

01,05,16

## Обнаружение новой фазы типа *B1* в монокристаллах магнитомягких сплавов Fe–Al и Fe–Ga

© Ю.П. Черненко<sup>1</sup>, Н.В. Ершов<sup>2,¶</sup>, В.А. Лукшина<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2019 г.

В окончательной редакции 19 июня 2019 г.

Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Методом рентгеновской дифракции с использованием лабораторного четырехкружного дифрактометра исследована атомная структура сплавов Fe–Al (7 и 9 at.% Al) и Fe–Ga (18 at.% Ga). После рафинирующего отжига монокристаллические образцы сплавов отжигались в ферромагнитном состоянии ( $T < T_C$ ). Один образец сплава Fe–18 at.% Ga после непродолжительной выдержки в парамагнитном состоянии ( $T > T_C$ ) был закален в воде комнатной температуры. Об особенностях упорядочения легирующих атомов в фазах со структурой типа *B2* и *D0<sub>3</sub>* в закаленных и отожженных образцах этих сплавов мы сообщали ранее. Здесь приводятся и обсуждаются результаты наших наблюдений в этих сплавах новой фазы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой (структура типа *B1*, прототип — NaCl, параметр элементарной ячейки  $\sim 5.2$  nm). ГЦК-фаза появляется в сплаве Fe–Al при увеличении концентрации алюминия от 7 до 9 at.%, наблюдается в сплаве Fe–18 at.% Ga, причем ее объемная доля возрастает после отжига в ферромагнитном состоянии по сравнению с закаленным образцом сплава. В сплавах (9 at.% Al) и (18 at.% Ga) реализуются разные способы вложения кристаллов ГЦК-фазы в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку монокристаллов, т.е. оси ГЦК-решетки направлены относительно осей ОЦК-решетки четырьмя разными способами.

**Ключевые слова:** мягкие магнитные материалы, сплавы железо-алюминий и железо-галлий, рентгеновская дифракция, атомная структура, новая фаза типа *B1*, термообработка.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48398.525

### 1. Введение

В последние годы интерес к сплавам Fe–Al и Fe–Ga вновь усилился, поскольку они обладают важными для практического применения технологическими свойствами [1]. Железо-алюминиевые сплавы устойчивы к окислению и коррозии, имеют хорошую пластичность при комнатной температуре, относительно низкую плотность, высокое значение магнитной проницаемости, а также хорошо поглощают механическую вибрацию. Богатые железом сплавы железа и галлия стали объектами, привлекающими значительный научный и практический интерес, после того, как А.Е. Clark и др. [2] сообщили об обнаружении более чем десятикратного увеличения магнитострикции за счет добавления галлия в железо, максимальная величина которой наблюдается при концентрации галлия около 17 at.%.

В  $\alpha$ -области фазовой диаграммы [3], т.е. в области неупорядоченного твердого раствора (структура *A2*), сплавы Fe–Al (до 20 at.% Al) являются магнитомягкими и обладают важными для их практического применения особенностями, которые обусловлены структурным состоянием сплавов: наведенная магнитная анизотропия,

возникающая после термомагнитной или термомеханической обработки; квадратичная зависимость коэффициента тетрагональной магнитострикции от концентрации алюминия; необычное поведение электросопротивления в зависимости от температуры, так называемое „*K*-состояние“. В соответствии с фазовой диаграммой сплавов Fe–Ga [4] при концентрациях легирующего элемента до 18 at.% и температурах, превышающих 750°C, сплавы находятся в парамагнитном состоянии, а их структура представляет собой неупорядоченный твердый раствор галлия в  $\alpha$ -железе (*A2*). При понижении температуры они переходят в ферромагнитное состояние и двухфазную область, где наряду с фазой *A2* существует вторая — Fe<sub>3</sub>Ga со структурой типа *D0<sub>3</sub>*.

Исследования локального упорядочения в сплавах Fe–Si показали [5–7], что в закаленных образцах сплава, содержащего 5–10 at.% Si, имеются кластеры с типом упорядочения *B2*. При увеличении концентрации Si от 6 до 8 at.% появляются небольшие области с *D0<sub>3</sub>*-порядком, размеры и объемная доля которых растет после 10 min. выдержки при температуре 450°C. При 10 at.% кремния фаза *D0<sub>3</sub>* представляет собой области с дальним упорядочением [7]. *B2*-кластеры пред-

ставляют собой „ядро“, состоящее из двух B2-ячеек (порядок типа CsCl), которые имеют общую грань, и окруженное растянутыми ячейками  $\alpha$ -железа. B2-кластеры имеют анизотропную форму — они более протяженные вдоль одной из осей легкого намагничивания  $\langle 100 \rangle$ . Области с локальным B2-упорядочением, сосуществующие с небольшими кластерами фазы  $D0_3$ , были обнаружены и в монокристаллах сплава Fe–Al с 7 at.% Al [8]. Эти результаты были получены по данным рентгеновской дифракции после анализа углового распределения интенсивности слабого, но очень информативного диффузного рассеяния.

