

На правах рукописи

ЧЕРНЫШЕВА (Гришина) Ольга Викторовна

**КОРРЕЛЯЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ И МАКРОСКОПИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ: TiNiCu, CeFeMn, FeNiAl**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

27 АПР 2016

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

Чернышева

Москва 2016 г.



006648559

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор НИЯУ МИФИ
Менушенков Алексей Павлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, директор Института металловедения
и физики металлов им. Г.В. Курдюмова,
ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина
Глезер Александр Маркович

кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры полупроводников
МГУ им. М.В.Ломоносова
Случипская Ирина Александровна

Ведущая организация: Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится «8» июня 2016 г. в 14 часов 30 минут
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 при НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «18» сентября 2016 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



Чернов И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений технологического развития во всем мире является разработка новых материалов и их применение на практике. Необходимость изготовления микро- и наноструктур требует не только создания новых типов сплавов, но и их исследования в различных масштабах. Свойства сплавов так или иначе связаны с тонкими эффектами, происходящими в кристаллической структуре на локальном уровне, поэтому их изучение является важным для понимания физики этих соединений. Сложные сплавы переходных металлов, таких как железо, медь, никель и др., а также их соединения играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, включая электронику, машино- и приборостроение, энергетику, медицину и т.д. Интерметаллические соединения типа R_2Fe_{17} (где R – редкоземельный элемент) обладают большими магнитными моментами и довольно низкими температурами Кюри. Температуры Кюри возрастают при незначительном частичном замещении железа алюминием, кремнием, галлием, кобальтом и другими элементами или при внедрении в решетку атомов водорода, азота или углерода. Соединения R_2Fe_{17} , модифицированные таким образом, могут быть использованы при изготовлении эффективных постоянных магнитов. Для системы $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ характерна необычная магнитная фазовая диаграмма, причины которой не до конца выяснены, ими могут являться как особенности локальной кристаллической структуры, так и нестабильность валентного состояния Ce вследствие гибридизации $4f$ -уровня Ce с $3d$ -электронами Fe и Mn. Сплавы на основе квазибинарной системы TiNi-TiCu – наиболее распространенные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Эти "умные" материалы позволили найти нестандартные решения важнейших технических задач, области их применения весьма разнообразны и постоянно расширяются. Эффект памяти формы (ЭПФ) заключается в восстановлении формы деформированного образца сплава при нагреве в результате обратного

го мартенситного превращения (МП), при этом материал способен развивать значительные механические усилия. Сплавы с ЭПФ на основе титана, обладающие биологической совместимостью с тканями человеческого организма, нашли широкое применение в медицине в качестве материала для изготовления имплантантов, и особенно в кардиохирургии для изготовления протезов сосудов. Небольшое изменение состава, как сознательное, так и в результате неконтролируемых изменений при синтезе, приводит к сдвигу характерных температур МП. При этом параметры превращения непосредственно связаны с тонкими эффектами локального перемещения атомов при охлаждении и нагреве сплавов, которые не исследованы для данного типа сплавов с ЭПФ. Высококоэрцитивные сплавы Fe-Ni-Al являются основными дешевыми промышленными материалами для изготовления постоянных магнитов, поскольку не содержат дорогих редкоземельных металлов. Высокая коэрцитивная сила H_c магнитотвердого сплава $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$ достигается на промежуточной стадии распада твердого раствора и связана с неравновесной структурой, формирующейся при термообработке. При этом информация о характере локальных структурных превращений, приводящих к формированию высококоэрцитивного состояния, в частности, при изменении состава и структуры фаз при распаде твердого раствора, практически отсутствует.

Таким образом, несмотря на то, что в литературе имеется достаточно большое число работ, посвященных исследованию магнитных, структурных и других макроскопических характеристик перечисленных выше сплавов и соединений, значительно меньшее внимание уделено изучению свойств материалов на локальном уровне. Это связано прежде всего с тем, что такие исследования основаны на локально-чувствительных методах и требуют использования уникального дорогостоящего оборудования синхротронных центров. На основании вышесказанного были определены цели и задачи диссертационной работы.

Целью настоящей работы являлось выявление роли особенностей локальной кристаллической структуры в формировании основных макроскопических свойств сложных сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ и $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$.

Для достижения поставленной цели в качестве основного локально-чувствительного метода была выбрана рентгеновская спектроскопия поглощения – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) с использованием синхротронного излучения, включающая протяженную тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения – EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), обеспечивающую информацию о локальной атомной структуре и околопороговую область – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), ответственную за информацию о локальной электронной структуре сложных соединений.

В процессе проведенных исследований решены следующие задачи:

1. Методом EXAFS-спектроскопии выше краев поглощения K -Ce, K -Ti, K -Ni, K -Cu и K -Fe изучены особенности локального окружения церия, титана, никеля, меди и железа в сплавах $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ и $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$. Получены температурные и концентрационные зависимости локальных межатомных расстояний, факторов Дсбая-Валлера межатомных связей и координационных чисел ближайших сфер окружения.
2. Методом XANES-спектроскопии выше L_{III} -Ce края поглощения исследовано валентное состояние ионов церия в соединении $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$. Установлена связь между особенностями локальной электронной и локальной кристаллической структур.
3. С помощью комбинации методов рентгеновской дифрактометрии и EXAFS-спектроскопии исследованы температурные зависимости структурных параметров и характер локального перемещения атомов сплава $TiNiCu$ с ЭПФ в процессе прямого и обратного МП.

