

Д.А Гончарук¹, О.М. Гріпачевський², О.В. Хоменко¹, Г.М. Молчановська¹,
Г.О. Максимова¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, НАН України

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВУ Fe - 55 % мас. Ga

Отримано сплав Fe-Ga зі складом, близьким до еквіатомного в процесі спікання суміші порошку розпиленого заліза марки ПЖР 2.200.26 та литого галію марки Гл-1 в масовому співвідношенні компонентів відповідно як 45:55, в нейтральному середовищі (аргоні високої чистоти) при температурі 1300 °C протягом 2-х год. Досліджено особливості сплавоутворення в даних умовах та встановлено, що структура сплаву складається переважно з кристалів інтерметалідів Fe₃Ga₄, Fe₆Ga₅ та Fe₃Ga. Встановлено, що незважаючи на відносно низьку температуру сплавлення та нетривалу ізотермічну витримку фазовий склад сплаву близький до рівноважного, що ймовірно обумовлено прискоренням фізико-хімічних процесів сплавоутворення при використанні порошкового заліза.

Ключові слова: сплави системи Fe-Ga, фазоутворення, інтерметаліди, діаграми стану

Д.А Гончарук, А.М. Грипачевский, Е.В. Хоменко, Г.М. Молчановская,
Г.А. Максимова

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Fe- 55 % мас. Ga

Получен сплав Fe-Ga, состава, близкого к эквипотомному, в процессе спекания в нейтральной среде (аргоне высокой чистоты) при температуре 1300 °C в течение 2-х часов. В качестве исходных компонентов использовали порошок распыленного железа марки ПЖР 2.200.26 и литой галлий марки Гл-1 в массовом соотношении 45:55 соответственно. Исследованы особенности сплавообразования в данных условиях и показано, что структура сплава состоит преимущественно из кристаллов интерметаллидов Fe₃Ga₄, Fe₆Ga₅ и Fe₃Ga. Установлено, что, несмотря на относительно низкую температуру сплавления и непродолжительную изотермическую выдержку, фазовый состав сплава близок к равновесному, что вероятно обусловлено ускорением физико-химических процессов при использовании порошкового железа.

Ключевые слова: сплавы системы Fe-Ga, фазообразование, интерметаллиды, диаграммы состояния

D.A. Goncharuk, A.M. Gripachevsky, E.V. Khomenko, G.M. Molchanovskaya,
G.A. Maksimova

INVESTIGATION OF THE FEATURES OF THE FORMATION OF THE STRUCTURE OF THE ALLOY Fe 55 % wt. Ga

Possibilities of obtaining Fe-Ga alloy with a composition close to equiatomic by powder metallurgy have been investigated. Peculiarities of structure and phase formation in the Fe-Ga system in the conditions of sintering of a mixture of sprayed iron powder ПЖР 2.200.26 and cast gallium brand GL-1 at a mass ratio of components of 45:55, respectively, in a neutral medium (high purity argon) at temperature 1300 °C for 2 hours. It was found that despite the relatively low sintering temperature and short isothermal holding, the structure of the powder alloy is close to equilibrium, in contrast to cast alloys, which, according to numerous literature data, require several weeks of exposure to equilibrium. It is probable that the acceleration of physicochemical processes of alloying is due to the use of powder metallurgy methods. It was determined that the alloy structure consists mainly of large and dispersed, probably secondary crystals, the composition of the central part of which is close to the composition of the intermetallic Fe₃Ga₄, and the peripheral zones - to the intermetallic Fe₆Ga₅. It was determined that the microhardness of these crystals, ranges from 4 to 7 MPa. In the structure of the obtained alloy, a number of ultrafine crystals with a composition close to the composition of the intermetallic Fe₃Ga were also found. The variable composition of intermetallics that make up the structure of the obtained alloy is probably due to the peculiarities of the kinetics of phase transformations in this system under nonequilibrium conditions.