Рентген-дифракционные исследования атомной структуры монокристаллов сплава Fe–Ga с содержанием Ga около 18 at.% показали [9], что в образцах сплава имеет место упорядочение атомов Ga, а размер областей и тип упорядочения в них зависят от условий термической обработки сплава. В дифрактограммах образца, закаленного в воде после выдержки в парамагнитном состоянии, кроме сильных пиков от основной объемноцентрированной кубической (ОЦК — body centered cubic, BCC) структуры, видны сверхструктурные пики. Они обусловлены рассеянием не только на B2- и  $D0_3$ -областях, но и областях новой, наблюдаемой впервые фазы с гранецентрированной кубической (ГЦК — face centered cubic, FCC) решеткой (параметр ячейки  $\sim 0.52$  nm). Отжиг в ферромагнитном состоянии не приводит к заметному изменению вклада в рассеяние от небольших (субнаноразмерных,  $\sim 0.6$  nm) кластеров B2-фазы, тогда как  $D0_3$ -пики становятся более узкими, а их интенсивность увеличивается почти на два порядка. Надо отметить, что ГЦК-фазу наблюдали и ранее, например, в [10], но параметр ее решетки —  $\sim 0.367$  nm, а структура — типа  $AuCu_3$ . Обращает на себя внимание тот факт, что длина диагонали грани элементарной ячейки, где расположены атомы Fe–Ga–Fe, равна  $0.367 \cdot \sqrt{2} \approx 0.52$  nm, т.е. равна ребру элементарной ячейки новой ГЦК-фазы с такой же последовательностью атомов (Fe–Ga–Fe). В работе [11] в дифрактограмме монокристалла сплава Fe–18.7 at.% Ga, приведенной на рис. 9, видны два пика, положение которых ( $[HNN]$  с  $H = 0.64$  и  $1.28$ ) хорошо совпадает с расчетным для пиков (200) и (400) от обнаруженной нами новой ГЦК-фазы с параметром ячейки  $\sim 0.52$  nm. Однако авторы [11] не дают никаких комментариев по поводу этих пиков.

Целями настоящего исследования были идентификация новой для сплавов железа с алюминием и галлием гранецентрированной кубической фазы, а также определение среднего размера областей с ГЦК-фазой.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Структурные исследования проводились на монокристаллических образцах сплавов Fe–Al и Fe–Ga и монокристалле чистого Fe в качестве „эталона“ в рентген-дифракционных измерениях.

Монокристаллические образцы сплавов Fe с 7 at.% Al и с 18 at.% Ga были вырезаны из монокристалла, выращенного методом Бриджмена (Bridgeman), в виде тонких дисков (толщина 0.30–0.35 mm, диаметр 8–9 mm) с „госсовской (Goss)“ ориентацией кристаллографических осей ( $\{110\}\langle 001 \rangle$ ). Плоскость образца параллельна кристаллографической плоскости (110), одна легкая ось [001] лежит в плоскости диска, тогда как оси [100] и [010] расположены под углом около  $45^\circ$  к плоскости образцов. Образцы сплава Fe с 9 at.% Al были вырезаны из макроскопического зерна прокатанного листа электротехнической стали толщиной 0.35 mm, также имеющего госсовскую ориентацию. Все образцы были подвергнуты предварительному рафинирующему отжигу в вакууме  $5\text{--}6 \cdot 10^{-6}$  mm Hg при температуре 1150–1300°C в течение 4 h. Дополнительно был приготовлен монокристаллический образец железа в виде тонкой пластинки с плоскостью, близкой кристаллографической плоскости (113). Содержание углерода в нем не превосходило 0.06 wt.%.

Распределение интенсивности диффузного рассеяния вдоль определенных направлений в обратной решетке монокристалла Fe сравнивается с аналогичным распределением от образцов сплава с целью выделения в них вклада, обусловленного локальным упорядочением примесных атомов, а также для идентификации вклада характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей и стержней, обусловленных тепловым движением атомов [12].