4. На основании полученных результатов для каждого из трех типов исследованных систем сделаны выводы о взаимосвязи особенностей локальной структуры и макроскопических свойств: параметров МП, особенностей магнитного упорядочения и величины коэрцитивной силы.

Научная новизна работы:

1. Впервые процесс прямого и обратного МП сплавов с ЭПФ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ исследован на локальном уровне. Установлено, что мартенситный переход связан, главным образом, с локальными перемещениями атомов титана, обнаружено значительное уменьшение жесткости межатомных связей Ti-Ti при понижении температуры, способствующее МП, выявлена роль атомов меди в качестве стабилизирующей компоненты кристаллической решетки.
2. Впервые установлено, что в процессе охлаждения твердого раствора $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$ с критической скоростью наблюдается перестройка локального окружения никеля в сравнении с быстрозакаленным образцом вследствие расслоения твердого раствора. Последующий отжиг при $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически восстанавливает локальную структуру, характерную для быстрозакаленного образца, сохраняя при этом относительно высокую коэрцитивную силу.
3. Впервые измерены EXAFS-спектры соединений на основе Ce_2Fe_{17} выше края поглощения K -Ce, что обеспечило существенно большую длину спектров в сравнении с традиционно измеряемыми спектрами выше L_{III} -Ce края поглощения и возможность получения значительно более точной информации о локальном окружении церия. В результате обнаружена корреляция между величинами локальных межатомных расстояний и типом магнитного упорядочения в образцах с различным составом в широком температурном диапазоне. Получены новые данные о валентности церия в соединении $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$.

Научная и практическая ценность. Результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, имеют фундаментальное значение, поскольку вносят существенный вклад в понимание процесса формирования высококоэрцитивного состояния, особенностей магнитного упорядочения и эффекта памяти формы в сплавах переходных металлов на локальном уровне. Полученные результаты важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о связи между магнитными свойствами, свойствами мартенситного превращения и особенностями локальной кристаллической и электронной структур. Проведенные исследования также будут способствовать решению задачи создания на основе исследованных сплавов и соединений металлов новых магнитных материалов и материалов с ЭПФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные о процессах перестройки локальной атомной структуры сплава с ЭПФ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при мартенситном превращении. Обнаружение локальной неустойчивости решетки, связанной со значительным уменьшением жесткости межатомной Ti-Ti связи, способствующей МП. Установление отличий локальной перестройки атомов вокруг Ni и Cu. Выявление роли атомов меди в качестве стабилизирующей компоненты кристаллической решетки.
2. Установление связи изменений локального окружения вокруг атомов Ni и Fe в сплаве $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$ с фазовыми превращениями, происходящими в результате различных типов термообработок. Подтверждение гипотезы о том, что увеличение коэрцитивной силы H_c сплава происходит вследствие образования немагнитной оболочки обогащенной Ni и Al, которая повышает магнитную изолированность частиц β -фазы.
3. Установление корреляций локальных межатомных расстояний Ce-Fe(Mn) в соединении $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ с типом магнитного упорядочения. Установление валентного состояния церия, как целочисленного 4^+ и не зависящего от температуры и содержания Mn.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечена физической обоснованностью изучаемых задач, уникальностью выбранных методик, использованием многократно апробированных методов анализа и сравнением с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Личный вклад соискателя. Результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Соискатель лично участвовала во всех измерениях XAFS-спектров и рентгеновских дифрактограмм в синхротронных центрах, лично проводила обработку EXAFS- и XANES- спектров и анализ экспериментальных данных, формулировала результаты и выводы, принимала участие в подготовке и написании основных публикаций по теме диссертации.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 158 наименований. Общий объем работы составляет 138 страниц, включая 46 иллюстраций и 7 таблиц.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 15-й и 16-ой Международной конференции по рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS15 и XAFS16 (Пекин, Китай, 2012 г. и Карлсруэ, Германия 2015 г.); Международной конференции по сверхпроводимости и магнетизму ICSM 2014 (Анталья, Турция 2014 г.); 11-ой Международной научно-технической конференции "Современные металлические материалы и технологии" (Санкт-Петербург, 2015 г.); Международной молодежной научной школе RACIRI 2013: "Разработка новых материалов с использованием рентгеновских и нейтронных источников излучения: полимеры, коллоиды, жидкости, биологические системы, кластеры и нанокompозиты" (Санкт-Петербург, 2013 г.); Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2011 г.); VIII национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" РСНЭ-НБИК (Москва, 2011 г.); III Международной конференции с элементами научной школы для молодых

