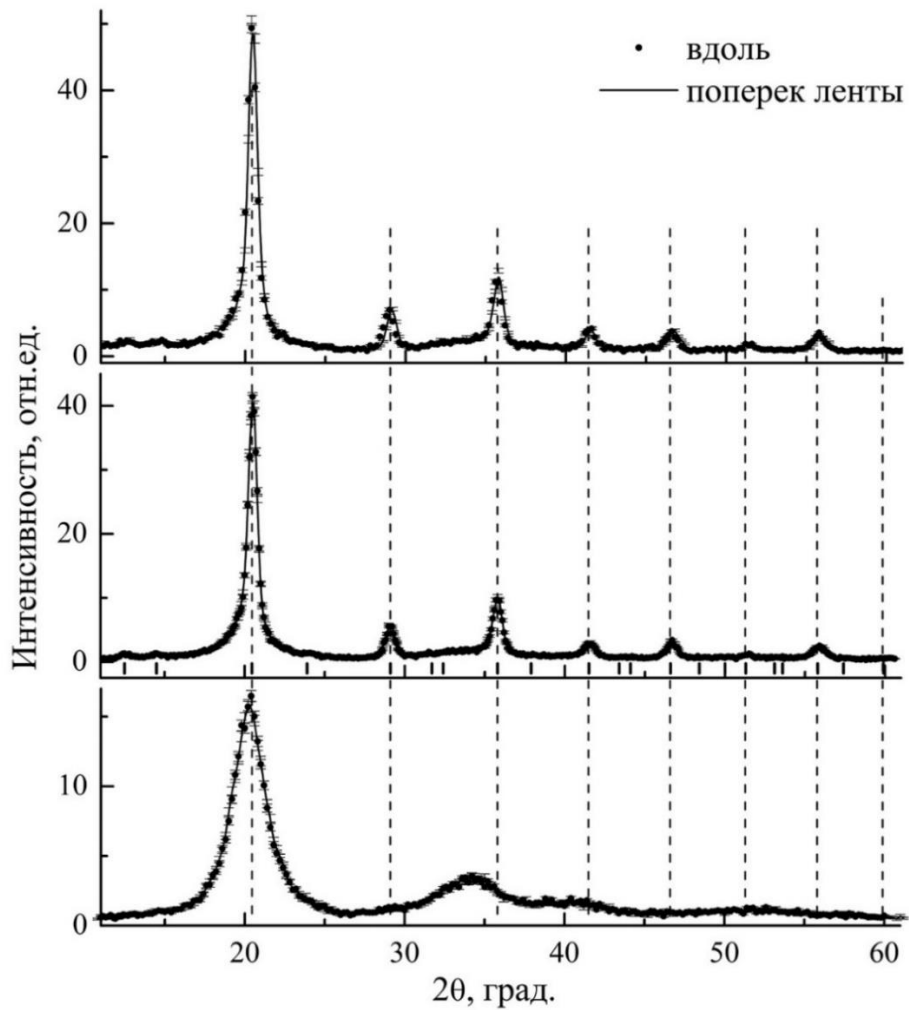


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ (снизу–вверх): в исходном (аморфном) состоянии, после нанокристаллизующего отжига и после отжига под нагрузкой (ТМехО). Вертикальными штриховыми линиями показаны положения брэгговских максимумов, короткими штрихами – положения сверхструктурных пиков Fe_3Si фазы.

На дифрактограммах сплава в исходном состоянии, типичных для квазиаморфного вещества [48,185] и одинаковых в пределах точности

эксперимента, кроме основного широкого пика, совпадающего по положению с брэгговским отражением (110) для ОЦК структуры, видны еще три еще более широких диффузных пика. Профиль основного пика хорошо описывается лоренцианом, и из его ширины согласно формуле Шеррера [67], приведенной в разделе 1 уравнение (1.1), можно получить оценку среднего размера областей с ближним порядком в расположении атомов – около 2 нм.

В дифрактограммах отожженного сплава присутствуют все разрешенные для ОЦК решетки брэгговские рефлексы. При этом на малых углах ($2\theta < 15^\circ$) видны два отдельно стоящих сверхструктурных пика от упорядоченной фазы Fe_3Si ($D0_3$), отсутствующие в случае исходного состояния сплава. Сверхструктурные пики (111) и (200) фазы $D0_3$ отдельно показаны на рисунке 4.4, которые в ОЦК индексации – пики (0.5 0.5 0.5) и (100) соответственно. Остальные пики от этой фазы либо слабы, либо совпадают с ОЦК пиками (короткие штрихи на рисунке 4.3).

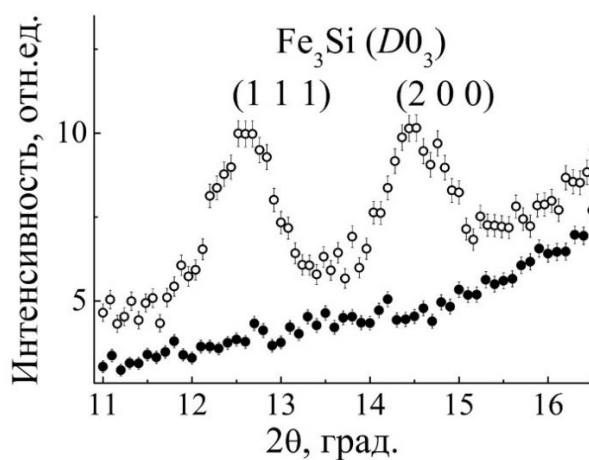


Рисунок 4.4 – Малоугловая область дифрактограмм образцов сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$ в исходном состоянии (сканирование поперек ленты, темные кружки) и после нанокристаллизующего отжига (сканирование вдоль ленты, светлые кружки). Индексами (111) и (200) отмечены сверхструктурные пики упорядоченной фазы Fe_3Si (структура $D0_3$).

Разложение профиля интенсивности в дифрактограмме образца сплава, отожженного без внешних воздействий, приведено на рисунке 4.5, что позволяет

провести фазовый анализ, такой же как в программе FullProf [187]. Получены следующие соотношения интегральных интенсивностей: нанокристаллы/матрица – 1.358(14), только $D0_3$ /нанокристаллы – 0.0306(11). Около 58.3 % от объемной составляет интегральная интенсивность рассеяния от α -FeSi нанокристаллов.

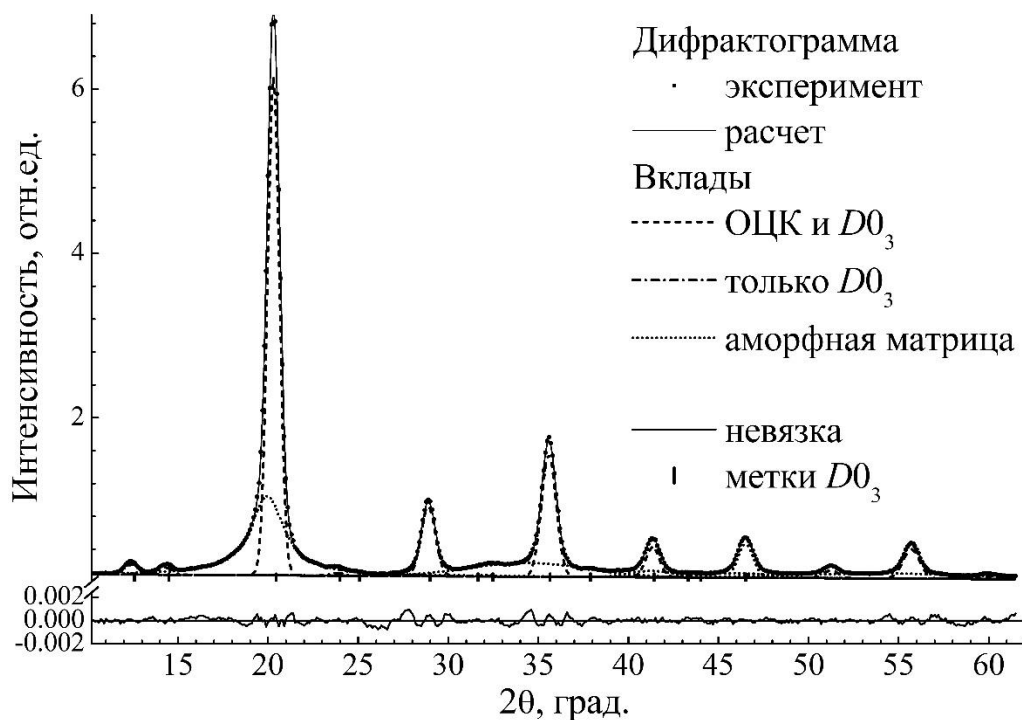


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма образца сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$, подвергнутого нанокристаллизующему отжигу и результат ее разложения на вклады отдельных фаз: α -FeSi нанокристаллы (ОЦК и $D0_3$ фазы), только Fe₃Si ($D0_3$) и диффузный фон от аморфной матрицы (FeNbB). Штрихами отмечены положения сверхструктурных пиков фазы Fe₃Si. Отдельно внизу разностная кривая между расчетными и экспериментальными точками – невязка.

Другие возможные фазы, которые обсуждаются, например, в [185], не учитывались, поскольку в дифрактограмме нет заметных рефлексов от них. Число пиков мало для точного количественного определения содержания отдельных фаз, но уверенно можно утверждать, что для сплава с составом $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$ вклад фазы Fe₃Si является преобладающим.

В отличие от исходного и отожженного сплавов, для которых

диффрактограммы, полученные при продольном и поперечном сканировании, совпадают, в диффрактограммах сплава, подвергнутого отжигу под растягивающей нагрузкой, наблюдается относительное смещение пиков, которые происходят от нанокристаллов, что показано на рисунке 4.6.

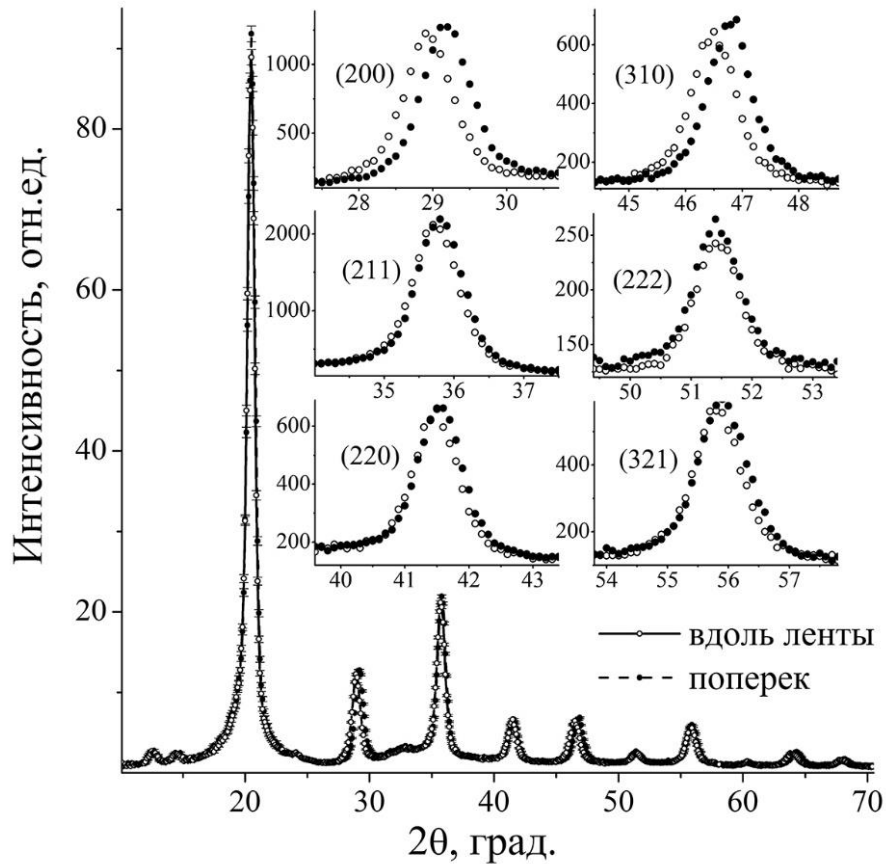


Рисунок 4.6 – Диффрактограммы образца сплава, подвергнутого TMeO. На вставках в увеличенном виде показаны профили отдельных пиков при продольном (светлые кружки) и поперечном (темные кружки) сканировании.

В продольном скане пики смещены в направлении меньших углов рассеяния, что означает увеличение межплоскостных расстояний в направлении приложения нагрузки при отжиге. В поперечном скане смещение пиков противоположное, т. е. межплоскостные расстояния уменьшаются в сравнении с отожженным без нагрузки сплавом. Относительные смещения пиков не одинаковы, что можно видеть на вставке рисунка 4.6. В пределах точности измерения смещений пика

(222) не наблюдается, а для пиков (200) и (310) они наибольшие.

На рисунке 4.7 сравниваются профили пиков (200) двух ленточных образцов. Первый образец нанокристаллизовался во время отжига под растягивающей нагрузкой, а второй – без нагрузки. Для обоих образцов приведены интенсивности, измеренные как при продольном (вдоль ленты), так и поперечном сканировании.

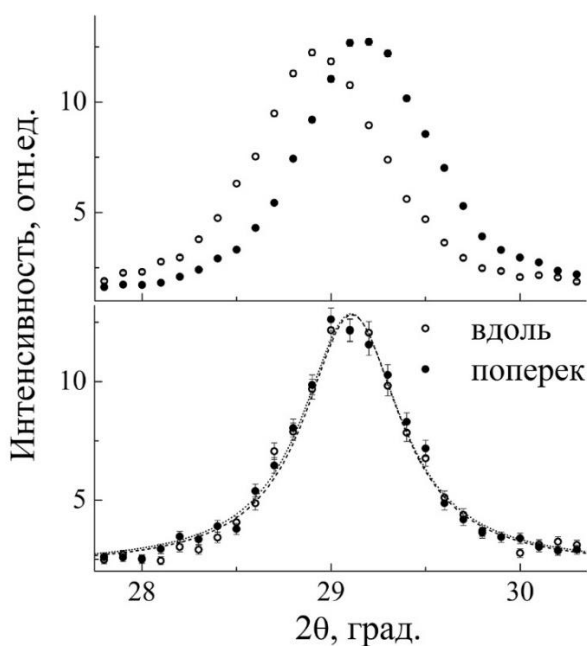


Рисунок 4.7 – Сравнение профилей пиков (200), измеренных при сканировании вдоль и поперек ленточного образца сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, подвергнутого ТМехО (приведены в верхней части рисунка), с аналогичными профилями от образца, прошедшего нанокристаллизующий отжиг без внешних воздействий (в нижней).

Хорошо видно, что после ТМехО в продольном скане весь пик (200) смещен в направлении меньших углов рассеяния и занимает положение в углах 2θ около 29.0° , а в поперечном – его положение $\sim 29.2^\circ$. Следовательно, имеется разность в положениях пиков (200) от одного и того же образца, которая достигает почти 0.2° . После отжига без нагрузки интенсивности в продольном и поперечном сканах совпадают, а максимумы пиков (200) находятся в промежуточном положении, около 29.1° .

Аномальное поведение рентгеновских пиков и, соответственно, параметров кристаллической решетки можно характеризовать величиной изменения межплоскостных расстояний Δd_{hkl} . С этой целью пики ($h k l$) были разложены с использованием метода наименьших квадратов на составляющие от характеристических линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в спектре MoK_{α} излучения. Затем из уточненных положений пиков определены значения Δd_{hkl} (см. таблицу 4.1), зависимость которых от угла Φ между направлением вектора $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ показана на рисунке 4.8.

Таблица 4.1 – Положения максимумов основных рефлексов 2θ в дифрактограммах образца сплава, подвергнутого ТМехО, измеренных при сканировании вдоль ($2\theta_{al}$) и поперек ленты ($2\theta_{ac}$), их разность $\Delta 2\theta$, абсолютные Δd_{hkl} и относительные $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ значения изменений межплоскостных расстояний d_{hkl} , и угол Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$

$h k l$	$2\theta_{al}$ град.	$2\theta_{ac}$ град.	$\Delta 2\theta$, град.	Δd , нм	Φ , град.	$\Delta d/d$, %
200	29.03	29.17	0.140	0.00136	55.0	0.95(14)
211	35.81	35.84	0.029	0.00019	20.0	0.16(9)
220	41.55	41.61	0.060	0.00028	35.0	0.28(7)
310	46.59	46.81	0.220	0.00082	43.0	0.90(5)
222	51.40	51.38	-0.020	-0.00006	0.0	-0.07(5)
321	55.79	55.85	0.060	0.00015	22.0	0.20(4)

Зависимость Δd_{hkl} от угла Φ имеет монотонный и нелинейный характер. В направлении $[222]$ остаточное растяжение наименьшее (на уровне погрешности), а

в направлении $[200]$ – максимальное. При этом относительная деформация $\Delta d_{200}/d_{200}$ достигает весьма значительной величины 0.95 %, т.е. близка к одному проценту, что на три порядка больше магнитострикции насыщения в чистом железе или железокремнистых сплавах, содержащих до 20 % кремния [3,51]. Другие направления, такие как $[211]$, $[321]$, $[220]$ и $[310]$, имеют промежуточные значения разности межплоскостных расстояний, измеренных вдоль и поперек ленты.

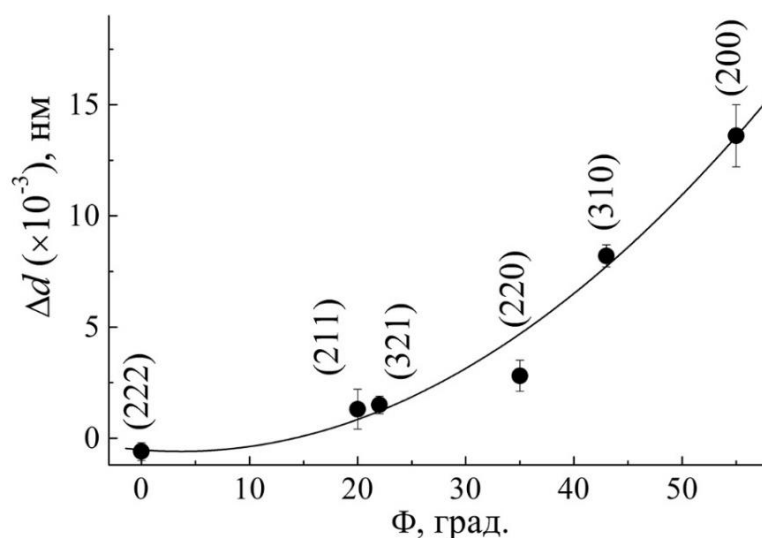


Рисунок 4.8 – Зависимость изменений величины межплоскостных расстояний Δd_{hkl} в продольном и поперечном сканах от угла Φ между направлением вектора $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. Сплошной линией показана ее аппроксимация квадратичной функцией угла Φ .

Наблюдаемые в эксперименте искажения структуры нанокристаллов в образце сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, подвергнутого термомеханической обработке, можно интерпретировать следующим образом. При измерении в трансмиссионной геометрии образец юстируется так, чтобы при θ – 2θ сканировании вектор рассеяния \mathbf{q} постоянно находился в плоскости образца. Тогда вклад в рефлекс $(h k l)$ дифрактограммы будут вносить все нанокристаллы, у которых нормали к плоскостям $(h k l)$ в пределах углового аппаратного разрешения параллельны вектору рассеяния \mathbf{q}_{hkl} , а положение максимума в θ –углах – θ_{hkl} будет указывать на среднее расстояние между плоскостями $(h k l)$ в направлении сканирования. Как

показано на рисунке 4.9 (а), кристаллографические оси $\langle 100 \rangle$ семейства таких нанокристаллов будут описывать на сфере единичного радиуса окружности, нормальные вектору \mathbf{q} .

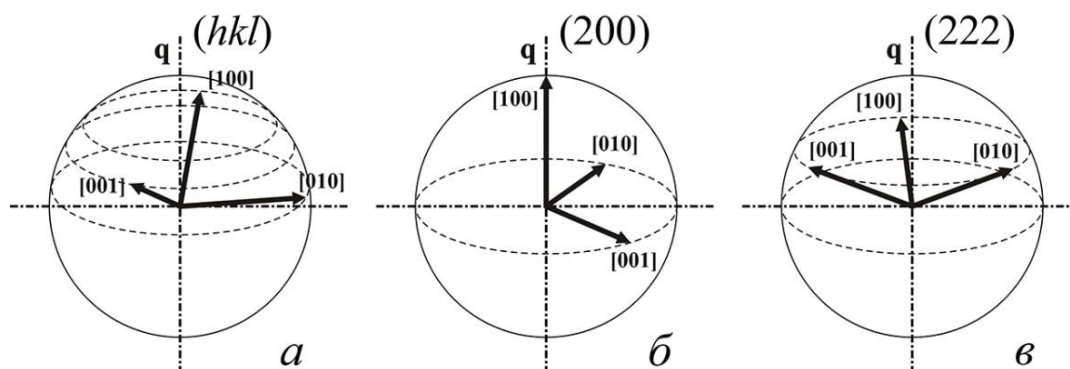


Рисунок 4.9 – Ориентации осей нанокристаллов, вносящих вклад в рефлекс $(h k l)$ дифрактограммы, полученной при $\theta-2\theta$ сканировании вдоль вектора рассеяния \mathbf{q} (а), и частные случаи для рефлексов (200) (б) и (222) (в).

Поэтому при сканировании вдоль ленты по расположению максимумов пиков $(h k l)$ можно отследить изменения в межплоскостных расстояниях нанокристаллов, соответствующие плоскости $(h k l)$ в которых нормальны направлению приложения растягивающей нагрузки \mathbf{P} при ТМехО (при этом $\mathbf{q}_{hkl} \parallel \mathbf{P}$). При поперечном сканировании положения пиков $(h k l)$ также характеризуют расстояния между плоскостями $(h k l)$ с нормальными, ориентированными в направлении поперек ленты или поперек \mathbf{P} ($\mathbf{q}_{hkl} \perp \mathbf{P}$).

В случае отражения (200) , для которого ориентация осей показана на рисунке 4.9 (б), угол Φ между нормалью к плоскостям (200) , которая параллельна вектору рассеяния \mathbf{q}_{200} , и направлением $\langle 111 \rangle$ в нанокристаллах составляет $\sim 55^\circ$. Именно вдоль оси $\langle 100 \rangle$ наблюдается наибольшее искажение решетки нанокристаллов (таблица 4.1, рисунок 4.8). Следовательно, деформация исходно кубической элементарной ячейки после ТМехО будет иметь тетрагональный характер – растяжение вдоль $[100]$ и сжатие по $[010]$ и $[001]$, а для $\mathbf{q} \perp \mathbf{P}$ – наоборот. Сжатие в поперечном направлении можно объяснить смещениями атомов ОЦК решетки при

ТМехО. Если атомы представить в виде твердых шаров, то в ОЦК ячейке они касаются друг друга в направлениях пространственных диагоналей куба. Их плотный контакт при растяжении ячейки вдоль $[100]$ сохраняется, если восемь атомов в вершинах куба сдвигаются к центральному атому вдоль диагоналей граней куба $\langle 110 \rangle$.

Конкретный случай ориентации осей нанокристаллов для рефлекса (222) показан на рисунке 4.9 (в). Оси $\langle 100 \rangle$ нанокристаллов, которые вносят вклад в рефлекс (222), лежат на поверхности конуса с раствором $\sim 2 \times 55 = 110^\circ$, а угол Φ равен 0. Можно предположить, что отсутствие деформации или ее минимальная величина в направлении $[111]$ обусловлены сильным взаимодействием ближайших атомов, расположенных вдоль пространственных диагоналей куба в ОЦК решетке. Это взаимодействие препятствует увеличению расстояний между ближайшими атомами при растяжении. В случае тетрагональных искажений расстояние между ближайшими соседями не меняется, немного меняются лишь направления связей между ближайшими атомами.

Как уже было отмечено выше, вклад рассеяния от фазы Fe_3Si в дифрактограмму является преобладающим. Известно [3], что кристаллы, близкие по составу к Fe_3Si , имеют отрицательную магнитострикцию, т. е. намагниченность в них под действием нагрузки (эффект Виллари), приложенной вдоль $[100]$, наводится в перпендикулярном ей направлении, вдоль одной из легких осей намагничивания: $[010]$ или $[001]$. Ориентация осей нанокристаллов в сплаве изотропна, а направление намагниченности в каждом из них задается остаточной деформацией решетки и находится вблизи плоскости, перпендикулярной направлению приложения растягивающей нагрузки при ТМехО. Любой нанокристалл, близкий по составу к Fe_3Si , будет намагничен по той из его осей $\langle 100 \rangle$, которая образует наибольший угол с направлением приложения нагрузки при ТМехО. Именно это и является причиной возникновения после термомеханической обработки поперечной магнитной анизотропии типа легкая плоскость в $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$. Величина эффекта коррелирует с относительной долей фазы Fe_3Si в сплаве [56]. Магнитные свойства нанокристаллического сплава

Fe–Si–Nb–B–Cu с наведенной магнитной анизотропией показывают хорошую термическую стабильность [188]. По-видимому, сформированная при ТМехО деформированная структура нанокристаллов после охлаждения сохраняется из-за большой жесткости окружающей их аморфной матрицы. Наблюдение относительных смещений пиков в наших рентгенодифракционных исследованиях подтверждает этот факт. Но нельзя исключать вклад в формирование магнитной анизотропии и от аморфной матрицы, которая окружает нанокристаллы и может поляризоваться их магнитным моментом [57].

В отожженных сплавах, не подвергнутых ТМехО, как показано на рисунке 4.7, нанокристаллы не деформированы и их намагниченность (по одной из осей типа $\langle 100 \rangle$) равновероятно направлена в пространстве, поскольку ориентация осей нанокристаллов в сплаве равновероятна. Магнитная анизотропия в сплавах, отожженных без внешних воздействий, не наводится.

Если концентрация кремния в сплаве Fe–Si мала, то магнитострикция имеет положительный знак [3]. В таких нанокристаллах после ТМехО остаточное удлинение вдоль одной из осей легкого намагничивания должно приводить к продольной ориентации спонтанной намагниченности, и должна наводиться осевая магнитная анизотропия [56]. Для сплавов Fe–Si с малым содержанием кремния ранее было обнаружено направленное упорядочение пар атомов Si, преимущественно ориентированных по оси магнитной анизотропии [125,168]. В сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ высокая концентрация кремния, поэтому доля нанокристаллов Fe–Si с малым содержанием кремния невелика, и их вклад в магнитную анизотропию незначителен.

Остаточная деформация нанокристаллов является причиной возникновения поперечной магнитной анизотропии в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. Известно, что характер анизотропии магнитных свойств нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ определяется содержанием кремния: при малых концентрациях ($X < 9.5$) в нем после термомеханической обработки наводится продольная анизотропия, а при $X > 9.5$ — поперечная [56]. Нанокристалл, близкий по составу к Fe_3Si , будет намагничен по той из его осей $\langle 100 \rangle$, которая образует наибольший

угол с направлением растяжения или приложения нагрузки при ТМехО. Поскольку содержание фазы Fe_3Si в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ является преобладающим, ее вклад в формирование поперечной магнитной анизотропии будет превалировать.

Для выяснения зависимости структуры сплава в исходном состоянии, после простого нанокристаллизующего отжига и после термомеханической обработки от содержания кремния были выполнены соответствующие рентгенодифракционные исследования их структуры, результаты которых приведены в разделе 4.3.

Остаточная деформация нанокристаллов, которая наблюдалась в наших рентгенодифракционных исследованиях и ранее в работах Ohnuma и др. [59,60], сохраняется, по-видимому, за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы. Это предположение легко подтвердить, если показать наличие релаксации как остаточных деформаций, так и константы поперечной магнитной анизотропии после выдержки при повышенной температуре, которая должна приводить к уменьшению жесткости аморфной матрицы.

4.2 Релаксация состояния с наведенной магнитной анизотропией в нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$

В результате ТМехО в лентах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ формируется состояние с поперечной магнитной анизотропией. Термическая стабильность полученного при отжиге под действием растягивающей нагрузки состояния может быть оценена как по изменениям константы наведенной магнитной анизотропии, так и по изменениям структуры нанокристаллов после релаксационных отжигов. Ожидается, что при выдержке при повышенной температуре без внешних воздействий остаточные напряжения будут снижаться. Поэтому варьируется температура отжига и продолжительность выдержки при этой температуре. Поскольку отжиг не должен приводить к изменению структурного состояния аморфной матрицы, то его температура не должна достигать температуры вторичной кристаллизации, при которой в матрице начинают кристаллизоваться бориды железа [51].

Ранее стабильность магнитного состояния образцов лент сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ с поперечной магнитной анизотропией после отжигов без внешних воздействий рассматривалась в работе [58]. Предварительно поперечная магнитная анизотропия наводилась либо в ходе одноступенчатого процесса, когда кристаллизующий отжиг и растягивающее напряжение применялись к ленточным образцам одновременно, либо двухступенчатого, когда сначала производилась нанокристаллизация, а затем образец, содержащий недеформированные кристаллы, отжигается в поле растягивающего напряжения. Было показано, что после одноступенчатой T_{MexO} константа магнитной анизотропии, K_u , не изменяется при температурах до 400°C . После двухступенчатого процесса термоустойчивость тем выше, чем выше температура T_{MexO} . Наиболее устойчивое состояние формируется, если температура T_{MexO} составляла 530°C . При температуре до 300°C K_u не меняется. Если при T_{MexO} температура была 400°C , то в процессе отжига при 300°C за несколько часов эффект уменьшается примерно на 40 %. Если при T_{MexO} температура не превышала 300°C , то последующий отжиг при 300°C за 4 часа уменьшает эффект на 75 %. Результаты наблюдений, приведенные в [58], интерпретировались авторами на основе гипотезы о направленном упорядочении атомов кремния в Fe–Si нанокристаллах.

Позднее было показано, что состояние с поперечной магнитной анизотропией в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ является стабильным в условиях часовых отжигов без внешних воздействий вплоть до 450°C [188]. Следовательно, сформированные при T_{MexO} магнитные свойства в нанокристаллическом сплаве имеют более высокую по сравнению с кристаллическим кремнистым железом термическую стабильность, что косвенно указывает на различия в природе индуцированной магнитной анизотропии в этих материалах.

При испытаниях термической стабильности эффекта наведения поперечной магнитной анизотропии остаточную величину эффекта можно контролировать по величине константы индуцированной анизотропии K_u и сопоставлять ее с величиной остаточной деформации разных межплоскостных расстояний в Fe–Si нанокристаллах в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. Выполнение таких измерений на

одних и тех же образцах и анализ степени корреляции остаточных величин K_u и относительных деформаций являлись целью исследований. Стабильность остаточного после ТМехО деформированного состояния нанокристаллов обеспечивается за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы, которая может быть снижена при повышении температуры. Если предположить, что устойчивость остаточной деформации нанокристаллов определяет стабильность поперечной магнитной анизотропии сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$, то можно ожидать, что релаксация остаточных деформаций при отжиге будет сопровождаться понижением величины константы K_u , что и планировалось выяснить.

Несколько образцов быстрозакаленного сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$ подвергалось ТМехО на воздухе при температуре $520^\circ C$ в течение 2 часов с растягивающей нагрузкой, создающей механическое напряжение ~ 400 МПа, обеспечивающей наведение магнитной анизотропии с константой $K_u = 3000 - 3600$ Дж/м³. Величина K_u определялась из петель гистерезиса по формуле:

$$K_u = -0.5M_s \cdot H_s$$

где M_s – намагниченность насыщения, а H_s – поле, в котором достигается насыщение. Для разрушения наведенной магнитной анизотропии образцы проходили релаксационный отжиг без внешних воздействий с разными сочетаниями температур от 500 до $600^\circ C$ и выдержек при этих температурах от 20 минут до нескольких часов. Была получена серия образцов с различной степенью остаточной наведенной магнитной анизотропии и различными значениями K_u . Условия и результаты релаксационного отжига сведены в таблицу 4.2.

Петли гистерезиса сразу после ТМехО и после разрушающего анизотропию отжига приведены на рисунке 4.10. Величина остаточного эффекта индуцированной магнитной анизотропии вычислялась следующим образом:

$$R = \frac{K_u - K_u^{RA}}{K_u} \cdot 100\% , \quad (4.1)$$

где K_u и K_u^{RA} – константы индуцированной поперечной магнитной анизотропии сразу после ТМехО и после релаксационного отжига, соответственно.

Таблица 4.2 – Начальная (SA), остаточная (RA) величины K_u , остаточный эффект индуцированной магнитной анизотропии (R) и условия термообработки (температура, время выдержки) образцов

№	K_u , Дж/м ³		R , %	Время выдержки при отжиге, минут, при температурах, °С			
	SA	RA		500	520	540	600
1	3250	3250	100	–	–	–	–
2	3000	2250	75		20		
3	3240	1620	50		90		
4	3346	840	25		480	210	
5	3650	500	14	90			110
6	3000	350	12		40		90

Естественно, что продольная и поперечная дифрактограммы образца, прошедшего отжиг без внешних воздействий, совпадают в пределах статистической погрешности. В то же время на дифрактограммах образцов, прошедших ТМехО, как показано в разделе 4.1, имеют место относительные смещения пиков. В продольном скане пики сдвинуты в направлении меньших углов рассеяния, что означает увеличение межплоскостных расстояний. В поперечном скане направление сдвигов противоположное. При наблюдении поперек ленты и поперек направления приложения нагрузки межплоскостные расстояния уменьшены по сравнению с образцом, отожженным без нагрузки.

Деформированное состояние нанокристаллов сохраняется в образцах после охлаждения за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы. Поэтому можно

полагать, что нанокристаллы сжаты в поперечном направлении и растянуты в продольном – относительно направления приложения нагрузки при отжиге.

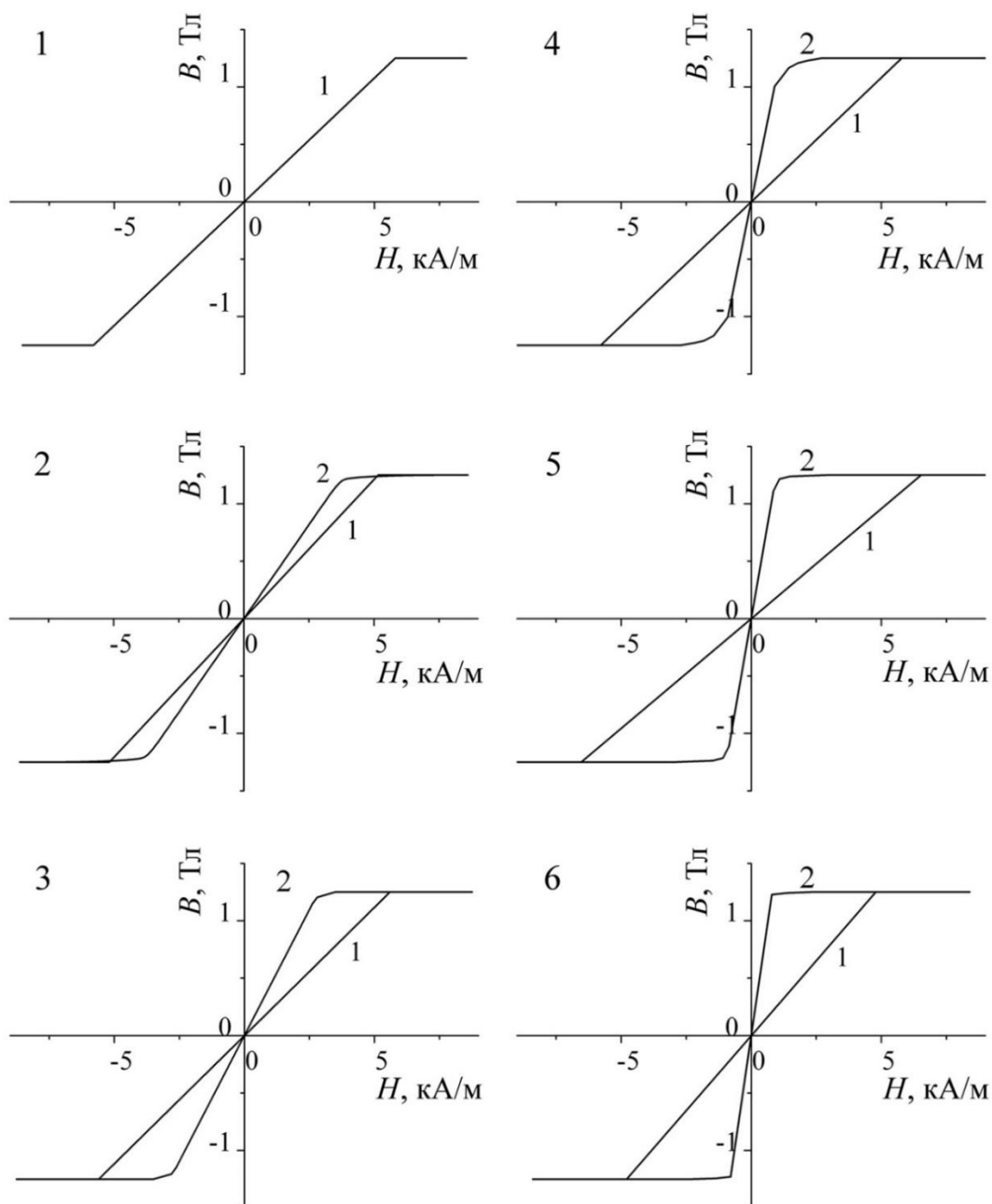


Рисунок 4.10 – Петли гистерезиса после TMeXO (1) и релаксации в процессе отжига (2) образцов нанокристаллического сплава 1 – 6, режимы термообработки которых указаны в таблице 4.2.

Относительные растяжения и сжатия решетки нанокристаллов для всех шести образцов рассчитаны по сдвигам основных пиков дифрактограмм и

приведены на рисунке 4.11. Значения $\varepsilon_{hkl} = \Delta d_{hkl} / d_{hkl}$, положительные для продольных растяжений решетки и отрицательные для поперечных сжатий, приводятся относительно угла Φ между направлением нормали к кристаллографическим плоскостям (hkl) и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$.