Keywords: alloys of the Fe-Ga system, phase formation, intermetallic compounds, phase diagrams

Постановка проблеми. Сплави металів з галієм наразі мають привабливі перспективи для використання у різних галузях техніки. Унікальні характеристики галію, які знаходяться на межі металів і неметалів, та його відносна біологічна безпека, визначають унікальні можливості для створення на його основі матеріалів із вдалим поєднанням функціональних характеристик [1]. В цьому сенсі особливий інтерес становлять дослідження матеріалів подвійної системи Fe-Ga з високим вмістом галію, що характеризуються складним характером взаємодії і формуванням цілого ряду інтерметалідів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Діаграму стану системи Fe-Ga почали активно вивчати з другої половини минулого сторіччя. Найбільш відомими є роботи С. Desarathy та W. Hume-Rothery [2], W. Koster [3,4], що були об'єднані та проаналізовані О. Kubaschewski О. [5], і потім дещо уточнені Н. Okamoto [6]. На початку 2000 р. інтерес до системи Fe-Ga був стимульований розробкою галфенолів - феромагнітних сплавів на основі заліза з аномально високою магнітострикцією, що вміщують 17-18 або 28-30 ат. %, галію [7]. З того часу активно проводяться роботи, пов'язані із технологіями отримання цих матеріалів, тому не дивно, що акценти наукових досліджень наразі змістилися на концентраційні області діаграми стану системи Fe-Ga з високим вмістом заліза [8]. В той же час, області з більшими концентраціями галію залишилися дещо поза увагою. Як показано Е. Мооге і інш. [9], досі існують певні розбіжності щодо фазових перетворень у вказаній системі, зокрема в області поблизу еквіатомного складу. Це пов'язано із існуванням інтерметалідів різного складу, особливості формування яких в структурі матеріалу, вочевидь, залежать від того, наскільки умови термообробки далекі від рівноважних (рис.1).

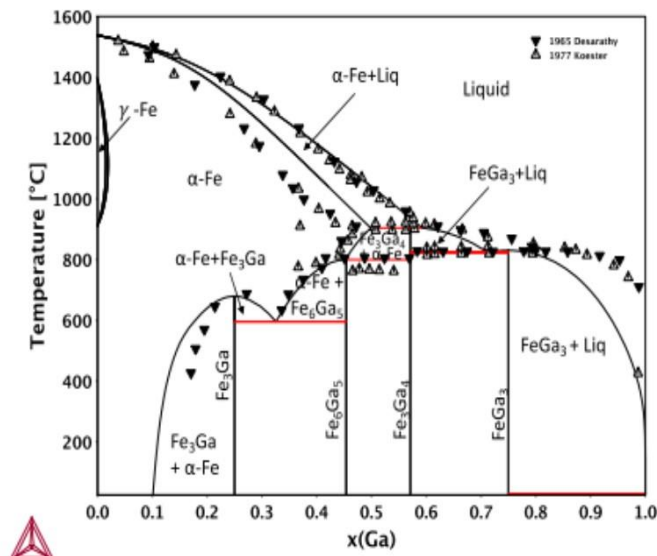


Рис.1. Рівноважна фазова діаграма Fe-Ga, побудована за розрахунками CALPHAD (суцільні лінії), у порівнянні з експериментальними даними, отриманими С. Desarathy та Koster , [10].

На практиці встановлено, що для концентраційної області до 30 % мас. Ga, характерною є низька швидкість дифузійно-контрольованих перетворень, що сприяє збереженню при кімнатній температурі нерівноважних високотемпературних фаз, та сильна залежність властивостей сплавів від режимів їхньої обробки. Тому для отримання рівноважної структури сплавів потрібний тривалий відпал (часто впродовж тижнів або навіть місяців) [8]. В той же час мало вивченими залишаються матеріали з більшим вмістом галію, отримання яких згідно діаграми стану потребує нижчих температур. Такі матеріали мають значний потенціал як легуючі добавки, лігатури, та функціональні матеріали різноманітного призначення. До того ж, в літературі є малочисельні відомості щодо спроб використати методи порошкової металургії при отриманні даного класу матеріалів, незважаючи на відомий факт, що використання порошоків в якості вихідних матеріалів прискорює фізико-хімічні процеси сплавоутворення. Наприклад, в роботі [10], встановлено, що механоактивація суміші порошкового заліза із галієм сприяє утворенню мікроструктури за механізмами рідкофазного спікання вже в області твердофазних реакцій. Це може стати перспективним напрямком в області технічних розробок, орієнтованих на підвищення ефективності виробництва цих матеріалів.