ученых "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2010 г.); III Международном симпозиуме по исследованию взаимосвязей структуры со свойствами твердотельных материалов (Штутгарт, Германия, 2010 г.); 19-ой Международной конференции по металлургии и магнитным материалам (Рожнов под Радгоштем, Чехия, 2010 г.); 7-й и 8-й Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2009 и 2010 гг.); Научных сессиях НИЯУ МИФИ 2010–2013.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 30 работ, включая 11 статей в журналах из перечня ВАК, 9 из которых индексируются в базах данных Web of Science и Scopus.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации и использованных экспериментальных методик, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава посвящена литературному обзору физических свойств исследуемых сплавов. Проводится анализ имеющихся к настоящему моменту данных об исследуемых соединениях, описываются их свойства, структура и особенности. Подробно рассматривается механизм формирования высококоэрцитивного состояния и мартенситного превращения, а также макроскопические магнитные и структурные особенности исследуемых сплавов. Отмечено, что несмотря на относительно большое число экспериментальных и теоретических работ, ряд вопросов все еще недостаточно изучен, и, поэтому, требуется исследование особенностей локальной структуры данных сплавов с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения.

Вторая глава посвящена обзору основ метода рентгеновской спектроскопии поглощения: формулируются основные понятия и термины, даются формулы, используемые для подгонки EXAFS-функций. Приведены схемы экспериментальных установок, описывается процедура обработки спектров и извлечения структурных параметров. Дано описание методов фурье- и вэйвлет-анализа, рассмотрены основные источники погрешности в методике.

В третьей главе представлены результаты исследования локальной и кристаллической структуры сплавов с ЭПФ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в температурных диапазонах МП. Проведен анализ влияния изменений локальной структуры на величину гистерезиса и характерных температур МП. Методом рентгеновской дифрактометрии изучено изменение параметров кристаллической структуры образцов сплава с ЭПФ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Методом EXAFS-спектроскопии выше краев поглощения $K-Ti$, $K-Ni$, $K-Cu$ исследованы особенности локального окружения титана, никеля, меди.

Образцы сплава были получены методом быстрой закалки из расплава. EXAFS-спектры образцов измерены на станции "Структурное материаловедение" (НИЦ КИ, Москва) в режиме пропускания выше $K-Ni$ и $K-Cu$ краев поглощения, и в синхротронном центре HASYLAB (DESY, Гамбург) на станциях С1 и А1 выше $K-Ti$ края поглощения. Рентгеновские дифрактограммы снимались при энергии квантов 100 кэВ на станции BW5 (HASYLAB). Серии измерений были проведены при последовательном нагреве и охлаждении образцов внутри температурного интервала прямого и обратного МП (30-70 °С).

На рис. 1а) изображены дифрактограммы сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ измеренные при одной и той же температуре 49 °С, находящейся в диапазоне температур МП, в процессе нагрева и охлаждения образца.

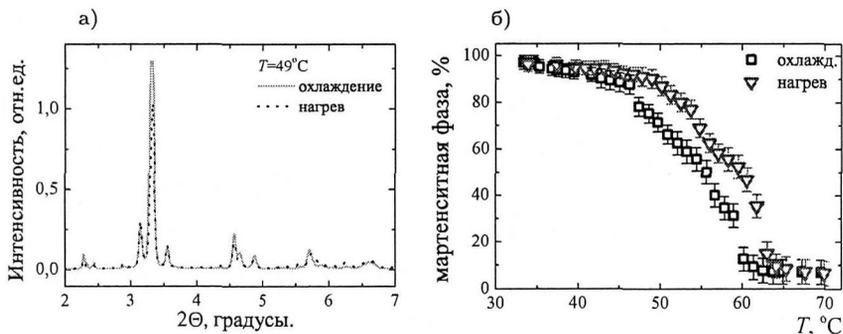


Рис. 1. а) Дифрактограммы ленты сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при одной и той же температуре при нагреве и охлаждении. б) Зависимость содержания мартенситной фазы в образце сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ от температуры.

Различная интенсивность и положение дифракционных максимумов указывают на существование гистерезиса перестройки структурных параметров при МП. Результаты рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о том, что исследуемый сплав обладает структурой *B2* (типа CsCl) в аустенитной (высокотемпературной) фазе и *B19* (типа AuCd) в мартенситной фазе, атомы Ni и Cu занимают эквивалентные позиции в кристаллической решетке. Обнаружено несколько осей текстурирования обеих фаз. На рисунке 1б) представлена зависимость содержания мартенситной фазы в образце 3484 от температуры, рассчитанная из анализа рентгеновских дифрактограмм, которая также проявляет свойства гистерезиса. Рассчитанное значение координаты атомов Ni/Cu также сильно отличается при нагреве и охлаждении образца.

Экспериментальные EXAFS-функции, измеренные выше *K*-Ni и *K*-Cu краев поглощения и модули их фурье-преобразования представлены на рис. 2.