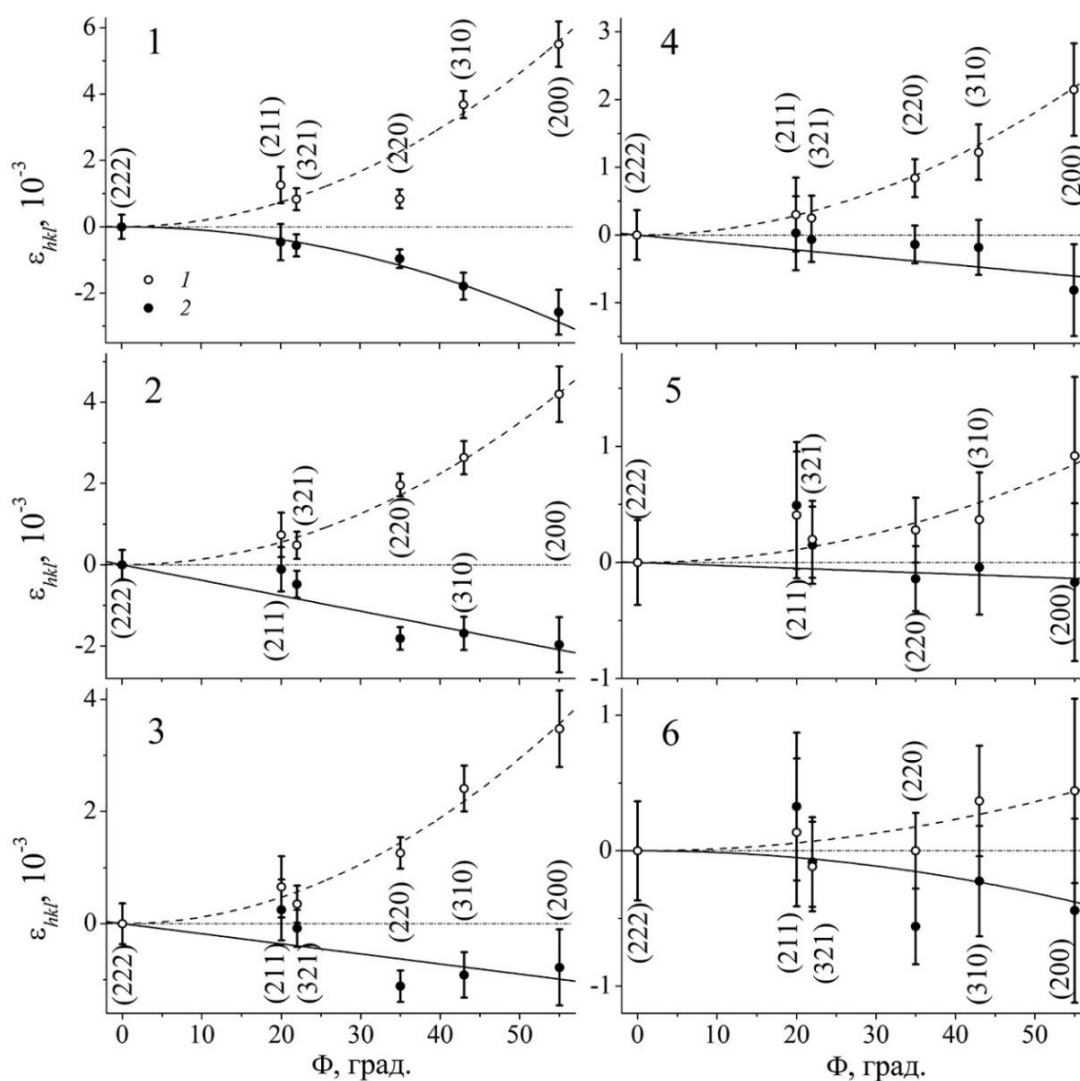


Рисунок 4.11 – Относительные межплоскостные расстояния $\varepsilon = \Delta d/d$ в продольном (\circ) и поперечном (\bullet) сканах в зависимости от угла Φ между направлением вектора $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ и их приближения монотонной функцией (штриховая и сплошная линии, соответственно).

Очевидно, что зависимости ε_{hkl} от угла Φ монотонные. Чем больше угол Φ , тем больше абсолютная величина относительной деформации. Растяжения или

сжатия минимальные в направлении $[111]$, и максимальные в $[100]$ направлении. Таким образом, остаточные деформации имеют анизотропный, тетрагональный характер. Причем по мере релаксации состояния с индуцированной магнитной анизотропией величина относительных растяжений и сжатий решетки уменьшается, а их анизотропный характер сохраняется.

В образцах, прошедших релаксационный отжиг при повышенной температуре 600°C , остаточные деформации не разрешаются, если учитывать погрешность метода определения ε_{hkl} . При этом сохраняется остаточный эффект ТМехО в размере $R > 10\%$, как показано в таблице 4.2 и на рисунке 4.10. На рисунке 4.12 построена зависимость относительных изменений межплоскостных расстояний для плоскостей (200) , (211) , (310) , (321) и (222) от величины остаточного эффекта ТМехО – R .

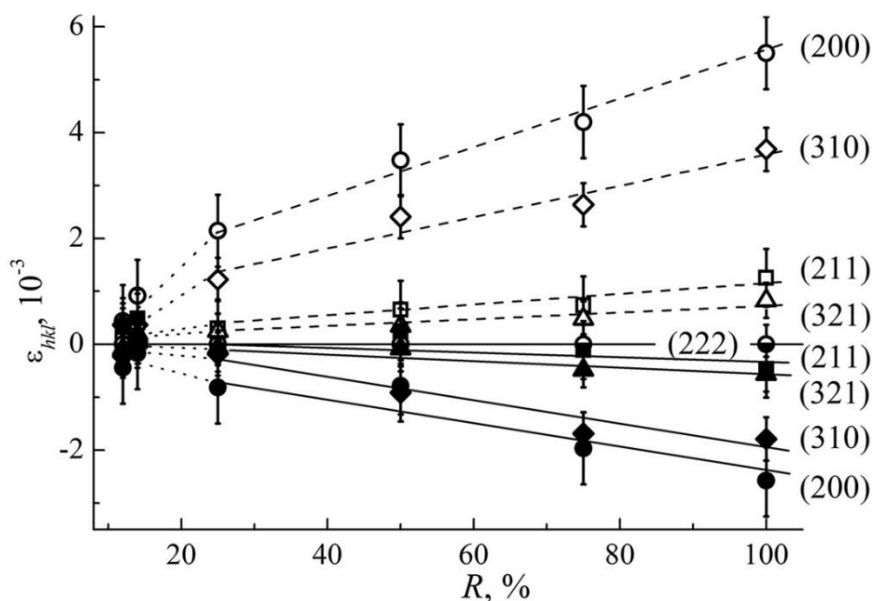


Рисунок 4.12 – Корреляции относительных изменений межплоскостных расстояний для плоскостей (hkl) и остаточной величины константы индуцированной магнитной анизотропии, R . Остаточные растяжения показаны полыми значками, сжатия – заполненными, для плоскостей (222) – составные кружки (полый верх и заполненный низ). Линейная аппроксимация растяжений – штриховыми линиями, сжатий – сплошными.

В результате отжига при температуре нанокристаллизации (500 – 540°C) происходит общее уменьшение остаточной деформации не менее чем на $\frac{2}{3}$, которое сопровождается релаксацией поперечной магнитной анизотропии, что отражается в уменьшении константы индуцированной магнитной анизотропии на $\frac{3}{4}$. Относительные изменения межплоскостных расстояний $\varepsilon = \Delta d/d$, как растяжения, так и сжатия линейно коррелирует с относительным изменением константы магнитной анизотропии R . При этом линейные корреляции хорошо экстраполируются в точку $R = 0$, где $\Delta d/d \approx 0$, которая не была достигнута в процессе релаксационного отжига при температуре 520 – 540°C в течение более 10 часов. Отклонение от линейной корреляции наблюдается только для образцов 5 и 6, которые были подвергнуты длительному отжигу при 600°C, что на 30 градусов превышает оптимальную температуру нанокристаллизации [50]. В этом случае деформации межплоскостных расстояний уменьшились в пределах погрешности измерений до нуля. В то же время поперечная магнитная анизотропия сохраняет некоторый остаточный эффект, превышающий 10 % от начальной величины K_u . Возможно, что деформации, величина которых меньше уровня чувствительности рентгенодифракционного метода ($\sim 7 \times 10^{-4}$), при этом остаются. Константа магнитострикции в чистом α -железе равна 20×10^{-6} , а в упорядоченной Fe_3Si фазе она имеет отрицательное значение, равное -20×10^{-6} [178]. При температуре 600°C и выше начинается кристаллизация аморфной матрицы, увеличиваются размеры нанокристаллов и могут происходить изменения в их структуре [50,189], что проявляется, например, в существенном увеличении коэрцитивной силы. Влияние этих процессов на остаточный эффект ТМехО требует отдельного исследования.

Аналогичная картина была обнаружена в работе [60], где по сдвигам одного рефлекса (620) (в индексации для $D0_3$ фазы, здесь соответствует пику (310)) строилась зависимость деформации решетки $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ сплава от нагрузки, приложенной в процессе отжига. Было показано, что удлинение межплоскостных расстояний в решетке ($\varepsilon = \Delta d/d$) пропорционально приложенной нагрузке и линейно коррелирует с энергией магнитной анизотропии, K_u , которая описывается выражением: $K_u = -2/3 \cdot \lambda_s \cdot E \cdot \varepsilon$, где λ_s – магнитострикция насыщения, E

– модуль упругости. При последующем отжиге образцов при температуре 550°C была обнаружена релаксация магнитной анизотропии и деформации структуры. Результаты для всех образцов с различными стадиями релаксации попали на ту же линию, описывающую зависимость константы магнитной анизотропии, K_u , от относительной величины удлинения, ε , после TMexO с разными нагрузками [60].

Наведенная поперечная магнитная анизотропия типа «легкая плоскость», наблюдаемая в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ после TMexO , обусловлена остаточными деформациями решетки и может быть описана поперечным эффектом Виллари (раздел 4.1). Решающую роль в формировании поперечной магнитной анизотропии играет присутствующая в нанокристаллах Fe_3Si фаза, которая характеризуется отрицательным значением константы тетрагональной магнитострикции λ_{100} [178]. Оценка объемной доли Fe_3Si фазы в нанокристаллах, выполненная по данным ЯГР-спектроскопии, дает не менее 80 % от объема Fe-Si кристаллов [190]. Основываясь на этих положениях, можно рассмотреть взаимные ориентации направлений деформации и намагниченности в нанокристаллах. Наибольшие растяжения соответствуют продольной ориентации одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ вдоль ленты. Благодаря поперечному эффекту Виллари намагниченность в таких нанокристаллах должна быть направлена вдоль одной из двух других легких осей, ориентированных поперек ленты. Растяжение решетки вдоль направления $[110]$ приведет к намагничиванию вдоль направления $[001]$, что также соответствует поперечному намагничиванию. Максимальное отклонение намагниченности от поперечной плоскости будет иметь место в нанокристаллах, ориентированных осью $\langle 111 \rangle$ вдоль ленты и растянутых в наименьшей степени. В этом случае намагниченность будет направлена вдоль одной из легких осей $\langle 100 \rangle$, составляющей с продольным направлением угол около 55° . Поэтому оси намагниченности нанокристаллов будут заключены в пределах $\pm 35^{\circ}$ по отношению к плоскости, нормальной к оси ленты. Чем больше относительные искажения (растяжения и сжатия), тем больше магнитоупругая энергия, и тем больше вклад в константу поперечной магнитной анизотропии. Поэтому тетрагональная анизотропия деформаций обостряет поперечный характер наводимой при отжиге

под нагрузкой магнитной анизотропии, так как наибольший вклад в энергию поперечной магнитной анизотропии дают нанокристаллы, ориентированные одной из легких осей вдоль ленты, растянутые вдоль этой же оси, и сжатые в поперечном направлении. В нагретом до $500 - 550^{\circ}\text{C}$ состоянии понижается жесткость окружающей нанокристаллы аморфной матрицы, сжатые нанокристаллы несколько расширяются. Остаточные деформации решетки нанокристаллов релаксируют, и, как следствие, уменьшаются энергия магнитоупругого взаимодействия и константа индуцированной магнитной анизотропии.

Гораздо менее успешно объясняет наблюдаемые закономерности гипотеза о направленном упорядочении атомов кремния в нанокристаллах [54,57,57,191], которая сводится к тому, что при TMexO пары атомов кремния преимущественно ориентируются вдоль направления приложения нагрузки при отжиге и охлаждении, подобно тому, как это происходит в кристаллах сплава железо–кремний (раздел 3). Переориентация пар происходит в процессе активного диффузионного перемещения атомов и вакансий при повышенных температурах и достигнутое состояние (ближний порядок) замораживается при нормальных условиях. Если направленное упорядочение атомов кремния аналогично тому, какое имеет место в массивных кристаллических образцах сплавов железо–кремний, то направление магнитной анизотропии должно совпадать с направлением преимущественной ориентации пар. Поэтому эта гипотеза не может объяснить происхождение поперечной магнитной анизотропии.

Кроме того, в кристаллических сплавах железо–кремний направленное упорядочение пар атомов кремния имеет место при малых концентрациях кремния в области неупорядоченного твердого раствора кремния в железе [125,192]. При 8 % Si появляются первые признаки упорядоченной фазы Fe_3Si , рост которой подавляет парное упорядочение. Если концентрация кремния увеличивается от 8 до 14 %, то эффект наведения осевой магнитной анизотропии вдоль одной из легких осей падает [15]. При содержании кремния свыше 14 % в кристаллических сплавах магнитная анизотропия не наводится, предполагается, что это происходит за счет полного поглощения атомов кремния фазой Fe_3Si . Концентрация кремния в

нанокристаллах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ по данным ЯГР–спектроскопии приближается к 18–20 %, а объемная доля Fe_3Si фазы достигает 80 % объема нанокристаллов. Поэтому при попытке перенести закономерности, наблюдаемые в кристаллических сплавах железо–кремний на нанокристаллы в сплаве Fe–Si–Nb–Cu–B, возникают серьезные противоречия. В крайнем случае, направленным упорядочением атомов кремния в нанокристаллах можно объяснить продольную магнитную анизотропию, наводимую при ТМехО в нанокристаллах при низких концентрациях кремния [56,190].

Термическая устойчивость магнитных свойств определяется температурой, при которой проводится термообработка образцов [58], потому что этой температурой определяются механические свойства аморфной матрицы, окружающей нанокристаллы. Повышение этой температуры свыше 570°C неэффективно, поскольку материал переходит в новое состояние с неоптимальными магнитными свойствами [50]. Включаются процессы вторичной кристаллизации, в матрице начинают выделяться бориды железа, резко ухудшаются магнитные свойства материала: увеличивается коэрцитивная сила, падает магнитная проницаемость.

4.3 Структура и свойства сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu с разным содержанием кремния и магнитной анизотропией, индуцированной термомеханической обработкой

Состояние с анизотропией магнитных свойств типа «легкая плоскость», полученное под действием растягивающей нагрузки при нанокристаллизующем отжиге в образце сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, было идентифицировано по наклонным петлям магнитного гистерезиса и по отклонению магнитных моментов от плоскости образца, которое было установлено при анализе ЯГР–спектров [53]. Впервые в работе [53] было сделано предположение о том, что поперечная магнитная анизотропия связана с остаточными упругими напряжениями в решетке нанокристаллов, имеющих отрицательную константу магнитострикции.

Позднее в работе [56] было показано, что характер магнитной анизотропии, наводимой в сплаве $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ при термомеханической обработке (ТМехО), зависит от содержания кремния – X . При $X \leq 8$ после ТМехО в образцах сплава наводится магнитная анизотропия типа «легкая ось», единственная ось которой ориентирована вдоль ленты или вдоль направления приложения нагрузки при ТМехО. При перемагничивании вдоль ленты возрастают магнитная проницаемость и остаточная намагниченность, петля гистерезиса становится прямоугольной. Если же концентрация кремния $X \geq 11$, то после отжига под нагрузкой образуется поперечная магнитная анизотропия (типа «легкая плоскость»). В этом случае магнитная проницаемость становится постоянной в широком интервале магнитных полей (до 10 кА/м), а петля магнитного гистерезиса – наклонной, намагниченность преимущественно ориентируется в плоскости, поперечной направлению приложения нагрузки при ТМехО.

4.3.1 Магнитные свойства сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu в нанокристаллическом состоянии

Исследования выполнялись на образцах сплавов $\text{Fe}_{73.5-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 0, 6, 8, 9.5, 11, 13.5$) в виде лент шириной 1 мм и толщиной 20 мкм, которые были получены в исходном аморфном состоянии методом быстрой закалки из расплава, при котором расплавленный металл выбрасывается через отверстие на вращающееся медное колесо. Затем одна часть образцов подвергалась нанокристаллизующему отжигу (НО) при температуре 520°C в течение 120 минут, а другая - термомеханической обработке (ТМехО). Последняя состояла в отжиге (120 минут при 520°C) и охлаждении лент до комнатной температуры под растягивающей нагрузкой порядка 440 МПа. Термообработки проводились на воздухе. В процессе отжига при температуре 510 – 570°C не происходит вторичная рекристаллизация и коэрцитивная сила не проявляет резких изменений [56].

В результате термообработок были получены образцы сплавов в разных состояниях: исходные (или сразу после закалки на диске), нанокристаллические

(после НО) и подвергнутые ТМехО. Магнитное состояние образцов контролировалось по виду петель гистерезиса. Петли гистерезиса образцов сплава после НО и ТМехО, впервые приведенные в работе [56], измеренные при перемагничивании вдоль ленты, сравниваются на рисунке 4.13.

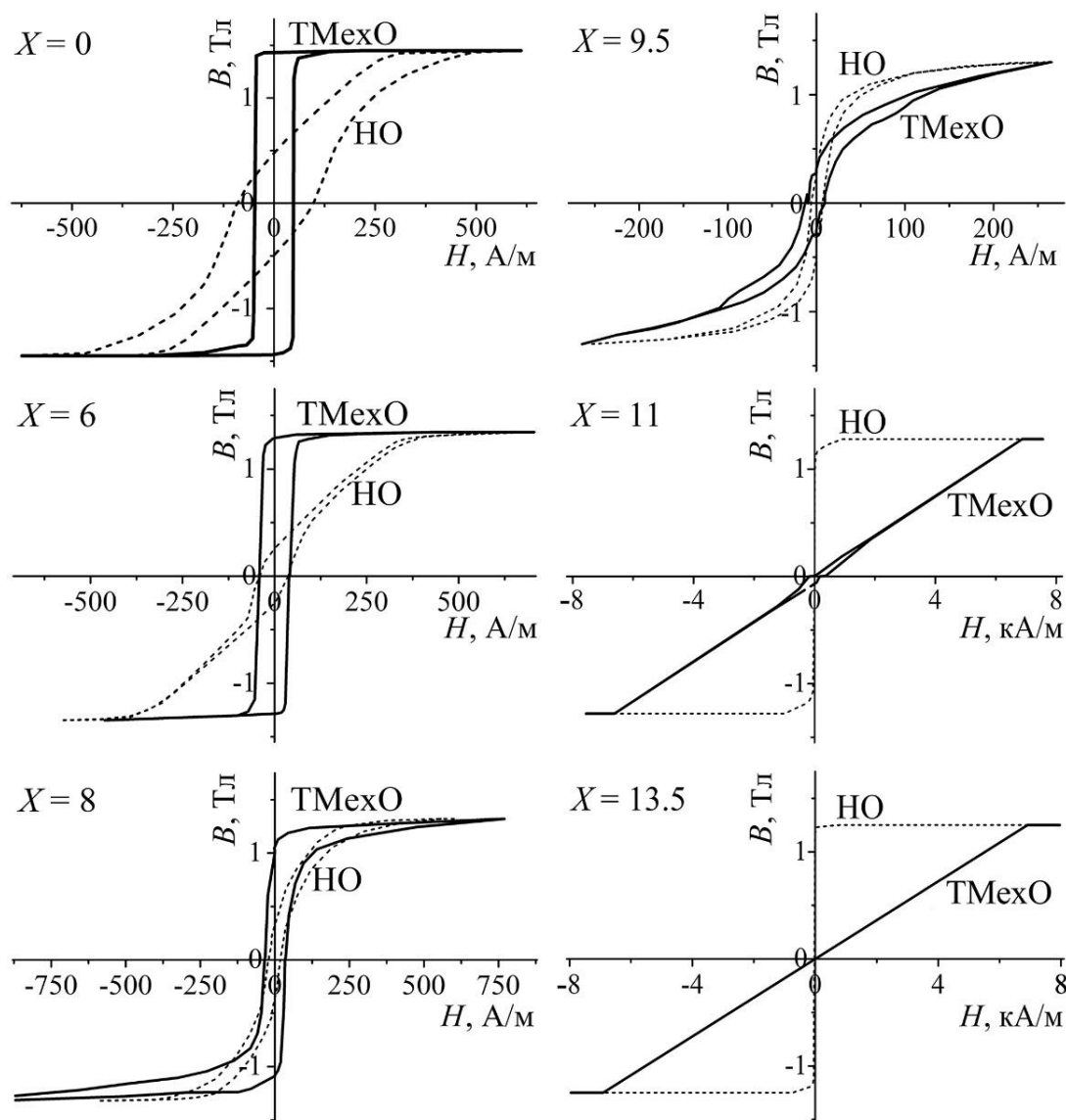


Рисунок 4.13 – Петли гистерезиса, измеренные на образцах системы $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с разными значениями X после нанокристаллизующего отжига без нагрузки (НО) и под нагрузкой (ТМехО).

Видно, что с увеличением содержания кремния X от 0 до 13.5 в образцах, прошедших НО, происходит уменьшение величины намагниченности насыщения,

B_s , от 1.45 до 1.25 Тл; коэрцитивная сила, H_c , уменьшается от 95 А/м при $X = 0$ до 0.5 А/м при $X = 13.5$ (данные для всех значений X приведены в таблице 7.3). После ТМехО коэрцитивная сила уменьшается только для сплава без кремния ($X = 0$).

Наиболее существенные изменения после ТМехО наблюдаются в форме петель гистерезиса, причем характер изменения в большой степени зависит от содержания кремния. В образцах с содержанием кремния $X < 8$ петли гистерезиса после НО наклонные, а после ТМехО они становятся прямоугольными с высокой величиной остаточной намагниченности, что свидетельствует о наведении продольной магнитной анизотропии. При $X = 8$ разница в наклоне петель после НО и ТМехО гораздо меньше, чем при меньшем содержании кремния, но петля после ТМехО идет выше, чем после НО. При $X = 9.5$ петли после НО и ТМехО тоже близки, но петля после ТМехО идет ниже, чем после НО, то есть остаточная намагниченность в результате ТМехО уменьшается. В образцах с $X > 9.5$ после ТМехО петли становятся наклонными, что свидетельствует о наведении поперечной магнитной анизотропии. Образец с $X = 13.5$ после ТМехО имеет наклонную петлю гистерезиса с постоянной величиной магнитной проницаемости в интервале магнитного поля от -6800 до 6800 А/м.

Таблица 4.3 – Величина намагниченности насыщения, B_s , и коэрцитивной силы, H_c , в зависимости от содержания кремния в нанокристаллическом сплаве $Fe_{87-x}Cu_1Nb_3Si_xB_9$

Параметр	X					
	0.0	6.0	8.0	9.5	11.0	13.5
B_s , Тл	1.45	1.345	1.32	1.30	1.28	1.25
H_c , А/м	95	40	20	6.0	3.9	0.5

Результаты многочисленных исследований, суммированные в обзорах [50,193], показывают, что магнитные свойства нанокристаллических $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ сплавов зависят от состава сплава, атомной структуры и условий термообработки.

4.3.2 Структура железокремнистых нанокристаллов с разным содержанием кремния

4.3.2.1 Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов

Рентгеновские дифрактограммы измерялись на четырехкружном рентгеновском дифрактометре в геометрии на просвет с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения Mo K_α . Схема эксперимента приведена на рисунке 4.2 в разделе 4.1.

Образцы в виде прямоугольной пластины были приготовлены из фрагментов лент, которые наклеивались на оправки, имеющие форму тонких и узких колец, параллельно друг другу в несколько перекрывающихся слоев толщиной $\sim 40 - 50$ мкм. При $\theta-2\theta$ сканировании, когда угол ω равен θ , вектор рассеяния \mathbf{q} был в плоскости образца. Угол ω равен нулю, когда пластина образца перпендикулярна направлению падающего пучка рентгеновского излучения. Переход от продольного сканирования, когда вектор рассеяния направлен вдоль оси ленты, к поперечному сканированию осуществлялся с помощью поворота образца вокруг горизонтальной оси на 90° . Для образцов, прошедших ТМехО, при продольном сканировании вектор рассеяния был параллелен направлению приложения растягивающей нагрузки и перпендикулярен ему при поперечном сканировании. Для каждого образца дифрактограммы снимались для двух ориентаций в виде углового распределения интенсивности рассеяния при продольном и поперечном сканировании.

Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с разными $X = 0, 6, 8, 9.5, 11$ и 13.5 в исходном состоянии показаны на рисунке 4.14.

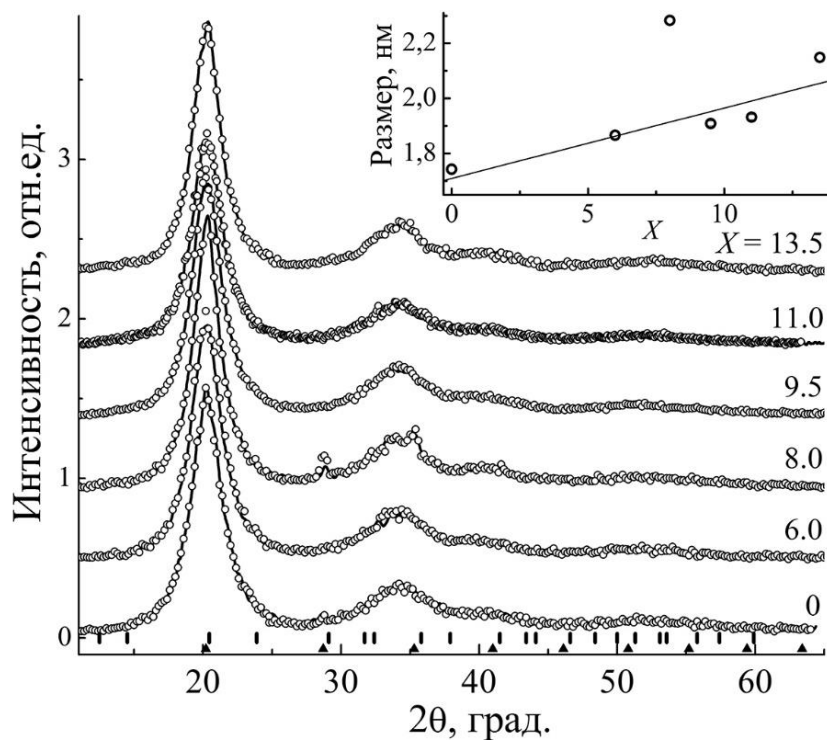


Рисунок 4.14 – Диффрактограммы сплавов $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в исходном состоянии, измеренные при продольном (сплошная линия) и поперечном (окружности) сканировании. Расчетные положения пиков для ОЦК структуры α -FeSi отмечены \blacktriangle , для Fe_3Si фазы – \blacksquare . На вставке показано изменение среднего размера областей с ближним порядком в зависимости от концентрации X .

В пределах точности измерений продольная и поперечная диффрактограммы для одного и того же образца не различимы.

Все диффрактограммы, приведенные на рисунке 4.14, имеют форму, типичную для квазиаморфного вещества. Расположение максимумов первого пика на углах $2\theta \approx 20^\circ$, совпадающее с максимумом интенсивности в брэгговском рефлексе (110) для ОЦК железа, дает основание предполагать, что в исходном состоянии в сплавах имеются регионы с ОЦК ближним порядком в расположении атомов. Поскольку атомы железа являются основным компонентом сплава, а кратчайшее расстояние между двумя атомами в α -Fe около 0.248 нм, то положение главного пика в дифракционной картине от неупорядоченного (аморфного) состояния можно оценить, как $2\theta_{\text{amorphous}} = 16.46^\circ$ [194].

Здесь и ниже для описания формы дифракционных линий выбран псевдо-войтиниан, который представляет собой линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса с одной и той же полушириной. После поправки на инструментальное разрешение определяется интегральная ширина рефлекса, а средний диаметр ОЦК зерен рассчитывается по формуле Шеррера (раздел 1.1, формула 1.1) [67].

Зависимость средних размеров областей с ОЦК упорядочением в расположении атомов от концентрации кремния показана на вставке на рисунке 4.14. Поэтому структура сплава в исходном состоянии может быть определена как мелкозернистая, высоко дефектная ОЦК структура с размерами зерен около 2 нм. Это утверждение подтверждается тем фактом, что широкие диффузные максимумы расположены близко к расчетным позициям для ОЦК рефлексов, которые показаны треугольниками на рисунке 4.14. Средний размер упорядоченных областей, которые дают вклад в основной пик в дифракционных картинах слабо зависит от концентрации кремния X . Одна точка при $X = 8$ выпадает из линейной зависимости, что, по-видимому, происходит из-за значительного числа относительно крупных, микронных размеров зерен железа, которые дают слабые узкие брэгговские пики (200) и (211) и узкий и интенсивный вклад в основной пик (110) в дифракционной картине. Ранее небольшое количество таких зерен железа наблюдалось в нанокристаллических образцах с $X = 0$ и 8 с помощью просвечивающей электронной микроскопии [56].

В дифрактограммах образцов сплава $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, подвергнутых нанокристаллизующему отжигу, которые приведены на рисунке 4.15, имеются пики с индексами Миллера (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321) и (330), разрешенными для ОЦК решетки $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Здесь и дальше используются индексы пиков для ОЦК решетки. В то же время параметр ячейки упорядоченной фазы Fe_3Si (структура $D0_3$) примерно в два раза больше, чем ячейки ОЦК $\text{Fe}(\text{Si})$ фазы. Поэтому, когда Fe_3Si фаза формируется в достаточном количестве, должны появиться сверхструктурные пики с полуцелыми индексами, например, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(1\frac{1}{2} 1\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ и т.д., а также пики с нечетной суммой целых индексов $(h k l)$, например, (100), (111), (210) и т.д. При имеющемся разрешении дифрактометра,

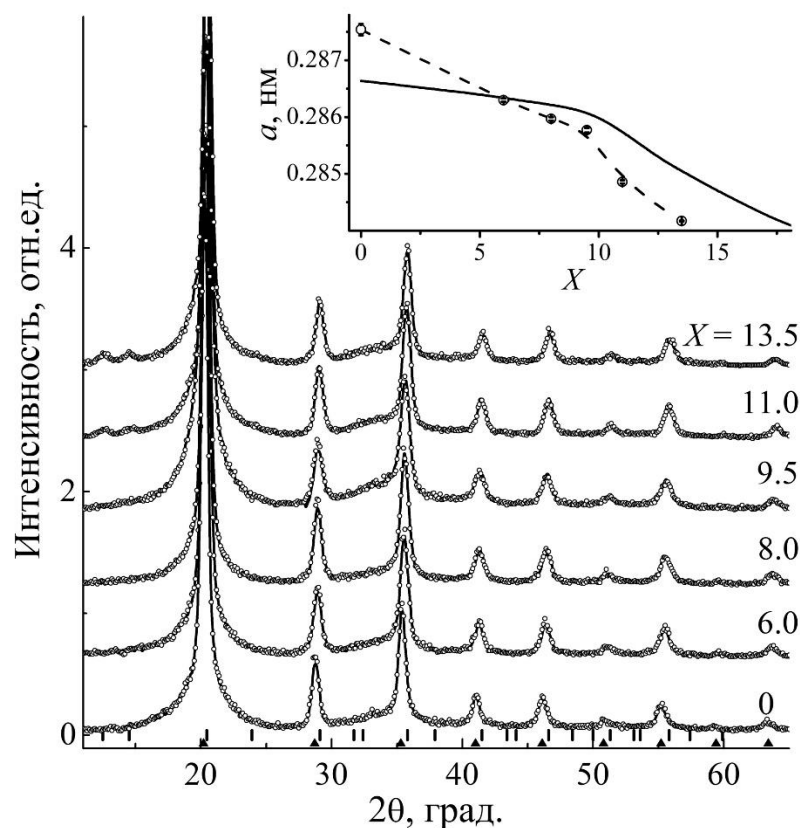


Рисунок 4.15 – То же, что на рисунке 4.14, но для образцов после нанокристаллизующего отжига. На вставке показана зависимость параметра решетки от концентрации кремния в кристаллическом Fe–Si сплаве [3,195] (сплошная линия) и в Fe(Si) нанокристаллах (полые круги, соединенные штриховой линией) по данным настоящей работы.

ОЦК пики ($h k l$) α -Fe(Si) фазы в дифракционных картинах совпадают с $D0_3$ пиками ($2h 2k 2l$) фазы Fe_3Si .

После отжига при температуре 520°C нанокристаллы появились во всех сплавах, независимо от концентрации кремния. Средний размер α -Fe(Si) нанокристаллов составляет 10 – 12 нм. С увеличением концентрации кремния (X) в сплавах, и, как следствие, в нанокристаллах, брэгговские пики слегка сдвигаются в направлении больших углов рассеяния. Это означает, что параметр элементарной ОЦК ячейки уменьшается, как и в объемных кристаллах Fe–Si [3,195]. Зависимости параметра элементарной ячейки от X в нанокристаллах и в объемных образцах, показанные во вставке на рисунке 4.15, очень похожи. Но более резкий спад кривой

$a(X)$ для нанокристаллов, по-видимому, объясняется тем, что концентрация кремния в нанокристаллах растет быстрее, чем средняя концентрация X .

Необычное для кристаллического железа большое значение параметра решетки в нанокристаллическом сплаве без кремния (при $X = 0$), возможно, объясняется присутствием небольшого количества атомов ниобия (атомный радиус 0.146 нм) в качестве примеси замещения в решетке железа (атомный радиус 0.126 нм). При $X > 0$ кремний (атомный радиус 0.118 нм) вытесняет ниобий из нанокристаллов, поэтому параметр решетки уменьшается по мере увеличения X . При $X \approx 6$ линии $a(X)$ для кристаллов и нанокристаллов пересекаются. Излом на кривой $a(X)$ для Fe–Si кристаллов вблизи значения $C_{Si} = X/100 = 0.10$ обусловлен формированием фазы Fe_3Si с $D0_3$ структурой, что было экспериментально зафиксировано при исследовании локального упорядочения в монокристаллах железо–кремний с 8 и 10 % кремния, как описано в разделе 3.5 [196]. Элементарная ячейка $D0_3$ состоит из восьми ОЦК ячеек, и ее параметр (0.5652 нм) меньше, чем удвоенный параметр элементарной ячейки ОЦК Fe (0.5732 нм). Поэтому при увеличении C_{Si} , когда объемная доля упорядоченной Fe_3Si фазы быстро нарастает, тогда и параметр ячейки сплава уменьшается быстрее при $C_{Si} > 0.10$, чем в α -FeSi фазе при $C_{Si} < 0.10$. Аналогичное поведение $a(X)$ наблюдается в нанокристаллах сплава $Fe_{87-X}Si_XB_9Nb_3Cu_1$.

Появление фазы Fe_3Si в сплаве $Fe_{87-X}Si_XB_9Nb_3Cu_1$ при $X = 11$ и 13.5 обнаруживается по двум сверхструктурным пикам ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) и (100) на углах $2\theta \approx 12^\circ$ и 14° в соответствующих дифрактограммах. Другие пики фазы Fe_3Si не различимы, потому что они перекрываются пиками α -FeSi фазы или их интенсивность является слишком низкой.

Дифрактограммы, измеренные при продольном и поперечном сканировании, приведенные на рисунке 4.15, совпадают. Диффузный фон под брэгговскими пиками происходит от аморфной матрицы, окружающей нанокристаллы. Фазовый анализ сплава с $X = 13.5$, выполненный в разделе 4.1, показывает, что вклады α -FeSi, Fe_3Si и аморфной фазы сопоставимы. В нанокристаллах Fe_3Si фаза является преобладающей. С уменьшением X доля Fe_3Si

снижается, и при $X \leq 9.5$ сохраняются только α -Fe(Si) нанокристаллы и аморфная матрица.

В дифрактограммах образцов сплава, которые были подвергнуты ТМехО, приведенных на рисунке 4.16, наблюдаются заметные сдвиги брэгговских пиков.

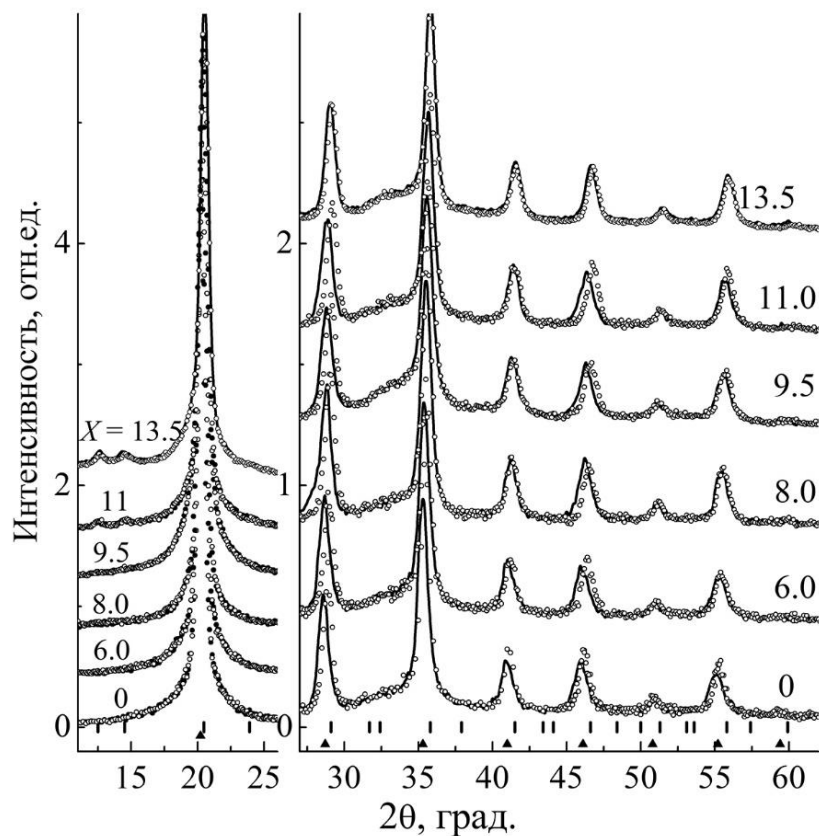


Рисунок 4.16 – То же самое, что и на рисунках 4.14 и 4.15, но для образцов, подвергнутых ТМехО. Шкала интенсивности на правой стороне рисунка в два раза больше, чем на левой.