Постановка завдань дослідження. Метою роботи є дослідження особливостей структуроутворення сплаву Fe-55 % мас. Ga, отриманого з використанням порошку заліза, що забезпечує умови відносно низьких температур та нетривалих ізотермічних витримок для сплавлення компонентів.

Викладення основного матеріалу. В якості вихідних компонентів в роботі використовували порошок заліза розпилений марки ПЖР 2.200.26 ГОСТ 9849-86 (99,9 % мас. Fe) і галій у зливках марки Гл-1 ГОСТ 12797-77 (99,9 % мас. Ga).

Наважку твердого галію поміщали в контейнер з графіту марки МПГ-7, який нагрівали в середовищі очищеного азоту до температури $31 \pm 0,5^\circ\text{C}$. В отриманий розплав засипали порошок заліза, попередньо відсіяний через сито з розмірами чарунок 0,100 мм. Масове співвідношення заліза і галію було розраховане таким чином, щоб отримати склад суміші, близький до еквіатомного, і становило 45 : 55. Компоненти змішували розтиранням вручну в агатовій ступці протягом 30 хв. Необхідно відзначити, що досягти повністю рівномірного розподілу компонентів не вдається завдяки диспергуванню розплаву галію і оксидної плівки, що миттєво виникає на його поверхні і перешкоджає змочуванню розплавом частинок заліза. З метою видалення залишкових забруднень і вологи підготовлену суміш поміщали у контейнер з графітовою перфорованою кришкою, і витримували у вакуумній шафі при залишковому тиску 10^{-1} Па при температурі 200°C протягом 2-х годин. Охолодження контейнера до кімнатної температури проводили в середовищі аргону вищого гатунку (99,993 % мас. Ar, ДСТУ 10157:2019). Потім контейнер нагрівали у вакуумній індукційній печі до 1300°C з середньою швидкістю $7,5$ град/хв при залишковому тиску 10^{-1} Па. По досягненню температури витримки у робочу камеру печі напускали аргон вищого гатунку під тиском $0,2$ МПа і підтримували ці умови термообробки до 2-х годин. Режим сплавлення компонентів було вибрано за даними діаграми стану системи Fe-Ga, згідно якої розплав еквіатомного складу кристалізується при температурах нижчих 1037°C (див. рис. 1) і враховуючи необхідний ступень перегріву і час для гомогенізації розплаву. Охолодження контейнера до кімнатних температур здійснювали разом з піччю.

Фазовий склад отриманого сплаву визначали за методиками рентгенофазового аналізу та використовуючи локальний мікрорентгеноспектральний аналіз. Для металографічного аналізу злиwkів виготовляли стандартні шліфи, які вивчали методами оптичної та растрової електронної мікроскопії. Для визначення мікроструктури зливку використовували травлення поверхні шліфів реактивом складу: FeCl_2 – 25 г, HCl (розчин, 50 мл на 120 мл води). Мікродюрметричні вимірювання виконували мікротвердоміром ПМТ-3 при навантаженні $0,49$ Н.

В результаті експерименту було отримано компактні щільні зливки, що легко руйнуються з характерним крихким зломом (рис.2).



Рис. 2. Зовнішній вигляд зливка з плівкою на поверхні (а) та без неї (б)

На зовнішній стороні злитків виявлено тонку плівку, що має чорний колір і подібна до графіту (рис. 2а - через відбиття світла від гладкої поверхні плівка виглядає світлою). Основна частина поверхні руйнування має множинні фасетки, утворені через руйнування структурних складових з різним ступенем крихкості (рис.3, а), та ділянки інтерметалітного зламу (рис. 3, б). В місцях виходу пор на поверхню спостерігаються кристалічні утворення, які, можливо, несуть у собі спадкові ознаки первісної форми частинок заліза (рис.3, в, г).