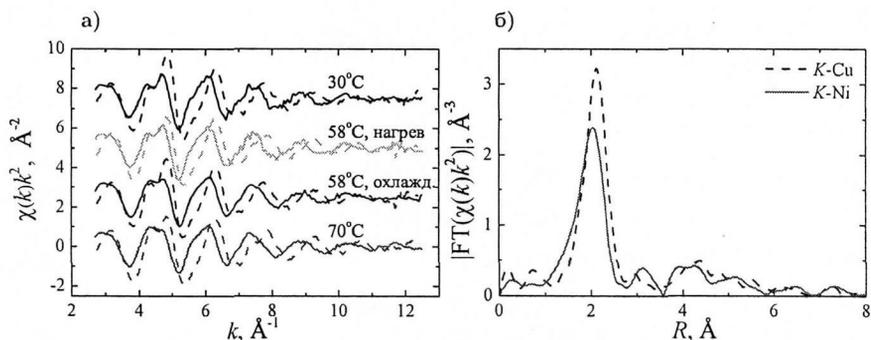


Рис. 2. а) Экспериментальные *K*-Cu и *K*-Ni EXAFS-функции образца сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при температуре мартенситной фазы 30 °С, аустенитной фазы 70 °С, и в области фазового перехода при 58 °С б) модуль фурье-преобразования EXAFS-функций при температуре 30 °С.

Сравнение амплитуды первого максимума модуля фурье-преобразования *K*-Cu и *K*-Ni EXAFS-функций указывает на существенно меньшую степень разупорядочения локального окружения атомов меди по сравнению с атомами никеля. Однако, по результатам фурье-преобразования мы не можем достоверно установить присутствие легких (Ti) и/или более тяжелых (Cu, Ni)

атомов в первой сфере локального окружения как никеля так и меди. Эту информацию позволяет получить другой, относительно новый тип анализа EXAFS-функций с помощью вейвлет-преобразования, который дает картину распределения атомов одновременно в реальном и импульсном пространстве на диаграмме k - R , где амплитуда парной функции радиального распределения атомов выражается в виде яркости цветовой градации, рис. 3.

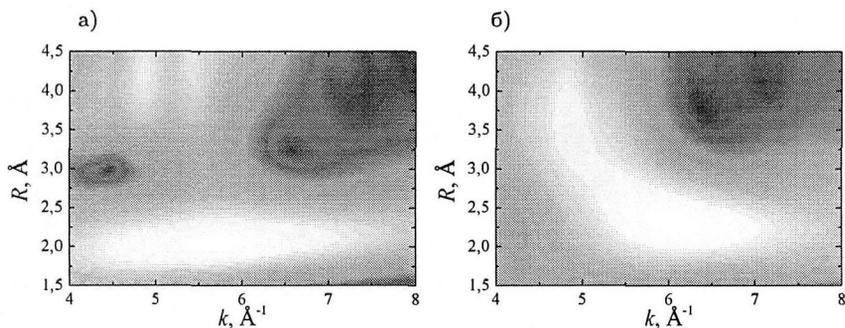


Рис. 3. Результат вейвлет-преобразования EXAFS-функций измеренных выше края поглощения K -Ti сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 967: а) мартенситная фаза б) аустенитная фаза.

Поскольку в импульсном пространстве основной вклад легких атомов в EXAFS-функцию лежит в области малых k , а тяжелых – в области больших k , такое представление позволяет разделить вклады легких и тяжелых атомов в сферы ближайшего окружения в реальном пространстве, наблюдаемые в виде максимумов модулей фурье-преобразования.

Анализ K -Cu и K -Ni EXAFS-функций, проведенный с помощью вейвлет-преобразования позволил установить, что в мартенситной фазе $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в ближайшую сферу окружения как атомов меди, так и никеля входят атомы всех трех типов: Ti, Ni и Cu. При этом температурные измерения показали, что ее состав практически не изменяется и при переходе в аустенитную фазу. В то же время, вейвлет-анализ K -Ti EXAFS-функции показал, что для локального окружения атомов Ti наблюдается совершенно другая картина. В мартенситной фазе в первой координационной сфере Ti ($R \sim 2$ Å) также присутствуют атомы всех трех типов (рис. 3а). Однако, при переходе к струк-

туре аустенита в ближайшем окружении титана ($R \sim 2 \text{ \AA}$) остаются только тяжелые атомы (Ni и Cu), а легкие атомы Ti сдвигаются к следующим координационным сферам ($R \sim 3\text{--}4,5 \text{ \AA}$, рис. 3б). Это указывает на существенно большую подвижность атомов титана в сравнении с атомами меди и никеля в процессе мартенситного превращения.

Фурье-анализ температурной зависимости K -Ti EXAFS-спектров позволил обнаружить существенное уменьшение значения величины, обратной фактору Дебая-Валлера межатомных связей Ti-Ti (рис. 4) в интервале температур, предшествующем фазовому переходу, что указывает на локальную нестабильность подрешетки титана при прямом и обратном МП.