Профили отдельных дифракционных пиков, измеренных при продольном и поперечном сканировании, образцов сплавов $Fe_{87-X}Si_XNb_3Cu_1$ при $X = 6$ и 13.5 показаны на рисунках 4.17 и 4.18 соответственно. В продольном скане пики смещены в направлении меньших углов рассеяния. Это означает, что межплоскостные расстояния в нанокристаллах увеличились вдоль направления приложения нагрузки при ТМехО. В поперечном скане пики смещены в обратном направлении, и, следовательно, межплоскостные расстояния уменьшились.

Размеры относительных сдвигов шести пиков, приведенных на рисунках 4.17 и 4.18, различаются, что происходит из-за анизотропии деформаций нанокристаллов. Наибольшие сдвиги пиков наблюдаются для рефлексов (200) и (310), средние по величине – для (211), (220) и (321), в то время как в пределах экспериментального разрешения никаких сдвигов не видно для рефлексов (222). Характер смещений рефлексов в дифрактограммах $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ сплавов с другими значениями X похож на то, что показано для $X = 6$ и 13.5 на рисунках 4.17 и 4.18, соответственно.

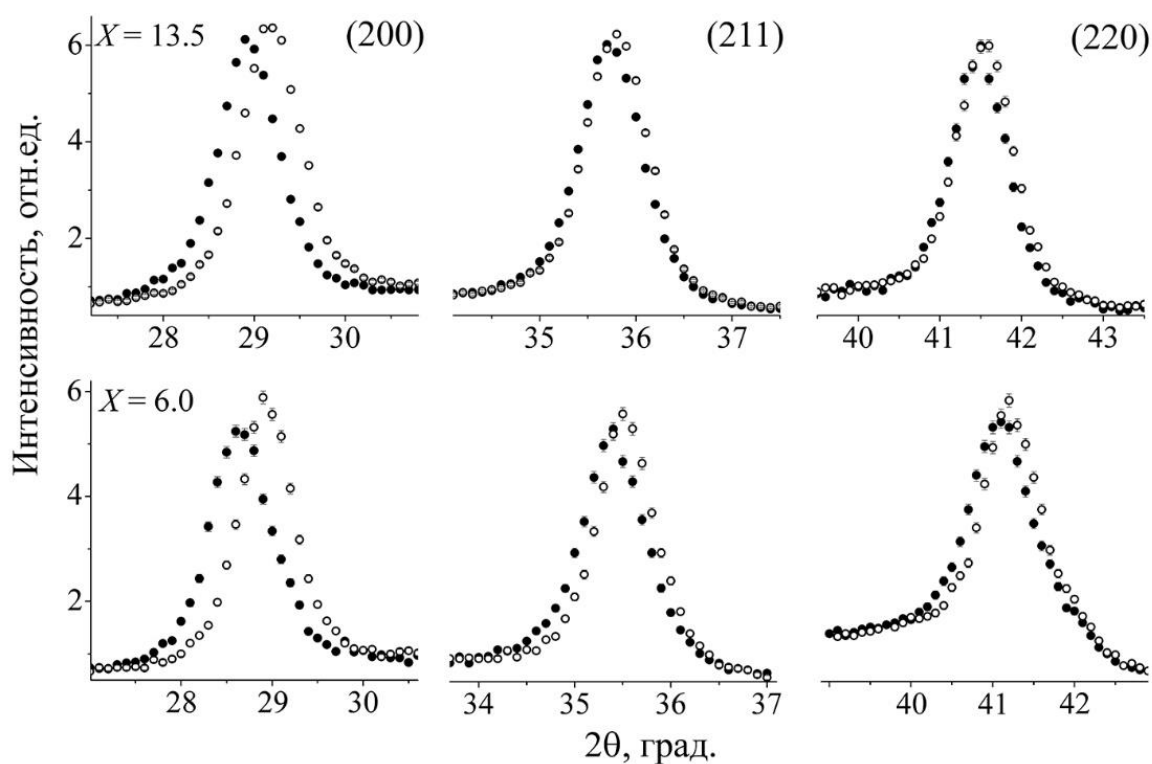


Рисунок 4.17 – Профили дифракционных пиков (200), (211) и (220) образцов сплавов $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ при $X = 13.5$ и 6 после ТМехО, измеренные сканированием вдоль (●) и поперек (○) ленты или направления приложения нагрузки при ТМехО.

Деформации нанокристаллов можно описать относительным изменением $(\Delta d_{hkl}/d_{hkl})$ межплоскостного расстояния d_{hkl} в их решетке. Позиции всех пиков $(h k l)$ в дифрактограмме были определены методом наименьших квадратов.

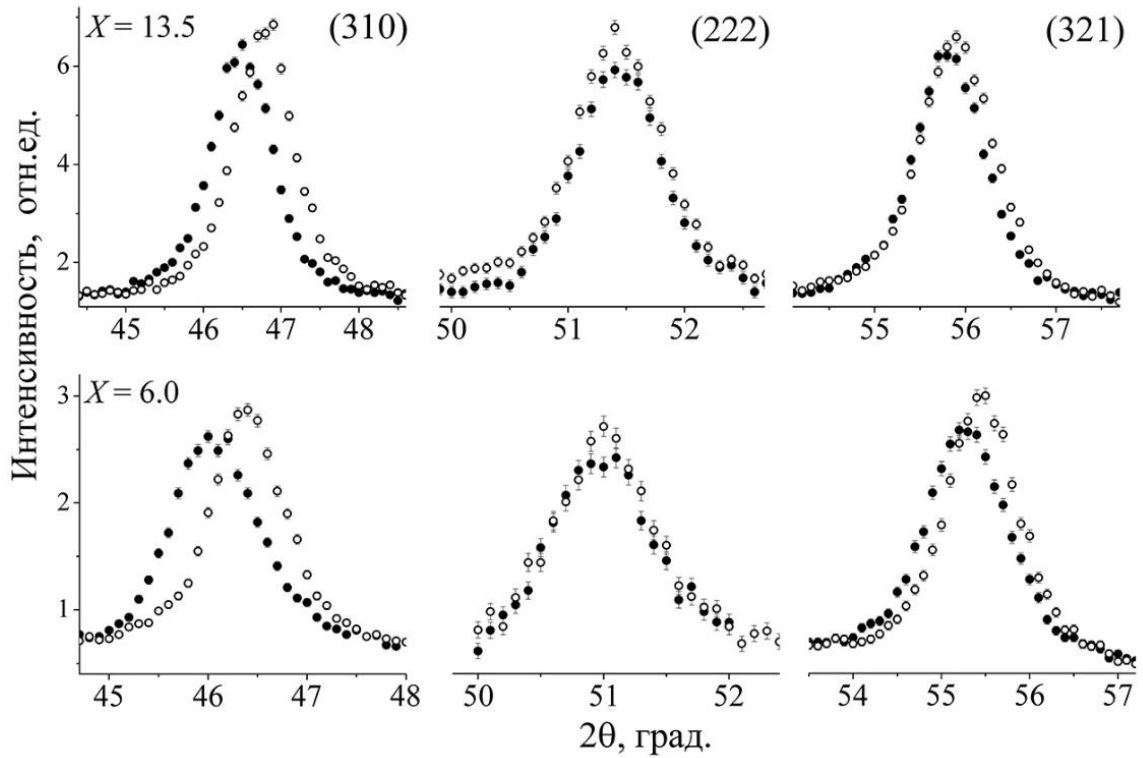


Рисунок 4.18 – Профили пиков (310), (222) и (321) тех же образцов и в тех же условиях, что на рисунке 4.17.

Профиль пика описывался функцией псевдо-Войта, представляющей собой линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса с одинаковой шириной на половине максимума. Каждый пик рассматривался как сумма двух функций псевдо-Войта, соответствующих вкладам двух линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в спектре MoK_{α} . Значение Δd_{hkl} определялось как разница между значениями d_{hkl} , рассчитанными из уточненных позиций пиков ($h k l$) в дифрактограмме, измеренной при продольном (и поперечном) сканировании, образца, который был подвергнут ТМехО и дифрактограммы образца, подвергнутого НО. В результате этой процедуры, относительные значения остаточных деформаций нанокристаллов, $\varepsilon_{hkl} = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$, были получены для разных направлений $[h k l]$ в решетке, параллельно и перпендикулярно направлению приложения нагрузки во время ТМехО, независимо учитывающие остаточные расширения и сжатия решетки, соответственно. Их зависимости от угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей к нему оси $\langle 111 \rangle$ показаны на рисунке 4.19.

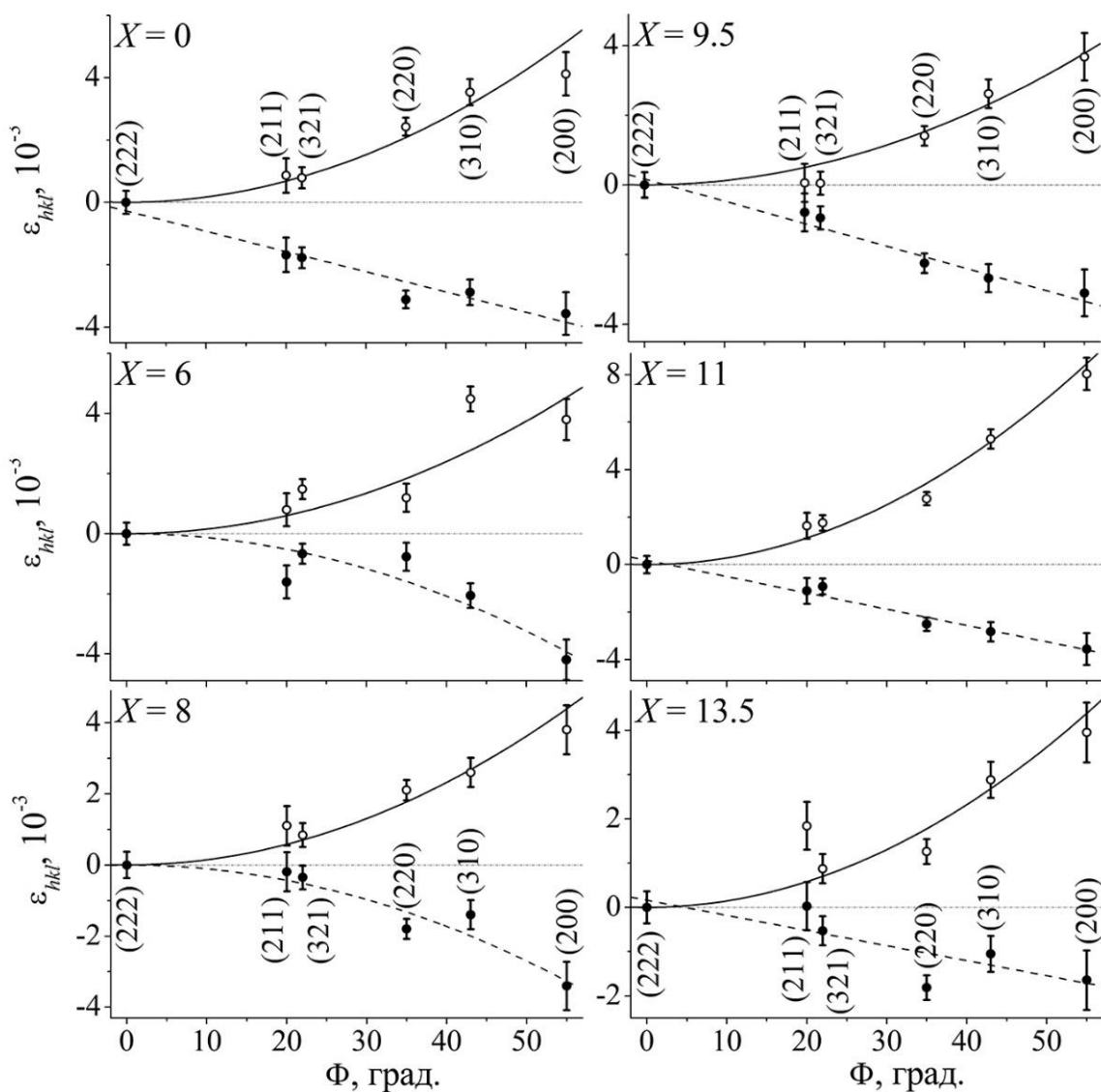


Рисунок 4.19 – Относительные изменения межплоскостных расстояний $\varepsilon_{hkl} = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$: продольные растяжения (○) и поперечные сжатия (●) в сплавах с разным содержанием кремния X в зависимости от угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. Линии показывают варианты аппроксимации деформаций линейной или квадратичной функциями.

При любых концентрациях кремния X эти зависимости имеют монотонной и нелинейный характер. Остаточная деформация как в виде растяжения решетки, так и в виде ее сжатия имеет наименьшее значение в направлении $\langle 111 \rangle$ и максимальное в направлении $\langle 100 \rangle$. Относительные размеры деформаций, показанных на рисунке 4.19, сведены в таблицу 4.4.

Таблица 4.4 – Относительные изменения межплоскостных расстояний $\varepsilon_{hkl} = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ (в %) в зависимости от угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ для сплавов с разным содержанием кремния X

$h k l$	Φ , град.	X					
		0	6	8	9.5	11	13.5
вдоль ленты – растяжение							
200	55.0	0.41(7)	0.38(7)	0.38(7)	0.37(7)	0.80(7)	0.40(7)
211	20.0	0.08(5)	0.08(5)	0.11(6)	0.17(3)	0.16(5)	0.18(5)
220	35.0	0.24(3)	0.12(5)	0.21(3)	0.14(3)	0.28(3)	0.13(3)
310	43.0	0.35(4)	0.45(4)	0.26(4)	0.26(4)	0.53(4)	0.29(4)
222	0.0	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)
321	22.0	0.08(3)	0.15(3)	0.08(3)	0.05(3)	0.18(3)	0.09(3)
поперек ленты – сжатие							
200	55.0	-0.36(7)	-0.42(7)	-0.34(7)	-0.31(7)	-0.36(7)	-0.16(7)
211	20.0	-0.17(6)	-0.16(5)	-0.02(5)	-0.08(5)	-0.11(5)	0.00(5)
220	35.0	-0.31(3)	-0.08(5)	-0.18(3)	-0.12(3)	-0.25(3)	-0.18(3)
310	43.0	-0.29(4)	-0.21(4)	-0.14(4)	-0.27(4)	-0.28(4)	-0.11(4)
222	0.0	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)	0.00(4)
321	22.0	-0.18(3)	-0.07(3)	-0.04(3)	-0.09(3)	-0.09(3)	-0.05(3)

Концентрационные зависимости остаточных растяжений и сжатий приведены на рисунке 4.20. Общая тенденция в зависимости ε_{hkl} от X , т.е. уменьшение ε_{hkl} с ростом X , находится в соответствии с повышением жесткости сплавов Fe–Si с увеличением концентрации кремния [197].

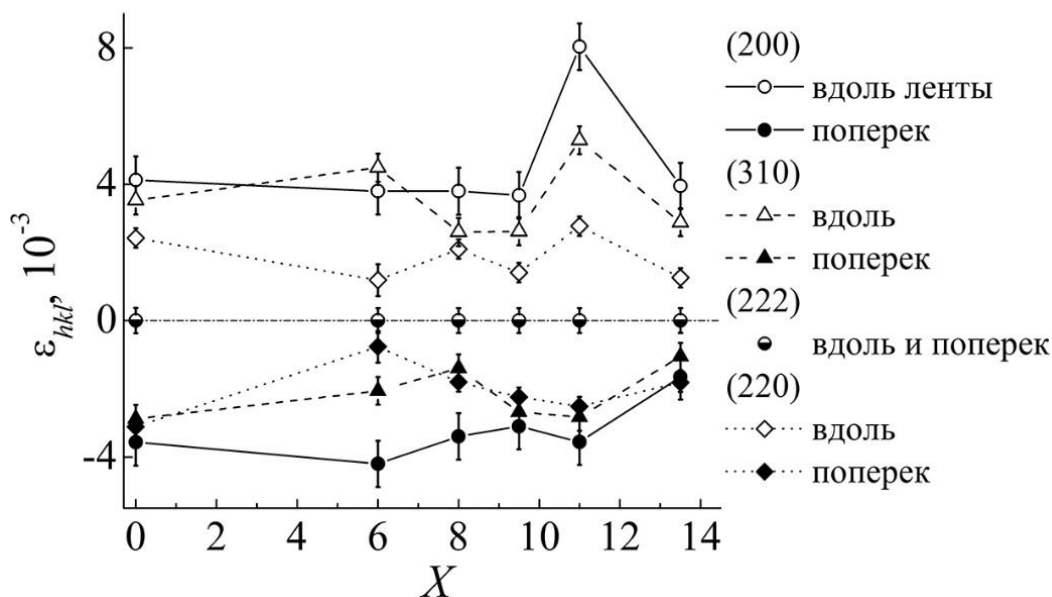


Рисунок 4.20 – Зависимость относительного растяжения (вдоль ленты) и сжатия (поперек ленты) решетки нанокристаллов для межплоскостных расстояний (200), (220), (310) и (222) от содержания кремния X .

Предполагается, что одинаковые нагрузки при ТМехО приводят к меньшему растяжению по мере увеличения X , и, как следствие, после охлаждения образцов остается меньшая по относительной величине деформация. Некоторое размягчение, т.е. увеличение ϵ_{hkl} , наблюдается при $X = 11$, как раз там, где имеет место резкое уменьшение $a(X)$, показанное на вставке рисунке 4.15, что связывается с увеличением объемной доли упорядоченной Fe_3Si фазы. Однако этот момент требует дополнительного изучения, так как нагрузка и создаваемое ею напряжение при ТМехО в ленточных образцах контролировались недостаточно точно.

Если при низких концентрациях кремния в сплаве ($X = 0 \div 9.5$), значения относительных остаточных деформаций, ϵ_{hkl} , в продольном (растяжения) и поперечном (сжатия) направлениях примерно равны, то при $X = 11$ и 13.5 , относительные деформации нанокристаллов в направлении приложения растягивающего напряжения примерно в два раза выше, чем в поперечном направлении (рисунок 4.20).

Наблюдаемые в рентгendifракционном эксперименте искажения структуры нанокристаллов в образцах сплава $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, подвергнутых термомеханической обработке, можно интерпретировать следующим образом. При измерении в трансмиссионной геометрии образец юстируется так, чтобы при $\theta=2\theta$ сканировании вектор рассеяния \mathbf{q} постоянно находится в плоскости образца. В этом случае все нанокристаллы, у которых нормали к плоскости (hkl) параллельны вектору рассеяния \mathbf{q}_{hkl} в пределах инструментального разрешения, будут вносить вклад в интенсивность рефлекса (hkl) в рентгеновской дифрактограмме. Положение максимума (hkl) пика в θ -углах $-\theta_{hkl}$ будет указывать на среднее расстояние между плоскостями (hkl) в направлении сканирования. Концы кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ множества таких нанокристаллов будет описывать круги на сфере единичного радиуса, принадлежащих плоскостям, нормальным вектору рассеяния \mathbf{q} , как показано на рисунке 4.9 (а).

Поэтому при сканировании вдоль ленты из позиций (hkl) максимумов можно установить изменения межплоскостных расстояний в нанокристаллах, в которых соответствующие (hkl) плоскости перпендикулярны направлению приложения растягивающей нагрузки \mathbf{P} в процессе ТМехО (в этом случае, $\mathbf{q}_{hkl} \parallel \mathbf{P}$). При поперечном сканировании положения пиков (hkl) также характеризуют расстояния между плоскостями (hkl) с нормальными, ориентированными поперек ленты или поперек \mathbf{P} ($\mathbf{q}_{hkl} \perp \mathbf{P}$). В случае рефлекса (200), для которого ориентация осей показана на рисунке 4.9 (б), угол Φ между нормалью к плоскостям (200), параллельным вектору рассеяния \mathbf{q}_{200} и осью $\langle 111 \rangle$ в нанокристаллах $\sim 55^\circ$. Наибольшие деформации нанокристаллической решетки как раз наблюдаются вдоль осей $\langle 100 \rangle$ (рисунки 4.19 и 4.20; таблица 4.4).

Таким образом, после ТМехО деформация исходно кубической элементарной ячейки имеет тетрагональный характер: растяжение вдоль $[100]$ ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{P}$) и сжатие вдоль $[010]$ и $[001]$ ($\mathbf{q} \perp \mathbf{P}$). Тетрагональный характер деформаций может быть объяснен смещениями атомов ОЦК решетки во время ТМехО под действием растягивающих напряжений. Если атомы представить в виде твердых шаров, то в ОЦК-ячейке они касаются друг друга в направлениях

пространственных диагоналей куба, $\langle 111 \rangle$. При растяжении ячейки вдоль $[100]$ их плотный контакт сохраняется, если восемь атомов в вершинах куба сдвигаются к центральному атому вдоль диагоналей граней куба $\langle 110 \rangle$.

Конкретный случай ориентации нанокристаллических осей для рефлекса (222) показан на рисунке 4.9 (в). Оси $\langle 100 \rangle$ нанокристаллов, которые вносят вклад в рефлекс (222), лежат на поверхности конуса с раствором $\sim 2 \times 55^\circ = 110^\circ$, а угол Φ равен нулю. Можно предположить, что отсутствие деформации или ее минимальная величина в направлении $\langle 111 \rangle$ обусловлены сильным взаимодействием ближайших атомов, расположенных вдоль пространственных диагоналей куба в ОЦК решетке. Это взаимодействие препятствует увеличению расстояний между ближайшими атомами при растяжении. В случае тетрагональных искажений расстояние между ближайшими соседями не меняется, немного меняются лишь направления связей между ближайшими атомами.

В принципе, искажения структуры нанокристаллов при воздействии растягивающих напряжений должны обсуждаться с использованием тензора упругих деформации. Однако на этом направлении имеются естественные сложности. Приложенное при ТМехО напряжение контролируется недостаточно точно, структурная информация, полученная из дифракционного эксперимента, весьма ограничена. Кроме того, химический состав нанокристаллов, вероятно, неоднороден. Наряду с Fe и Si нанокристаллы могут также включать другие атомы. Деформированные нанокристаллы находятся в жесткой аморфной матрице, в которой после ТМехО также, вероятно, существуют остаточные механические напряжения. Тем не менее, в дальнейшем будет введено количественное описание наблюдаемых после ТМехО деформаций ОЦК решетки нанокристаллов.

4.3.2.2 Анализ ЯГР–спектров нанокристаллических сплавов

Методом ядерного гамма–резонанса исследовалась локальная атомная структура, фазовый состав и ориентация намагниченности в образцах сплава в зависимости от термообработки и содержания кремния X. ЯГР–спектры образцов

сплава после отжига без нагрузки и после отжига под действием растягивающей нагрузки, рассчитанные из них функции распределения локальных координаций по сверхтонким полям – $P(H)$, и зависимость ориентации намагниченности от X были опубликованы ранее в работе В. В. Серикова и др. [56]. Изменение величины относительной объемной доли Fe_3Si фазы в зависимости от X , впервые было определено из анализа данных ЯГР–спектроскопии и опубликовано Н. В. Ершовым с соавторами в монографии [190].

ЯГР–спектры образцов сплава $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 0, 4, 6, 8, 9.5, 11, 13.5$), прошедших нанокристаллизующий отжиг при температуре 520°C в течение 120 минут как в отсутствии нагрузки (НО), так и под действием растягивающей нагрузки, создающей напряжение около 440 Мпа (ТМехО), приведены на рисунке 4.21. Построенные из этих спектров функции распределения по сверхтонким полям $P(H)$ – на рисунке 4.22. Интенсивность вкладов в полях ниже 100 кЭ мала, поэтому диапазон сверхтонких полей H от 0 до 100 кЭ не показан. При анализе распределений по сверхтонким полям использовались мессбауэровские данные о структуре сплавов Fe–Si, приведенные в работах [41,198,199].

Качественный анализ концентрационной зависимости распределений $P(H)$, показанных на рисунке 4.22, дает следующие результаты. Для $X = 0$ функция распределения локальных окружений атомов железа имеет пик при $H = 330$ кЭ, слегка уширенный, но совпадающий с линией 8:0 (8 атомов Fe и 0 атомов Si в первой координационной сфере атома Fe) для чистого железа. Добавление кремния в сплав ($X = 4$ и 6) приводит к незначительному росту поля в максимуме пика 8:0 функции $P(H)$. По-видимому, появление атомов Si в удаленных (третьей или четвертой) координационных сферах Fe железа приводит к увеличению сверхтонкого поля на атоме железа. Кроме того, появляется и увеличивается объемная доля координации 7:1. После ТМехО линии 8:0 и 7:1 более широкие.

В сплаве с $X = 9.5$ еще имеется значительная доля структурной компоненты 8:0 с полем 330 кЭ, которая практически полностью исчезает из $P(H)$ при $X = 11$. В интервале X от 6 до 9.5 появляются первые признаки локальных конфигураций с четырьмя атомами Si в первой координационной сфере железа, 4:4, характерные

для $D0_3$ упорядочения. Для $D0_3$ упорядочения также характерно, что атом железа, который окружен только атомами железа в первой координационной сфере (координация 8:0), имеет шесть атомов Si во второй сфере. Поэтому в упорядоченном состоянии имеет место уменьшение сверхтонкого поля в максимуме распределения $P(H)$, соответствующего координации 8:0.

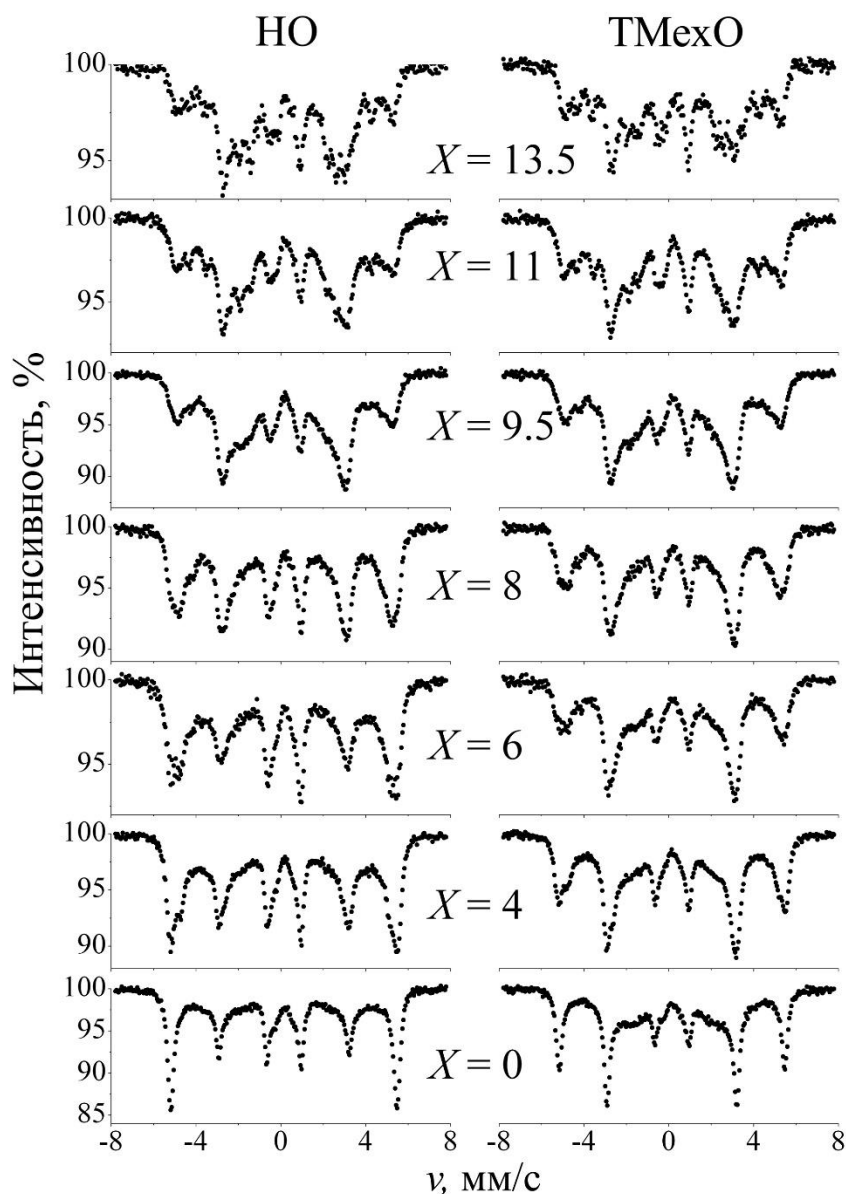


Рисунок 4.21 – Мессбауэровские спектры образцов сплавов с разными значениями X после нанокристаллизующего отжига (НО) при 520°C в течение 120 минут и TMexO при 520°C в течение 120 минут под растягивающим напряжением около 440 МПа.

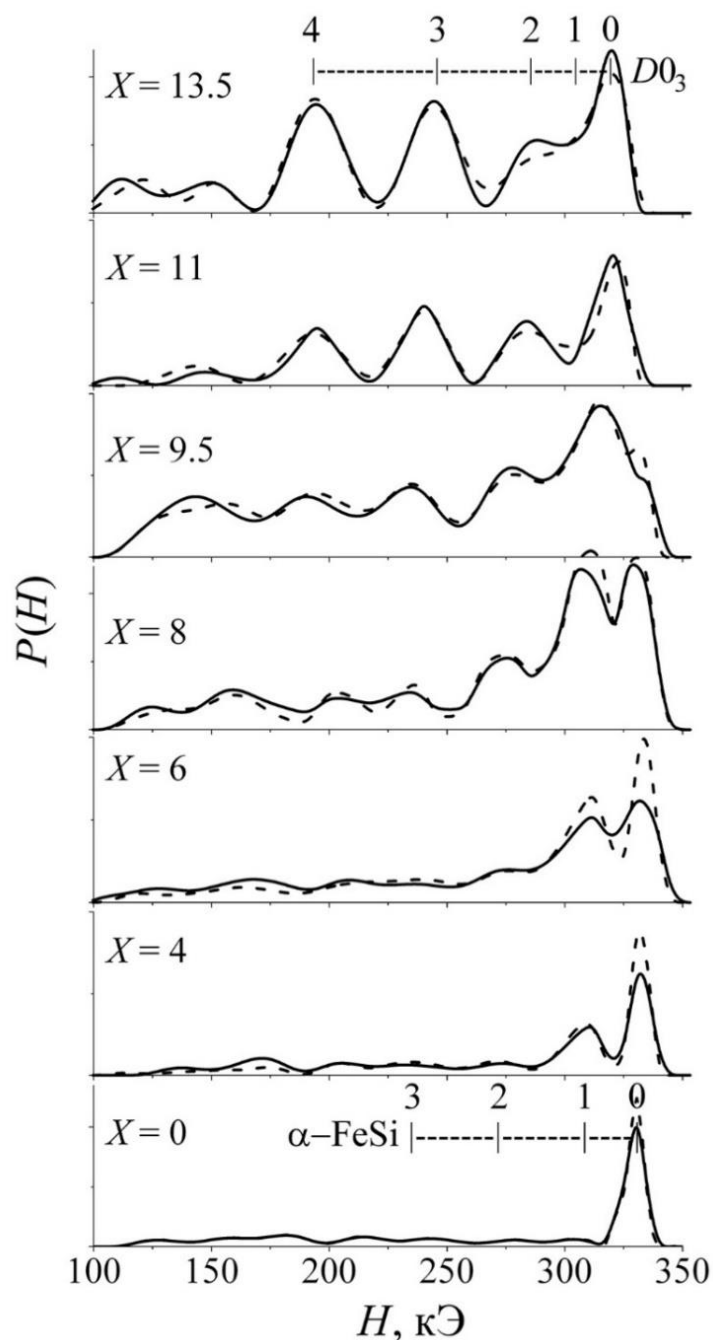


Рисунок 4.22 – $P(H)$ – функция распределения по сверхтонким полям, H , нанокристаллических сплавов $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с разными значениями X после НО (штриховая линия) и ТМехО (сплошная). Линейками, обозначенными $\alpha\text{-FeSi}$ и $D0_3$, отмечены положения линий от 0, 1, 2, 3 атомов Si в первой координационной сфере атома железа в разупорядоченном состоянии и 0, 1, 2, 3, 4 атомов Si – в упорядоченном состоянии сплава, соответственно.

При вычислении распределения $P(H)$ из ЯГР спектров были определены

коэффициенты A_2/A_1 , характеризующие отклонение магнитных моментов от плоскости образца [71], как отношение интенсивностей второй (пятой) и первой (шестой) линий мессбауэровского секстета. Коэффициенты A_2/A_1 зависят от средней ориентации намагниченности следующим образом: если магнитный момент перпендикулярен к плоскости образца, т.е. лежит вдоль направления падения γ -квантов, то $A_2/A_1 = 0$. В случае изотропного распределения магнитных моментов $A_2/A_1 = 0.67$. Если магнитные моменты располагаются в плоскости образца, то $A_2/A_1 = 1.33$.

На рисунке 4.23 приведены концентрационные зависимости коэффициента A_2/A_1 для исследованных сплавов, и величины константы наведенной в результате отжига под нагрузкой ТМехО анизотропии K_u , определенной по петлям гистерезиса (измеренным вдоль и поперек оси ленты с помощью вибромагнетометра [56]).

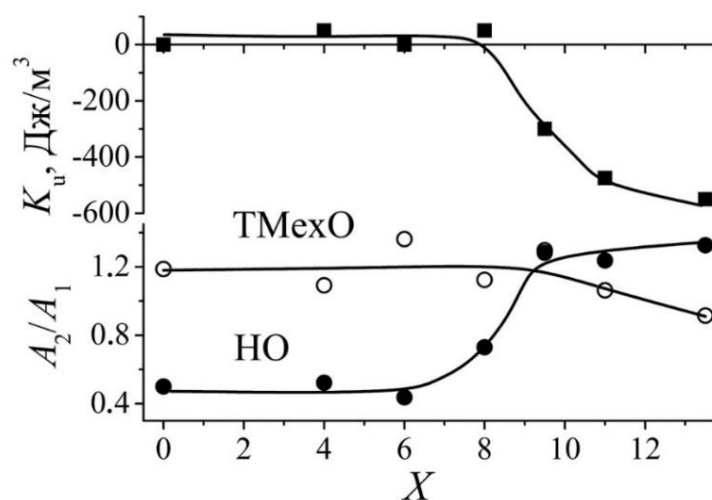


Рисунок 4.23 – Изменение константы магнитной анизотропии K_u (■) в образцах сплава после ТМехО и отношения A_2/A_1 образцов, подвергнутых НО (●) и ТМехО (○), в зависимости от содержания кремния X .

Видно, что на всех кривых имеется особенность в области состава $X \geq 8$. В случае отжига без растягивающего напряжения, магнитные моменты отклоняются от плоскости образца при малых концентрациях кремния ($X = 0 \div 8$), что в работе

[200] объясняется сильным влиянием боридов на зерна/нанокристаллы железа. Дальнейший рост содержания кремния приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов в плоскости образца. Возможно, что такие изменения ориентации намагниченности при росте X связаны с уменьшением энергии магнитокристаллической анизотропии в решетке нанокристаллов [201], что происходит по мере увеличения объемной доли упорядоченной фазы Fe_3Si в сплаве. После ТМехО магнитные моменты лежат в плоскости образца уже при малых концентрациях кремния, но ориентированы вдоль оси ленты, на что указывают прямоугольные петли гистерезиса (рисунок 4.13). При $X > 9.5$ они меняют ориентацию на поперечную и далее выходят из плоскости образца.

Концентрационная зависимость относительной объемной доли $D0_3$ фазы, $V_{rel}(X)$, показанная на рисунке 4.24 была построена с использованием структурных и магнитных параметров из работы [202]. В результате показано, что доля $D0_3$ фазы становится существенной, приближается к 50 % при $X = 9.5$, достигает 75 % при $X = 11$. При концентрации кремния в сплаве 13.5 % более 80 % объема нанокристаллов занято областями $D0_3$ фазы.

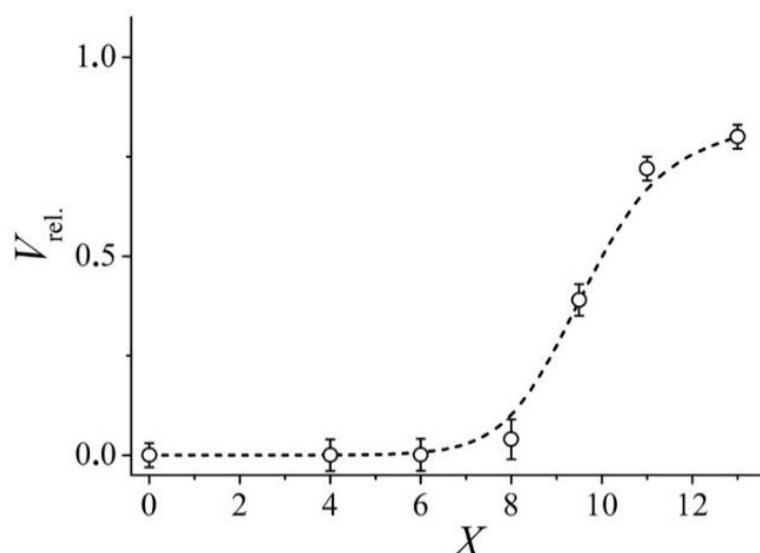


Рисунок 4.24 – Относительная объемная доля упорядоченной фазы Fe_3Si ($D0_3$) – V_{rel} в нанокристаллическом сплаве $Fe_{87-X}Si_XB_9Nb_3Cu_1$ в зависимости от средней концентрации кремния в сплаве – X .