Аналізуючи характер структуроутворення матеріалу в першу чергу необхідно керуватися рівноважними діаграмами, які дозволяють встановити зміни фазового складу, характер взаємодії між компонентами, області існування та складу рівноважних фаз. У відповідності до діаграми стану системи Fe-Ga (див. рис.1), охолодження нижче лінії ліквідусу призводить до кристалізації сплаву, яка починається з виділення з розплаву α -Fe фази – твердого розчину галію в α -

модифікації заліза. Склад первинних кристалів по мірі їх зростання, збіднюється тугоплавким компонентом (вздовж лінії солідуса) при охолодженні аж до температури 906 °С, при якій за перитектичною реакцією з твердо-рідкої суміші фаз починають утворюватися інтерметалід Fe_3Ga_4 , а нижче температури 800 °С – Fe_6Ga_5 . Таким чином, рівноважні сплави із складом близьким до еквіатомного повинні мати 2-хфазну структуру, що складається з кристалів Fe_3Ga_4 та Fe_6Ga_5 .

Плівка на поверхні зливоків достатньо щільна і відносно легко відокремлюється від основи без розкрошування, що дало можливість провести рентгенівський аналіз її складу, який показав наявність переважно вуглецю (в межах чутливості методу інших елементів в складі плівки не виявлено) (рис.4, б). Водночас з цим, в донній частині графітового контейнера в місці його безпосереднього контакту зі зливком є ознаки ерозії, що, ймовірно, пов'язано із розчиненням матеріалу тигля в розплаві в процесі сплавлення компонентів. Контрольне зважування зливка, ретельно зачищеного від плівки механічною обробкою та ультразвуком в середовищі етилового спирту, показало відсутність втрати ваги (в межах похибки аналітичних ваг) в процесі термообробки зразків. Плівка не реагує з сумішшю концентрованих азотної та сірчаної кислот при кімнатній температурі протягом 10 годин і тільки обробка гарячою сумішшю (60 °С) азотної кислоти з бертолетовою сіллю близько 4-х годин за методом Броді дозволила виділити характерні волокна мелітової кислоти (графітової кислоти).

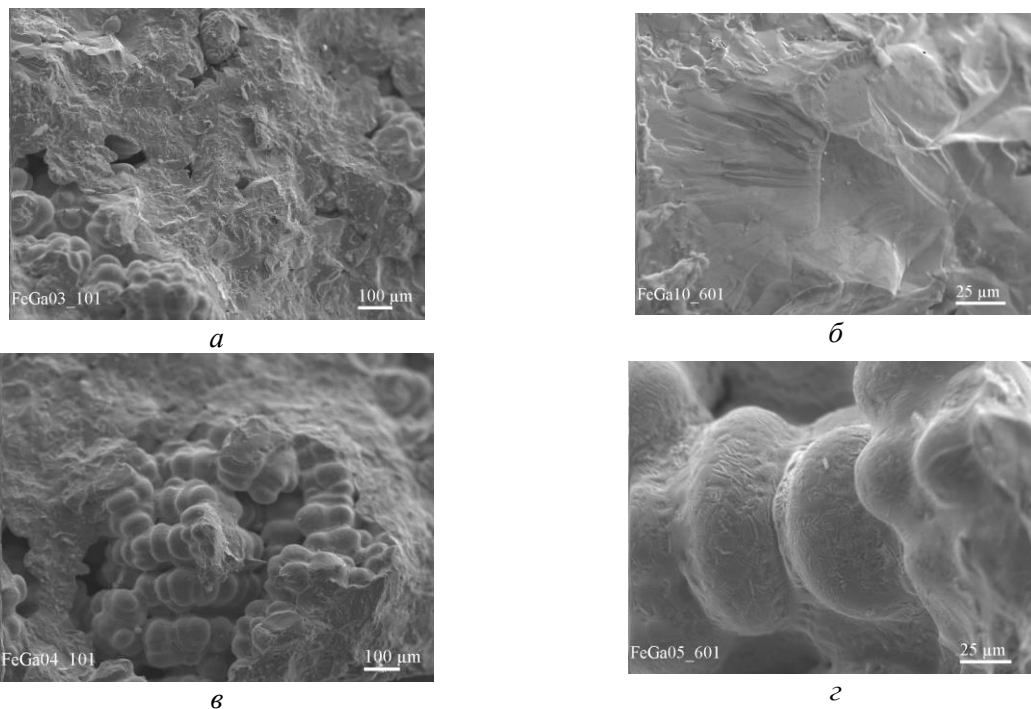


Рис 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні зламу зливка: загальний рельєф руйнування (а), інтеркристалітний злам (б); кристалічні утворення на поверхні зламу (в, г).