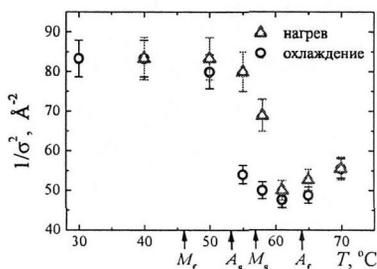


Рис. 4. Температурная зависимость величины, обратной фактору Дебая-Валлера связи Ti-Ti при нагреве и охлаждении образца сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$.

Поскольку межатомный потенциал может быть записан в виде: $V(r) = 1/2k_0(r - r_0)^2 + k_3(r - r_0)^3$, где k_0 — силовая постоянная, k_3 — ангармонический параметр, парная функция распределения атомов $g(r) = g_0 \exp(-V(r)/k_B T)$, и фактор Дебая-Валлера $\sigma^{(2)} = \langle (r - r_0)^2 \rangle = k_B T / k_0$, то величина $1/\sigma^2$ в первом приближении пропорциональна силовой постоянной межатомной связи соседних атомов, которая пропорциональна квадрату частоты межатомных колебаний. Поэтому уменьшение значения $1/\sigma^2$ означает ослабление упругих констант межатомных связей Ti-Ti и уменьшение частоты колебаний атомов титана. При приближении температуры к переходной области происходит смягчение межатомных связей атомов Ti и проявляющаяся локальная неустойчивость решетки способствует фазовому превращению. Следует от-

метить, что подобный эффект "смягчения" (уменьшения частоты) одной из акустических мод колебаний кристаллической решетки, сопутствующий МП, ранее наблюдался в ряде структурных исследований.

Одновременно проведенный сравнительный фурье-анализ K -Cu и K -Ni EXAFS-функций позволил выявить значительные отличия в характере локальной перестройки атомов вокруг Ni и Cu в процессе МП. В то время как длина межатомной связи Cu-Ti (2,61 Å) хорошо совпадает с данными дифракции, практически не изменяется при МП и имеет минимальное значение фактора Дебая-Валлера σ^2 , связь Ni-Ti оказывается значительно короче данных дифракции (2,53 Å) и сильно разупорядочена. Таким образом, локальное окружение атомов никеля из легких атомов титана является источником локальной нестабильности в кристаллической решетке сплава и его изменение имеет наибольшее влияние на характер структурного превращения. Введение в сплав TiNi меди способствует стабилизации обеих фаз, что позволяет объяснить предельную концентрацию меди $\sim 38\%$, известную из литературы, выше которой тройной сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ теряет проявление эффекта памяти формы.

Четвертая глава посвящена установлению связи между особенностями локальной кристаллической структуры и величиной коэрцитивной силы сплава на основе Fe-Ni-Al. С помощью анализа EXAFS-спектров выше K -Ni и K -Fe краев поглощения исследовано локальное окружение атомов Fe и Ni в высококоэрцитивном сплаве $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$.

EXAFS-спектры выше K -Ni и K -Fe краев поглощения измеряли на линиях C1 и A1 синхротронного центра HASYLAB (DESY, Гамбург) в режиме пропускания. Образцы магнитов получали отливкой сплава, выплавленного в высокочастотной печи, в медную изложницу. Образцы были подвергнуты термической обработке по четырем режимам: образец N1 – нагрев до 1200 °C, выдержка в течение 20 мин и закалка в воде; образец N2 – охлаждение от 1200 °C с критической скоростью $V_c \approx 2$ °C/сек); образец N3 –

образец N2 и далее отжиг при 780 °С, 10 мин с последующим охлаждением в воде ($H_c = 320$ Э), образец N4 – нагрев до жидкого состояния и закалка путем спиннингования расплава на быстро вращающийся медный барабан ($V \sim 40$ м/сек). Синтез образцов, распознавание фаз, магнитные измерения и анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) проводились сотрудниками НИТУ "МИСиС". Магнитные свойства измеряли по стандартной методике на гистерезисграфе с максимальным намагничивающим полем 15 кЭ.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают суперпозицию двух фаз: β_2 -фазы частично упорядоченной по типу CsCl ($B2$) и β -фазы с кубической объемно-центрированной решеткой ($A2$). На ТЕМ-изображениях образцов после закалки путем спиннингования (N4, $H_c = 6$ Э) и в воде (N1, $H_c < 4$ Э) от 1200 °С наблюдается двухфазная наноструктура, состоящая из тонкой смеси выделений размером 5–10 нм, образующих начальную стадию распада твердого раствора. Для образца N4 кроме этого наблюдаются светлые включения, соответствующие границам антифазных доменов. Охлаждение с критической скоростью от 1200 °С повышает H_c до 700 Э и приводит к заметному укрупнению размеров нанокристаллитов до 90–150 нм, заметна отчетливая ориентация отдельных зерен. Отжиг высококоэрцитивного образца при 780 °С в течение 10 мин понижает H_c (320 Э) и приводит к дальнейшему увеличению размера выделений до 200–250 нм.