После рафинирующего отжига образец каждого сплава был отожжен в течение одного часа при температуре  $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$ , не превосходящей точку Кюри сплава ( $T_C \sim 750^\circ\text{C}$ ). Температура отжига  $T_{\text{ан}}$  существенно ниже  $T_C$ , но достаточна для активации диффузии Al или Ga в Fe и достижения равновесного состояния. Второй образец сплава Fe с 18 at.% Ga был подвергнут закалке в воде (скорость закалки  $\sim 400^\circ\text{C/s}$ ) после десятиминутного отжига при температуре  $850^\circ\text{C}$ . Предполагается, что таким образом фиксируется состояние, формируемое при отжиге в парамагнитной области ( $T_{\text{ан}} > T_C$ ). После термообработок толщина образцов была доведена до 40–50  $\mu\text{m}$  с помощью механической и химической полировок. Измерение рентгеновских дифрактограмм проводилось при комнатной температуре на четырехкрупном лабораторном дифрактометре (ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“) в геометрии на просвет [5]. Характеристическое излучение рентгеновской трубки с Mo-анодом ( $\lambda = 0.071$  nm) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным детектором Si(Li), что позволило значительно улучшить соотношение сигнал/фон.

## 3. Результаты и обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов Fe с 7 at.% Al и 18 at.% Ga и результаты их подробного

анализа опубликованы в работах [8,9]. В статье, посвященной влиянию отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава Fe с 18 at.% Ga, приведены первые указания на присутствие в дифрактограммах небольшого вклада от кубической гранецентрированной фазы (структура типа NaCl), которая ранее никогда не наблюдалась в магнитомягких сплавах Fe с Al и Ga [3,4].

В фазовых диаграммах сплавов Fe с Al или Ga, например, [4], наблюдаются следующие типы упорядочения атомов:  $A2$  — ОЦК (прототип — W),  $B2$  — ОЦК (прототип — CsCl),  $L1_2$  — ГЦК (прототип — AuCu<sub>3</sub>),  $D0_3$  — ГЦК (прототип — BiF<sub>3</sub>) и  $D0_{19}$  — гексагональный плотноупакованный (ГПУ) (прототип — Ni<sub>3</sub>Sn). В соответствии с международными таблицами для кристаллографии в дифракции для этих типов упорядочения разрешенными являются отражения со следующими индексами [13]. Если  $n$  — целое число ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), то для  $A2$  (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ , No. 210)  $h, k, l$ :  $h + k + l = 2n$ ;  $0kl$ :  $k + l = 2n$ ;  $hhl$ :  $l = 2n$ ;  $h00$ :  $h = 2n$ . Для фаз  $B2$  и  $L1_2$  ( $Pm\bar{3}m$ , No. 221) допустимы любые целые значения индексов  $h, k$  и  $l$ . В случае фазы  $D0_3$  ( $Fm\bar{3}m$ , No. 225)  $hkl$ :  $h + k, h + l, k + l = 2n$ ;  $0kl$ :  $k, l = 2n$ ;  $hhl$ :  $h + l = 2n$ ;  $h00$ :  $h = 2n$ , и фазы  $D0_{19}$  ( $P6_3/mmc$ , No. 194)  $hkl$ :  $l = 2n, h - k = 3n + 1, h - k = 3n + 2$ ;  $hhl$ :  $l = 2n, 00l$ :  $l = 2n$ . При образовании  $D0_3$ -фазы происходит удвоение ОЦК-ячейки вдоль трех кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$ . Для упрощения описания рентгеновских дифрактограмм пики от  $D0_3$ -фазы будут индексироваться как рефлексы от ОЦК-решетки, т.е. некоторые из них будут содержать полуцелые индексы.

В неупорядоченных сплавах железа (фаза  $A2$ ) при небольших концентрациях легирующие элементы (Si, Al или Ga) занимают любую позицию в ОЦК-решетке с равной вероятностью. Упорядоченная фаза со структурной группой типа  $B2$  имеется в фазовой диаграмме при достаточно высоких температурах ( $> 500^\circ\text{C}$ ) и концентрациях ( $> 20\%$ ) [3,4,14]. При низких температурах ( $T \sim 20^\circ\text{C}$ ) и малых концентрациях она наблюдается в сплавах в виде областей размером  $\sim 0.6$  nm [7–9]. Упорядоченная  $D0_3$ -фаза появляется вблизи границы двухфазной области фазовой диаграммы (фазы  $A2$  и  $D0_3$ ), при этом средний размер и объемная доля областей фазы  $D0_3$  очень сильно зависят от концентрации и условий термической обработки сплавов.