Рентгенофазовий аналіз отриманого зливка показав, що його структура за фазовим складом подібна до рівноважної і складається переважно з цих двох фаз - Fe_6Ga_5 та Fe_3Ga_4 (рис. 4, а).

Металографічний аналіз шліфів показав, що основний об'єм зливка займає світла фаза Ph1 - у вигляді як крупних протяжних так і дрібних голкоподібних кристалів, які окантовані на поверхні прошарком дифузійної зони іншого складу Ph2 (рис. 5, а).

Крупні виділення фази Ph1 мають полізеренну структуру з множинними субмікроскопічними пластинчастими утвореннями в об'ємі, склад яких визначити не вдається через їхні малі розміри (рис.5, б). Простір між кристалами світлої фази Ph1 заповнений дисперсними кристалами темної фази Ph 3 (рис.5, в).

Додатково слід зазначити, що при обробці поверхні шліфа реактивом, чутливим саме до заліза, стійкість до травлення в ряду фаз Ph 1 - Ph 2 - Ph 3 зменшується, що опосередковано вказує на збільшення в них вмісту заліза.

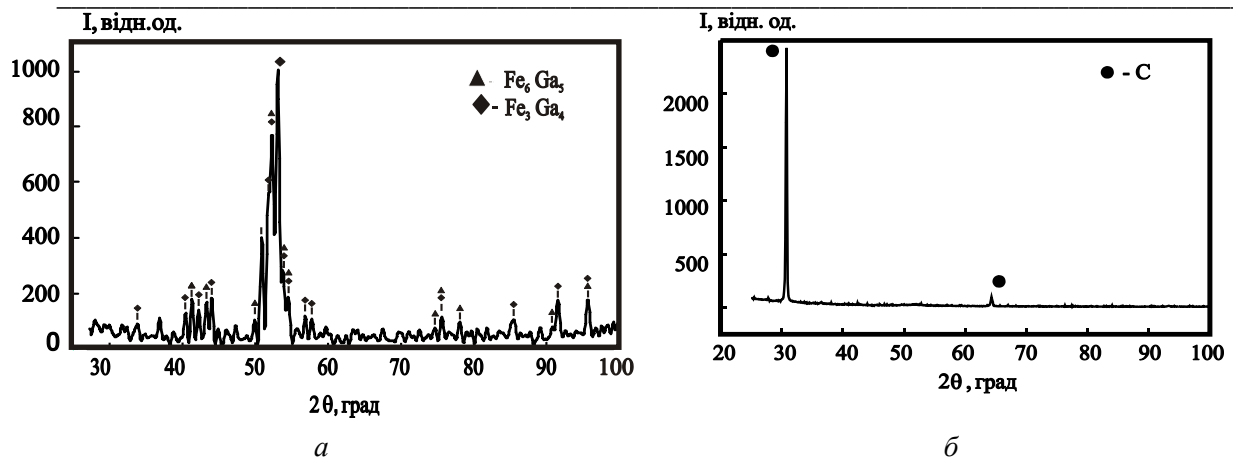


Рис. 4. Дифрактограми зливка (а) та плівки, утвореної на його поверхні під час сплавлення компонентів (б) (Co-K_α-випромінювання).