Модули фурье-преобразования экспериментальных EXAFS-функций, измеренных выше K -Ni и K -Fe краев поглощения, для образцов высококоэрцитивного сплава $Fe_{51,1}Ni_{23,5}Al_{23,7}Si_{1,7}$, подвергнутых разным видам термообработки, представлены на рис. 5. Форма фурье-образа K -Ni EXAFS-функции образца N4 (рис. 5а) значительно отличается от остальных, поскольку расплав охлаждался с наибольшей скоростью и структура образца наиболее близка к состоянию твердого раствора. Для других образцов также наблюдаются качественные изменения формы модуля фурье-образа EXAFS-функции,

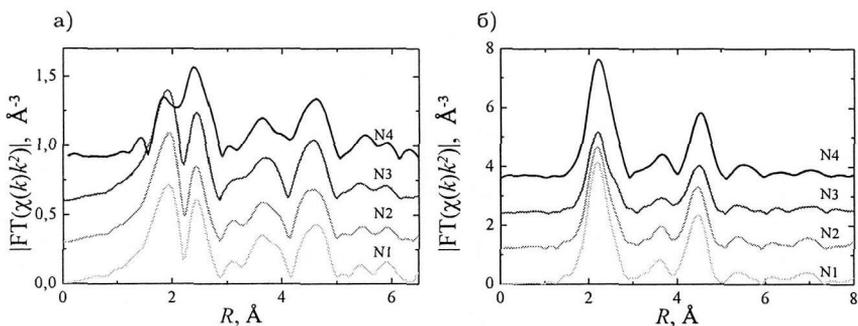


Рис. 5. Модуль фурье-преобразования экспериментальных EXAFS-функций высококоэрцитивного сплава $\text{Fe}_{51,1}\text{Ni}_{23,5}\text{Al}_{23,7}\text{Si}_{1,7}$ а) K -Ni край, б) K -Fe край.

измеренной выше K -Ni края поглощения, свидетельствующие о влиянии типа термической обработки сплава на локальное окружение атомов Ni. Количество, соотношение амплитуд максимумов и их положение оказывается различным как для образца N2, так и для образца N3. Это говорит о перестройке локального окружения никеля при формировании высококоэрцитивного состояния при охлаждении с критической скоростью и последующем отжиге. Положение и количество максимумов фурье-образа EXAFS-функции, измеренной выше K -Fe края поглощения, одинаково для всех трех образцов сплава, по-видимому, это объясняется тем, что локальное окружение железа и, соответственно, структура магнитной β -фазы, слабо зависит от типа термообработки.

Результаты обработки EXAFS-функций показали, что количество атомов Ni и Al в локальном окружении атомов Fe оказалось меньше стехиометрических значений, что согласуется с данными магнитных измерений, указывающих на избыток железа в магнитной фазе. Различие локальной структуры вокруг атомов Fe и Ni для различных видов термообработки указывает на дифференциацию компонентов между частичками фаз, которая происходит на начальной стадии распада твердого раствора. В локальном окружении никеля высококоэрцитивного образца N2 увеличивается число атомов алюминия в первой координационной сфере и число атомов никеля в третьей

координационной сфере по сравнению с другими образцами. Это подтверждает гипотезу о формировании слабомагнитной фазы, обогащенной Ni и Al, которая, как известно, образуется при температурах 700–820 °С в результате "вторичного" распада твердых растворов β - и β_2 -фаз путем выделения избыточного количества компонентов на поверхности частиц. Образование такой немагнитной оболочки повышает магнитную изолированность частиц β -фазы и увеличивает коэрцитивную силу H_c сплава.

Отжиг при 780 °С (образец N3) практически восстанавливает координационные числа атомов Ni до значений, характерных для образца N1 и N4. Это соответствует тому, что β_2 -фаза обогащается железом, что может перевести ее из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Растворение немагнитной оболочки также приводит к уменьшению магнитной изоляции частиц и, следовательно, к снижению коэрцитивной силы сплава.

В пятой главе установлены корреляции между особенностями локальной структуры и магнитными свойствами интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$. Методом EXAFS-спектроскопии выше K -Ce края поглощения исследовано влияние замещения железа марганцем на локальную кристаллическую структуру соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$. Методом XANES выше L_{III} -Ce края поглощения изучено валентное состояние иона церия в соединении $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$.

Магнетизм $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ обусловлен, в основном, обменным взаимодействием между $3d$ -атомами, зависящим от величины межатомного расстояния: два атома Fe на расстоянии больше 2,45 Å выстраивают ферромагнитный порядок. В $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ замещение части атомов Fe на Mn приводит к основному ферромагнитному состоянию, но в области содержания Mn $x = 0,5 - 1$ соединение проявляет свойства геликоидального антиферромагнетика (рис. 6).

Образцы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ были приготовлены в Лаборатории ферромагнитных сплавов Института физики металлов УрО РАН (Екатеринбург) с помощью высокочастотной плавки исходных компонентов в атмосфере аргона, и последующего отжига в вакууме (3 дня при температуре 1173 К). XAFS-

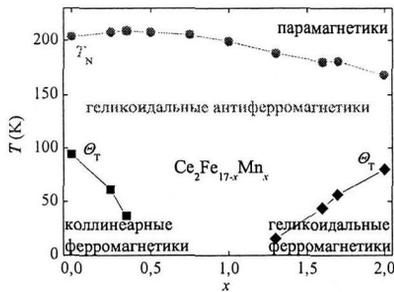


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ (A.G. Kuchin, Journal of Alloys and Compounds, 2000).