4.3.3 Остаточные деформации и наведенная магнитная анизотропия

Таким образом, показано, что в образцах, подвергнутых ТМехО, имеются значительные остаточные деформации кристаллической решетки нанокристаллов, анизотропный и тетрагональный характер которых при изменении концентрации кремния в пределах от 0 до 13.5 % не меняется. Величина относительных деформаций решетки ϵ_{100} вдоль $\langle 100 \rangle$ достигает долей 10^{-2} (таблица 4.4), что на два порядка превосходит магнитострикцию насыщения $\lambda_{100} \approx 20 \times 10^{-6}$ в кристаллических Fe–Si сплавах [178]. Наиболее вероятно, что остаточная после ТМехО деформация в α -Fe(Si) нанокристаллах удерживается за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы [60].

Формирование состояния с магнитной анизотропией после отжига и охлаждения под растягивающей нагрузкой (ТМехО) можно связать с остаточными упругими напряжениями в наночастицах сплава [53,54]. Тогда изменение типа магнитной анизотропии с продольного на поперечный объясняется, соответственно, изменением знака магнитоупругого взаимодействия в нанокристаллах при росте содержания кремния. Магнитоупругий эффект Виллари – явление обратное магнитострикции в магнитных материалах, заключающееся в изменении намагниченности под действием механических деформаций. Если при относительном удлинении ($\Delta l/l > 0$) намагниченность вдоль оси удлинения увеличивается, то это положительный Виллари эффект. Наоборот, при отрицательном магнитоупругом Виллари эффекте положительное удлинение приводит к уменьшению намагниченности вдоль удлинения. Если принять во внимание соотношение (3.2), то направление эффекта определяется знаком константы магнитоупругого взаимодействия B_1 .

В массивных кристаллах α -Fe(Si) при положительной магнитострикции ($\lambda_{100} > 0$, положительный эффект Виллари, отрицательная константа B_1) намагниченность будет преимущественно ориентироваться вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, составляющей наименьший угол с направлением удлинения. При насыщении эффекта, которое соответствует относительной

деформации $\Delta l/l \sim (20 \div 25) \times 10^{-6}$, почти все 100 % магнитных моментов будут направлены вдоль этой оси. Если магнитоупругий эффект становится отрицательным (константа B_1 положительная), как, например, в упорядоченном Fe_3Si сплаве, то при удлинении $\Delta l/l > 0$ магнитные моменты отдельных атомов железа будут отклоняться от направления, продольного удлинению, в сторону поперечного направления. Преимущественно магнитные моменты будут ориентироваться вдоль одной из тех осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, которая перпендикулярна направлению удлинения или составляет наименьший угол с плоскостью, поперечной ему. Критической точкой для массивных кристаллов сплава железо–кремний по концентрации кремния C_{Si} , в которой константа магнитострикции (константа магнитоупругого взаимодействия B_1) меняет знак (см., кривую λ_{100} на рисунке 4.25), является значение $C_{\text{Si}} \approx 12\%$ [178].

Кривая зависимости константы магнитострикции λ_{100} от C_{Si} в значительной степени отражает увеличение объемной доли упорядоченной Fe_3Si фазы при увеличении концентрации кремния [36], которая, как известно [178], имеет отрицательное значение констант магнитострикции ($\lambda_{100} \approx -20 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} \approx -5 \times 10^{-6}$). При отрицательном эффекте Виллари, характерном для упорядоченной Fe_3Si фазы, относительное сокращение (сжатие) решетки должно вызывать увеличение намагниченности вдоль направления сокращения.

Микроструктура нанокристаллического сплава Fe-Si-Nb-Cu-V может быть представлена как огромное количество $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ изотропно ориентированных нанокристаллов (средний размер около 12 нм) с ОЦК решеткой, немагнитных кластеров ГЦК Cu (около 5 нм в диаметре), помещенных в оставшуюся аморфной матрицу $\text{Fe}(\text{Nb})\text{-V}$ [50]. За счет того, что часть атомов железа остается в матрице, концентрация кремния в наночастицах на несколько процентов выше средней концентрации в сплаве. При среднем значении $C_{\text{Si}} = X/100 = 0.135$ доля кремния в нанокристаллах около 20 % [56]. Поэтому если считать, что магнитоупругие свойства кристаллических сплавов можно переносить на нанокристаллические, то критической точкой, в которой изменяется знак магнитоупругого взаимодействия, является средняя концентрация кремния в $\text{Fe}_{73.5-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ сплаве $X \approx 9$.

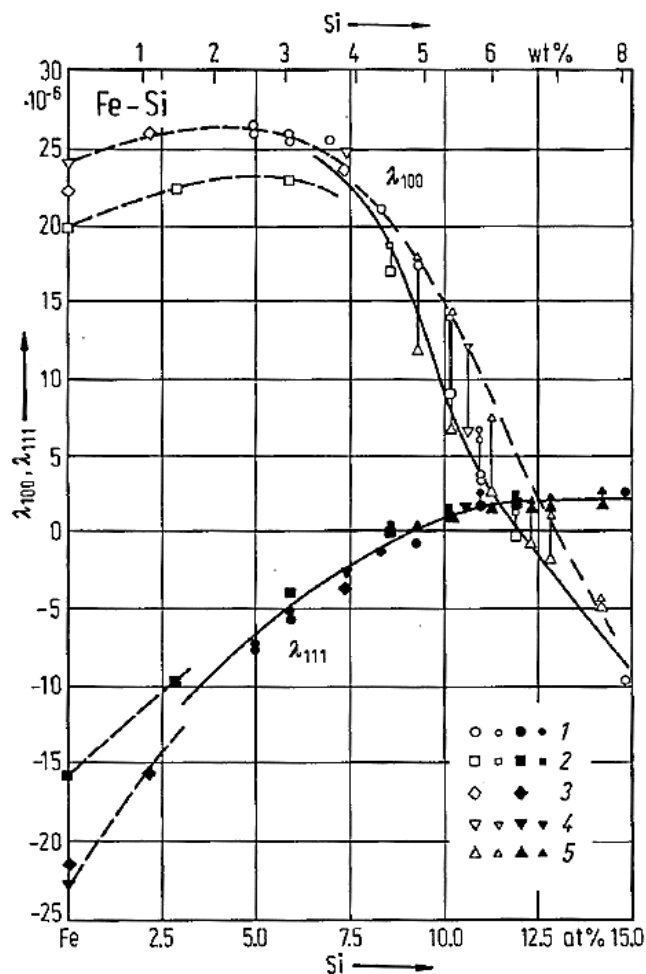


Рисунок 4.25 – Константы магнитоэлектричества как функции концентраций C_{Si} , определенные тензометрическими измерениями на монокристаллах при комнатной температуре. Большие символы – медленно охлаждаемые образцы. Маленькие символы – образцы, закаленные от температуры порядка 1000°C . Изображение взято из базы данных [178], рисунок 42.

Здесь следует отметить роль Fe_3Si фазы в формировании поперечной магнитной анизотропии. Сплав железо–кремний в упорядоченном состоянии Fe_3Si (структура $D0_3$) характеризуется отрицательной константой тетрагональной магнитоэлектричества, положительной константой B_1 . В нем формируется поперечная удлинение ориентация намагниченности, так называемый поперечный эффект Виллари, и отрицательная магнитоэлектричество: в магнитном поле происходит уменьшение длины образца вдоль направления приложения поля. Поэтому наведение поперечной магнитной анизотропии в лентах нанокристаллического

сплава после ТМехО необходимо связать с присутствием в нанокристаллах существенной доли Fe_3Si фазы. Присутствие Fe_3Si фазы в нанокристаллах сплавов после кристаллизации при отжиге или ТМехО обнаруживается по следующим наблюдениям. Во-первых, подобно тому, как излом зависимости параметра решетки от C_{Si} в кристаллических сплавах связывается с $D0_3$ упорядочением, так кривая $a(X)$ (вставка на рисунке 4.15), описывающая зависимость параметра решетки в нанокристаллах от концентрации кремния, имеет излом при $X \approx 9.5$. Во-вторых, в малоугловой части дифрактограмм образцов, прошедших нанокристаллизацию (посредством НО или ТМехО), с концентрациями $X = 11$ и 13.5 имеются сверхструктурные пики $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ и (100) . И, наконец, в функциях распределений $P(H)$, полученных из ЯГР–спектров, сначала при $X = 8$ обнаружено слабое проявление вкладов от координаций 4:4 (с четырьмя атомами Si и четырьмя атомами Fe в первой координационной сфере атома железа), и дальнейший значительный их рост при $X \geq 9$.

Относительная объемная доля фазы Fe_3Si , полученная из этих данных, достигает 80 % при $X = 13.5$. Наблюдаемые изменения фазового состава нанокристаллов в зависимости от концентрации кремния коррелируют с результатами измерений магнитных свойств (форма петель магнитного гистерезиса, приведенных на рисунке 4.13, и величина константы магнитной анизотропии – на рисунке 4.23). При $X \geq 9.5$ константа K_u принимает отрицательное значение и растет по абсолютной величине. Наиболее ярко поперечная магнитная анизотропия проявляется в форме петель для образцов с $X = 11$ и 13.5 . Для этих же значений X после ТМехО обработки методом ЯГР–спектроскопии обнаруживается выход намагниченности из плоскости образцов: $A_2/A_1 \rightarrow 0.67$ (рисунок 4.23) [56].

На рисунке 4.26 (a) схематично выделен дугами, соединяющими кристаллографические оси $[010]$, $[110]$ и $[111]$, один из 48 эквивалентных треугольных сегментов на поверхности сферы единичного радиуса. Все возможные варианты ориентации осей нанокристаллов относительно направления приложения растягивающей нагрузки ограничены одним таким сегментом. Направления приложения растягивающего напряжения относительно нанокристаллических осей

показаны радиус-векторами для трех наиболее интересных случаев, а именно, вдоль осей $[010]$, $[110]$ и $[111]$. Нанокристаллы в сплаве Fe–Si–Nb–Cu–В имеют равновероятную ориентацию, и, следовательно, изотропно ориентированы по отношению к оси ленты.

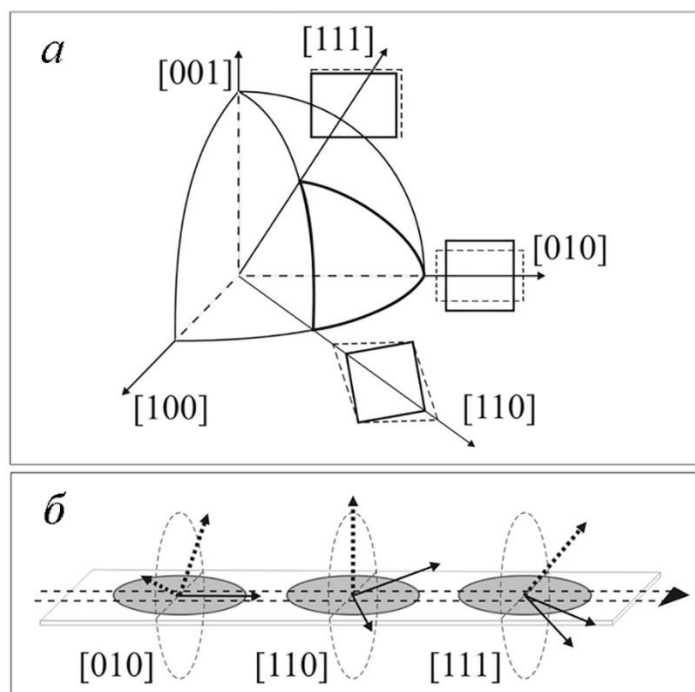


Рисунок 4.26 – *a* – схема деформации решетки нанокристаллов (пунктирные линии) для разных направлений приложения растягивающей нагрузки, представленных радиус-векторами $[111]$, $[010]$ и $[110]$. Деформации показаны в проекции на плоскость (001) в случае растяжений вдоль $[010]$ и $[110]$, и на плоскость $(1-10)$ в случае растяжения вдоль $[111]$;

b – соответствующие варианты ориентаций кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ (прямые линии со стрелками) и намагниченности (пунктирные линии со стрелками) в нанокристаллах с поперечным эффектом Виллари по отношению к оси ленты или направлению приложения нагрузки - двойная пунктирная линия с стрелкой.

Деформации решетки нанокристаллов различны для радиус-векторов в пределах этого сферического треугольника. Тетрагональные деформации

соответствуют случаю, когда радиус-вектор направлен вдоль оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ нанокристалла, например, $[010]$ на рисунке 4.26 (а).

После ТМехО в нанокристаллах сплавов $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, имеющих при $X < 9$ положительную тетрагональную магнитострикцию (продольный эффект Виллари), намагниченность будет ориентирована вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, которая составляет наименьший угол с осью остаточной деформации или с направлением приложения нагрузки \mathbf{P} . Тогда максимальное отклонение намагниченности от продольного направления может быть $\sim 55^\circ$ для тех нанокристаллов, у которых ось $[111]$ параллельна направлению приложения растягивающей нагрузки \mathbf{P} . Но в этом случае остаточная деформация минимальная, если вообще имеет место. Если в нанокристалле ось $[110] \parallel \mathbf{P}$, то отклонение намагниченности от продольной оси ленты составит 45° . Величина остаточной деформации вдоль оси $[110]$, $\Delta d_{110}/d_{110}$, не превышает $\frac{1}{2}$ от $\Delta d_{100}/d_{100}$. Так как наибольшая величина относительной деформации решетки наблюдается в нанокристаллах, ориентированных одной из осей $\langle 100 \rangle$ вдоль \mathbf{P} , то и намагниченность в таких нанокристаллах, ориентируется параллельно \mathbf{P} , внося наибольший вклад в формирования продольной магнитной анизотропии. Так как плотность энергии магнитной анизотропии пропорциональна деформации межплоскостного расстояния $\Delta d/d$, то нанокристаллы с тетрагональной деформацией решетки будут давать наибольший вклад в энергию продольной магнитной анизотропии, когда одна из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ параллельна оси ленты и \mathbf{P} .

При $X > 9$ тетрагональная магнитострикция λ_{100} в нанокристаллах становится отрицательной (поперечный эффект Виллари). Тетрагональной деформации соответствуют случаю, когда радиус-вектор направлен вдоль легкой оси $\langle 100 \rangle$ нанокристалла, на рисунке 4.26 (б) – $[010]$. Вследствие поперечного эффекта Виллари, намагниченность таких нанокристаллов должна быть направлена с равной вероятностью либо вдоль $[100]$, либо – $[001]$. Остаточная деформация вдоль $[110]$ приводит к намагниченности в нанокристалле вдоль $[001]$, как показано на рисунке 4.26 (б). Намагниченность нанокристаллов с ось $\langle 111 \rangle$, параллельной оси

ленты (т.е. при $\langle 111 \rangle \parallel \mathbf{P}$) должна быть направлена вдоль одной из легких осей $\langle 100 \rangle$. Их отклонение от оси ленты составляет около 55° . Поэтому эти нанокристаллы также дают вклад в поперечную намагниченность (рисунок 4.26 (б)). Радиус-векторы $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответствуют двум предельным случаям: направления намагниченности нанокристалла составляют углы 55° и 90° с осью ленты и 35° и 0° с поперечной плоскостью, соответственно. Направления намагниченности всех других нанокристаллов заключены в пределах $\pm 35^\circ$ по отношению к плоскости, нормальной к \mathbf{P} . Принимая во внимание изотропное распределение нанокристаллов по ориентациям и анизотропию деформаций решетки нанокристаллов, можно оценить, что отношение вкладов от деформированных нанокристаллов в продольную и поперечную компоненты намагниченности не превосходит $\frac{1}{3}$. Анизотропия остаточных деформаций приводит к увеличению поперечной компоненты магнитной анизотропии, индуцированной при ТМехО, так как наибольший вклад в энергию поперечной магнитной анизотропии дают нанокристаллы, ориентированные одной из легких осей вдоль ленты и деформированные вдоль этой же оси. В то же время следует принимать во внимание эффект формы плоских ленточных образцов. Поэтому намагниченность в нанокристалле при прочих равных условиях преимущественно ориентируется вдоль той оси легкого намагничивания, которая составляет наименьший угол с плоскостью ленты.

4.4 Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$

Магнитные свойства образцов после ТМО или ТМехО контролировались по характеристикам квазистатических петель гистерезиса: по форме, коэрцитивной силе, остаточной индукции. Структура нанокристаллов исследовалась методом рентгеновской дифракции в трансмиссионной геометрии. Анализировалась корреляция структуры и магнитных свойств сплава. Магнитные измерения и съемка рентгеновских дифрактограмм выполнялись на одних и тех же образцах.

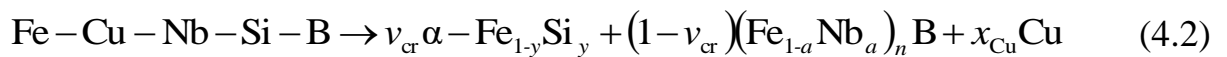
Сплав $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ был получен в виде лент быстрой закалкой расплава, вытекающего на вращающийся медный барабан. Затем одна часть образцов из ленты подвергалась нанокристаллизующему отжигу при температуре 550°C в течение 20 минут (НО), вторая часть – термомагнитной обработке (ТМО), и третья – термомеханической обработке (ТМехО). Детальное описание обработок приведено в разделе 4.1. Термомагнитная обработка проводилась в соленоиде, расположенном поверх печи. Постоянное магнитное поле напряженностью 160 Э (12.73 кА/м) было направлено вдоль ленточного образца. Выдержка при температуре 550°C – 20 и 60 минут. Термомеханическая обработка состояла в отжиге (20 минут при 550°C) и охлаждении лент до комнатной температуры под действием растягивающей нагрузки, которая создавала механическое напряжение 25, 50, 100, 200, 400 и 500 МПа. Все термообработки проводились на воздухе.

Магнитное состояние ленточных образцов длиной 100 мм контролировалось по характеристикам петель гистерезиса, измеренным в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсационного микроверметра в условиях продольного (вдоль ленты) переманчивания. Из петель гистерезиса, измеренных в полях до 4000 А/м (~ 50 Э), определялись коэрцитивная сила H_c и остаточная намагниченность B_r .

Методика рентгенодифракционных измерений и определения изменений межплоскостных расстояний в нанокристаллах в зависимости от направления (вдоль или поперек ленточного образца) подробно описаны в разделе 4.1. Схема рентгенодифракционного эксперимента приведена на рисунке 4.2.

Ранее были представлены дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ в начальном состоянии, т. е. сразу после закалки на холодный барабан и после нанокристаллизации (см. раздел 4.3). Было показано, что после закалки в сплаве имеются небольшие области с ОЦК ближним порядком, средний размер которых $\sim 1.8 - 1.9$ нм или около 6 – 7 элементарных ОЦК ячеек, что примерно в полтора раза превышает размеры областей когерентного рассеяния в аморфных сплавах на основе железа (например, $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ и $\text{Fe}_{86}\text{V}_{14}$, атомная структура которых исследовалась в работах [203,204]).

В процессе отжига при температуре около 550°C в сплаве Fe₈₁Si₆Nb₃B₉Cu₁ образуются нанокристаллы α-FeSi, как показано на рисунке 4.15. При концентрации кремния в сплаве 6 % микроструктура, полученная в результате нанокристаллизации из аморфного состояния, состоит в основном из двух фаз [183]: (1) ориентированные случайным образом ОЦК зерна железо–кремний и (2) остающаяся в аморфном состоянии матрица (FeNbB). Доли матрицы и кристаллической фазы, а также локальные атомные концентрации определяются исходным составом сплава. Формирование нанокристаллического состояния может быть описано следующей реакцией [51]:



с $a = n^{-1} x_{\text{Nb}} / x_{\text{B}}$, где x_{Nb} , x_{Cu} и x_{B} обозначают концентрации ниобия, меди и бора в сплаве, соответственно. Уравнение (4.2) позволяет оценить композицию межгранулярной аморфной фазы из данных для кристаллической фракции с помощью баланса атомных концентраций. Результатом этой оценки является высокое локальное содержание бора около 31 % (т.е., $n \approx 2.2$), которое является довольно независимым от исходного состава сплава [51].

Формула (4.2) позволяет оценить среднее содержание кремния в нанокристаллах α-Fe_{1-x}Si_x сплава Fe₈₁Si₆Nb₃B₉Cu₁ как $x \approx 0.085$. Средний размер нанокристаллов достигает 10 – 12 нм, параметр ОЦК решетки равен 0.28625(8) нм [205]. В дифрактограмме наблюдаются все разрешенные симметрией брэгговские пики в интервале углов рассеяния $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. В пределах точности измерений продольный и поперечный сканы для одного и того же образца неразличимы.

Петля магнитного гистерезиса после НО имеет наклонную форму с перегибом (рисунок 4.27). Коэрцитивная сила, H_c , ~ 0.7 Э (55 А/м). Индукция B достигает насыщения B_s в поле более 5 Э, остаточная индукция, B_r , ~ 0.32 Тл, что составляет 24 % от B_s ($B_s = 1.345$ Тл). Можно заключить, что магнитное состояние сплава после НО изотропное. Магнитные свойства и имеющиеся данные ЯГР–

спектроскопии [56] (отношение интенсивностей крайних линий в секстете $A_2/A_1 = 0.44(2)$, при изотропном распределении магнитных моментов должно быть 0.67) свидетельствуют о том, что в отсутствие внешнего поля намагниченность нанокристаллов в сплаве распределяется по направлению изотропно с небольшим преобладанием поперечной намагниченности (поперек ленты, с выходом из плоскости ленты), анизотропия магнитных свойств отсутствует.

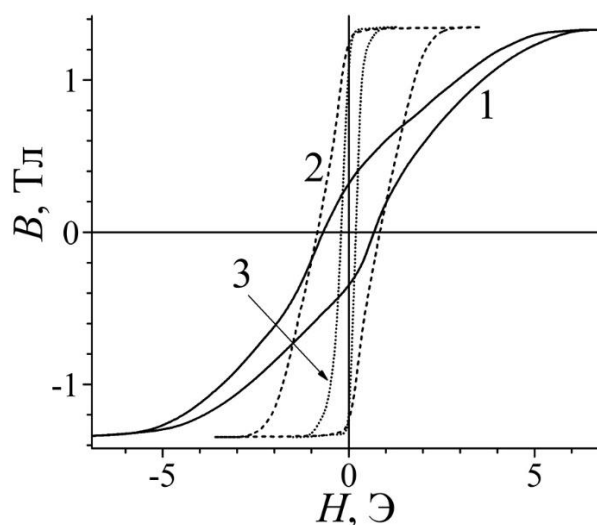


Рисунок 4.27 – Петли магнитного гистерезиса, измеренные при продольном перемагничивании образцов (вдоль ленты), после: нанокристаллизующего отжига – кривая 1, термомагнитной обработки в постоянном магнитном поле в течение 20 и 60 минут – кривые 2 и 3, соответственно.

Сложная форма петли магнитного гистерезиса указывает на двухстадийный процесс продольного перемагничивания ленточного образца. Можно предположить, что в полях до ~ 2 Э происходит перемагничивание аморфной матрицы FeNb–В, затем поворачиваются в направлении приложенного поля магнитные моменты α -FeSi нанокристаллов. Последние дают большой вклад в индукцию насыщения, в то время как матрица – в коэрцитивную силу. В нулевом поле намагниченность нанокристаллов в основном возвращается к изотропной ориентации.

Изменение петли магнитного гистерезиса при ТМО в постоянном магнитном

поле показано на рисунке 4.27 (кривая 2). После отжига в магнитном поле в течение 20 минут форма петли, если сравнивать ее с формой после НО, начинает приближаться к прямоугольной: индукция B достигает насыщения B_s в меньшем поле (~ 3 Э), остаточная индукция, B_r , ~ 1.24 Тл, что составляет 92 % от B_s (1.345 Тл). Коэрцитивная сила, H_c , увеличивается до 0.85 Э (68 А/м). Наводится продольная магнитная анизотропия, намагниченность преимущественно ориентируется вдоль ленты образца. Как показано на рисунке 4.27 (кривая 3), еще больший эффект ТМО в виде наведения продольной магнитной анизотропии и улучшения магнитомягких свойств наблюдается после ТМО продолжительностью 60 минут. Индукция B достигает насыщения B_s в поле ~ 1 Э, остаточная индукция, B_r , ~ 1.06 Тл, что составляет 78 % от B_s . Коэрцитивная сила, H_c , уменьшается до ~ 0.2 Э (16 А/м). Гистерезисные потери, которые оцениваются по площади петли, уменьшаются в несколько раз.

Если петлю гистерезиса после ТМО продолжительностью 60 минут сравнивать с петлей после НО, то коэрцитивная сила уменьшается в три с половиной раза. Форма петли приближается к прямоугольной, значительно снижаются гистерезисные потери. Остаточная намагниченность увеличивается в три раза. Возможно, что улучшение параметров петли гистерезиса с увеличением длительности ТМО объясняется тем, что для наведения продольной магнитной анизотропии в нанокристаллах достаточно и 20 минут, но одновременно с формированием нанокристаллов идет процесс более медленных изменений матрицы. В насыщающем магнитном поле (160 Э) намагниченность в растущих нанокристаллах сразу ориентируется вдоль одной из осей легкого намагничивания, которая составляет наименьший угол с направлением внешнего магнитного поля. При ТМО объемных кристаллов Fe–Si сплава максимальный эффект достигается за несколько минут при температурах около 450°C [206]. По-видимому, более продолжительный отжиг в магнитном поле требуется для получения продольной ориентации намагниченности в более магнитно–жесткой матрице.

Во всех образцах, прошедших НО или ТМО, деформации решетки нанокристаллов в пределах $|\varepsilon_{hkl}| < 0.5 \cdot 10^{-3}$ не наблюдаются, как показано на

рисунке 4.28. Поскольку ε_{hkl} вычислялись из уточненных положений пиков (hkl) для недеформированной ОЦК-решетки, то указанные пределы соответствуют точности эксперимента. Понятно, что такая точность не позволяет обнаруживать изменения, вызванные магнитострикцией.

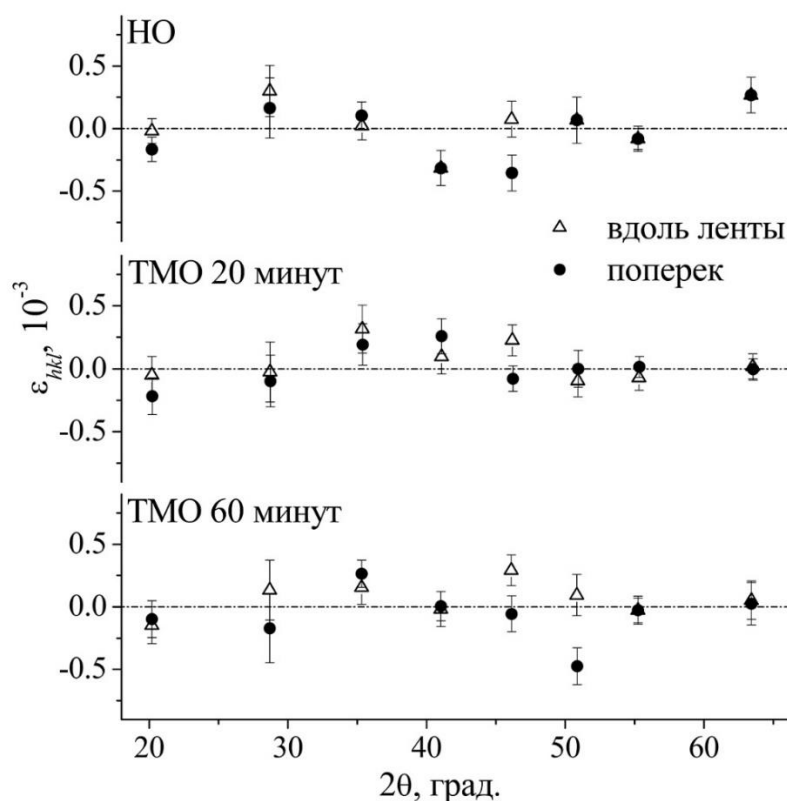


Рисунок 4.28 – Относительные отклонения межплоскостных расстояний ε_{hkl} от соответствующих средних значений для шести брэгговских пиков (слева направо): (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321) и (330) в образцах, прошедших нанокристаллизующий отжиг (НО) и ТМО в постоянном магнитном поле, в зависимости от угла рассеяния 2θ .

В насыщающем магнитном поле величина магнитострикции для железа $\lambda_s = 20 \cdot 10^{-6}$ [3], в сплаве α -FeSi она уменьшается по сравнению с чистым железом и обнуляется примерно при 12 % кремния [3,178], а в сплаве Fe-Si-Nb-B-Cu изменяется в зависимости от содержания кремния, но не превышает величины $12 \cdot 10^{-6}$ [207,208]. Следовательно, возможно, что деформации на уровне λ_s железа

или сплава с кремнием есть, но не фиксируются экспериментально.

Ранее исследовалось магнитное и структурное состояние нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ после термомеханической обработки под действием растягивающей нагрузки, создающей напряжение 400 – 440 МПа в [56,190]. Результаты приведены в разделе 4.3. Было показано, что петля магнитного гистерезиса приобретает форму, близкую к прямоугольной, намагниченность ориентируется вдоль ленточного образца и лежит в его плоскости (по данным ЯГР-спектроскопии [56] отношение $A_2/A_1 = 1.36(5)$, при поперечном относительно пучка γ -квантов распределении должно быть 1.33).

Петли гистерезиса образцов, подвергнутых ТМехО с растягивающими напряжениями от 25 до 500 МПа, показаны на рисунке 4.29. Все отожженные под нагрузкой образцы имеют почти прямоугольную петлю гистерезиса, но ее ширина (коэрцитивная сила, H_c) сильно зависит от величины нагрузки, σ . По мере

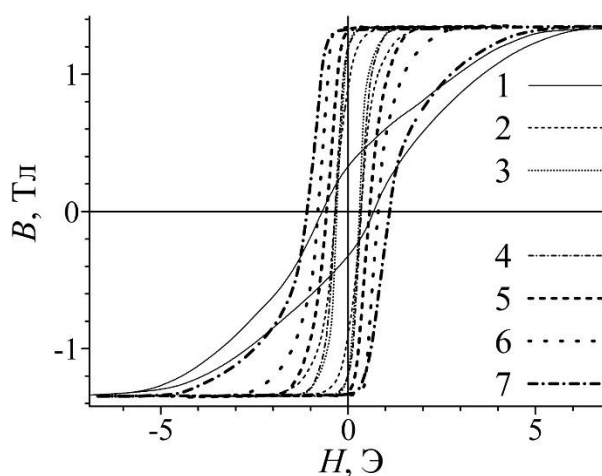


Рисунок 4.29 – Петли гистерезиса после нанокристаллизующего отжига – кривая 1 и ТМехО под действием растягивающего напряжения $\sigma_i = 25$ МПа (кривая 2), 50 МПа (3), 100 МПа (4), 200 МПа (5), 400 МПа (6) и 500 МПа (7).

увеличения σ петля сначала сужается, потом расширяется, причем ширина после наибольших нагрузок увеличивается в несколько раз. Наименьшее значение H_c получено после ТМехО под напряжением 50 МПа. Остаточная индукция быстро нарастает с ростом σ и мало меняется после напряжения $\sigma = 200$ МПа. Графики

зависимостей коэрцитивной силы, H_c , и остаточной индукции, B_r , от величины механического напряжения при отжиге показаны на рисунке 4.30.

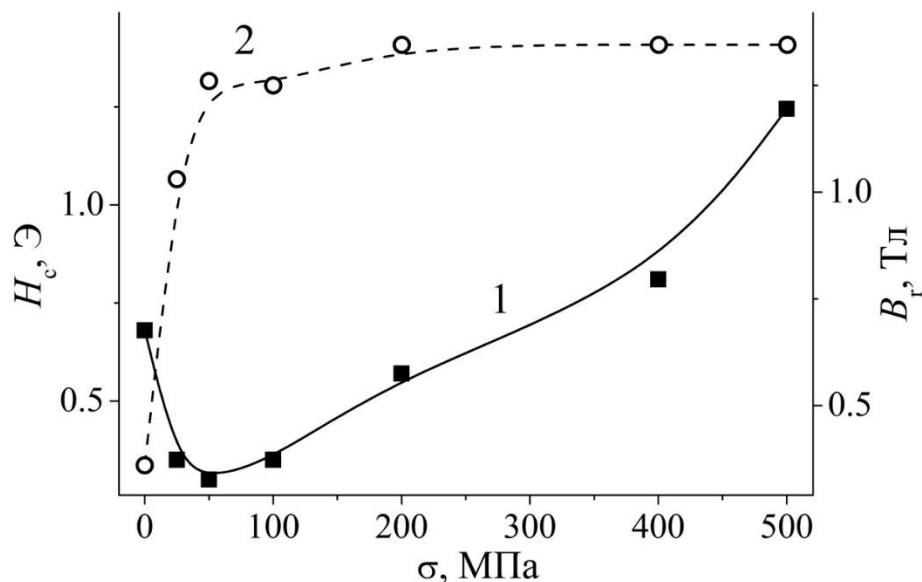


Рисунок 4.30 – Зависимости коэрцитивной силы – H_c (кривая – 1) и остаточной индукции – B_r (2) от величины растягивающего напряжения – σ , действующего при ТМехО.

После ТМехО при нагрузках, создающих напряжение $\sigma = 25 - 100$ МПа, коэрцитивная сила уменьшается по сравнению с ее величиной для образца после НО в 2 раза, а остаточная намагниченность B_r увеличивается в 2.5 – 3 раза. Если ТМехО проводилась при больших нагрузках, то остаточная намагниченность приближается к намагниченности насыщения (при напряжении $\sigma \approx 200$ МПа), вид петли становится близким к прямоугольному, а коэрцитивная сила растет. При $\sigma = 400$ МПа она превосходит H_c для образца в исходном состоянии (после НО), и продолжает расти с увеличением нагрузки, становясь больше 1 Э после ТМехО под нагрузкой, создающей напряжение $\sigma = 500$ МПа.

В дифрактограммах образцов, подвергнутых ТМехО, наблюдаются относительные смещения пиков, измеренных при продольном и поперечном сканировании. В разделе 4.3 были приведены как дифрактограммы ленточных образцов сплава $Fe_{81}Si_6Nb_3V_9Cu_1$ после ТМехО ($\sigma = 400 - 440$ МПа), измеренные в

интервале $12^\circ < 2\theta < 62^\circ$, так и профили отдельных брэгговских пиков (200), (211), (220), (310), (222) и (321), которые сравнивались с аналогичными данными для образца сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. Было показано, что в продольных сканах пики сдвигаются в направлении меньших углов рассеяния, т. е. межплоскостные расстояния вдоль направления приложения нагрузки при ТМехО увеличены. В поперечных сканах пики были сдвинуты в противоположную сторону, следовательно, межплоскостные расстояния поперек ленты уменьшены.

Здесь следует отметить, что в рефлекс (hkl) дают вклад только те нанокристаллы, у которых вектор $[hkl]$ (в пределах углового разрешения дифрактометра) параллелен направлению приложения нагрузки при ТМехО в продольном скане или перпендикулярен этому направлению в поперечном скане. Относительные сдвиги пиков не одинаковы для разных (hkl) , что соответствует анизотропии остаточных деформаций относительно направлений в решетке нанокристаллов. Наибольший сдвиг наблюдается для отражений (200) и (310), в то время как в пределах экспериментального разрешения сдвиги для отражений (222) не наблюдаются. Как показано в разделе 4.3 характер анизотропии смещений дифракционных пиков в продольном и поперечном сканах не зависит от содержания кремния в сплаве.

В сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ после ТМехО решетка растянута вдоль ленты и сжата в поперечном направлении. При этом величина деформаций ε_{hkl} зависит от величины растягивающего напряжения, приложенного при отжиге. На рисунке 4.31 приведены относительные растяжения и сжатия в зависимости от угла Φ между вектором $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. На рисунке указаны расчетные значения растягивающих напряжений, σ . После отжига под напряжением 25 МПа отмечаются отличные от нуля растяжения и сжатия решетки в направлениях [200] и [310], однако деформации небольшие (растяжения 0.0005(2) и 0.0003(2), сжатия -0.0005(2) и -0.0004(2), соответственно). Примерно такие же деформации наблюдаются после ТМехО при $\sigma = 50$ МПа. При $\sigma = 100$ МПа заметные искажения решетки наблюдаются в трех направлениях: [200], [310] и [220].