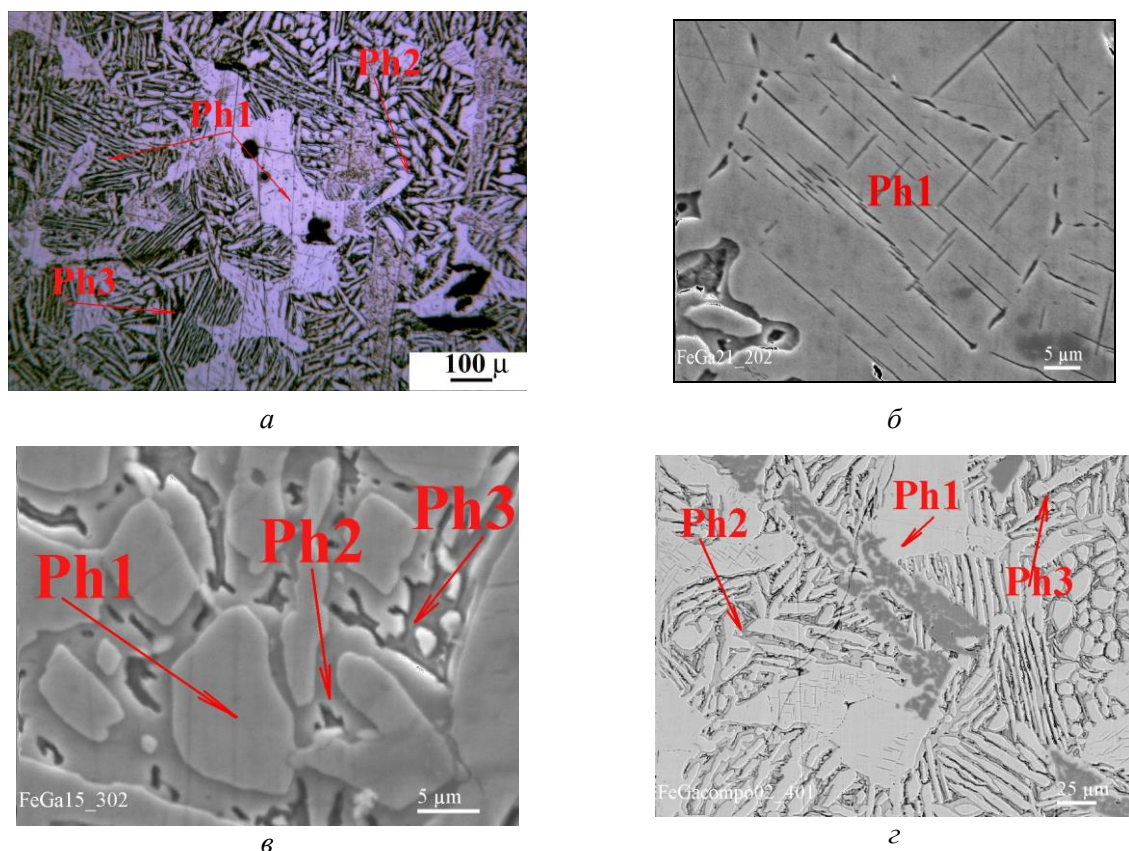


Рис. 5. Мікроструктура сплаву з позначенням фаз, склад яких описаний в тексті: (а, в) - оптична мікроскопія; (б, г) – растрова електронна мікроскопія, режим вторинних та зворотних електронів відповідно.

Деяку якісну інформацію про розподіл хімічних елементів між фазами можна отримати також в режимі «зворотних електронів», в якому області концентрації елементів з більшою атомною масою виглядають на зображенні світлішими через більшу в цьому випадку інтенсивність відбитого пучка електронів. Судячи з фото (рис.5, г) має місце зміна складу кристалів фази Ph1 із збільшенням концентрації заліза на їх поверхні, однак локальне скупчення цього елементу іноді спостерігається і в внутрішніх об'ємах кристалів (рис.5, в).

Виходячи з результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, вміст галію в фазі Ph1 становить 54...57 % ат., що близько до складу інтерметаліду Fe₃Ga₄, із вмістом галію від 55 до 59 ат.% згідно [5, 7]. Необхідно відмітити досить високу мікротвердість інтерметаліду в структурі отриманого сплаву, яка в середньому складає 5,5 ГПа, сягаючи на окремих ділянках значень до 7 ГПа. Фазова зона Ph 2, що виявлена на поверхні кристалів Ph1 має у складі галію в кількості