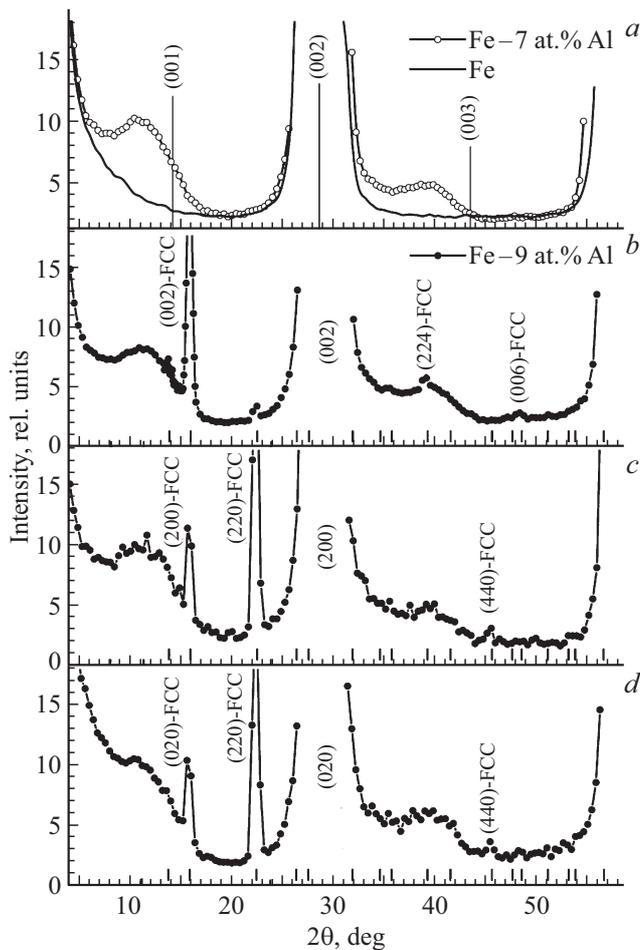
Основные сильные брэгговские (Bragg) отражения от сплавов  $\alpha$ -Fe–Al и  $\alpha$ -Fe–Ga (ОЦК-решетка, фаза  $A2$ ) остаются примерно такими же, как и в случае чистого  $\alpha$ -железа, т.е. дальний порядок сохраняется, но в дифрактограммах они смещены в направлении меньших углов рассеяния, что обусловлено увеличением параметра ОЦК-ячейки при растворении Al [15] или Ga [16]. Из угловых положений брэгговских пиков от ОЦК-решетки был определен параметр ячейки  $a$ : в сплавах железа с алюминием  $a = 0.2879(1)$  и  $0.2883(1)$  nm, соответственно, при 7 и 9 at.% Al, и  $a = 0.2899(2)$  nm при 18 at.% Ga (в  $\alpha$ -железе  $a = 0.2866$  nm).

При формировании в сплавах областей с  $B2$ - или  $D0_3$ -упорядочением в дифрактограммах появляются сверхструктурные пики, у которых  $h + k + l = 2n + 1$  (запрещены для  $A2$ ), т.е. пики с индексами (100), (300), (111) и др. Кроме того, при образовании  $D0_3$ -фазы возникают сверхструктурные отражения с полуцелыми (для ОЦК-решетки) индексами  $h = n/2, k = m/2, l = p/2$ , где  $n, m, p$  — целые нечетные числа, например, (0.5 0.5 0.5), (1.5 0.5 0.5), (1.5 1.5 0.5), (1.5 1.5 1.5) и т.п.

Из ширины сверхструктурных пиков можно оценить средний размер областей с типами упорядочения  $B2$  и  $D0_3$ . В сплаве Fe–Al при 7 at.% Al были обнаружены кластеры со средним размером 0.6–0.7 nm, содержащие пары атомов Al, являющихся между собой вторыми ближайшими соседями [8]. Кроме  $B2$ -кластеров возникают области с локальным упорядочением типа  $D0_3$ , средний размер которых около 0.6 nm, что соответствует параметру одной элементарной  $D0_3$ -ячейки.  $D0_3$ -области с таким малым средним размером были обнаружены впервые, благодаря высокой чувствительности метода рентгеновской дифракции.