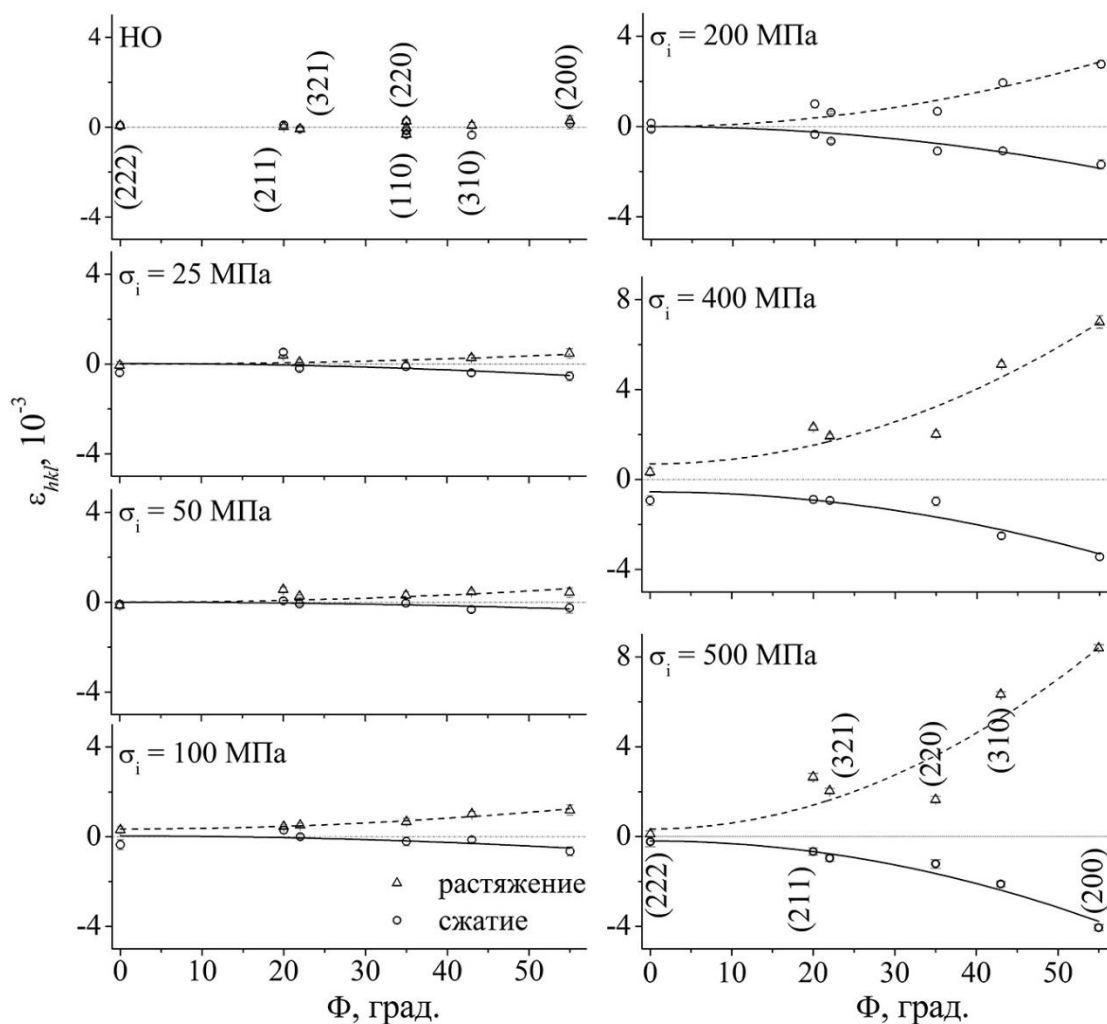


Рисунок 4.31 – Зависимости относительного растяжения (Δ) и сжатия (\circ) решетки – ε_{hkl} , вычисленные из смещений пиков (hkl), от угла Φ для образцов сплава после НО и ТМехО под действием растягивающих напряжений σ_i . Значения ε_{hkl} для плоскостей с одинаковыми индексами (hkl) расположены при одинаковых значениях угла Φ .

При $\sigma = 200$ МПа для всех направлений, кроме [222], отмечаются ненулевые деформации. В пределах погрешности измерений искажения вдоль осей $\langle 111 \rangle$ не наблюдаются во всех случаях, в продольных и поперечных сканах для образцов с любым способом обработки. С ростом величины растягивающего напряжения деформации пропорционально увеличиваются и для плоскостей (200) при расчетном напряжении $\sigma = 500$ МПа достигают максимума: растяжение $\varepsilon_{200} = 0.008$, сжатие $\varepsilon_{200} = -0.004$.

Как видно из рисунка 4.32, относительная деформация ε_{hkl} практически линейно зависит от напряжения при термомеханической обработке (σ), а растяжения по абсолютной величине несколько превосходят сжатия при любых нагрузках.

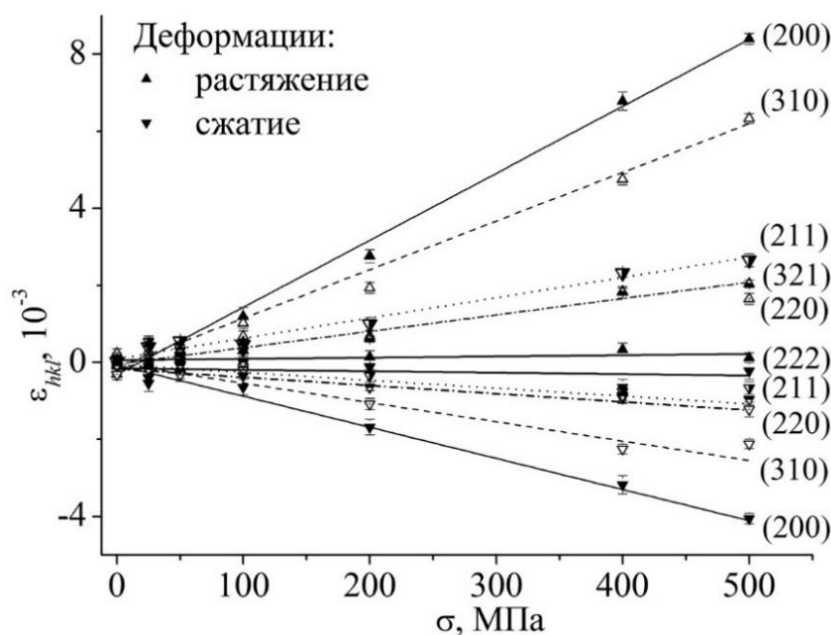


Рисунок 4.32 – Деформации: растяжения ($\varepsilon_{hkl} \geq 0$) и сжатия ($\varepsilon_{hkl} \leq 0$) – решетки в разных направлениях $[hkl]$ в зависимости от величины растягивающего напряжения σ при отжиге. Прямыми линиями показаны результаты линейной аппроксимации зависимости деформации ε_{hkl} от напряжения.

Линейная зависимость величины деформации от напряжения характерна для упругих деформаций. Об их обратимости в данном случае говорить сложно, поскольку нанокристаллы зажаты в окружающей их аморфной матрице. Снять создаваемые матрицей сжимающие напряжения невозможно полностью [61,209].

Таким образом, как в разделах 4.1 и 4.3.2.1, здесь показано, что после ТМехО в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ величина деформаций ε_{hkl} растет с увеличением угла Φ , и деформации пропорциональны приложенному при отжиге напряжению σ . Рассчитанные из положений дифракционных пиков деформации приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Относительные искажения решетки нанокристаллов ϵ_{hkl} (в %) после ТМехО в зависимости от напряжения σ и угла Φ между направлением $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$

hkl	Φ , град.	σ , МПа						
		0	25	50	100	200	400	500
вдоль ленты - растяжения								
200	55.0	0.03(2)	0.05(2)	0.04(2)	0.12(2)	0.276(15)	0.65(2)	0.840(14)
211	20.0	0.002(11)	0.040(11)	0.056(11)	0.046(8)	0.10(2)	0.247(11)	0.26(2)
220	35.0	-0.032(14)	0.00 (2)	0.03(2)	0.07(2)	0.068(15)	0.161(15)	0.165(15)
310	43.0	0.007(14)	0.028(12)	0.040(8)	0.101(12)	0.193(14)	0.430(14)	0.633(12)
222	0.0	0.007(20)	0.00(2)	-0.01(2)	0.030(15)	0.01(2)	0.05(2)	0.012(13)
321	22.0	-0.008(10)	0.009(10)	0.027(7)	0.052(8)	0.062(7)	0.174(8)	0.204(10)
поперек ленты – сжатия								
200	55.0	0.02(2)	-0.05(2)	-0.02(2)	-0.06(2)	-0.17(2)	-0.29(2)	-0.406(14)
211	20.0	0.010(11)	0.053(11)	-0.006(11)	0.030(14)	-0.03(2)	-0.066(11)	-0.07(2)
220	35.0	-0.032(14)	-0.01(2)	-0.00(2)	-0.02(2)	-0.109(15)	-0.070(15)	-0.12(2)
310	43.0	-0.035(14)	-0.040(12)	-0.033(10)	-0.013(10)	-0.108(14)	0.202(12)	-0.212(12)
222	0.0	-0.006(18)	-0.038(13)	-0.01(2)	-0.04(2)	-0.01(1)	-0.02(2)	-0.02(2)
321	22.0	-0.008(8)	-0.019(8)	-0.008(8)	0.000(10)	-0.065(8)	-0.080(12)	-0.096(13)

Из таблицы видно, что нанокристаллы, у которых одна из легких осей $[100]$ ориентирована вдоль ленты, т. е. параллельно направлению приложения нагрузки, имеют искажения, близкие к тетрагональным: вытянуты на 0.84 % вдоль оси $[100]$

и сжаты на 0.41 % вдоль осей [010] и [001]. При этом объем элементарной ячейки увеличивается незначительно, на 0.015 %.

В результате проведенных исследований получены новые данные о влиянии термомагнитной и термомеханической обработок на структуру и свойства нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с низким содержанием кремния ($X = 6$). Однако остаются нерешенные вопросы. Например, не удалось однозначно определить, что является основной причиной наведения осевой магнитной анизотропии при ТМО в постоянном поле. В нанокристаллах $\alpha\text{-FeSi}$ при средней концентрации кремния около 8.5 % продольная (осевая) магнитная анизотропия может возникать за счет локального упорядочения атомов кремния, подобно случаю Fe–Si кристаллов, описанному в разделе 3 [125,190,208]. Но нельзя полностью исключить и магнитоупругий механизм [188], в основе которого лежит продольный эффект Виллари, поскольку для продольной ориентации намагниченности в нанокристаллах достаточно небольшой относительной деформации. Магнитострикция при ТМО в поле 160 Э может привести к продольному растяжению решетки нанокристаллов $\sim 20 \times 10^{-6}$. После охлаждения сплава деформация нанокристаллов, находящихся в окружении жесткой матрицы, может сохраниться и стать причиной преимущественно продольной ориентации намагниченности (т.е. вдоль направления остаточного растяжения, которое параллельно направлению приложения магнитного поля при ТМО). Возможно и одновременное действие этих двух механизмов.

Механизмы процессов, протекающих при ТМО в аморфной матрице FeNb–B, окружающей нанокристаллы, еще более неопределенные. Известно [51], что во время термообработки аморфная матрица стабилизируется благодаря B и Nb. При этом ниобий, препятствуя образованию соединений железа с бором, увеличивает температуру вторичной кристаллизации. Аморфная матрица ферромагнитная, ее температура Кюри не превосходит 400°C , а намагниченность насыщения – 1 Т. Процессы нанокристаллизации в Fe–Si–Nb–B–Cu сплавах в основном завершаются примерно через 20 минут при оптимальных температурах $\sim 550^\circ\text{C}$ [50,51], в то время как магнитная анизотропия наводится в кристаллических Fe–Si сплавах за

несколько минут отжига при 450°C [174]. Поэтому влияние продолжительности отжига при ТМО на снижение коэрцитивной силы с 0.85 Э после 20 минут до 0.2 Э после 60 минут, по-видимому, можно объяснить какими-то медленно текущими процессами в аморфной матрице, в результате которых ее магнитомягкие свойства улучшаются.

При ТМехО ленты нагружаются продольно, поэтому механические напряжения, созданные в материале, имеют осевую анизотропию с осью, ориентированной вдоль ленты. В процессе отжига аморфная матрица деформируется пластически (ленты удлиняются пропорционально величине нагрузки), а кристаллическая решетка нанокристаллов растягивается вдоль направления приложения нагрузки. Поскольку нанокристаллов множество и их ориентация изотропная, то у разных кристаллов разные кристаллографические оси ориентированы вдоль направления растяжения. После отжига лента охлаждается до нормальной температуры под действием нагрузки. Затем нагрузка снимается, а лента остается в напряженном состоянии. В нанокристаллах сохраняются анизотропно распределенные деформации, что обеспечивается жесткостью сжимающей их аморфной матрицы. По всей видимости, матрица передает механическое напряжение сжатия нанокристаллам в поперечном направлении. Тем самым поддерживается осевая анизотропия механических напряжений, но теперь матрица сжимает кристаллы, препятствуя релаксации деформаций в них.

Продольная анизотропия магнитных свойств обеспечивается остаточными деформациями решетки нанокристаллов, для которых при концентрации кремния около 8.5 % характерно положительное значение тетрагональной магнитострикции λ_{100} (рисунок 4.25). В этом случае локальная намагниченность преимущественно ориентируется вдоль направления растяжения и поперек направления сжатия решетки (продольный эффект Виллари), т. е. вдоль ленты. Свою роль в продольной ориентации намагниченности может играть и направленное упорядочение атомов кремния в нанокристаллах. Под действием растягивающих напряжений в процессе отжига пары атомов кремния (оси пар параллельны $\langle 100 \rangle$) за счет диффузии могут преимущественно ориентироваться вдоль наиболее растянутых осей легкого

намагничивания. Аналогично массивным кристаллам Fe–Si в нанокристаллах такие оси становятся осями наилегчайшего намагничивания – осями наведенной магнитной анизотропии. Поскольку деформации растяжения в основном ориентированы вдоль ленты, то и оси магнитной анизотропии в нанокристаллах предпочтительно выстраиваются вдоль ленты, приводя к продольной магнитной анизотропии. Но для подтверждения или отклонения этого предположения требуется проведение дополнительных исследований.

Наилучшие магнитомягкие свойства в нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ получаются после ТМехО под действием небольших растягивающих напряжений ($\sigma = 25 - 100$ МПа). Небольшие остаточные деформации достаточны для формирования осевой магнитной анизотропии, а остаточные напряжения на границах между нанокристаллами и аморфной матрицей еще не настолько велики, чтобы затруднить ее перемагничивание. По мере увеличения напряжения при ТМехО от 50 до 500 МПа пропорционально увеличиваются деформации, остающиеся после охлаждения сплава и снятия нагрузки. В то же время наблюдается почти линейный рост коэрцитивной силы от $H_c = 0.30$ Э при 50 МПа до $H_c = 1.24$ Э при 500 МПа. Очевидно, что значительные деформации нанокристаллов (растяжения до 0.65 – 0.84 % и сжатия до 0.29 – 0.41 %), возникающие под действием больших растягивающих напряжений (400 – 500 МПа), удерживаются за счет жесткости аморфной матрицы. В результате в ней создаются огромные локальные напряжения. Эти напряжения по величине пропорциональны остаточной деформации или приложенному при ТМехО напряжению. Предполагается, что именно такие напряжения в ферромагнитной аморфной матрице могут приводить к увеличению ее магнитной жесткости. Магнитные моменты (локальная намагниченность) становятся жестко привязанными относительно полей локальных напряжений. Таким образом, упругие напряжения формируют в матрице локальные области с жесткой ориентацией намагниченности, перемагничивание которых увеличивает H_c .

Поскольку остаточные деформации решетки нанокристаллов увеличиваются по мере увеличения приложенного при ТМехО напряжения, и зависимость

величины деформаций от напряжения хорошо описывается линейной функцией (закон Гука), то это свидетельствует об упругом характере наблюдаемых деформаций.

4.5 Влияние отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$

Установлено, что после отжига под действием растягивающей нагрузки лент сплава Fe–Si–Nb–Cu–V в структуре образовавшихся при этом нанокристаллов имеются значительные деформации межплоскостных расстояний, которые не зависят от концентрации кремния. Их распределение по кристаллографическим направлениям характеризуются острой анизотропией. Поэтому важно детально изучить механические свойства нанокристаллов на основании данных, полученных с помощью рентгеновской дифракции. Выяснить те особенности, которые отличают структуру и свойства Fe–Si нанокристаллов от массивных кристаллов сплавов железо–кремний.

Поскольку в нанокристаллических сплавах $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ атомы железа распределяются между нанокристаллами и аморфной матрицей, концентрация кремния в нанокристаллах превышает его среднюю концентрацию X в сплаве. Например, в случае сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, т.е. при $X = 6$, химический состав нанокристаллов можно оценить с помощью формулы (4.2), как $\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$.

Образцы сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ в исходном состоянии были получены в виде лент методом быстрой закалки из расплава на вращающийся медный барабан. Затем образцы подвергались термомеханической обработке (ТМехО), которая состояла в отжиге (20 минут при 550°C) и охлаждении лент до комнатной температуры под действием растягивающей нагрузки. Подробнее процесс ТМехО описан выше в разделе 4.1. Один образец был отожжен при температуре 550°C без внешних воздействий.

Параметр решетки и межплоскостные расстояния для недеформированных нанокристаллов определялись из дифрактограмм образца $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ сплава,

прошедшего нанокристаллизацию без внешних воздействий. Относительные значения остаточных деформаций нанокристаллов после ТМехО (ε_{hkl}) были получены для разных векторов $[h k l]$ решетки, направленных вдоль и поперек ленты, т.е. для остаточных растяжений и сжатий решетки, соответственно, по методике, подробно описанной в разделе 4.1.

Поскольку деформации решетки нанокристаллов формируются во время отжига под действием приложенной к ленте растягивающей нагрузки, то для выяснения особенностей механических свойств нанокристаллов нужно проанализировать и учесть детали процесса ТМехО. Ленточные образцы подвешиваются внутри вертикальной трубчатой печи. Процесс термомеханической обработки состоит в нагревании, отжиге и охлаждении образца, к которому в течение всего процесса приложено механическое напряжение, которое создается подвешенным на ленте грузом. Вес груза рассчитывается по формуле (4.1): $P = \sigma \times S$, где σ – заранее заданная величина напряжения, и S – сечение образца, рассчитанное из ширины и толщины, которые измерены до термообработки. При нагревании температура образца повышается от комнатной до заданной, например, до 550°C, как показано на рисунке 4.33 за пять – семь минут. При этой температуре образец выдерживается 20 минут. После этого электропитание печи выключается, и образец охлаждается с печкой до комнатной температуры. Нагрузка с образца снимается только после охлаждения.

Во время отжига под нагрузкой в области нагрева происходит удлинение образцов в результате пластической деформации лент. На рисунке 4.33 графически изображены процессы нагрева $T(t)$ и удлинения образцов $\Delta l(t)$ для растягивающих нагрузок, создающих расчетное механическое напряжение $\sigma = 100, 200, 400$ и 500 МПа. При напряжении 400 МПа подготовлены два образца, при 500 МПа – шесть образцов. Разные удлинения при одних и тех же значениях расчетного напряжения, по-видимому, следствие неточностей определения начального поперечного сечения, т.е. толщины и ширины ленты образца, или их же естественной неоднородности, и соответствующего неточного вычисления массы груза P ,

растягивающего ленту при ТМехО. В любом случае распределение удлинений позволяет оценить относительную погрешность определения, как сечения, так и расчетного напряжения, $\sim 10\%$.

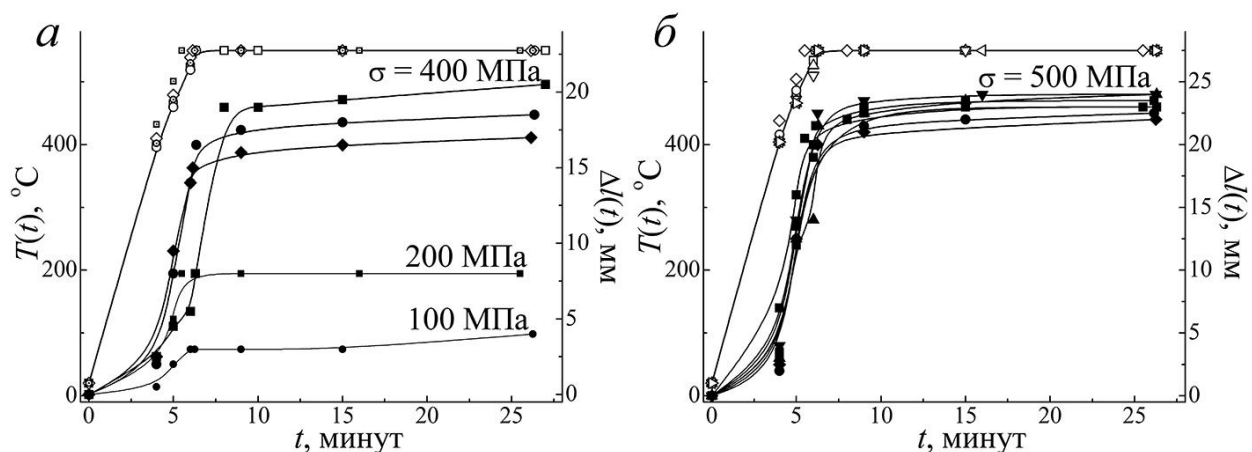


Рисунок 4.33 – Процессы нагрева $T(t)$ и удлинения $\Delta l(t)$ образцов при отжиге под нагрузкой: *a* – напряжения 100, 200 и 400 МПа, *б* – 500 МПа.

Удлинение образца тем больше, чем больше напряжение. По мере удлинения уменьшается поперечное сечение образца в зоне нагрева. Вес подвешенного груза не меняется, поэтому при уменьшении сечения образца растет напряжение, действию которого подвергается образец. Графики на рисунке 4.33 показывают, что основное удлинение приходится на период нагрева и несколько первых минут отжига при 550°C , т.е. удлинение происходит в пределах первых десяти минут процесса ТМехО. После этого длина образца меняется мало (не более 1 мм при $\sigma = 500$ МПа или менее чем на 5 %). Поскольку основное удлинение и утонение образцов происходит за несколько первых минут после достижения температуры 550°C , то большую часть времени отжига под нагрузкой в образце действует эффективное напряжение, σ_{eff} .

Первоначально для контроля величины напряжения в образце ширины и толщины лент измерялись до и после отжига под нагрузкой [205]. Но оказалось, что метод измерения поперечных размеров лент не является достаточно точным, поскольку ленты не являются идеально прямоугольными в сечении. При этом

микрометр измеряет не средние, а внешние, т.е. наибольшие поперечные размеры ленты. Кроме того, микрометрический метод измерения не отличается высокой точностью измерений: при измерении толщины ошибка около 0.5 мкм (относительная погрешность ~ 3%), при измерении ширины – 0.01 мм (относительная погрешность ~ 1%). Поэтому сечение ленты, определенное как произведение ширины на толщину, скорее всего, имеет завышенную величину по сравнению с реальным средним сечением. Тем не менее, было показано, что при ТМехО образцы утоняются. Их поперечное сечение уменьшается примерно одинаково по ширине и толщине ленты. Обнаружена линейная зависимость удлинения и величины эффективного напряжения σ_{eff} от расчетного напряжения σ .

Для того чтобы наиболее точно определить значение действующего в образце во время ТМехО растягивающего напряжения была выполнена калибровка конечного сечения образца по результатам его взвешивания. Масса и плотность мерного отрезка ленты, прошедшего ТМехО, позволяют определить объем, а затем и среднее сечение ленты.

Сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ по данным владельца торговой марки (Hitachi Metals Ltd.) после нанокристаллизующего отжига имеет плотность 7.3×10^3 кг/м³ (или 7.3 г/см³). При переходе от сплава традиционного состава (13.5 % Si) к сплаву с пониженным содержанием кремния $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ его плотность изменяется. При этом действуют два разнонаправленных фактора. С одной стороны, замена атомов кремния более тяжелыми атомами железа увеличивает плотность материала. С другой стороны, параметр ОЦК решетки нанокристаллов Fe-Si увеличивается [190]. За счет этого плотность нанокристаллов уменьшается.

Плотность Fe-Si кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ при соответствующей концентрации кремния в них, около 19.2 %, $\rho_{\text{cr}} = 7.32$ г/см³ [195]. Это дает возможность рассчитать соотношение объемов v_{am} и v_{cr} аморфной и кристаллической фаз, соответственно, по формуле:

$$\frac{v_{\text{am}}}{v_{\text{cr}}} = \frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho_{\text{am}}} \left(1 + \frac{m_{\text{am}}}{m_{\text{cr}}}\right) - 1 = 0.3923, \quad (7.2)$$

где ρ_{cr} и ρ_{fm} – плотность кристаллической фазы и всего материала, соответственно. m_{am} и m_{cr} – атомные массы аморфной, включая кластеры меди, и кристаллической фаз, соответственно. Что означает, что аморфная фаза занимает около 28.2 % от всего объема материала. Остальной объем, 71.8 % занимают нанокристаллы.

При увеличении концентрации железа в материале за счет кремния, т.е. при переходе к составу $Fe_{81}Si_6Nb_3B_9Cu_1$, объемная доля аморфной фазы (с медными кластерами) не изменится, а объем кристаллической фазы возрастет за счет увеличения параметра кристаллической решетки. При $X = 13.5$ ($C_{Si} = 0.192$) параметр ОЦК ячейки $a_1 = 0.28417$ нм, при $X = 6$ ($C_{Si} = 0.085$) параметр ОЦК ячейки $a_2 = 0.28630$ нм [190]. Относительное увеличение объема в 1.023 раза. При этом плотность кристаллической фазы возрастает до $\rho_{cr} = 7.58$ г/см³ [195]. Учет расширения решетки нанокристаллов дает для соотношения объемов $v_{am}/v_{cr} = 0.384$, поскольку имеется расширение решетки: $v'_{cr} = v_{cr} \times 1.023$. Теперь плотность материала может быть рассчитана по формуле

$$\rho_{fm} = \rho_{cr} \frac{1 + \frac{m_{am}}{m_{cr}}}{1 + \frac{v_{am}}{v'_{cr}}} \quad (4.3)$$

Получается $\rho_{fm} = 7.50$ г/см³.

После ТМехО масса образца длиной 100 мм составляла 0.0111 г. Зная плотность и объем ~ 0.00148 см³, можно рассчитать сечение 0.0148 см². Вес подвешенного груза – 0.721 кг. Если расчетное напряжение σ , вычисленное по результатам измерений ширины и толщины образца до обработки, составляло примерно 390 МПа, то после ТМехО сечение уменьшилось (составило 0.0148 см² или около 80 % от исходного сечения, определенного из измерений ширины и толщины ленты). Следовательно, эффективное напряжение достигло $\sigma_{eff} = 477$ МПа. Удлинение этого образца составило 20.5 мм.

Все образцы проходили термообработку в одинаковых условиях: при

одинаковых температурах и продолжительности их воздействия; одинаковые по протяженности и распределению повышенных температур области нагрева; одинаковые условия (внешняя температура и продолжительность) охлаждения до комнатной температуры. Различались только приложенные нагрузки и удлинения лент. Удлинение ленты пропорционально приложенному растягивающему напряжению, и поэтому для каждого образца эффективное значение напряжения рассчитано по данным для калибровочного образца и приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Перечень образцов и параметров их термообработок. Расчетное (σ) и эффективное (σ_{eff}) механические растягивающие напряжения, удлинение $\Delta l(\infty)$ после ТМехО. Калибровка сечения, эффективного напряжения и удлинения производились на образце 4

№ образца	ТМехО			
	σ , МПа	$\Delta l(\infty)$, мм	σ_{eff} , МПа	$\pm \Delta \sigma_{\text{eff}}$, МПа
1	100	4.0	93	6
2	200	8.0	186	6
3	400	18.5	430	6
4	400	20.5	477	6
5	500	24.0	558	6

Выполненная калибровка величины приложенного при ТМехО растягивающего напряжения позволит корректно подойти к сравнению механических свойств нанокристаллов и кристаллических сплавов железо–кремний.

Относительные деформации межплоскостных расстояний, ε_{hkl} , рассчитанные из рентгеновских дифрактограмм по методике, описанной выше, возникшие в решетке нанокристаллов в результате отжига и охлаждения ленточного образца под действием растягивающего напряжения $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа, показаны на рисунке

4.34. Положительные значения деформаций, соответствующие продольным растяжениям, отрицательные – поперечным сжатиям, приведены в зависимости от Φ – угла между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$.

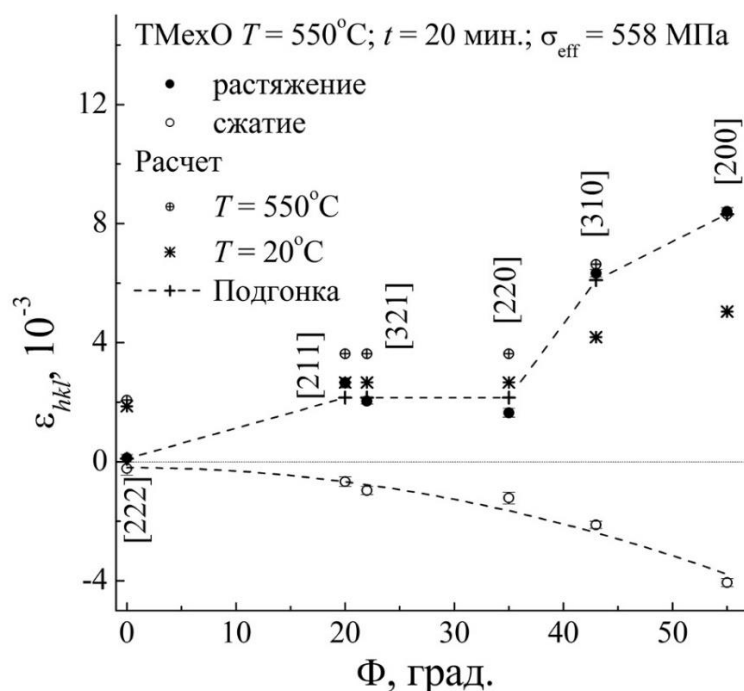


Рисунок 4.34 – Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлениях $[h k l]$, определенные из положений пиков в рентгеновской дифрактограмме образца, подвергнутого ТМехО под действием растягивающего напряжения 558 МПа, и рассчитанные для напряжения $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа. Расчет выполнен для продольных растяжений при температурах $T = 20$ и 550°C с кристаллическими модулями упругости и их уточненными для нанокристаллов значениями (таблица 4.7).

В разделах 4.1, 4.3.2.1 и 4.4 отмечено, что для всех сплавов с разными концентрациями кремния одинаково характерно: чем больше угол Φ , то тем больше деформируются межплоскостные расстояния в результате ТМехО. В направлении $\langle 111 \rangle$, когда угол $\Phi = 0^\circ$, в пределах точности эксперимента наблюдаются нулевые растяжения или сжатия. И, наоборот, вдоль оси $\langle 100 \rangle$, когда $\Phi = 54.7^\circ$, получены наибольшие относительные деформации, которые пропорциональны приложенному в процессе ТМехО напряжению, и могут достигать 1 % при

наибольших растягивающих напряжениях. Промежуточные и близкие значения деформаций ε_{hkl} наблюдаются вдоль направлений [211], [321] и [220] при углах Φ , равных 19.5, 22.2 и 35.3°, соответственно. Большую величину, но не превосходящую ε_{200} , имеет растяжение в направлении [310], когда угол $\Phi = 43.1^\circ$.

Таблица 4.7 – Компоненты тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} и соответствующие коэффициенты податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} массивных кристаллов сплава $\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$ при комнатной температуре (20°C) и температуре отжига при термомеханической обработке (550°C) [195] и нанокристаллов (NC) в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. $K_{\text{ан}}$ – константы анизотропии упругих свойств

Объект	$T, ^\circ\text{C}$	Тензор упругости, ГПа			Тензор податливости, ГПа ⁻¹			$K_{\text{ан}}$	
		c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}		
Кристалл	20	218	138	125	0.00903	-0.00350	0.00800	1.6	
	550	183	136	112	0.01490	-0.00634	0.00889	2.4	
NC	а	550	183	136	1230	0.01490	-0.00634	0.00082	26.1
	б	550	502	457	434	0.01490	-0.00710	0.00231	9.5

Для поперечных деформаций сжатия решетки нанокристаллов в зависимости от угла Φ , также показанной на рисунке 4.34, наблюдается аналогичная закономерность увеличения ε_{hkl} с увеличением угла Φ . Приведенные на рисунке 4.34 зависимости деформаций ε_{hkl} угла Φ , т.е. от направления векторов $[h k l]$, показывают, что деформация исследуемых нанокристаллов анизотропная. Если рассматривать деформацию ε_{hkl} , как упругий отклик на приложенное растягивающее напряжение, то градиентом в этой зависимости является упругий модуль E_{hkl} в направлении $[h k l]$. Тогда получается, что в нанокристаллах наблюдается сильная анизотропия упругих свойств, поскольку модуль E_{111} в

направлении $\langle 111 \rangle$ значительно больше, чем в других направлениях. Наименьшее значение имеет модуль E_{100} . Аналогичные результаты были получены для нанокристаллических сплавов других составов, так же подвергнутых ТМехО. Для сплавов $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 0 - 13.5$) они приведены в разделе 4.3.2.1, а для сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_X\text{B}_{22.5-X}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 9$ и 15.5) и $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{15.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ – в работе [61].

Если предположить, что остаточные деформации нанокристаллов, наблюдаемые в образцах сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu с разным содержанием кремния, подвергнутых ТМехО, являются отражением их механических свойств, то, используя представления теории упругих деформаций, упругие свойства нанокристаллов можно сопоставить с аналогичными свойствами кубических кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Рассмотрим ОЦК кристаллы в сплошной среде под действием растягивающих напряжений.

Предположим, что деформации носят упругий характер, тогда для их описания применим закон Гука: деформация пропорциональна приложенному напряжению. В простейшем представлении для напряжения, σ , действующего на изотропный твердый стержень, деформация $\varepsilon = \Delta l/l$, где Δl - приращение длины l , тогда согласно закону Гука:

$$\varepsilon = s \cdot \sigma, \quad (4.4)$$

где s – константа упругой податливости или податливость для данной конкретной системы напряжений и данного направления деформации. Вместе с тем можно записать:

$$\varepsilon = s \cdot \sigma \text{ и } c = \frac{1}{s}, \quad (4.5)$$

где c – константа упругой жесткости или просто жесткость (модуль Юнга).

Продольное напряжение в кристаллах, σ_{along} , приложенное вдоль оси $[h k l]$, создает деформацию ε_{hkl} , равную

$$\varepsilon_{hkl} = S_{hkl} \times \sigma_{\text{along}}, \quad (4.6)$$

где S_{hkl} – податливость в направлении $[h k l]$, которая для кубической решетки описывается выражением [179]:

$$S_{hkl} = 1/E_{hkl} = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})A_{hkl}, \quad (4.7)$$

где E_{hkl} – модуль упругости (Юнга), s_{11} , s_{12} и s_{44} – ненулевые компоненты тензора податливости. Множитель A_{hkl} зависит только от миллеровских индексов и определяется выражением:

$$A_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2.$$

Таким образом, зависимость податливости в кубической решетке от направления выражена множителем A_{hkl} . Его значение равно нулю для осей $\langle 100 \rangle$, и имеет максимальное значение, равное $\frac{1}{3}$ в направлениях $\langle 111 \rangle$. Кроме того, имеются направления $\langle 110 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 321 \rangle$, для которых этот множитель равен $\frac{1}{4}$, и направление $\langle 310 \rangle$, для которого $A_{310} = 0.09$.

Анизотропия податливости в кубических кристаллах в зависимости от направления проявляется следующим образом: величина $B = (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})$ положительная (как, например, в случае $\alpha\text{-FeSi}$), тогда податливость к приложенному напряжению, т.е. способность к изменению межплоскостных расстояний будет максимальной вдоль $\langle 100 \rangle$, немного меньше – вдоль $\langle 310 \rangle$ и минимальной – вдоль $\langle 111 \rangle$. Значения между S_{310} и S_{111} имеют податливости S_{110} , S_{211} и S_{321} . Равенство $B = 0$ является условием упругой изотропии. Если $B < 0$, то модуль Юнга имеет наименьшее значение в направлениях $\langle 111 \rangle$ и наибольшее в направлениях $\langle 100 \rangle$.

В кубической системе для всех классов модули податливости могут быть

выражены через модули упругости [179]:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}.$$

Значения модулей упругости для кристаллов сплавов железо-кремний c_{11} , c_{12} и c_{44} , например, могут быть взяты из базы данных [197], где приведены как их концентрационные, так и температурные зависимости. Поскольку при средней концентрации кремния в сплаве $X = 6$ его концентрация в нанокристаллах увеличивается до 8.5 %, то в таблице 4.7 приведены значения упругих модулей для сплава $\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$. Для расчетов использованы упругие модули при комнатной температуре и при 550°C, т.е. при температуре отжига при термомеханической обработке. Результаты расчетов относительных деформаций ε_{hkl} в кристаллах, которые могут получиться под действием растягивающего напряжения в 558 МПа, также приведены на рисунке 4.34. В кристаллах с увеличением температуры увеличивается податливость вдоль осей, наиболее удаленных от $\langle 111 \rangle$, что соответствует увеличению анизотропии упругих свойств решетки Fe–Si сплава.

Сравнение растяжений решетки в кристаллах и нанокристаллах показывает, что для направления $[200]$ результаты расчетов с высокой точностью совпадают с экспериментальными данными. Совпадение ε_{310} является достаточно хорошим, если учесть экспериментальную погрешность $\pm 0.5 \times 10^{-3}$. Расчетные значения ε_{211} , ε_{321} и ε_{220} для кристаллов при 550°C больше, чем в эксперименте примерно в полтора раза. Наибольшее различие расчетных и экспериментальных растяжений решетки наблюдаются для направлений $\langle 111 \rangle$. В пределах точности измерений положение пика (222) в продольной и поперечной дифрактограммах совпадают и не изменяются для сплавов, прошедших ТМехО [62,205,209] вне зависимости от

содержания кремния: $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ ($X = 0 - 13.5$) [190], $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_X\text{B}_{22.5-X}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 9$ и 15.5) и $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{15.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [61]. Получается, что жесткость нанокристаллов в направлении $\langle 111 \rangle$ значительно больше, чем дает расчет, использующий модули упругости, определенные по скоростям распространения ультразвука в массивных кристаллах. Расчеты с компонентами тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} для температуры 20°C дают меньшую величину растяжения вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ и в полтора раза меньшую анизотропию упругости, чем при 550°C .

Можно предположить, что нанокристаллы и массивные кристаллы $\alpha\text{-FeSi}$ обладают разными упругими свойствами. Причем основное различие состоит в разной степени анизотропии механических свойств по направлениям в ОЦК решетке. В соответствии с выражением (4.7) для того, чтобы уменьшить податливость S_{hkl} вдоль $\langle 111 \rangle$, следует увеличить величину разности коэффициентов $(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})$. При этом коэффициент s_{11} , который определяет величину растяжения в направлении $\langle 100 \rangle$, изменяться не должен. Для направлений типа $\langle 111 \rangle$ множитель A_{111} имеет максимальное значение, равное $\frac{1}{3}$. Упругие константы для массивных кристаллов (таблица 4.7), использованные в расчетах по формулам (4.6) и (4.7), для направления $\langle 111 \rangle$ и при напряжении ~ 560 МПа дают относительное растяжение $\varepsilon_{111} \sim 2 \times 10^{-3}$, что соответствует модулю Юнга $E_{111} \approx 280$ ГПа и податливости $S_{111} \approx 0.36 \times 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$. В нанокристаллах при $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа относительное растяжение вдоль $\langle 111 \rangle$ не превосходит $\Delta\varepsilon_{hkl} = 0.5 \times 10^{-3}$, т.е. не менее, чем в четыре раза меньше, чем ε_{111} . Следовательно, соответствующий модуль упругости $E_{111} \geq 1100$ ГПа, а модуль податливости уменьшается в четыре раза, т.е. $S_{111} \leq 0.09 \times 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$. Решение обратной задачи по определению из выражения (4.7) компонент тензора податливости s_{12} и s_{44} , при известных S_{111} , A_{111} и s_{11} , позволяет вычислить только сумму $2s_{12} + s_{44} = -0.0119$, которая для кристалла железо–кремний была равна -0.0381 .