44...46 % ат., що більш відповідає складу інтерметаліду Fe_6Ga_5 , який згідно діаграми стану системи Fe-Ga утворюється в процесі розкладання α' -Fe твердого розчину при температурах нижче 800 °С, і має область розчинності в широкому інтервалі температур на рівні 44,5-45,5 ат.% Ga згідно [9]. У складі дисперсної фази Ph3 кількість галію виявлена на рівні 32...33 % ат., що найвірогідніше вказує на формування інтерметаліду Fe_3Ga , що утворюється ймовірно при розпаді залишків α -Fe твердого розчину при температурах нижче 680 °С. Мікротвердість цих ділянок, як і зон на поверхні кристалів Ph1, визначити не вдається через їхні малі розміри – максимум до 5 мкм. Згідно рівноважної діаграми стану системи Fe-Ga в температурному інтервалі 906–800 °С з α -Fe твердого розчину виділяється Fe_3Ga_4 , при 800–625 °С – Fe_6Ga_5 , а при 625 °С евтектоїдний склад розпадається на Fe_3Ga та Fe_6Ga_5 . В роботі [8] зазначається, що область існування інтерметаліду Fe_3Ga в нерівноважних структурах, принаймні в концентраційних областях з боку залізного кута діаграми, відчутно ширше ніж це передбачається усіма існуючими рівноважними діаграмами. Очевидно, що кінетичні аспекти фазових перетворень в порошкових сплавах системи Fe-Ga накладають свої особливості на характер фазових перетворень і потребують подальших досліджень.

Висновки. Структура сплаву Fe-Ga зі складом, близьким до еквіатомного, отриманого в умовах сплавлення порошкового заліза із галієм при 1300 °С в середовищі аргону складається з кристалів інтерметаліду Fe_3Ga_4 , на поверхні яких формується дифузійна зона іншого складу, подібного до складу інтерметаліду Fe_6Ga_5 . Крупні кристали фази оточені дрібнокристалічною сумішшю інтерметалідів Fe_6Ga_5 та Fe_3Ga . Наявність деякої кількості інтерметаліду Fe_3Ga в концентраційних областях, що межують з еквіатомним складом, очевидно, визначається особливостями кінетики фазових перетворень в нерівноважних умовах і потребує подальших досліджень.

Список використаних джерел:

1. С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, Г.М. Рубинштейн. *Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов*. М.: РАН, 2020. 344 с.
2. Dasarathy, C.; Hume-Rothery, W. The system iron-gallium. *Proceedings of the Royal Society. Seria A. (London)*, 1965, V. 286, P. 141–157. <https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0135>
3. Köster, Werner and Gödecke, Tilo. "Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung / On the Constitution of the System Fe-Ga between 10 and 50 at.% Ga and its Dependence on Heat Treatment" *International Journal of Materials Research*, 1977, V. 68, no. 9, P.582-589. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1977-680902>
4. Köster, Werner and Gödecke, Tilo. "Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung" *International Journal of Materials Research*, 1977, V. 68, no. 10, P. 661-666. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1977-681003>
5. Kubaschewski, O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 1982. <http://link.springer.com/book/10.1007/2F978-3-662-08024-5>
6. Okamoto, H. The Fe-Ga (Iron-Gallium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, V.115, P. 76–581. <https://doi.org/10.1007/BF02841721>
7. E. Clark, J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, T. A. Lograsso and D. L. Schlagel, Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2000, V. 36, no. 5, P. 3238-3240. [doi: 10.1109/20.908752](https://doi.org/10.1109/20.908752)
8. Головин И. С., Палачева В. В., Мохамед А. К., Балагуров А. М. Структура и свойства Fe-Ga сплавов —перспективных материалов для электроники. *Физика металлов и металловедение*, 2020, Т.121. С. 937-980. DOI:[10.31857/S0015323020090053](https://doi.org/10.31857/S0015323020090053)
9. Emily E. Moore, Patrice E.A. Turchi, Alexander Landa, Per Söderlind, Benoit Oudot, Jonathan L. Belof, Stephen A. Stout and Aurélien Perron. Development of a CALPHAD Thermodynamic Database for Pu-U-Fe-Ga Alloys. *Applied Sciences*. 2019, 9(23), 5040 <https://doi.org/10.3390/app9235040>
10. Grigorieva T., Kovaleva S., Senyut V., Vityaz P., Lyakhov N. Thermobaric Sintering of Mechanocomposites of the System Fe-Ga. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2015, V.5 (7-8). P. 270-276.

Рецензент: Дудник Олена Вікторівна, завідувач відділом Інституту проблем матеріалознавства НА України, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.