спектры были получены на линии С накопительного кольца DORIS III выше K -Ce и L_{III} -Ce краев поглощения в режиме пропускания в интервале температур 5–300 К. Используя возможности монохроматора, установленного на линии С, нам удалось измерить EXAFS-спектры выше K -Ce края поглощения (40443 эВ) в широком диапазоне 3,7–16,2 Å^{-1} пространства импульсов, что существенно повышает качество информации об особенностях локальной структуры, в сравнении со спектрами, измеренными выше L_{III} -Ce края поглощения, длина которых ограничена существованием края L_{II} -Ce.

В результате анализа температурных зависимостей EXAFS-спектров было установлено, что расстояние между двумя атомами Ce вдоль оси c монотонно увеличивается с уменьшением температуры, что хорошо коррелирует с температурной зависимостью параметра решетки $c(T)$, рост которого при охлаждении вызван сильными спонтанными магнитоэстроическими деформациями. Температурные зависимости локального межатомного расстояния между атомами Ce и Fe(Mn) качественно коррелируют с зависимостью параметра решетки $a(T)$.

Полученные зависимости и данные о параметрах кристаллической структуры сплавов позволили напрямую вычислить значения локальных расстояний между атомами $3d$ -металлов, важные для характеристики типа магнитного состояния соединения (рис. 7а). Рубеж межатомного расстояния 2,45 Å ,

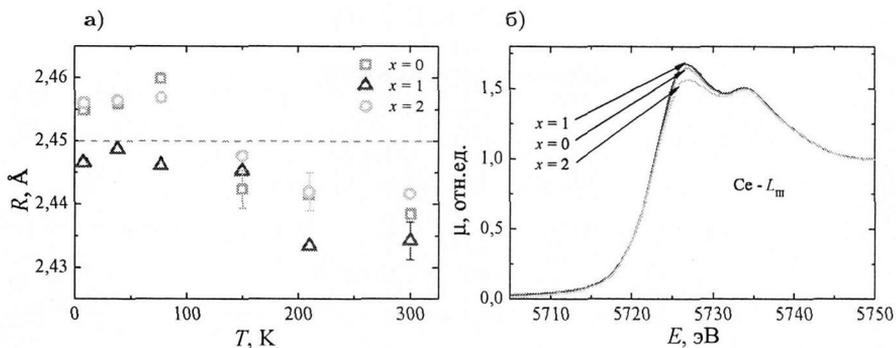


Рис. 7. а) Температурная зависимость расстояния между атомами $3d$ -металлов $R_{\text{Fe-Fe(Mn)}}(T)$ (кристаллографическая позиция $18f$), б) XANES спектры образцов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ выше края поглощения L_{III} -Ce при температуре 8 К.

соответствующий области ферромагнитного упорядочения в этих сплавах, преодолен как в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, так и в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2$ при температуре ниже 100 К. В сплаве $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Mn}$ расстояние между атомами $3d$ -металлов при низких температурах близко, но не достигает $2,45 \text{ \AA}$, что коррелирует с состоянием геликоидального антиферромагнетика (рис. 6).

Как можно видеть из рис. 7б, энергетическое положение и форма XANES-спектров образцов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ соответствует форме L_{III} -края поглощения четырехвалентного церия. XANES спектры не испытывают изменений в зависимости от температуры и слабо меняются при изменении содержания Mn. Слабые изменения амплитуды первого пика белой линии указывают на небольшое изменение плотности свободных $5d$ -состояний. Некоторое уменьшение амплитуды максимума для образца $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2$ может означать усиление гибридизации внешних оболочек атомов Ce и $3d$ -металлов, что, возможно, является причиной геликоидального ферромагнитного состояния в сплаве $x = 2$ при низких температурах, в отличие от состояния коллинеарного ферромагнетика $x = 0$, в котором эта гибридизация слабее (рис. 6).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в сплаве с ЭПФ $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ локальная перестройка атомов вокруг Ni и Cu проявляет значительные отличия в процессе МП. В то время как длина межатомной связи Cu-Ti (2,61 Å) хорошо совпадает с данными дифракции, практически не изменяется при МП и имеет минимальное значение фактора Дебая-Валлера σ^2 , связь Ni-Ti оказывается значительно короче данных дифракции (2,53 Å) и сильно разупорядочена. Наибольшую подвижность имеют атомы титана межатомной Ti-Ti связи, испытывающей значительное уменьшение жесткости, приводящее к локальной нестабильности решетки и способствующее МП. Таким образом, локальное окружение атомов никеля из легких атомов титана является источником локальной нестабильности в кристаллической решетке сплава и его изменение имеет наибольшее влияние на характер структурного превращения. Введение в сплав TiNi меди способствует стабилизации обеих фаз, что позволяет объяснить предельную концентрацию меди $\sim 38\%$, известную из литературы, выше которой тройной сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ теряет проявление эффекта памяти формы.
2. Показано, что в сплаве $\text{Fe}_{51,1}\text{Ni}_{23,5}\text{Al}_{23,7}\text{Si}_{1,7}$ в процессе охлаждения с критической скоростью происходит уменьшение числа атомов железа в локальном окружении Ni, а число атомов никеля и алюминия оказывается наибольшим по сравнению с образцом закаленным в воде и отожженным при 780 °С. Это указывает на формирование слабомагнитной фазы, обогащенной Ni и Al, что подтверждает гипотезу об образовании немагнитной оболочки, которая повышает магнитную изолированность частиц магнитной фазы и увеличивает коэрцитивную силу H_c сплава. Отжиг сплава при 780 °С приводит к восстановлению координационных чисел атомов никеля до значений, характерных для образцов, полученных методом сплинигования и закалкой в воде. Происходит рас-