Очевидно, что увеличение $2s_{12} + s_{44}$ может быть связано с увеличением как s_{12} , так и s_{44} . Для неизменной величины суммы $2s_{12} + s_{44}$ получим набор

комбинаций компонент тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} : (а) если полагать, что компоненты c_{11} и c_{12} не изменяются при переходе кристалл–нанокристалл, то c_{44} по данным для нанокристаллов получается равным 1230 ГПа, т.е. почти в 11 раз больше чем в кристаллах; (б) если предположить, что должны сохраняться пропорции между компонентами, то получаются новые значения $c_{11} = 502$, $c_{12} = 457$ и $c_{44} = 434$ ГПа. В этом случае модули Юнга c_{11} , c_{12} и c_{44} увеличились в 2.7, 3.4 и 3.9 раза, соответственно.

Для комбинаций модулей упругости могут быть определены константы анизотропии по формуле [179]:

$$K_{\text{ан}} = c_{44} / (c_{11} - c_{12}).$$

Отсюда следует, что в кристалле при комнатной температуре $K_{\text{ан}} = 1.6$, при $T = 550^\circ\text{C}$ $K_{\text{ан}} = 2.4$, а в нанокристаллах для варианта (а) $K_{\text{ан}} = 26.1$ и (б) $K_{\text{ан}} = 9.5$. Компоненты тензоров упругости и податливости и константы упругой анизотропии для кристаллов и нанокристаллов приведены в таблице 4.7. Из этих двух вариантов наиболее предпочтительным кажется вариант (б), поскольку ему соответствует более низкий коэффициент анизотропии упругих свойств, имеющий, по-видимому, более реальное значение. Рассчитанные по новым модулям упругости деформации растяжения вдоль направления приложения нагрузки в зависимости от угла Φ также приведены на рисунке 4.34 и показывают прекрасное совпадение с данными эксперимента.

Относительные деформации ε_{hkl} в зависимости от угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ для разных нагрузок, приложенных к ленточному образцу при ТМехО, показаны на рисунке 4.35. Эффективные растягивающие напряжения, действующие в образце при отжиге, варьируются от 93 до 558 МПа. Для всех напряжений наблюдаются те же закономерности в распределении деформаций по направлениям, что и для $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа, которые обсуждались выше.

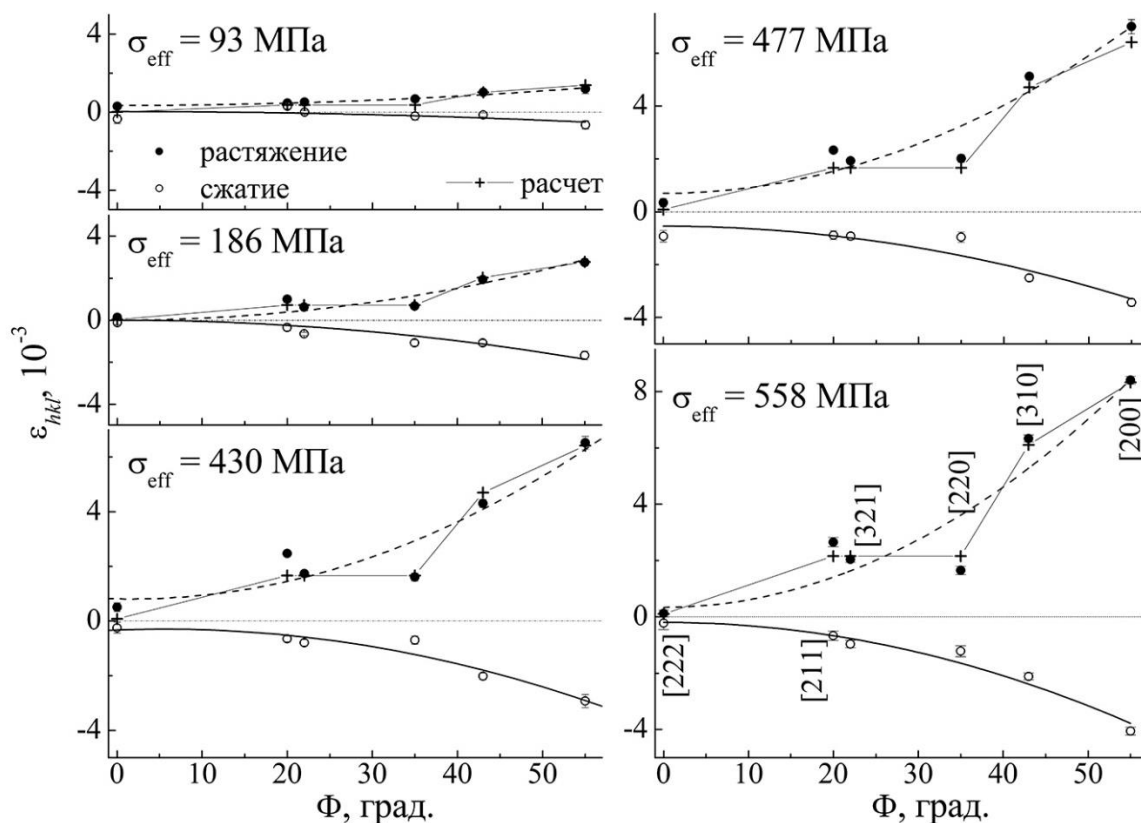


Рисунок 4.35 – Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлениях $[h k l]$, определенные из положений пиков в рентгеновских дифрактограммах и рассчитанные для разных напряжений σ_{eff} . Экспериментальные результаты представлены кружками (сплошными – растяжения, полыми – сжатия) и объединены аппроксимирующими кривыми второго порядка. Результаты расчета с использованием подобранных модулей упругости для температуры показаны знаками «плюс» и соединены прямыми линиями.

Вычисленная с использованием уточненных значений модулей упругости (таблица 4.7) относительная деформация решетки в направлении $[h k l]$ очень хорошо совпадает по величине с полученной из эксперимента. Такое совпадение означает, что деформация пропорциональна величине приложенного напряжения, т.е. выполняется закон Гука. Графики, приведенные на рисунке 4.35, показывают, что вычисленные для нанокристаллов компоненты тензора упругости могут быть полезны для расчетов деформаций решетки нанокристаллов при ТМехО под действием заданного эффективного напряжения. При этом совершенно не ясно,

насколько адекватно они описывают упругие свойства нанокристаллов, и могут ли они быть использованы для сравнения со свойствами массивных кристаллов. Поскольку в соответствии с соотношением (4.6) деформации вдоль оси $[h k l]$ пропорциональны продольной компоненте напряжения, а коэффициентом пропорциональности является податливость S_{hkl} , то интересно сравнить поведение податливости в зависимости от направления и температуры в кристаллах и нанокристаллах.

При ТМехО ленты нагружаются продольно, поэтому механические напряжения, созданные в материале, имеют осевую анизотропию с осью, ориентированной вдоль ленты. В процессе отжига аморфная матрица деформируется пластически (ленты удлиняются пропорционально величине нагрузки), а кристаллическая решетка нанокристаллов растягивается вдоль направления приложения нагрузки. Поскольку нанокристаллов множество и их ориентация равновероятная (изотропная), то у разных кристаллов разные кристаллографические направления ориентированы вдоль оси растяжения. После отжига лента охлаждается до нормальной температуры под действием нагрузки. Затем нагрузка снимается, а лента остается в напряженном состоянии. При этом анизотропия деформации нанокристаллов сохраняется из-за жесткости сжимающей их аморфной матрицы. Матрица передает механическое напряжение сжатия нанокристаллам в поперечном направлении, тем самым поддерживая осевую анизотропию механических напряжений, т.е. она сжимает кристаллы, препятствуя релаксации деформаций в них. Пока нет доказательств возможности полной релаксации деформаций нанокристаллов после снятия нагрузки.

На рисунке 4.36 приведены коэффициенты податливости S_{hkl} для различных направлений в ОЦК решетке монокристаллов Fe – 8.5 % Si при температурах 20 и 550°C и для нанокристаллов. Последние получены после усреднения результатов эксперимента, а также рассчитаны при определении величин модулей упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} , удовлетворяющим этим экспериментальным данным (таблица 4.7).

Видно, что с ростом температуры в большей степени увеличивается податливость вдоль осей, наиболее удаленных от оси $\langle 111 \rangle$, что соответствует

увеличению анизотропии упругих свойств сплава железо–кремний. Податливость вдоль наиболее плотно упакованной оси $\langle 111 \rangle$ (направление $[222]$ на рисунке 4.36) меньше других изменяется с температурой.

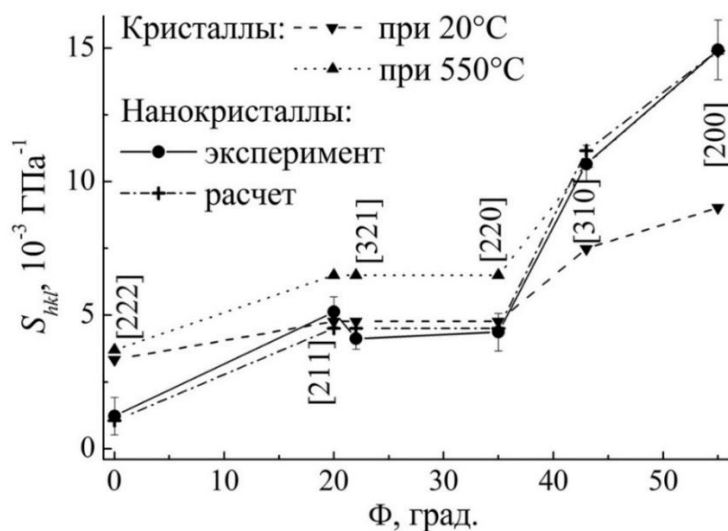


Рисунок 4.36 – Коэффициенты податливости кристаллов сплава железо кремний ($\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$) при комнатной температуре (20°C) и при температуре отжига в процессе ТМехО (550°C), а также нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, полученные в результате обработки данных рентгеновской дифракции и подогнанные к ним с учетом симметрии кубической решетки для получения согласия с этими данными.

Сравнение значений податливости для монокристаллов и нанокристаллов показывает, что в последних степень анизотропии упругих свойств значительно выше. В основном это обусловлено увеличением модуля упругости вдоль оси $\langle 111 \rangle$, а также вдоль промежуточных, но близких по углу Φ к оси $\langle 111 \rangle$, направлений $[211]$, $[321]$ и $[110]$. В то же время коэффициенты податливости вдоль $[310]$ и $[200]$ в кристаллах и нанокристаллах практически не различаются. Несложно подобрать компоненты модуля упругости (таблица 4.7), которые дают значения коэффициентов податливости для всех направлений в ОЦК решетке, соответствующие экспериментальным данным в пределах погрешности их определения (рисунок 4.36).

Итак, наблюдаются значительные расхождения между расчетными деформациями (например, растяжениями), соответствующими массивным кристаллам железо-кремний с 8.5 % Si, и экспериментальными значениями ε_{hkl} , измеренными для α -FeSi нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ (концентрация кремния в нанокристаллах ~ 0.085). Предположим, что их можно отнести за счет размерного эффекта, подобного соотношению Hall–Petch для зависимости прочности материала от размера зерна [211,212]. Если в чистом железе предел текучести не превосходит 100 МПа, то легирование кремнием существенно увеличивает предел упругости и предел текучести. Так при 8.5 % Si предел текучести изменяется между 400 и 500 МПа, причем эти изменения пропорциональны $D^{-1/2}$, где D – средний размер зерна [211,212]. Повышение температуры до 550°C понижает предел текучести, например, для нетекстурированного поликристаллического Fe–Si сплава с 3 вес. % (5.8 %) Si от 370 МПа при комнатной температуре (20°C) до 220 МПа при 550°C, т.е. примерно на 150 МПа [197]. Наблюдаемые нами растяжения решетки нанокристаллов пропорциональны величине приложенного напряжения до напряжения ~ 600 МПа, причем относительное растяжение для направлений типа $\langle 100 \rangle$ достигает почти 1 % ($\varepsilon_{200} = 0.0084$). Следовательно, предел текучести нанокристаллов (средний размер 10 – 12 нм) еще не достигнут.

Нанокристаллические металлы обладают высокими прочностью и твердостью. Например, нанокристаллическая медь ($D \sim 25$ нм) имеет предел текучести около 800 МПа и предел прочности на растяжение более 1100 МПа [213], в то время как для отожженного крупнозернистого образца Cu высокой чистоты эти величины будут порядка 100 МПа. Нанокристаллический Ni со средним размером зерна 26 нм, достигает при растяжении прочности больше чем 2.2 ГПа [214]. Отклонение от правила Hall–Petch (предел текучести: $\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{D}$, где σ_0 – предел текучести массивного кристалла, а k – коэффициент пропорциональности) для кристаллов никеля происходит при $D < 50$ нм [215]. Если пытаться спрогнозировать по аналогии с никелем возможную величину предела текучести

для α -FeSi нанокристаллов на основе имеющихся данных о его зависимости от концентрации кремния и среднего размера зерна [195], то получается значение порядка 1.5 ГПа.

Экспериментально обнаружена более высокая степень анизотропии деформаций α -FeSi нанокристаллов в сплаве Fe-Si-B-Nb-Cu, чем предсказывается теорией упругой деформации. В то время как вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и близкого к нему – $\langle 310 \rangle$, соответствующие растяжения рассчитываются с высокой точностью, то для других направлений результаты расчета существенно превышают экспериментальные растяжения. Наибольшее расхождение имеет место для направления $\langle 111 \rangle$: в эксперименте $\varepsilon_{222} \leq 5 \times 10^{-4}$, а расчет дает $\varepsilon_{222} = 2 \times 10^{-3}$. Основное противоречие состоит в том, что в нанокристаллах жесткость ОЦК решетки вдоль пространственных диагоналей куба значительно больше, чем в массивных кристаллах. В то же время жесткость вдоль ребер куба (направлений $\langle 100 \rangle$) в кристаллах и в нанокристаллах примерно одинаковы. Здесь следует напомнить, что в ОЦК решетке атомы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ упакованы наиболее плотно, и, наоборот, расстояние между соседними атомами вдоль осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ являются наибольшими. Между направлениями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ упругие свойства изменяются монотонно в зависимости от угла, который они составляют с осью $\langle 111 \rangle$.

Упругое поведение нанокристаллических металлов изучено в гораздо меньшей степени, чем их пластические свойства. Например, известно [216], что величина модулей упругости нанокристаллических металлов составляет лишь часть от значений для крупного зерна. Однако это связывают с пористостью образцов и растущими в порах трещинами. Наиболее надежные измерения модулей упругости были выполнены на серии высокоплотных нанокристаллических образцов меди и палладия при небольших степенях пористости [217]. Результаты измерений и их экстраполяция к нулевой пористости привели к значениям модуля, хорошо согласующимся с обычными значениями. Также значения модуля Юнга, типичные для массивных образцов, были получены для нанокристаллов железа (17 нм) и титана (41 нм) методом высокочастотной акустической микроскопии [218].

Следовательно, размерный эффект не может быть причиной многократного увеличения упругих модулей в нанокристаллах по сравнению с массивными кристаллами. Возможно, что существенное изменение механических свойств сплава при переходе от кристалла к нанокристаллам обусловлено влиянием окружающей нанокристаллы аморфной матрицы, состоящей из боридов железа и ниобия и имеющей высокую жесткость. Например, модуль упругости борида ниобия, в три раза больше, чем α -FeSi сплава [219,220].

4.6 Термическая стабильность деформаций нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, возникших во время отжига под действием растягивающей нагрузки

В этом разделе приводится описание приобретенных в процессе ТМехО деформаций решетки нанокристаллов в рамках теории упругих деформаций. Результаты определения анизотропных коэффициентов Пуассона и испытания термической стабильности деформированного состояния в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. Значения эффективного напряжения в лентах в диапазоне от 430 до 558 МПа вычислялись по результатам калибровочного взвешивания одного образца (см. таблицу 4.6).

Деформации ε_{hkl} (продольное растяжение и поперечное сжатие) были определены из смещений (hkl) пиков в дифрактограммах, измеренных при продольном и поперечном сканировании относительно положений этих же пиков для образцов, отожженных без нагрузки. Термообработки описаны в разделах 4.1 и 4.5. Деформации решетки нанокристаллов, возникающие в результате ТМехО с приложением наибольшей расчетной нагрузки ($\sigma = 500$ МПа), были исследованы на термическую стабильность. Для этого образцы под номерами 3 – 7 в таблице 4.8 подвергались релаксационному отжигу (РО) разной продолжительности от 2.5 до 60 минут при температуре 550°C без внешних воздействий. Предполагается, что выдержка при такой температуре должна приводить к размягчению сжимающей нанокристаллы аморфной матрицы и, следовательно, к частичной или полной

релаксации деформации, возникшей при ТМехО. При этом РО производится при температуре, которая недостаточна для кристаллизации аморфной матрицы, имеющей состав Fe(Nb)–В [51].

Таблица 4.8 – Перечень образцов и параметров их термообработки. Расчетное (σ) и эффективное (σ_{eff}) механические растягивающие напряжения, удлинение $\Delta l(\infty)$ при ТМехО и продолжительность релаксационного отжига – РО (Δt). Калибровка сечения, эффективного напряжения и удлинения производились на образце 2

№ образца	ТМехО			РО
	σ , МПа	$\Delta l(\infty)$, мм	σ_{eff} , МПа	Δt , мин.
1	400	18.5	430 (6)	–
2	400	20.5	477 (6)	–
3	500	22.0	512 (6)	60
4	500	22.5	524 (6)	5
5	500	23.0	535 (6)	10
6	500	23.0	535 (6)	20
7	500	23.5	547 (6)	2.5
8	500	24.0	558 (6)	–

Нанокристаллическое состояние сплава Fe–Si–Nb–В–Cu получается во время отжига при температуре от 500 до 600°C, который приводит к первичной кристаллизации ОЦК Fe–Si [51]. В результате получается микроструктура, которая характеризуется случайно ориентированными очень мелкими зернами α -FeSi с типичным размером 10 – 15 нм, встроенными в оставшуюся аморфной матрицу, которая занимает до 30 % объема и разделяет кристаллы на расстоянии около 1 – 2 нм. Если во время отжига к ленте приложена растягивающая нагрузка, то рост

нанокристаллов происходит в поле механического напряжения. Рентгендифракционные исследования влияния нагрузки во время отжига на текстуру и размер нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ [221] не выявили какой-либо текстуры в образцах сплава после нанокристаллизации без внешних воздействий, после ТМехО или после двухступенчатой процедуры, состоящей из нанокристаллизации и последующей ТМехО. Средний размер нанокристаллов также не зависит от истории образца и хорошо соответствует данным электронной микроскопии этого же сплава.

В процессе ТМехО растягивающее напряжение приложено вдоль ленты. Поскольку множество нанокристаллов, вырастающих в процессе отжига, ориентируется изотропно осями ОЦК решетки относительно оси ленты или направления приложения нагрузки, то велико и то количество $\alpha\text{-FeSi}$ нанокристаллов, которые ориентированы какой-либо кристаллографической осью вдоль этого направления (с точностью до углового разрешения дифрактометра). При отжиге ленты под нагрузкой межплоскостные расстояния в нанокристаллах увеличиваются в направлении ее приложения, а в поперечном направлении уменьшаются. Предполагается, что после ТМехО, т.е. после охлаждения ленты и снятия нагрузки, деформации в решетке нанокристаллов сохранятся благодаря высокой жесткости окружающей их аморфной матрицы [60,62]. Остаточная деформация должна иметь осевую симметрией, ось которой параллельна оси ленты.

При θ - 2θ сканировании вдоль оси ленты вклад в отражение $(h k l)$ будут давать нанокристаллы, вектор рассеяния для которых $[h k l]$ в пределах углового разрешения дифрактометра совпадает с осью ленты. При этом в полученной дифрактограмме пик $(h k l)$ будет смещен в сторону меньших углов рассеяния относительно его положения в дифрактограмме образца, отожженного без внешней нагрузки. Этот же пик в дифрактограмме, снятой при поперечном сканировании, смещен в сторону больших углов рассеяния. Из смещений пиков можно оценить величину деформации нанокристаллов, т.е. продольное растяжение и поперечное сжатие их решетки. При условии осевой симметрии деформаций если направление

$[h'k'l']$ является нормальным к $[hkl]$, то соответствующие деформации могут быть отнесены к одному нанокристаллу и описывать его остаточные растяжения вдоль оси $[hkl]$ и сжатия вдоль оси $[h'k'l']$.

Относительную деформацию ε_{hkl} вдоль направления $[hkl]$ можно рассчитать по формуле (4.6), если использовать эффективное растягивающее напряжение из таблицы 4.8 и податливость нанокристаллов в направлении $[hkl]$. В разделе 4.5 на рисунке 4.36 приведены коэффициенты податливости S_{hkl} решетки нанокристаллов в сплаве $Fe_{81}Si_6Nb_3V_9Cu_1$ для температуры TМехО (550°C). Для них же выполнена подгонка S_{hkl} за счет подбора наиболее подходящих значений ненулевых компонент тензора податливости (таблица 4.7) по формуле (4.7), в которой учитывается кубическая симметрия решетки нанокристаллов.

Теперь, используя коэффициенты податливости, приведенные на рисунке 4.36, и закон Гука (4.6) можно вычислить величину деформации растяжения для отдельных кристаллографических направлений и для разных значений эффективного напряжения $\sigma_{\text{along}} = \sigma_{\text{eff}}$. Результаты расчета приведены на рисунке 4.36. Здесь расчетные деформации сравниваются с остаточными растяжениями решетки нанокристаллов, определенными из данных рентгеновской дифракции. Отмечаются хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений ε_{hkl} и их одинаковая зависимость от кристаллографического направления.

Рассматривая поперечные деформации нанокристаллов, вполне естественно предположить, что упругие свойства не зависят от ориентации кристаллографической оси относительно направления приложения нагрузки, а зависят только от величины напряжения и коэффициента податливости вдоль этой оси в соответствии с соотношением (4.6). Во время TМехО из-за действия осевой растягивающей нагрузки на нанокристалл в поперечной плоскости действует сжимающее напряжение. Иначе говоря, вдоль кристаллографических направлений, поперечных направлению приложения нагрузки, действует сжимающее напряжение σ_{comp} , и, очевидно, что оно меньше, чем σ_{eff} . После охлаждения и снятия нагрузки с ленточного образца в нанокристаллах сохраняются поперечные деформации сжатия ε_{hkl} . Величина ε_{hkl} вдоль поперечной оси $[hkl]$ пропорциональна

соответствующему коэффициенту податливости S_{hkl} . Следовательно, уравнение (4.6) может использоваться для расчета поперечных сжатий кристаллической решетки ε_{hkl} , если определить величину сжимающего напряжения.

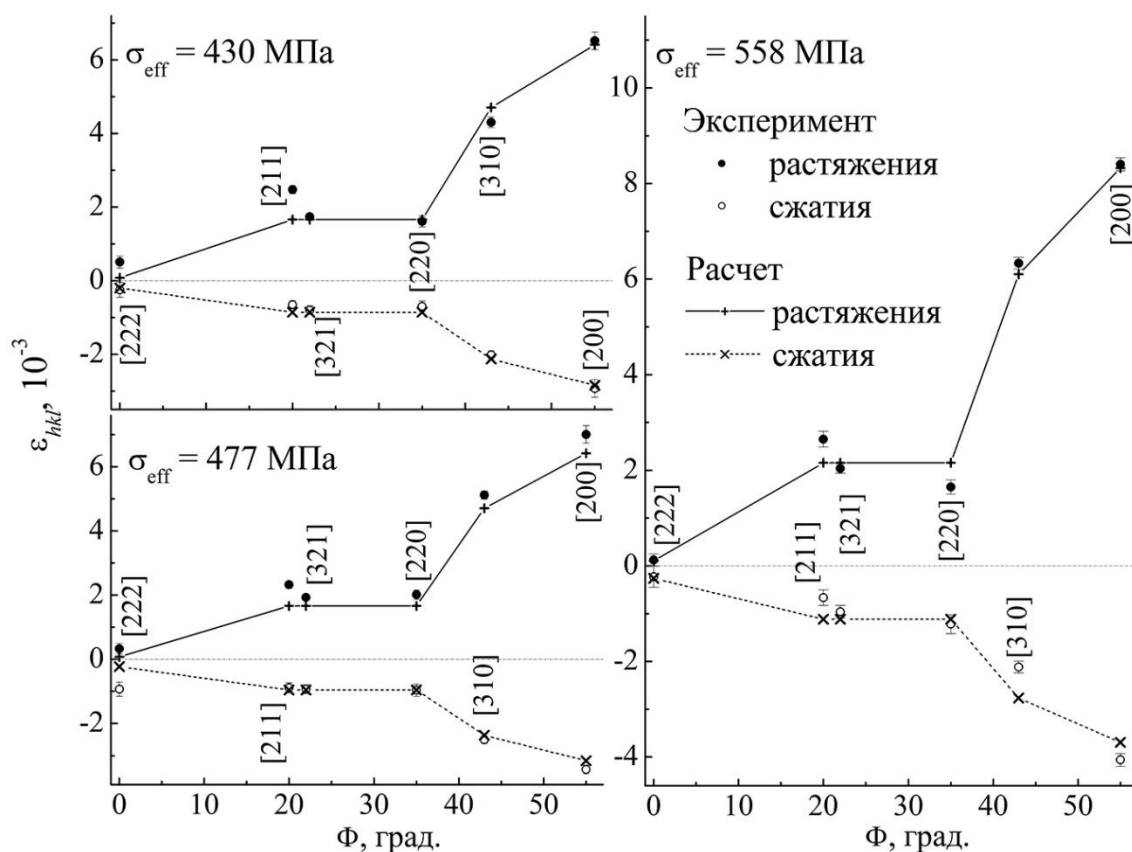


Рисунок 4.37 – Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлении $[h k l]$, определенные из сдвигов пиков (hkl) в рентгеновских дифрактограммах и рассчитанные для соответствующих напряжений σ_{eff} и σ_{comp} . При расчете использовались значения податливостей S_{hkl} , полученные в результате подгонки к экспериментальным данным и приведенные на рисунке 4.36 (раздел 4.5).

Из смещения пиков в дифрактограммах, снятых при поперечном θ - 2θ сканировании, относительно их положения в дифрактограмме от образца, отожженного без нагрузки, можно оценить величину деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ нанокристаллов в поперечном направлении. Зависимость от угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ показана на рисунке 4.37.

Зная $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$, можно определить величину σ_{comp} . Затем, варьируя величину отношения $\sigma_{\text{comp}}/\sigma_{\text{eff}}$ и добиваясь наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных величин ε_{hkl} для трех значений σ_{eff} , равных 430, 477 и 558 МПа, получаем следующее соотношение:

$$\sigma_{\text{comp}} \approx 0.44 \times \sigma_{\text{eff}} . \quad (4.8)$$

Расчетные значения деформаций сжатия, приведенные на рисунке 4.37, хорошо согласуются с результатами, полученными из эксперимента. Поперечные деформации решетки нанокристаллов меньше, чем продольные, но имеют зависимость от угла Φ , похожую на ту, которую имеют продольные деформации [190,209]. Поэтому, если известны коэффициенты податливости S_{hkl} и эффективные продольные напряжения, то для вычисления значений поперечных деформаций нанокристаллов ε_{hkl} можно использовать закон Гука (4.6), где $\sigma_{\text{along}} = \sigma_{\text{comp}}$, и соотношение (4.8).

Соотношение (4.8) дает значение изотропного коэффициента Пуассона для нанокристаллов, который представляет собой безразмерное отношение поперечной деформации ε_{\perp} к продольной ε_{\parallel} , в направлении растяжения. Поскольку в изотропном случае коэффициент податливости не зависит от направления, то для коэффициента Пуассона ν имеем:

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} , \quad (4.8)$$

$$\text{т.е. } \nu = \frac{\sigma_{\text{comp}}}{\sigma_{\text{eff}}} \approx 0.44 .$$

Для сталей, в зависимости от их марки, изотропный коэффициент Пуассона принимает значения от 0.27 до 0.32. В работе [222] исследована температурная зависимость ν для силицидов железа. Например, для Fe_3Si при комнатной

температуре $\nu = 0.3275$. Полученное нами значение 0.44 превышает величину изотропного коэффициента Пуассона для сталей и сплавов железо–кремний. Возможно, что этот эффект объясняется влиянием аморфной матрицы, которая во время ТМехО испытывает значительные пластические деформации и, растягиваясь на 20 – 25 %, а после остывания оказывает дополнительное сжимающее действие на нанокристаллы.

Можно рассчитать значения анизотропного коэффициента Пуассона, а именно:

$$\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle} = -\frac{\varepsilon_{h'k'l'}^\perp}{\varepsilon_{hkl}}, \quad (4.10)$$

где $\varepsilon_{h'k'l'}^\perp$ – деформация в поперечном направлении (отрицательная при осевом растяжении) вдоль направления $[h'k'l']$; ε_{hkl} – продольная деформация (положительная при осевом растяжении) вдоль направления $[hkl]$. Вектор $[hkl]$ параллелен оси приложения нагрузки при деформировании, а $[h'k'l']$ перпендикулярен ей.

Соотношение (4.6) и значения коэффициента податливости вдоль отдельных направлений, приведенные на рисунке 4.36, позволяют легко вычислить анизотропные коэффициенты $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$, а именно:

$$\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle} = 0.44 \times \frac{S_{h'k'l'}}{S_{hkl}}. \quad (4.11)$$

Если продольное и поперечное направления являются эквивалентными, т.е. обозначаются индексами, приводимыми к одинаковым – $\langle hkl \rangle$, то $\nu_{\langle hkl, hkl \rangle} \approx 0.44$. В остальных случаях проявляется сильная анизотропия упругих свойств. Среднее значение анизотропного коэффициента Пуассона в таблице 4.9 сравнивается с $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$, которая вычислена из полученных в эксперименте остаточных

деформаций ε_{hkl} и $\varepsilon_{h'k'l'}$, возникших после ТМехО при разных растягивающих напряжениях (рисунок 4.37).

Таблица 4.9. Анизотропные коэффициенты Пуассона $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$ Fe–Si нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$

Направления		Расчет с использованием податливостей и соотношения (4.11)	Расчет из деформаций при σ_{eff} , МПа		
$[h k l]$	$[h'k'l']$		430	477	558
100	100	0.44 (2)	0.45(2)	0.49(2)	0.48(1)
100	110	0.124 (6)	0.11(3)	0.14(3)	0.14(3)
110	100	1.59 (8)	1.8(3)	1.7(2)	2.5(3)
110	110	0.44 (2)	0.43(4)	0.48(3)	0.74(7)
310	310	0.44 (2)	0.47(2)	0.49(2)	0.34(1)
111	211	2.6 (5)	1.3(6)	2.6(1.8)	6(7)
211	111	0.074 (15)	0.10(9)	0.40(11)	0.08(9)

Значение $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$ действительно равно 0.44, когда продольное и поперечное направления в решетке нанокристаллов являются эквивалентными, например, когда оба направления эквивалентны или [100], или [110], или [310]. Соответствующие коэффициенты $\nu_{\langle hkl, hkl \rangle}$, вычисленные из отношений относительных деформаций, близки к 0.44 для растягивающих напряжений 430 и 477 МПа, но несколько отличаются от 0.44 при 558 МПа. В случае, когда одно из направлений диагональное – $\langle 111 \rangle$, деформации решетки определяются из

позиций дифракционного пика (222) в продольной или поперечной дифрактограммах. При этом они сопоставляются с позициями аналогичных пиков в дифрактограммах от недеформированного образца сплава.

Однако пики (222) являются наименее интенсивными из тех, которые рассматриваются здесь, поэтому надежно определить их смещения затруднительно. Надежно можно лишь зафиксировать тот факт, что относительные деформации вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ в пределах точности 5×10^{-4} равны нулю. С этим связана низкая надежность коэффициентов $\nu_{\langle 211,111 \rangle}$ и $\nu_{\langle 111,211 \rangle}$, полученных делением соответствующих относительных деформаций. Более надежны значения $\nu_{\langle 111,211 \rangle}$ и $\nu_{\langle 211,111 \rangle}$, полученные с использованием соответствующих податливостей и соотношения (4.11). Усреднение параметров упругих свойств в рамках теории упругости и с учетом кубической симметрии по данным рентгенодифракционных измерений является достаточно надежным методом определения коэффициентов Пуассона нанокристаллов (таблица 4.9).

Термическая стабильность деформации нанокристаллов, возникших после ТМехО под действием больших растягивающих нагрузок, была выяснена по изменениям значений относительных деформаций и анизотропных коэффициентов Пуассона при отжиге разной продолжительности без внешних воздействий. Эффективное напряжение σ_{eff} , действующее при ТМехО образцов 3 – 7 (таблица 4.8), имело значения в интервале от 512 до 547 МПа. Длительность отжига образцов без внешнего воздействия при температуре 550°C изменялась от 2.5 минут до 1 часа.

Остаточные после ТМехО деформации ε_{hkl} получены из расчетов: продольные пропорциональны эффективному напряжению σ_{eff} , действующему при ТМехО, а поперечные – сжимающему напряжению $\sigma_{\text{comp}} = 0.44 \times \sigma_{\text{eff}}$, и приведены на рисунке 4.38. На рисунке также показаны деформации, определенные из дифрактограмм образцов 3 – 7, измеренных после РО. Продолжительности отжигов без внешних воздействий для разных образцов указаны в таблице 4.8 и на рисунке 4.38.

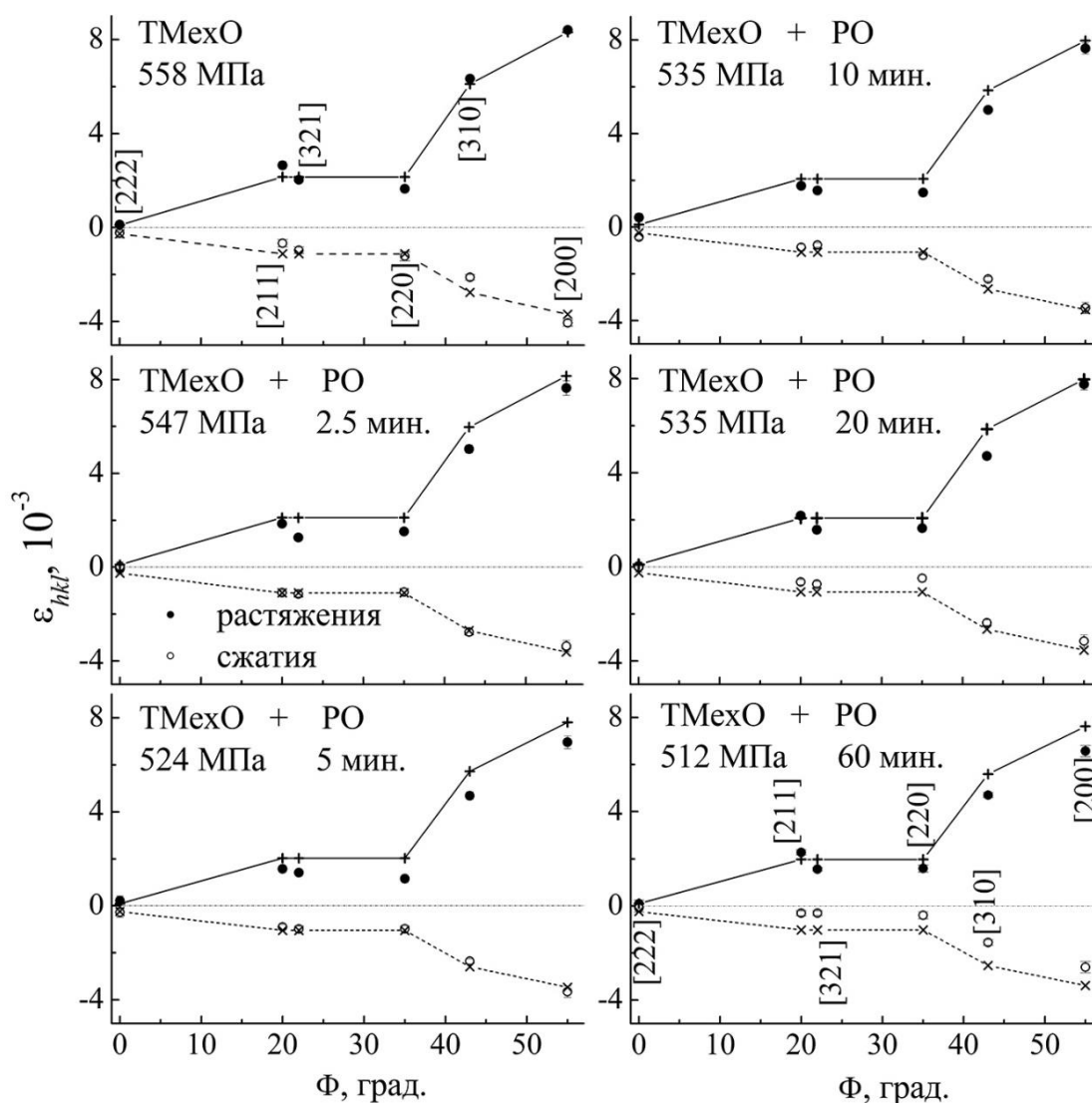


Рисунок 4.38 – Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлении $[h k l]$, определенные из сдвигов пиков $(h k l)$ в рентгеновских дифрактограммах, снятых после РО (relaxation annealing – RA), и вычисленные для соответствующих эффективных напряжений σ_{eff} и σ_{comp} , действующих во время TMexO. Линиями (сплошными и штриховыми) соединены результаты расчета, которые используются в качестве соответствующих деформаций (растяжений и сжатий), возникших после TMexO.