творение немагнитной оболочки вокруг частиц магнитной фазы, что является причиной уменьшения коэрцитивной силы H_c сплава.

3. Выявлено, что в интерметаллических сплавах $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ локальные межатомные расстояния Ce-Fe(Mn) чувствуют магнитное упорядочение, как общее для всего образца, так и локальное в кластерах с ближним магнитным порядком. Расстояние между атомами железа в сплавах Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15}Mn_2$ при низких температурах превышает критическое значение 2,45 Å, что приводит к ферромагнитному упорядочению системы.
4. Установлено, что во всех исследованных составах $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ церий находится в состоянии целочисленной валентностью 4^+ , не зависящей от температуры и содержания Mn.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1] Local structure of TiNiCu(Hf) shape memory alloys: XAFS data analysis / A.A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, O.V. Grishina, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 2010. — Vol. 225. — No. 11. — P. 478–481.
- [2] Особенности поверхностных слоев тонких лент сплавов на основе никелида титана / Б.В. Сеньковский, Д.Ю. Усачев, А.В. Федоров, П.Г. Ульянов, А.А. Ярославцев, О.В. Гришина, А.В. Шеляков, Н.Н. Ситников, А.П. Менушенков, В.К. Адамчук // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2011. — Т. 6. — С. 83–88.
- [3] Peculiarities of TiNi-based shape memory alloys local crystalline structure / A.A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, O.V. Grishina, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov //

- Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — Vol. 291. — No. 1. — P. 012025.
- [4] Local structure of high-coercivity Fe-Ni-Al alloys / A.P. Menushenkov, V.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, T.A. Sviridova, O.V. Grishina, V.V. Sidorov // Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — Vol. 291. — No. 1. — P. 012021.
- [5] Корреляция магнитных свойств интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ с локальными особенностями электронной и кристаллической структур: анализ данных XAFS-спектроскопии / А. П. Менушенков, А.А. Ярославцев, О.В. Гришина Р.В. Черников, А.Г. Кучин// Письма в ЖЭТФ. — 2011. — Т. 94. — № 3. — С. 204–209.
- [6] EXAFS-спектроскопия высококоэрцитивных Fe-Ni-Al сплавов / А.П. Менушенков, В.П. Менушенков, В.В. Сидоров, Т.А. Свиридова, Р.В. Черников, О.В. Гришина // Перспективные материалы. — 2011. — Т. 11. — С. 286–290.
- [7] Interplay between local electronic structure, crystalline structure and magnetic ordering in intermetallic compounds $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ / A.A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, O.V. Grishina R.V. Chernikov, A.G. Kuchin // Solid State Phenomena. — 2012. — Vol. 190. — P. 251–254.
- [8] XAFS and XRD studies of local structure peculiarities in magnetic $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ (R = Ce, Lu) intermetallics / A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, O.V. Grishina, I.A. Zaluzhnyy, R.V. Chernikov, A.G. Kuchin // Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — Vol. 430. — No. 1. — P. 012104.
- [9] Local crystal structure of TiNiCu shape memory alloys / A.P. Menushenkov, O.V. Grishina, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, J. Bednarcik, A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin //

Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — Vol. 430. — No. 1. — P. 012067.

[10] Local atomic and crystal structure rearrangement during the martensitic transformation in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory alloy / A.P. Menushenkov, O.V. Grishina, A.V. Shelyakov, A.A. Yaroslavtsev, Y.V. Zubavichus, J. Bednarcik, R.V. Chernikov, N.N. Sitnikov // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 585. — P. 428–433.

[11] Изменение локальной атомной и кристаллической структур при мартенситном переходе в сплавах TiNiCu с эффектом памяти формы / А.П. Менушенков, О.В. Чернышева, А.В. Шеляков, А.А. Ярославцев, Н.Н. Ситников Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. — 2015. — Т. 4. — С. 285–294.

Подписано в печать: 31.03.2016

Заказ № 11304 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(977) 518-13-77 (499) 788-78-56

www.autoreferat.ru