РО ведет к уменьшению остаточных деформаций: как растяжений, так и сжатий. Это можно объяснить тем, что жесткость окружающей деформированные нанокристаллы аморфной матрицы при температуре РО в какой-то степени уменьшается, и, соответственно, снижается сжимающее действие матрицы на нанокристаллы. Возможно, что релаксация деформаций решетки нанокристаллов

будет эффективнее при более высокой температуре, но при температурах, превышающих 600°C, в матрице начинаются процессы кристаллизации, изменяется фазовый состав, что сопровождается значительным ухудшением магнитомягких свойств сплава [51].

Увеличение продолжительности отжига усиливает степень релаксации деформаций. На рисунке 4.39 зависимость деформаций, оставшихся после РО, от времени отжига показана качественно, поскольку она получена с помощью арифметического усреднения деформаций вдоль отдельных кристаллографических направлений.

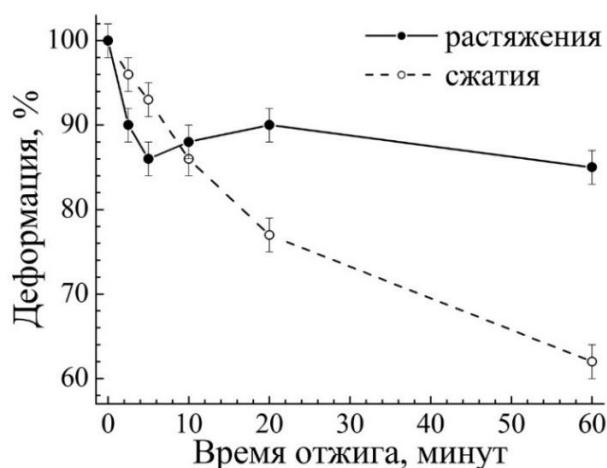


Рисунок 4.39 – Уменьшение остаточных деформаций (растяжений и сжатий) при отжиге без внешних воздействий в зависимости от продолжительности выдержки при температуре 550°C.

Остаточная деформация за 20 минут отжига при 550°C уменьшается: растяжение на 10 %, сжатие на 23 %, а после 60 минут отжига остаточная величина растяжений 85 %, а сжатий – 62 %. Одновременно уменьшается и изотропный коэффициент Пуассона. После ТМехО, согласно соотношению (4.9), его величина

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \approx 0.44,$$

после отжига в течение 20 минут, из-за уменьшения поперечной и продольной

деформаций $\varepsilon'_{\perp} = \varepsilon_{\perp} \times 0.77$ и $\varepsilon'_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel} \times 0.90$, новое значение равно

$$\nu' = \frac{\varepsilon'_{\perp}}{\varepsilon'_{\parallel}} = \frac{\varepsilon_{\perp} \times 0.77}{\varepsilon_{\parallel} \times 0.90} \approx 0.44 \times 0.86 = 0.38,$$

а через 60 минут РО $\nu' \approx 0.32$. Последнее значение коэффициента Пуассона уже близко к равновесному значению для массивных образцов сталей или Fe–Si сплава.

Изменение анизотропных коэффициентов Пуассона в зависимости от продолжительности РО при 550°C показано на рисунке 4.40. Значения $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$ определены с использованием остаточных деформаций, приведенных на рисунке 4.38, и соотношения (4.10). Видно, что независимо от индексов $\langle hkl, h'k'l' \rangle$ они уменьшаются за первые 20 минут РО, а затем изменяются слабо.

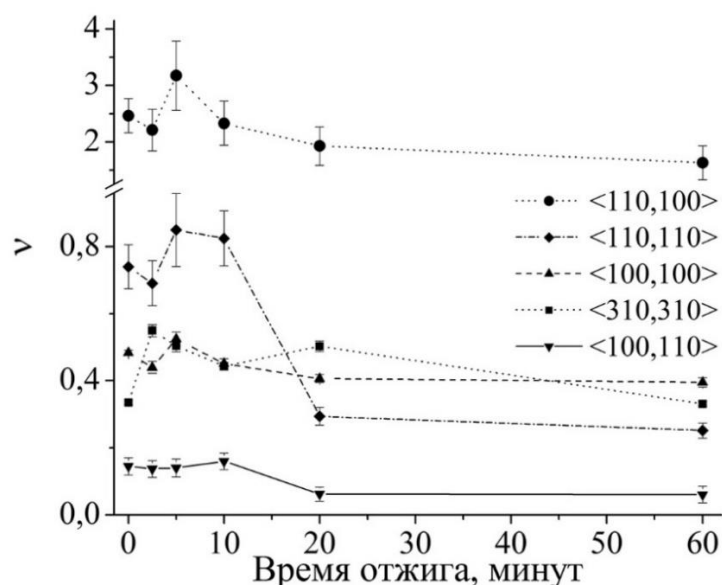


Рисунок 4.40 – Зависимость анизотропных коэффициентов Пуассона $\nu_{\langle hkl, h'k'l' \rangle}$ от продолжительности релаксационного отжига без внешних воздействий, проведенного после ТМехО.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что термическая стабильность остаточных деформаций нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ более высокая,

чем в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ (раздел 4.2). В последнем случае за 20 минут РО при температуре 520°C эффект ТМехО, который определяется по величине плотности энергии поперечной магнитной анизотропии, снижается на 25 %. При этом наблюдается пропорциональное уменьшение растяжений решетки нанокристаллов, рассчитанное также простым усреднением, на 29 %, и уменьшение сжатий на 40 %. После выдержки 90 минут при этой же температуре растяжения уменьшаются на 46 % (остаточная деформация 54 %), сжатия – на 70 % (остаточная деформация 30 %). Остаточный эффект ТМехО после 90–минутного РО оценивается в 50 %.

Таким образом, показано, что, если использовать коэффициенты податливости для нанокристаллов, например, приведенные в таблице 4.7, и формализм теории упругости с учетом кубической симметрии решетки нанокристаллов [179], то можно успешно рассчитывать деформации растяжения и сжатия нанокристаллов в сплавах, которые возникнут в результате приложения эффективных растягивающих напряжений при ТМехО. Можно достаточно корректно учесть влияние изменения концентрации кремния и температуры отжига на упругие свойства нанокристаллов. Кроме того, в работе Ohnuma и др. [61] было сформулировано соотношение, которое связывает константу энергий индуцированной магнитной анизотропии, K_u , с деформациями:

$$K_u = -\frac{3}{2}E\varepsilon_{\parallel}\lambda_s,$$

где E – модуль упругости, ε_{\parallel} – упругая деформация, параллельная напряжению, и λ_s – магнитострикция насыщения. Следовательно, имеется возможность задавать условия термической обработки для наведения магнитной анизотропии с заранее заданной величиной константы K_u .

4.7 ВЫВОДЫ

В результате детальных исследований атомной структуры и ее корреляции с магнитными свойствами нанокристаллических сплавов системы Fe–Si–B–Nb–Cu сделаны следующие выводы:

1. В исходном состоянии в лентах сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu, полученных закалкой из расплава, независимо от концентрации кремния X , которая изменялась от 0 до 13.5 %, имеются области с ближним порядком в расположении атомов, характерным для сплава железо–кремний с ОЦК решеткой. Средний размер зерен около 2 нм. После нанокристаллизующего отжига размер ОЦК кристаллов увеличивается до 10 – 12 нм. При содержании кремния более 9 % в нанокристаллах наблюдается упорядоченная фаза Fe_3Si , объемная доля которой достигает 80 % при 13.5 % Si. Параметр решетки нанокристаллов монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации кремния подобно тому, как это происходит в массивных образцах сплава железо–кремний. Но в нанокристаллах параметр решетки $a(X)$ уменьшается быстрее, что объясняется тем, что концентрация кремния в нанокристаллах увеличивается быстрее, чем ее среднее значение X .

2. После термомеханической обработки в нанокристаллах сплава имеет место увеличение межплоскостных расстояний вдоль направления приложения растягивающего напряжения и их уменьшение в поперечном направлении, пропорциональные величине растягивающего напряжения. Сохранение деформаций после охлаждения и снятия нагрузки обеспечивается жесткостью аморфной матрицы. Расстояния между плоскостями (hkl) изменяются анизотропно, относительная величина деформации монотонно увеличивается по мере увеличения угла между направлением $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. В пределах точности эксперимента вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, а деформации в направлениях $\langle 100 \rangle$ максимальные и достигают нескольких десятых процента при напряжении в несколько сотен МПа.

3. Предложена модель механизма наведения продольной магнитной анизотропии в лентах сплава $Fe_{87-X}Si_XB_9Nb_3Cu_1$. При отжиге под действием растягивающей

нагрузки зарождение и рост α -Fe(Si) нанокристаллов происходит в поле механических напряжений. После охлаждения и снятия нагрузки наводится магнитная анизотропия, тип которой зависит от концентрации кремния в сплаве X , в решетке нанокристаллов наблюдаются остаточные деформации. В результате магнитоупругого взаимодействия намагниченность в нанокристаллах выстраивается вдоль или поперек направления приложения нагрузки при отжиге в зависимости от знака константы тетрагональной магнитострикции в нанокристаллах, который полностью определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe₃Si. В неупорядоченном Fe–Si сплаве магнитострикция λ_{100} положительная, в Fe₃Si фазе – отрицательная, поэтому в сплаве Fe_{87-X}Si_XB₉Nb₃Cu₁ при $X < 9$ наводится продольная, а при $X > 9$ – поперечная магнитная анизотропия.

4. Показано, что в нанокристаллическом Fe–Si–B–Nb–Cu сплаве эффект ТМехО имеет более высокую термическую стабильность при средней концентрации кремния 6 %, чем при 13.5 %. В результате отжига без внешних воздействий уменьшаются остаточные деформации, снижается плотность энергии магнитной анизотропии. Распределение деформации по кристаллографическим направлениям остается анизотропным. Снижение механической жесткости матрицы при отжиге без внешних воздействий недостаточно для полной релаксации деформаций. Матрица обеспечивает термическую стабильность деформаций и, соответственно, анизотропии магнитных свойств сплава.

5. Показано, что в Fe–Si–B–Nb–Cu сплаве при концентрации кремния 6 % в результате как термомагнитной обработки, так и термомеханической обработки наводится продольная магнитная анизотропия. После ТМО эффект сильно зависит от продолжительности отжига, деформации решетки нанокристаллов не обнаружены. В случае ТМехО магнитные свойства сильно зависят от приложенной нагрузки. Наименьшая коэрцитивная сила и максимальная индукция получены при напряжениях 25 – 100 МПа. Величина деформаций решетки нанокристаллов растет пропорционально приложенному напряжению.

6. За счет совершенствования процедуры определения эффективных напряжений, действующих во время термомеханической обработки, показано, что зависимость

растяжений и сжатий межплоскостных расстояний от напряжения полностью соответствует представлениям теории упругости для ОЦК кристаллов с учетом элементов кубической симметрии. Наиболее жестким является направление типа $\langle 111 \rangle$, наиболее податливым – $\langle 100 \rangle$, упругости вдоль других направлений имеют промежуточные значения. При этом степень анизотропии приобретенных нанокристаллами деформаций в несколько раз выше, чем можно было ожидать для аналогичных кристаллов сплава железо–кремний. Если увеличение предела текучести в нанокристаллах по сравнению с кристаллами успешно объясняется размерным эффектом, то увеличение анизотропии упругих деформаций в нанокристаллах возможно объяснить необычными условиями их формирования.

Кристаллизация и обработка механическим растягивающим напряжением происходят одновременно. Каждый атом железа (или кремния) переходит из аморфной фазы и присоединяется к зародышу $\alpha\text{-FeSi}$ нанокристалла в совершенно других условиях, чем если бы напряжения были приложены к готовому нанокристаллу. Атомы (Fe или Si) по прибытию встраиваются на поверхности нанокристалла в ОЦК решетку в позиции с наименьшей потенциальной энергией. Очевидно, что это свободные позиции в пространственных диагоналях решетки, вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Это могут быть позиции в точках пересечения двух, трех или четырех таких осей, поэтому новый атом сразу приобретает несколько ближайших соседей со стороны растущего кристалла. Независимо от приложенного механического напряжения межатомные расстояния вдоль осей $\langle 111 \rangle$ сразу становятся минимально возможными из-за сильного электростатического притяжения, действующего с одной стороны, со стороны нанокристалла. Со стороны аморфной фазы притяжение минимальное, скорее действует отталкивание, поскольку при температурах нанокристаллизации диффузионное перемещение железа (кремния) идет направленно в нанокристаллы. Деформации, произведенные в таких условиях, искажают ОЦК решетку нанокристаллов таким образом, что вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, где межатомное взаимодействие самое слабое, решетка растягивается или сжимается максимально, вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ межатомные расстояния не изменяются по сравнению с кристаллизацией

при отжиге без нагрузки. Вдоль других осей, занимающих промежуточное положение между осями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, по мере увеличения отклонения от оси $\langle 111 \rangle$ относительные деформации монотонно увеличиваются в соответствии с представлениями теории с учетом кубической симметрии [179]. Распределение деформации отдельного нанокристалла зависит от ориентации кристаллографических осей относительно направления, вдоль которого приложена нагрузка при ТМехО. Но в любом нанокристалле деформации вдоль плотноупакованных направлений $\langle 111 \rangle$ не наблюдаются. В то же время могут незначительно изменяться углы между осями $\langle 111 \rangle$.

Приведенные здесь основные результаты исследований структуры и магнитных свойств сплавов системы Fe–Si–B–Nb–Cu с наведенной анизотропией магнитных свойств позволяют сформулировать новые представления о природе магнитной анизотропии в нанокристаллических железокремнистых сплавах.

Анизотропные деформации решетки наблюдаются в массивных кристаллах железа и сплава железо–кремний, находящихся под действием осевого растягивающего напряжения [179]. Сопоставление деформаций кристаллов сплава с остаточными деформациями нанокристаллов в сплаве Fe–Si–Nb–B–Cu показывает, что характер их изменений от направления к направлению одинаковый. Но если в кристаллах при температуре ТМехО наиболее жесткая ось $\langle 111 \rangle$ деформируется примерно в 4 раза меньше (рисунок 4.34), чем наиболее податливая ось $\langle 100 \rangle$, то в нанокристаллах при примерно равной по величине деформации вдоль $\langle 100 \rangle$ деформация в направлениях $\langle 111 \rangle$ не превышает величины ошибки измерений. Поэтому в нанокристаллах отношение $\epsilon_{100}/\epsilon_{111}$ примерно равно от 20 до 50, т.е. на один порядок больше, чем в кристаллах. Увеличение степени анизотропии деформаций приводит к обострению анизотропии магнитных свойств, наведенной в процессе ТМехО.

При ТМО в постоянном магнитном поле независимо от содержания кремния наводится продольная магнитная анизотропия. Намагниченность ориентируется вдоль ленты, доменная структура приобретает вид полосовых доменов, намагниченных антипараллельно и имеющих 180° границы. Перемагничивание

вдоль ленты образца облегчается, проницаемость, остаточная намагниченность увеличиваются, петля гистерезиса становится более прямоугольной.

Нанокристаллы, формирующиеся во внешнем магнитном поле, подвергаются магнитострикционной деформации. Если в нанокристаллах при содержании кремния до 12 % магнитострикция положительная, то решетка в направлении вдоль поля расширяется или, наоборот, сжимается при больших содержаниях кремния (рисунок 4.25). Относительная величина деформации межплоскостных расстояний может достигать 25×10^{-6} , что находится за пределами точности измерений в рентгендифракционных экспериментах. После охлаждения и снятия внешнего магнитного поля деформации нанокристаллов сохраняются из-за жесткости окружающей их аморфной матрицы и становятся причиной анизотропии магнитных свойств. После ТМО намагниченность в образце преимущественно ориентируется вдоль направления приложения поля при отжиге за счет эффекта Виллари, обратного магнитострикции. Поэтому магнитоупругий механизм наведения магнитной анизотропии при ТМехО может быть распространен на эффект ТМО.

Диффузионный механизм формирования направленного упорядочения пар атомов кремния в сплавах железо–кремний, который отвечает за наведение магнитной анизотропии в кристаллах, в нанокристаллическом сплаве Fe–Si–Nb–B–Cu может быть дополнительным при небольших концентрациях кремния, когда в нанокристаллах основной объем занят неупорядоченным твердым раствором, до образования большой доли упорядоченной фазы Fe_3Si . Поскольку дальнейшее упорядочение атомов кремния в сплаве подавляет формирование направленного упорядочения [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован комплексный подход, включающий как экспериментальные исследования фазового состава, атомной структуры, магнитных свойств, так и теоретические исследования механизмов формирования атомного упорядочения, локальных деформаций решетки и магнитных характеристик кристаллических и нанокристаллических сплавов на основе α -железа. По теме диссертации были выполнены экспериментальные исследования особенностей атомного упорядочения в кристаллических железокремнистых сплавах и атомной структуры нанокристаллов в нанокристаллических сплавах (Fe–Si–B–Nb–Cu) на основе железа и кремния в исходном состоянии и после термических обработок: таких как закалка, отжиги в магнитном поле и в поле растягивающего напряжения. Выполнены теоретические первопринципные исследования особенностей упорядочения атомов кремния в α -железе в парамагнитном и ферромагнитном состояниях.

Установлены закономерности формирования атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, зависимости атомной структуры сплавов от содержания кремния, условий термической обработки, в частности, от действия внешнего магнитного поля или поля механического напряжения. Развита представления о механизме влияния структурных состояний на фундаментальные, практически важные магнитные свойства, расширяющие возможности совершенствования магнитомягких сплавов на основе железа.

Исследована природа наведенной анизотропии магнитных свойств, установлено, что источником ее происхождения является особое структурное состояние сплавов, что оно развивается при формировании направленного упорядочения атомов кремния в кристаллических сплавах или остаточных деформаций решетки нанокристаллов в нанокристаллических. Развита представления о механизме влияния структурных состояний на фундаментальные, практически важные магнитные свойства, расширяющие возможности

совершенствования магнитомягких сплавов на основе железа.

В результате экспериментальных исследований фазового состава, атомной структуры, магнитных свойств и теоретического моделирования механизмов формирования атомного упорядочения, локальных деформаций решетки и магнитных характеристик кристаллических и нанокристаллических сплавов на основе α -железа сделаны следующие выводы:

1. В железокремнистых сплавах, содержащих 5 – 10 % кремния, обнаружено ближнее химическое упорядочение атомов в виде локально упорядоченных кластеров $B2$ фазы, состоящих из двух состыкованных гранями $B2$ ячеек, окруженных растянутыми ячейками α -железа. $B2$ кластеры имеют анизотропную форму – они более протяженные вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$. Доля атомов кремния, образующих $B2$ кластеры, увеличивается от $\sim 2/3$ при 5 % до $\sim 9/10$ при 8 % кремния. Локальное упорядочение $B2$ типа формируется при высоких температурах и сохраняются после охлаждения, при отжиге в ферромагнитном состоянии увеличиваются размеры и объемная доля областей $D0_3$ фазы.

2. Растворение кремния в ОЦК решетке железа является энергетически выгодным, атомы кремния заполняют позиции в сверхструктурах $B2$ или $D0_3$, причем образование $B2$ сверхструктуры приводит к большему по сравнению с $D0_3$ выигрышу в энергии, поэтому кластеры $B2$ фазы остаются упорядоченным до более высоких температур, чем – $D0_3$. При замещении атомов железа кремнием имеют место релаксационные смещения атомов железа в ближайших к атомам кремния координационных сферах, но деформационное взаимодействие не может быть причиной формирования ближнего порядка. Ближний порядок формируется в обогащенных кремнием областях сплава, энергия которых определяется взаимным расположением атомов металлоида.

3. Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в железокремнистом сплаве, поскольку при переходе сплава из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит существенное изменение энергии эффективных парных взаимодействий кремний–кремний. В ферромагнитном

состоянии преимущественно формируется ближний порядок типа $D0_3$, то при повышении температуры выше точки Кюри, в парамагнитном состоянии более предпочтительным становится формирование ближнего порядка $B2$ типа.

4. Пары атомов кремния, вторых соседей в ОЦК решетке, которые образуют $B2$ кластеры, появляются в парамагнитном состоянии и сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией. Диффузионная перестройка ближнего порядка из $B2$ кластеров в $D0_3$ фазу или переориентация осей анизотропных $B2$ кластеров при ТМО или ТМехО, т.е. формирование анизотропного ближнего порядка при наведении магнитной анизотропии, не происходят спонтанно, требуют термической активации и развиваются постепенно в процессе отжига в ферромагнитном состоянии.

5. Обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, подвергнутых ТМО или ТМехО с целью наведения осевой магнитной анизотропии вдоль одной из осей легкого перемагничивания $\langle 100 \rangle$. Вдоль оси протяженность $B2$ областей больше, в поперечном направлении меньше, что обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров. Получены прямые доказательства реализации направленного упорядочения атомов кремния в сплавах железо–кремний, объясняющие возникновение и стабильность одноосной магнитной анизотропии. Сформулированы представления о магнитоупругом механизме формирования наведенной магнитной анизотропии, основанные на результатах экспериментальных и теоретических исследований.

6. В лентах сплавов Fe–Si–B–Nb–Cu (0 – 13.5 % Si), полученных закалкой из расплава, имеются области ближнего порядка в расположении атомов, характерного для α -FeSi сплавов, со средним размером ~ 2 нм. После отжига размер α -FeSi кристаллов, окруженных оставшейся аморфной матрицей, увеличивается до 10 – 12 нм. По мере увеличения концентрации кремния: (а) фазовый состав нанокристаллов изменяется от α фазы (до 9 % Si) до смеси α и α_1 фаз (свыше 9 % Si), при 13.5 % Si объемная доля α_1 фазы ($D0_3$, стехиометрия Fe_3Si) достигает 80 %; (б) параметр ОЦК решетки уменьшается быстрее, чем в массивных

кристаллах, потому что концентрация кремния в нанокристаллах выше ее среднего значения в сплаве.

7. После отжига под нагрузкой в нанокристаллах имеет место растяжение межплоскостных расстояний ОЦК решетки вдоль растягивающего напряжения и сжатие в поперечном направлении, пропорциональные его величине, достигающей нескольких сотен МПа. Относительная величина остаточных деформации между плоскостями $(h k l)$ монотонно увеличивается по мере увеличения угла между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$: вдоль осей $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, а вдоль $\langle 100 \rangle$ они максимальные и достигают нескольких десятых процента. Эффект ТМехО имеет более высокую термическую стабильность при концентрации кремния 6 %, чем при 13.5 %. Снижение жесткости матрицы при отжиге недостаточно для полной релаксации деформаций, матрица обеспечивает термическую стабильность деформаций и магнитных свойств сплава.

8. В Fe–Si–B–Nb–Cu сплаве при концентрации кремния 6 % в результате как термомагнитной, так и термомеханической обработки наводится продольная магнитная анизотропия. Эффект ТМО зависит от продолжительности отжига, деформации решетки нанокристаллов не обнаружены. После ТМехО магнитные свойства зависят от величины приложенной нагрузки. Наименьшая коэрцитивная сила и максимальная индукция получены при напряжениях 25 – 100 МПа.

9. Зависимость растяжений и сжатий межплоскостных расстояний от напряжения соответствует представлениям теории упругости для ОЦК кристаллов с учетом элементов кубической симметрии: направление $\langle 111 \rangle$ является наиболее жестким, направление $\langle 100 \rangle$ – наиболее податливым, упругость вдоль других направлений имеет промежуточные значения. Степень анизотропии деформаций, приобретенных нанокристаллами, в несколько раз выше, чем в аналогичных кристаллах сплава железо–кремний.

10. Механизм наведения магнитной анизотропии в лентах Fe–Si–B–Nb–Cu сплава при отжиге под действием растягивающей нагрузки сводится к следующему. В результате магнитоупругого взаимодействия намагниченность в нанокристаллах выстраивается вдоль или поперек оси остаточного растяжения в зависимости от

знака константы магнитоупругого взаимодействия в нанокристаллах, который определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe_3Si , потому что Fe_3Si фаза характеризуется отрицательной магнитострикцией. Поэтому при концентрации кремния меньше 9 % наводится продольная, при более высокой концентрации – поперечная магнитная анизотропия.

Интерес к магнитомягким сплавам на основе железа не снижается из-за широты и многообразия их практических применений. Так сплавы с кремнием и алюминием являются базовыми для материалов магнитопроводов. В сплаве с алюминием обнаружены высокие магнитострикционные свойства, что обеспечивает их использование в качестве материалов магнитострикционных преобразователей, сенсоров, датчиков. Обнаружение в 2000 году эффекта гигантской магнитострикции в сплавах системы железо–галлий многократно усилило внимание к изучению механизмов формирования магнитоупругих свойств в сплавах железа с алюминием, галлием и германием. Имеются многочисленные косвенные данные о том, что уникальные свойства магнитомягких сплавов железа с немагнитными элементами обеспечиваются структурными неоднородностями, имеющими размеры от десятых долей до нескольких десятков нанометров.

Становится весьма перспективным применение экспериментальных и теоретических методов и подходов, реализованных при выполнении исследований по теме диссертации для изучения природы магнитоупругого поведения магнитомягких сплавов железа. Первые полученные к настоящему времени результаты сводятся к следующему [106,107]. Показано, что в сплавах железо–алюминий и железо–галлий при отсутствии дальнего порядка имеется ближнее упорядочение с локальными деформациями ОЦК решетки при более высоких концентрациях легирующего элемента, чем в сплавах с кремнием. Результаты экспериментальных исследований подтверждаются первопринципными расчетами. Показано, что энергия растворения, концентрационная и температурная зависимости ближнего упорядочения, а также величина и характер локальных деформаций решетки закономерно изменяются в зависимости от положения

легирующего элемента в Периодической таблице. Образование пар атомов примеси в положении вторых соседей наиболее вероятно в парамагнитном состоянии и вызывает тетрагональные деформации решетки.

Полученные результаты исследований локального атомного упорядочения в железокремнистых сплавах показывают, что использованный здесь комбинированный подход применим и может быть использован в дальнейшем для анализа изменений в структуре других магнитомягких сплавов на основе железа, которые происходят под влиянием термических, термомагнитных или термомеханических воздействий, имеющих практическое значение для получения заданного уровня магнитных свойств.

Считаю своим долгом упомянуть Б. К. Соколова (1931 – 2005), профессора, доктора технических наук, заведующего лабораторией магнитомягких материалов в 1987–2001 гг., который был инициатором исследований природы наведенной магнитной анизотропии в железокремнистых магнитомягких сплавах.

Выражаю глубокую благодарность соавторам экспериментальных исследований, кандидатам физ.–мат. наук В. А. Лукшиной, Н. М. Клейнерман, В. В. Серикову, Н. В. Дмитриевой, В. П. Пилюгину, доктору физ.–мат. наук А. П. Потапову, за плодотворную совместную работу и содействие. Соавторам теоретических исследований: научному консультанту, профессору, доктору физ.–мат. наук Ю. Н. Горностыреву, докторам физ.–мат. наук А. К. Аржникову, Л. В. Добышевой, кандидатам физ.–мат. наук А. Р. Кузнецову, О. И. Горбатову, и профессору Королевского технологического института А. В. Рубану (Швеция). Благодарю коллектив Института квантового материаловедения за внимание к работе и полезные обсуждения результатов как теоретических, так и экспериментальных исследований.

Отдельно следует выделить значительный вклад в успешное выполнение исследований атомной структуры кристаллических и нанокристаллических железокремнистых сплавов сотрудников Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»

Ю. П. Черненкова, заведующего лабораторией физики кристаллов, и В. И. Федорова, старшего научного сотрудника этой лаборатории. Также необходимо вспомнить всестороннюю поддержку исследований бывшим заведующим этой лабораторией (1985–2009), профессором, доктором физ.–мат. наук В. П. Плахтием, к огромному сожалению, безвременно ушедшим в 2009 г.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность заведующему лабораторией микромагнетизма, профессору, доктору физ.–мат. наук Н. В. Баранову, коллегам – сотрудникам Института физики металлов и лаборатории микромагнетизма за совместную творческую деятельность, постоянный интерес к работе и всестороннюю поддержку. Постоянное внимание и поддержку исследований генезиса магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах оказывал заведующий лабораторией микромагнетизма (2002 – 2008), научный руководитель отдела магнитных материалов (2008 – 2017), профессор, доктор физ.–мат. наук Б. Н. Филиппов.

За финансовую поддержку работ, выполненных в рамках проектов и грантов, благодарю Президиум Российской академии наук, Президиум Уральского отделения Российской академии наук и Российский фонд фундаментальных исследований.

Статьи автора по теме диссертации

- a1. Ближний порядок в монокристаллах α -Fe-Si / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // *Физика металлов и металловедение*. — 2001. — Т. 92, № 2. — С. 95–100.
- a2. Short-range order in α -Fe-Si single crystals / Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, N. V. Ershov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2003. — Vol. 254–255. — P. 346–348.
- a3. Прямые наблюдения анизотропии ближнего порядка в монокристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05 - 0.06$) с наведенной магнитной анизотропией / Б. К. Соколов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Ершов // *Доклады Академии наук*. — 2004. — Т. 399, № 2. — С. 185–187.
- a4. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α -Fe и α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // *Физика металлов и металловедение*. — 2005. — Т. 100, № 3. — С. 39–47.
- a5. Анизотропия локальной атомной структуры в монокристаллах Fe–5%Si как причина формирования и стабильности наведенной магнитной анизотропии / В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // *Физика твердого тела*. — 2006. — Т. 48, № 2. — С. 297–304.
- a6. B_2 and $D0_3$ clusters in soft magnetic single crystal $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys with induced magnetic anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2006. — Vol. 300, No. 1. — P. e469–e472.
- a7. Atomic structure of soft magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2006. — Vol. 101, Suppl. 1. — P. S59–S62.
- a8. The structural origin of induced magnetic anisotropy in α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05 - 0.08$) alloys / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // *Physica B: Condensed Matter*. — 2006. — Vol. 372, No. 1–2. — P.

- 152–155.
- a9. Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах α -Fe_{1-x}Si_x / Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, №. 1. — С. 64–71.
- a10. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy / Yu. P. Chernenkov, N. V. Ershov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // Physica B: Condensed Matter. — 2007. — Vol. 396, No. 1–2. — P. 220–230.
- a11. Magnetic Properties and Structure of Fe–Si—Based Finemets / V. A. Lukshina, N. V. Ershov, V. V. Serikov, N. M. Kleinerman, E. G. Volkova, N. V. Dmitrieva, A. V. Svalov, A. P. Potapov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov // Sensor Letters. — 2007. — Vol. 5, No. 1. — P. 35–38.
- a12. Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты *ab initio* расчетов / А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 12. — С. 2184–2191.
- a13. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe–Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 3. — С. 417–422.
- a14. Особенности локальной атомной структуры сплава Fe–Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, В. П. Пилюгин, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1165–1171.
- a15. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x ($x=0.05 - 0.08$) с наведенной магнитной анизотропией / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, Н. В. Ершов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 2. — С. 316–322.
- a16. Рентгенодифракционные исследования структуры нанокристаллов в магнитомягких сплавах Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ до и после термомеханической

- обработки / Ю. П. Черненко, Н. В. Ершов, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 3. — С. 514–519.
- a17. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо–кремний / О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, А. В. Рубан, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 139, № 5. — С. 969–982.
- a18. Магнитная доменная и локальная атомная структура сплава $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ до и после термомагнитной обработки в переменном магнитном поле / Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Н. М. Клейнерман, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 480–489.
- a19. Релаксация состояния с наведенной поперечной магнитной анизотропией в магнитомягком нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ / Н. В. Ершов, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1705–1713.
- a20. Структура сплавов $\alpha\text{-FeSi}$ с 8 и 10 ат.% кремния / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1813–1819.
- a21. Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру магнитомягкого нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ / Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 3. — С. 460–470.
- a22. Влияние отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в файнмете / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 11. — С. 2146–2155.
- a23. Термическая стабильность деформаций нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, возникших во время отжига под действием растягивающей нагрузки / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А.

- П. Потапов // Физика твердого тела. — 2015. — Т. 57, № 1. — С. 7–15.
- a24. Влияние кристаллизующего отжига под нагрузкой на магнитные свойства и структуру магнитомягкого сплава FeSiNbCuB, легированного хромом / Н. В. Ершов, В. И. Федоров, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, Д. А. Шишкин // Физика твердого тела. — 2017. — Т. 59, № 9. — С. 1724–1737.
- a25. Structure of Nanocrystals in Finemets with Different Silicon Content and Stress-Induced Magnetic Anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, N. M. Kleinerman, V. V. Serikov, A. P. Potapov, N. K. Yurchenko // Nanocrystal. Ed. Y. Masuda. — InTech, Rijeka, Croatia, 2011. — P. 415–436.

ЛИТЕРАТУРА

1. Enz, U. Magnetism and Magnetic Materials: Historical Developments and Present Role in Industry and Technology / U. Enz // Handbook of Magnetic Materials. Vol. 3. Ed. E.P Wohlfarth. — North-Holland Publishing Company, 1982. — P. 1–36.
2. Беккер, Дж. Связь между структурой магнитных материалов и их магнитными свойствами // Магнитные свойства металлов и сплавов: семинар по магнитным свойствам металлов и сплавов, Кливленд, 25-26 октября 1958 г. / ред. С. В. Вонсовский; пер. с англ. Л. А. Шубина // М.: Иностранная литература, 1961. — 440 с.
3. Бозорт, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорт // М.: Иностранная литература, 1956. — 784 с.
4. Вонсовский, С. В. Физика магнитных материалов / С. В. Вонсовский // Успехи физических наук. — 1966. — Т. 90, № 3. — С. 491–511.
5. Дружинин В. В. Магнитные свойства электротехнической стали / В. В. Дружинин // М.: Энергия, 1974 — 240 с.
6. Barrett, W. F. Electrical conductivity and magnetic permeability of various alloys of Fe / W. F. Barrett, W. Brown, R. A. Hadfield // Scientific Transactions of the Royal Dublin Society. — 1900. — Vol. 7. — P. 67–126.
7. Goss, N. P. New Development in Electrical Strip Steels Characterized by Fine Grain Structure Approaching the Properties of a Single Crystal / N. P. Goss // Transactions of the American Society for Metals. — 1935. — Vol. 23. — P. 511–531.
8. Tebble, R. S. Magnetic Materials / R. S. Tebble, D. J. Craik // — John Wiley, London, 1969. — 520 p.
9. Taguchi, S. New grain-oriented silicon steel with high permeability "ORIENTCORE HI-B" / S. Taguchi, T. Yamamoto, A. Sakakura // IEEE Transactions on Magnetics. — 1974. — Vol. 10, No. 2. — P. 123–127.
10. Лесник, А. Г. Наведенная магнитная анизотропия / А.Г. Лесник // — Киев:

- Наукова думка, 1976. — 163 с.
11. Грехем, Ч. Термомагнитная обработка / Магнитные свойства металлов и сплавов: семинар по магнитным свойствам металлов и сплавов, Кливленд, 25–26 октября 1958 г. / ред. С. В. Вонсовский; пер. с англ. Л. А. Шубина // М.: Иностранная литература, 1961. — 440 с.
 12. Губернаторов, В. В. Формирование свойств ферромагнитных сплавов при термомагнитной и термомеханической обработках. / Губернаторов В. В., Сычева Т. С., Драгошанский Ю. Н. // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98, №1. — С. 31–37.
 13. Williams, H. J. Magnetic Properties of Single Crystals of Silicon Iron / H. J. Williams // *Physical Review*. — 1937. — Vol. 52, No. 7. — P. 747–750.
 14. Кекало, И. Б. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: Учебник для ВУЗов / И. Б. Кекало, Б. А. Самарин // М.: Металлургия, 1989. — 496 с.
 15. Forsch, K. Diffusionsanisotropie in Eisen-Silizium-Legierungen / K. Forsch // *Physica Status Solidi*. — 1970. — Vol. 42, No. 1. — P. 329–344.
 16. Pender, H. The Annealing of Steel in an Alternating Magnetic Field / H. Pender, R. L. Jones // *Physical Review, Second Series*. — 1913. — Vol. 1, No. 4. — P. 259–274.
 17. Dillinger, J. F. Heat Treatment of Magnetic Materials in a Magnetic Field. I. Survey of Iron-Cobalt-Nickel Alloys / J. F. Dillinger, R. M. Bozorth // *Physics*. — 1935. — Vol. 6, No. 9. — P. 279–284.
 18. Bozorth, R. M. Heat Treatment of Magnetic Materials in a Magnetic Field. II. Experiments with Two Alloys / R. M. Bozorth, J. F. Dillinger // *Physics*. — 1935. — Vol. 6, No. 9. — P. 285–291.
 19. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский // М.: Издательство «Наука», 1971. — 1032 с.
 20. Bozorth, R. M. Theory of the Heat Treatment of Magnetic Materials / R. M. Bozorth // *Physical Review*. — 1934. — Vol. 46, No. 3. — P. 232–233.

21. Chikazumi, S. On the Origin of Magnetic Anisotropy Induced by Magnetic Annealing / S. Chikazumi, T. Oomura // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1955. — Vol. 10, No. 10. — P. 842–849.
22. Chikazumi, S. Study of Magnetic Annealing on Ni₃Fe Single Crystal / S. Chikazumi // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1956. — Vol. 11, No. 5. — P. 551–558.
23. Kaya, S. Uniaxial Anisotropy of a Permalloy Crystal / S. Kaya // *Reviews of Modern Physics*. — 1953. — Vol. 25, No. 1. — P. 49–52.
24. Wagner, H. Magnetische Untersuchungen über die Bildung von Nahordnungsbereichen von Fe–Al-Legierungen in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung Fe₃Al bei höheren Temperaturen / H. Wagner, H. Gengnagel // *Physica status solidi (b)*. — 1965. — Vol. 9, No. 1. — P. 45–54.
25. Neel, L. Theorie du trainage de magnetique de diffusion / L. Neel // *Journal de Physique et le Radium*. — 1952. — V. 13, No. 5. — P. 249–264.
26. Neél, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation / L. Neél // *Journal de Physique et le Radium*. — 1954. — Vol. 15, No. 4. — P. 225–239.
27. Taniguchi, S. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions / S. Taniguchi, M. Yamamoto // *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*. — 1954. — Vol. 6. — P. 330–332.
28. Neurath, P. W. Magnetic Annealing and Directional Ordering / P. W. Neurath // *Journal of Applied Physics*. — 1963. — Vol. 34, No. 4. — P. 1315–1316.
29. Kubaschewski, O. Phase Diagrams of Binary Fe–based Systems / O. Kubaschewski // Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982. — 185 p.
30. González, F. A review of ordering phenomena in iron–silicon alloys / F. González, Y. Houbaert // *Revista de Metalurgia*. — 2013. — Vol. 49, No. 3. — P. 178–199.
31. Mössbauer Study of Ordering in FeSi Alloys / L. Häggström, L. Grånäs, R. Wäppling, S. Devanarayanan // *Physica Scripta*. — 1973. — Vol. 7, No.3. — P.

- 125–131.
32. Rixecker, G. On the interpretation of the Mössbauer spectra of ordered Fe–Si alloys / G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser // *Physica status solidi (a)*. — 1993. — Vol. 139, No. 2. — P. 309–320.
 33. Davies, R. G. An X-ray and dilatometric study of order and the “K–state” in iron–aluminum alloys / R. G. Davies // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1963. — Vol. 24, No. 8. — P. 563–992.
 34. Meinhardt, D. Fernordnung in system eisen–silizium / D. Meinhardt, O. Krisement // *Archive fur das Eisenhuttewesen*. — 1965. — Vol. 36, No. 4. — P. 293–297.
 35. Pepperhoff, W. Uber die spezifischen Warmen von Eisen–Silizium-Legierungen / W. Pepperhoff, H.-H. Ettwig // *Zeitschrift für Angewandte Physik*. — 1967. — Vol. 22, No. 6. — P. 496–499.
 36. The states of order and the phase diagram of $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, $0.06 \leq x \leq 0.20$, investigated by neutron scattering / K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach // *Acta Metallurgica et Materialia*. — 1994. — Vol. 42, No. 3. — P. 743–748.
 37. Revision of the Fe–Si-phase diagram: No *B2*–phase for $7.6 \text{ at.\%} \leq C_{\text{Si}} \leq 10.2 \text{ at.\%}$ / K. Hilfrich, W. Koelker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach // *Scripta Metallurgica et Materialia*. — 1990. — Vol. 24, No. 1. — P. 39–44.
 38. Order in commercial grain–oriented iron–silicon sheets / E. Nembach, K. Hilfrich, Th. Ebel, O. Scharpf // *Physica B: Condensed Matter*. — 1992. — Vol. 180–181, No. 1. — P. 49–50.
 39. Hilfrich, K. The state of order of grain–oriented iron–silicon transformer sheets investigated by neutron scattering / K. Hilfrich, O. Scharpf, E. Nembach // *Journal of Applied Physics*. — 1993. — Vol. 74, No. 4. — P. 2354–2358.
 40. Власова, Е. Н. Влияние примесей внедрения на тонкую структуру железокремниевого твердого раствора / Е. Н. Власова, Б. В. Молотиллов // *Прецизионные сплавы*. Москва: *Металлургия*, 1979. № 5. — С. 71–78.
 41. Stearns, M. B. Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe sites in FeSi alloys / M. B. Stearns // *Physical Review*. — 1963. —

- Vol. 129, No. 3. — P. 1136–1144.
42. Stearns, M. B. Spin–density oscillations in ferromagnetic alloys. I. "Localized" solute atoms: Al, Si, Mn, V, and Cr in Fe / M. B. Stearns // *Physical Review*. — 1966. — Vol. 147, No. 2. — P. 439–453.
 43. Grüner, G. Charge and spin perturbation around nonmagnetic impurities in iron / G. Grüner, I. Vincze, L. Cser // *Solid State Communications*. — 1972. — Vol. 10, No. 4 — P. 347–351.
 44. Overhauser, A. W. Spin Susceptibility of Conduction Electrons in Iron / A. W. Overhauser, M. B. Stearns // *Physical Review Letters*. — 1964. — Vol. 13, No. 9. — P. 316–317.
 45. Papadimitriou, G. Mossbauer Effect Evidence of an Ordered Fe₁₅Si Solid Solution and Hyperfine Field Interpretation of Ordered Fe–Si Alloys / G. Papadimitriou, J. M. Genin // *Physica status solidi (a)*. — 1972. — Vol. 9, No. 1. — P. K19–K23.
 46. Thermomechanical processing of high Si–steel (up to 6.3 % Si) / T. Ros, Y. Houbaert, O. Fischer, J. Schneider // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2001. — Vol. 37, No. 4. — P. 2321–2324.
 47. Study of ordering phenomena in high silicon electrical steel (up to 12.5 at%) by Mossbauer spectroscopy / T. Ros, D. Ruiz, Y. Houbaert, R. E. Vandenberghe // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2002. — Vol. 242–245, No. 1. — P. 208–211.
 48. Yoshizawa, Y. New Fe–based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // *Journal of Applied Physics*. — 1988. — Vol. 64. — P. 6044–6046.
 49. Nanocrystalline Soft Magnetic Material FINEMET // Hitachi Metals Ltd. Corporate Communication Group (brochure No. HL–FM10–C), 2005. — 12 p.
 50. Yoshizawa, Y. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials and Their Applications / Y. Yoshizawa // *Handbook of advanced magnetic materials*. Vol. 4 / Ed. Yi Liu, D.J. Sellmyer, D. Shindopp. — Springer, New York, 2006. — P. 124–158.
 51. Herzer, G. Nanocrystalline soft magnetic Alloys / G. Herzer // *Handbook of*

- Magnetic Materials. Vol. 10. Ed. K.H.J. Buschow. — Vacuumschmelze, Hanau, Germany, 1997. — P. 415–462.
52. Глезер, А. М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А. М. Глезер, И. Е. Пермякова // М.: Физматлит, 2012. — 360 с.
53. Термомеханическая обработка нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ / А. А. Глазер, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, В. В. Сериков // Физика металлов и металловедение. — 1991. — №12. — С. 56–61.
54. Herzer, G. Creep induced magnetic anisotropy in nanocrystalline Fe–Cu–Nb–Si–B alloys / G. Herzer // IEEE Transactions on Magnetics. — 1994. — Vol. 30, No. 6. — P. 4800–4802.
55. Magnetic anisotropy in as–quenched and stress–annealed amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloys / L. Kraus, K. Zaveta, O. Heczko, P. Duhaj, G. Vlasak, J. Schneider // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1992. — Vol. 112, No. 1–3. — P. 275–277.
56. Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiB после термомеханической обработки / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Е. Г. Волкова, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, А. В. Свалов // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102, № 3. — С. 290–295.
57. Hofmann, B. Stress–induced magnetic anisotropy in nanocrystalline FeCuNbSiB alloy / B. Hofmann, H. Kronmüller // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1996. — Vol. 152. — P. 91–98.
58. Лукшина, В. А. Термомеханическая обработка нанокристаллического сплава FeCuNbSiB: наведенная магнитная анизотропия и ее термическая устойчивость / В. А. Лукшина, Н. В. Дмитриева, А. П. Потапов // Физика металлов и металловедение. — 1996. — Т. 82, № 4. — С. 77–80.
59. Direct evidence for structural origin of stress–induced magnetic anisotropy in Fe–Si–B–Nb–Cu nanocrystalline alloys / M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 83, No 14.

- P. 2859–2861.
60. Origin of the magnetic anisotropy induced by stress annealing in Fe-based nanocrystalline alloy / M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, No 14. — P. 152513-1–152513-3.
 61. Stress-induced magnetic and structural anisotropy of nanocrystalline Fe-based alloys / M. Ohnuma, T. Yanai, K. Hono, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa, G. Herzer // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Vol. 108. — P. 093927-1–093927-5.
 62. Рентгенодифракционные исследования структуры нанокристаллов в магнитомягких сплавах $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ до и после термомеханической обработки / Ю. П. Черненко, Н. В. Ершов, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // *Физика твердого тела*. — 2010. — Т. 52, № 3. — С. 514–519.
 63. Herzer, G. Magnetic field induced anisotropy in nanocrystalline Fe–Cu–Nb–Si–B alloys / G. Herzer // *Materials Science and Engineering: A*. — 1994. — Vol. 181–182. — P. 876–879.
 64. Herzer, G. Nanostructured and noncrystalline materials / G. Herzer // Eds. M. Vazquez, A. Hernando — World Scientific, Singapore, 1995, 449 p.
 65. Sixtus, K. J. Magnetfeldglühung von Eisen–Silizium–Bleichen mit 3 bis 9 % Silizium / K. J. Sixtus // *Zeitschrift für Angewandte Physik*. — 1962. — Vol. 14, No. 4. — P. 241–243.
 66. Sixtus, K. J. Anisotropie in Eisen–Silizium–Einkristallen nach Glühen im Magnetfeld / K. J. Sixtus // *Zeitschrift für Angewandte Physik*. — 1970. — Vol. 28, No. 5. — P. 270–274.
 67. Warren, B. E. X-ray diffraction / B. E. Warren // Addison–Wesley, New York, 1969. — 563 p.
 68. Guinier, A. X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies / A. Guinier // Dover Publications, Mineola, New York, 1994. — 400 p.
 69. Proffen, Th. DISCUS, a Program for Diffuse Scattering and Defect Structure

- Simulations / Th. Proffen, R. B. Neder // *Journal of Applied Crystallography*. — 1997. — Vol. 30, No. 2. — P. 171–175.
70. Эффект Мёссбауэра: [сб. переводов статей] / [пер. с англ.] под ред. [и с предисл.] Ю. Кагана // М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. — 444 с.
71. Вертхейм, Г. Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения / Г. Вертхейм // М.: Мир, 1966. — 250 с.
72. Stearns, M. B. Model for the Origin of Ferromagnetism in Fe: Average–Moment Internal–Field Variations in FeSi and FeAl Alloys / M. B. Stearns // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 6, No. 9. — P. 3326–3331.
73. Stearns, M.B. Measurement of Conduction–Electron Spin–Density Oscillations in Ordered FeSi Alloys / M.B. Stearns // *Physical Review B*. — 1971. — Vol. 4, No. 11. — P. 4069–4080.
74. The Mössbauer and N.M.R. spectra of FeSi alloys / T. E. Cranshaw, C. E. Johnson, M. S. Ridout, G. A. Murray // *Physics Letters*. — 1966. — Vol. 21, No. 5. — P. 481–483.
75. Cranshaw, T. E. The disturbance produced in an iron lattice by Cr atoms and some other solutes (Mossbauer Effect) / T. E. Cranshaw // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1972. — Vol. 2, No. 3. — P. 615–624.
76. Дорофеев, Г.А. Определение направленного ближнего порядка в сплавах железа методом ЯГР / Г. А. Дорофеев, В. С. Литвинов // *Металлофизика*. — 1982. — Т. 4, № 3. — С. 38–45.
77. Voronina, E.V. Using an improved procedure of fast discrete Fourier transform to analyze Mossbauer spectra hyperfine parameters / E. V. Voronina, A. L. Ageyev, E. P. Yelsukov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 1993. — Vol. 73, No. 1. — P. 90–94.
78. Pettifor, D. G. Electron theory in materials modeling / D. G. Pettifor // *Acta Materialia*. — 2003. — Vol. 51, No. 19. — P. 5649–5673.
79. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron gas

- correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, No. 23. — P. 13244–13249.
80. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868.
81. What density–functional theory can tell us about the spin-density wave in Cr / S. Cottenier, B. De Vries, J. Meersschant, M. Rots // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14, No. 12. — P. 3275–3284.
82. Vanderbilt, D. Soft self–consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, No. 11. — P. 7892–7895.
83. Optimized pseudopotentials / A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, No. 2. — P. 1227–1230.
84. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. — 1961. — Vol. 136, No. 3B. — P. 864–870.
85. Kohn, W. Self–Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 140, No. 4A. — P. 1133–1138.
86. Soven, P. Coherent–potential model of substitutional disordered alloys / P. Soven // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 156, No. 3. — P. 809–813.
87. Taylor, D. W. Vibrational Properties of Imperfect Crystals with Large Defect Concentrations / D. W. Taylor // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 156, No. 3. — P. 1017–1029.
88. Kirkpatrick, S. Paramagnetic NiCu Alloys: Electronic Density of States in the Coherent–Potential Approximation / S. Kirkpatrick, B. Velicky, H. Erenreich // *Physical Review B*. — 1970. — Vol. 1, No. 8. — P. 3250–3263.
89. WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz // Vienna University of Technology, Wien, Austria, 2008. 205 p.

90. Efficient linearization of the augmented plane-wave method / G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64, No. 19. — P. 195134–195200.
91. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, No. 39. — P. 395502-1–395502-19.
92. Korringa, J. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal / J. Korringa // *Physica*. — 1947. — Vol. 13, No. 6–7. — P. 392–400.
93. Kohn, W. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium / W. Kohn, N. Rostocker // *Physical Review*. — 1954. — Vol. 94, No. 5. — P. 1111–1120.
94. Order-N Green's Function Technique for Local Environment Effects in Alloys / I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 76, No. 22. — P. 4203–4206.
95. Locally self-consistent Green's function approach to the electronic structure problem / I. A. Abrikosov, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56, No. 15. — P. 9319–9334.
96. Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics / Ed. K. Binder. With contributions by A. Baumgartner, K. Binder, J.P. Hansen, M. H. Kalos, K.W. Kehr, D. P. Landau, D. Levesque, H. Müller-Krumbhaar, C. Rebbi, Y. Saito, K.E. Schmidt, D. Stauffer, J.J. Weis // 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. — 341 p.
97. Short range order in a single crystal of Fe-19.5 at.% Al in the ferromagnetic range measured through X-ray diffuse scattering / V. Pierron-Bohnes, S. Lefebvre, M. Bessiere, A. Finel // *Acta Metallurgica et Materialia*. — 1990. — Vol. 38, No. 12. — P. 2701–2710.
98. Magnetoelasticity of Fe-Ga and Fe-Al alloys / J. R. Cullen, A. E. Clark, M. Wun-

- Fogle, J. B. Restor, T. A. Lograsso // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2001. — Vol. 226–230. — P. 948–949.
99. Wu, R. Origin of large magnetostriction in FeGa alloys / R. Wu // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 91. — P. 7358–7360.
100. Magnetostriction of iron-germanium single crystals / D. Wu, Q. Xing, R. W. McCallum, T. A. Lograsso // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 103. — P. 07B307-1–07B307-3.
101. Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe-Al, Fe-Ga, Fe-Ge, Fe-Si, Fe-Ga-Al and Fe-Ga-Ge alloys / J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, K. B. Hathaway, A. E. Clark, T. A. Lograsso, G. Petculescu // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, No. 3 — P. 023905–023916.
102. Effect of magnetism on short-range order formation in Fe–Si and Fe–Al alloys / O. I. Gorbatov, Yu. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov, A. V. Ruban // *Solid State Phenomena*. — 2011. — Vol. 172–174. — P. 618–623.
103. Huang, M. Short range ordering in Fe–Ge and Fe–Ga single crystals / M. Huang, T. A. Lograsso // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 95. — P. 171907-1–171907-3.
104. Петрик, М. В. Локальные деформации и химическая связь в магнитомягких сплавах Fe-X [X=Si, Al, Ga, Ge] / М. В. Петрик, Ю. Н. Горностырев // *Физика металлов и металловедение*. — 2013. — Т. 114, № 6. — С. 514–518.
105. Петрик, М. В. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплаве Fe-Ga / М. В. Петрик, О. И. Горбатов, Ю. Н. Горностырев // *Письма в ЖЭТФ* — 2013. — Т. 98, № 12. — С. 912–915.
106. Ближний порядок в магнитомягком сплаве α -FeAl / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, О. П. Смирнов // *Физика твердого тела*. — 2018. — Т. 60, № 9. — С. 1619–1631.
107. Черненко, Ю. П. Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 at.% галлия / Ю. П. Черненко, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина // *Физика твердого тела*. — 2019. — Т. 61, № 1. — С. 12–21.

108. Зайкова, В. А. Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей / В. А. Зайкова, И. Е. Старцева, Б. Н. Филиппов // М.: Наука, 1992. — 272 с.
109. Глезер, А. М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А. М. Глезер // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182, № 5. — С. 559–566.
110. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α -Fe и α -Fe_{1-x}Si_x / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // Физика металлов и металловедение. — 2005. — Т. 100, № 3. — С. 39–47.
111. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination / A. L. Patterson // Physical Review B. — 1939. — Vol. 56, No. 10. — P. 978–981.
112. Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction / B. D. Cullity, S. R. Stock // 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 2001. — 531 p.
113. Short-range order in α -Fe–Si single crystals / Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, N. V. Ershov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2003. — Vol. 254–255. — P. 346–348.
114. Иверонова, В. И. Ближний порядок в твердых растворах. / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон // М.: Наука, 1977. — 256 с.
115. Особенности локальной атомной структуры сплава Fe–Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, В. П. Пилюгин, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1165–1171.
116. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x ($x=0.05$ – 0.08) с наведенной магнитной анизотропией / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, Н. В. Ершов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 2. — С. 316–322.
117. Honjo, G. Diffuse streak diffraction patterns from single crystals. I. General discussion and aspects of electron diffraction diffuse streak patterns / G. Honjo, S. Kadera, N. Kitamura // Journal of the Physical Society of Japan. — 1964. — Vol. 19, No. 3. — P. 351–367.

118. Komatsu, K. Diffuse streak patterns from various crystals in x-ray and electron diffraction / K. Komatsu, K. Teramoto // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1966. — Vol. 21, No. 6. — P. 1152–1159.
119. Ho, K.-M. Vibration frequencies via total energy calculations. Applications to transition metals / K.-M. Ho, C.-L. Fu, B. N. Harmon // *Physical Review B*. — 1984. — V. 29, No. 4. — P. 1575–1587.
120. Кривоглаз, М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз // Киев: Наукова Думка, 1983. — 408 с.
121. Кривоглаз, М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз // Киев: Наукова Думка, 1983. — 286 с.
122. Кассан-Оглы, Ф. А. Проблемы интерпретации дифрактограмм теплового диффузного рассеяния / Ф. А. Кассан-Оглы, В. Е. Найш, И. В. Сагарадзе // *Физика металлов и металловедение*. — 1989. — Т. 67, № 3. — С. 451–461.
123. X-ray diffuse scattering from β -AgZn alloy / Y. Matsuo, K. Ohshima, H. Iwasaki, Y. Kuroiwa, H. Maeta, K. Naruna // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1988. — V. 18, No. 12. — P. 2505–2512.
124. Русаков, В. С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / В. С. Русаков // Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. — 438 с.
125. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe-Si alloys with induced magnetic anisotropy / Yu. P. Chernenkov, N. V. Ershov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // *Physica B: Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 396, No. 1–2. — P. 220–230.
126. Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты ab initio расчетов / А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // *Физика твердого тела*. — 2007. — Т. 49, № 12. — С. 2184–2191.
127. Arzhnikov, A. K. Local magnetic moments and hyperfine magnetic fields in

- disordered metal–metalloid alloys / A. K. Arzhnikov, L. V. Dobysheva // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, No. 9. — P. 5324–5326.
128. Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах α -Fe_{1-x}Si_x / Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина // *Физика твердого тела*. — 2007. — Т. 49, №. 1. — С. 64–71.
129. Cottenier, S. Hyperfine fields and local lattice relaxation at 4d and 5sp impurities in bcc iron / S. Cottenier, H. Haas // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, No. 1. — P. 461–467.
130. Lattice relaxations and hyperfine fields of heavy impurities in Fe / T. Korhonen, A. Settels, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, No. 1. — P. 452–460.
131. Определение параметров локальной атомной структуры и особенности их концентрационного поведения в неупорядоченных нанокристаллических сплавах Fe–Si / Е. В. Воронина, В. М. Фомин, Ю. А. Бабанов, Е. П. Елсуков // *Физика металлов и металловедение*. — 2000. — Т. 89, № 1. — С. 75–83.
132. Cohesive, structural, and electronic properties of Fe–Si compounds / E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podloucky // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, No. 20. — P. 12860–12871.
133. Kudrnovsky, J. Electronic structures and magnetic moments of Fe_{3+y}Si_{1-y} and Fe_{3-x}V_xSi alloys with DO₃-derived structure / J. Kudrnovsky, N. E. Christensen, O. K. Andersen // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43, No. 7. — P. 5924–5933.
134. Kulikov, N. I. Interrelation between structural ordering and magnetic properties in bcc Fe–Si alloys / N. I. Kulikov, D. Fristot, J. Hugel, A. V. Postnikov // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, No. 1. — P. 014206-1–014206-8.
135. High-temperature moment–volume instability and anti-Invar of γ -Fe / M. Acet, H. Zähres, E. F. Wassermann, W. Pepperhoff // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, No. 9. — P. 6012–6017.

136. Structural and electronic properties of metastable epitaxial FeSi_{1+x} films on Si(111) / H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Sirringhaus // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, No. 23. — P. 13807–13810.
137. Elastic and vibrational properties of pseudomorphic FeSi films / H. von Kanel, M. Mendrik, K. A. Mader, N. Onda, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, G. Malegori, L. Miglio, F. Marabelli // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, No. 6. — P. 3570–3576.
138. Structural properties of epitaxial silicide layers on Si / H. von Känel, , E. Müller, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, N. Onda // *Applied Surface Science*. — 1996. — Vol. 104–105. — P. 204–212.
139. Villars, P. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* / P. Villars, L. D. Calvert // 2nd ed., American Society for Metals International, Materials Park, (OH), 1991. — 5366 p.
140. Cohesion in metals: transition metal alloys / F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen // Eds. F.R. de Boer, D. G. Pettifor. — Elsevier Scientific Pub. Co., 1988. — 758 p.
141. Taniguchi S. *A Theory of the Uniaxial Ferromagnetic Anisotropy Induced by Magnetic Annealing in Cubic Solid Solutions* / S. Taniguchi, M. Yamamoto // *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*. — 1955. — Vol. 7. — P. 269–281.
142. Gyorffy, B. L. *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces* / B. L. Gyorffy, G. M. Stocks // Eds. P. Phariseau, B. L. Gyorffy, L. Scheire. — Plenum press. New York and London (1978). — 560 p.
143. *Density–Functional Theory for Random Alloys: Total Energy within the Coherent–Potential Approximation* / D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Gyorify, G. M. Stocks // *Physical Review Letters*. — 1986. — Vol. 56, No. 19. — P. 2088–2091.
144. *Total–energy and pressure calculations for random substitutional alloys* / D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Gyorify, G. M. Stocks // *Physical*

- Review B. — 1990. — Vol. 41, No. 14. — P. 9701–9716.
145. Skriver, H. L. Self-consistent Green's-function technique for surfaces and interfaces / H. L. Skriver, N. M. Rosengaard // *Physical Review B*. — 1991. Vol. 43, No. 12. — P. 9538–9549.
 146. Ruban, A. V. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: Effective cluster interactions / A. V. Ruban, I. A. Abrikosov // *Reports on Progress in Physics*. — 2008. — Vol. 71, No. 4. — P. 046501-1–046501-30.
 147. Atomic and magnetic configurational energetics by the generalized perturbation method / A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, No. 12. — P. 125115-1–125115-19.
 148. Ducastelle, F. Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys: Applications to the calculation of ordering energies / F. Ducastelle, F. Gautier // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1976. — Vol. 6, No. 11. — P. 2039–2062.
 149. First-principles study of ordering properties of substitutional alloys using the generalized perturbation method / P. E. A. Turchi, G. M. Stocks, W. H. Butler, D. M. Nicholson, A. Gonis // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 37, No. 10. — P. 5982–5985.
 150. Singh, P. P. Effective cluster interactions using the generalized perturbation method in the atomic-sphere approximation / P. P. Singh, A. Gonis // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, No. 11. — P. 6744–6746.
 151. Ruban, A. V. Screened Coulomb interactions in metallic alloys. I. Universal screening in the atomic-sphere approximation / A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, No. 2. — P. 024201-1–024201-15.
 152. Screened Coulomb interactions in metallic alloys. II. Screening beyond the single-site and atomic-sphere approximations / A. V. Ruban, S. I. Simak, P. A. Korzhavyi, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, No. 2. — P. 024202-1–024202-12.
 153. Order- N Green's Function Technique for Local Environment Effects in Alloys / I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L.

- Skriver // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 76, No. 22. — P. 4203–4206.
154. Locally self-consistent Green's function approach to the electronic structure problem / I. A. Abrikosov, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56, No. 15. — P. 9319–9334.
155. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals / B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. B. Staunton, G. M. Stocks, H. A. Winter // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1985. — Vol. 15, No. 6. — P. 1337–1386.
156. Staunton, J. B. Onsager cavity fields in itinerant-electron paramagnets // J. B. Staunton, B. L. Gyorffy // *Physical Review Letters*. — 1992. — Vol. 69, No. 2. — P. 371–374.
157. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 17953–17979.
158. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, No. 16. — P. 11169–11186.
159. Kresse, G. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements / G. Kresse, J. Hafner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, No. 40. — P. 8245–8258.
160. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method / G. Kresse, J. Joubert // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, No. 3. — P. 1758–1775.
161. Vosko, S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics*. — 1980. — Vol. 58, No. 8. — P. 1200–1211.
162. Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics / Ed. K. Binder. With contributions by A. Baumgartner, K. Binder, J.P. Hansen, M. H. Kalos, K.W. Kehr, D. P. Landau, D. Levesque, H. Muller-Krumbhaar, C. Rebbi, Y. Saito, K.E. Schmidt, D. Stauffer, J.J. Weis // 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. — 341 p.

163. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо–кремний / О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, А. В. Рубан, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 139, № 5. — С. 969–982.
164. De Fontain, D. Cluster Approach to Order-Disorder Transformations in Alloys / D. De Fontain // *Solid State Physics*. — 1994. — Vol. 47. — P. 33–176.
165. Sanchez, J.M. Generalized cluster description of multicomponent systems / J. M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias // *Physica A*. — 1984. — Vol. 128, No. 1–2. — P. 334–350.
166. Van de Walle, A. First-Principles Modeling of Phase Equilibria / A. Van de Walle, M. Asta // *Handbook of materials modeling*. Vol. 1. Methods and models / Ed. Y. Sidney — Springer Dordrecht, Berlin, Heidelberg, New York, 2005. — P. 349–366.
167. Хачатурян, А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян // Москва: Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1974. — 384 с.
168. Ближний порядок в монокристаллах α -Fe–Si / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // *Физика металлов и металловедение*. — 2001. — Т. 92, №. 2. — С. 95–100.
169. Influence of atomic order on magnetic properties of Fe–Si alloys / D. Ruiza, T. Ros-Yanez, L. Vandebossche, L. Dupre, R. E. Vandenberghe, Y. Houbaer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2005. — Vol. 290–291, Part 2. — P. 1423–1426.
170. Cowley, J. M. An Approximate Theory of Order in Alloys / J. M. Cowley // *Physical Review*. — 1950. — Vol. 77, No. 5. — P. 669–675.
171. Cowley, J. M. Short- and Long-Range Order Parameters in Disordered Solid Solutions / J. M. Cowley // *Physical Review*. — 1960. — Vol. 120, No. 5. — P. 1648–1657.

172. Past, present, and future of soft magnetic composites / E. A. Perigo, B. Weidenfeller, P. Kollar, J. Fuzer // *Applied Physics Reviews*. — 2018. — Vol. 5, No 8. — P. 031301-1–031301-37.
173. Старцева, И. Е. Связь эффективности термомагнитной обработки и формы кривой температурной зависимости начальной проницаемости железокремнистых сплавов / И. Е. Старцева, В. В. Шулика // *Физика металлов и металловедение*. — 1974. — Т. 37, № 1. — с. 98–106.
174. Старцева, И. Е. Влияние индуцированной магнитной анизотропии на магнитные свойства и доменную структуру нетекстурированной трансформаторной стали / И. Е. Старцева, В. В. Шулика, Я. С. Шур // *Известия АН СССР, серия Физическая*. — 1972. — Т. 36, № 7. — С. 1597–1601.
175. Deniszczyk, J. Effect of the Order on the Structural and Magnetic Properties of Fe–X (X=Al, Si) Alloys with B2 Structure / J. Deniszczyk // *Acta Physica Polonica*. — 2000. — Vol. 98, No. 5. — P. 543–546.
176. Mader, K.A. Electronic structure and bonding in epitaxially stabilizes cubic iron silicides / K. A. Mader, H. Kanel, A. Baldereschi // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48, No. 7. — P. 4364–4372.
177. Kittel Ch. Physical theory of ferromagnetic domains / Ch. Kittel // *Reviews of Modern Physics*. — 1949. — Vol. 21, No 4. — P.541–583.
178. Bertotti, G. Magnetostriction constants / G. Bertotti, F. Fiorillo // *Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III: Solid state physics. Vol. 19. Magnetic properties of metals. Subvol. i1. Magnetic alloys for technical applications. Soft magnetic alloys, invar and elinvar alloys* // Ed. H.P.J. Wijn. — Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994. — P. 55–58.
179. Най, Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най // Москва: Мир, 1967. — 386 с.
180. Schafer, R. Domain observation on nanocrystalline material / R. Schafer, A.

- Hubert, G. Herzer // *Journal of Applied Physics*. — 1991. — Vol. 69, No 8. — P.5325–5327.
181. The microstructure evolution of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material / K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue, T. Sakurai // *Acta Metallurgica et Materialia*. — 1992. — Vol. 40, No. 9. — P. 2137–2147.
182. Hono, K. Atom probe studies of nanostructured alloys / K. Hono, T. Sakurai // *Applied Surface Science*. — 1995. — Vol. 87–88. — P. 166–178.
183. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy / K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera // *Acta Materialia*. — 1999. — Vol. 47, No. 3. — P. 997–1006.
184. Atom probe tomography study of ultrahigh nanocrystallization rates in FeSiNbBCu soft magnetic amorphous alloys on rapid annealing / K. G. Pradeep, G. Herzer, P. Choi, D. Raab // *Acta Materialia*. — 2014. — Vol. 68. — P. 295–309.
185. Электронно–микроскопическое и мессбауэровское исследование структуры и строения сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ в нанокристаллическом состоянии / Н. И. Носкова, В. В. Сериков, А. А. Глазер, Н. М. Клейнерман, А. П. Потапов // *Физика металлов и металловедение*. — 1992. — №7. — С. 80–86.
186. Herzer, G. Magnetic properties of FeCuNbSiB nanocrystallized by flash annealing under high tensile stress / G. Herzer, V. Budinsky, C. Polak // *Physica Status Solidi (B)*. — 2011. — Vol. 248, No. 10. — P. 2382–2388.
187. Rodriguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // *Physica B: Condensed Matter*. — 1993. — Vol. 192, No. 1–2. — P. 55–69.
188. Нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$: структура и магнитные свойства. II. Термическая стабильность наведенной магнитной анизотропии / В. А. Лукшина, Н. В. Дмитриева, Н. И. Носкова, Е. Г. Волкова, Н. М. Клейнерман, В. В. Сериков, А. П. Потапов // *Физика металлов и металловедение*. — 2002. — Т. 93, № 6. — С. 41–49.
189. Sorescu, M. Recoilless fraction, structural, magnetic and thermal properties of

- $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy / M. Sorescu, T. Xu, S. Herchko // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2011. — Vol. 323, No. 22. — P. 2859–2865.
190. Structure of Nanocrystals in Finemets with Different Silicon Content and Stress-Induced Magnetic Anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, N. M. Kleinerman, V. V. Serikov, A. P. Potapov, N. K. Yurchenko // *Nanocrystal*. Ed. Y. Masuda. — InTech, Rijeka, Croatia, 2011. — P. 415–436.
191. Temperature dependence of stress–anneal–induced anisotropy in nanocrystalline magnets / H. K. Lachowicz, A. Neuweiler, F. Poplawski, M. Korcewicz // *Le Journal de Physique IV*. — 1998. — Vol. 08, No. PR2. — P. Pr2-23–Pr2-26.
192. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe–Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // *Физика твердого тела*. — 2009. — Т. 51, № 3. — С. 417–422.
193. Потапов, А. П. Магнитные свойства магнитно–мягких нанокристаллических материалов / А. П. Потапов, Б. Н. Филиппов // III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009, Екатеринбург, 2009 / Тезисы докладов. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. — С. 41–43.
194. Fischer, H. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses / H. Fischer, A. Barnes, P. Salmon // *Reports on Progress in Physics*. — 2006. — Vol. 69, No. 1. — P. 233–299.
195. Bertotti, G. Phase diagrams, lattice parameters and density, thermal expansion / G. Bertotti, F. Fiorillo // *Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III: Solid state physics. Vol. 19. Magnetic properties of metals. Subvol. i1. Magnetic alloys for technical applications. Soft magnetic alloys, invar and elinvar alloys* // Ed. H.P.J. Wijn. — Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994. — P. 35–44.
196. Структура сплавов α -FeSi с 8 и 10 ат.% кремния. / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // *Физика твердого тела*. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1813–1819.

197. Bertotti, G. Elastic constants, mechanical properties / G. Bertotti, F. Fiorillo // Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III: Solid state physics. Vol. 19. Magnetic properties of metals. Subvol. i1. Magnetic alloys for technical applications. Soft magnetic alloys, invar and elinvar alloys // Ed. H.P.J. Wijn. — Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994. — P. 45–48.
198. Литвинов, В. С. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов / В. С. Литвинов, С. Д. Каракишев, В. В. Овчинников // Москва: Металлургия, 1982. — 144 с.
199. Magnetic hyperfine temperature dependence in Fe–Si crystalline alloys / N. Randrianantoandro, E. Gaffet, J. Mira, J.-M. Greneche // Solid State Communications. — 1999. — Vol. 111, No. 6. — P. 323–327.
200. Наведенная магнитная анизотропия и структура нанокристаллического сплава FeCuNbV / Н. М. Клейнерман, В. В. Сериков, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, Е. Г. Волкова // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98, № 4. — С. 44–55.
201. Herzer, G. Nanocrystalline soft magnetic materials / G. Herzer // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1992. — Vol. 112, No. 1–3. — P. 258–262.
202. Елсуков, Е. П. Структурные и магнитные параметры упорядоченных сплавов Fe–Si / Е. П. Елсуков, В. А. Баринов, Г. Н. Коньгин // Металлофизика. — 1989. — Т. 11. № 4. — С. 52–55.
203. A new method of determining partial radial distribution functions for amorphous alloys: I. The quasibinary problem / Yu. A. Babanov, N. V. Ershov, V. R. Shvetsov, A. V. Serikov, A. L. Ageev, V. V. Vasin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1989. — Vol. 79, No 1–2. — P. 1–17.
204. Ближний порядок в аморфных сплавах Fe–V / Ю. А. Бабанов, Н. В. Ершов, А. В. Сериков, В. Р. Швецов // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Т. 61, № 4. — С. 779–787.

205. Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру магнитомягкого нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ / Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 3. — С. 460–470.
206. Лукшина, В. А. Изменение доменной структуры и магнитных свойств кремнистого железа под влиянием термомагнитной, термомеханической и термомеханомагнитной обработок / В. А. Лукшина, И. Е. Старцева, Я. С. Шур // Физика металлов и металловедение. — 1987. — Т. 63, № 6. — С. 1121–1126.
207. Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe–Zr–B and Fe–M–B–Cu (M= transition metal) alloys with high saturation magnetization / K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto // Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 70, No. 10. — P. 6233–6237.
208. Low core losses of nanocrystalline Fe–M–B (M= Zr, Hf, or Nb) alloys / K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto // Journal of Applied Physics. — 1993. — Vol. 74, No. 5. — P. 3316–3322.
209. Релаксация состояния с наведенной поперечной магнитной анизотропией в магнитомягком нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ / Н. В. Ершов, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1705–1713.
210. Прямые наблюдения анизотропии ближнего порядка в монокристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05\text{--}0.06$) с наведенной магнитной анизотропией / Б. К. Соколов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Ершов // Доклады Академии наук. — 2004. — Т. 399, № 2. — С. 185–187.
211. Hall, E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / E. O. Hall // Proceedings of the Physical Society. Section B. — 1951. — Vol. 64, No. 9. — P. 747–752.
212. Petch, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals / N. J. Petch // The Journal of the Iron and Steel Institute. — 1953. — Vol. 174. — P. 25–28.

213. Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper / K. M. Youssef, R. O. Scattergood, K. L. Murty, J. A. Horton, C. C. Koch // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, No 9. — P. 091904-1–091904-3.
214. Plastic Deformation with Reversible Peak Broadening in Nanocrystalline Nickel / A. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, S. Van Petegem, B. Schmitt // *Science*. — 2004. — Vol. 304, No. 5668. — P. 273–276.
215. Erb, U. Electrodeposited nanocrystals: synthesis, properties and industrial applications / U. Erb // *Nanostructured Materials*. — 1995. — Vol. 6, No. 5–8. — P. 533–538.
216. Weertman, J. R. Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals / J. R. Weertman // *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications* / Ed. C. C. Koch. — 2nd Ed. — William Andrew Publishing, NY, 2007. — P. 537–564.
217. Sanders, P. G. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium / P. G. Sanders, J. A. Eastman, J. R. Weertman // *Acta Materialia*. — 1997. — Vol. 45, No. 10. — P. 4019–4025.
218. Cao, J. S. Determination of elastic modulus of nanocrystalline iron and titanium by means of acoustic microscopy / J. S. Cao, J. J. Hunsinger, O. Elkedim // *Scripta Materialia*. — 2002. — Vol. 46, No. 1. — P. 55–60.
219. Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник / Под ред. А. Т. Туманова, К. И. Портного. — Москва: Машиностроение, 1967. — 382 с.
220. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению / Г. В. Самсонов. — Москва: Металлургиздат, 1963. — 397 с.
221. Study on the $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ nanocrystalline alloy with induced magnetic anisotropy / V. A. Lukshina, I. V. Gervasyeva, N. M. Kleinerman, V. V. Serikov, N. V. Dmitrieva // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2001. — Vol. 91, No. S1. — P. 147–150.
222. Луцкая, Л. Ф. Модули Юнга, сдвига и коэффициенты Пуассона низших силицидов железа, марганца и твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$ / Л. Ф. Луцкая // *Физика твердого тела*. — 1988. — Т. 30, № 3. — С. 932–935.