В образцах сплава Fe–Ga также имеет место упорядочение атомов Ga [9]. Тип атомного упорядочения в областях кристалла и размер областей зависят от условий термической обработки сплава. В дифрактограммах образца, закаленного в воде после выдержки в парамагнитном состоянии, кроме сильных пиков от основной ОЦК-структуры наблюдается вклад диффузного рассеяния от фаз  $B2, D0_3$  и впервые обнаруженной ГЦК-фазы. Отжиг в ферромагнитном состоянии не приводит к заметному изменению вклада в рассеяние от небольших ( $\sim 0.6$  nm) кластеров фазы  $B2$ , тогда как  $D0_3$ -пики становятся узкими, а их интенсивность увеличивается почти на два порядка.

С целью выделить в рентгеновских дифрактограммах образцов сплавов Fe с Al и Ga вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением типа  $B2$  и  $D0_3$ , а также вклад от ГЦК-фазы, на рисунках, приведенных ниже, кроме дифрактограмм сплавов для сравнения показаны и дифрактограммы образца чистого  $\alpha$ -железа. На рис. 1 показано угловое распределение интенсивности рассеяния при сканировании вдоль осей  $\langle 100 \rangle$  монокристаллов Fe–Al, содержащих 7 at.% и 9 at.% Al, измеренное между брэгговскими узлами (000)–(002) и (002)–(004) обратной решетки. По сравнению с дифрактограммой от монокристалла Fe в дифрактограмме сплава присутствуют широкие диффузные пики, максимумы которых смещены в направлении меньших углов рассеяния от расчетных положений для (001) и (003). В соответствии с результатами анализа дифрактограмм, приведенными ранее в статье [8], появление диффузных пиков обусловлено локальным упорядочением атомов алюминия в ОЦК-железе в виде кластеров  $B2$ -фазы. В дифрактограммах от сплава Fe–9 at.% Al, полученных при сканировании вдоль всех трех направлений  $\langle 100 \rangle$ , кроме диффузных пиков видны

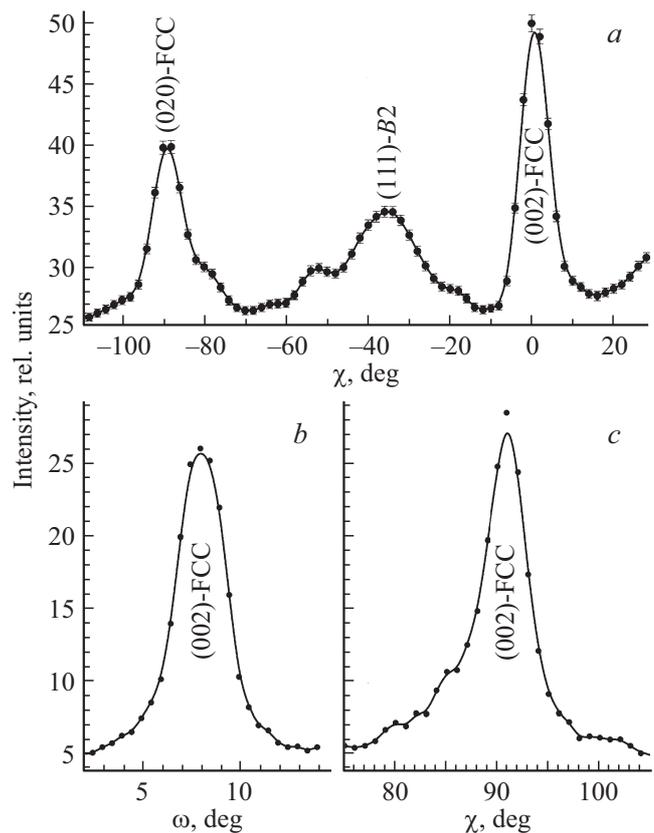


**Рис. 1.** Угловое распределение интенсивности рассеяния при сканировании вдоль осей  $\langle 100 \rangle$  монокристаллов сплава Fe–Al (7 at.% Al) и (9 at.% Al): *a* и *b* — вдоль оси  $[001]$ , которая лежит в плоскости образца, *c* — вдоль оси  $[100]$  и *d* — вдоль оси  $[010]$ , которые составляют угол около  $45^\circ$  с плоскостью образца. На графике *a* вертикальными линиями отмечены позиция отражения (002) и расчетные положения пиков (001) и (003), на *b*, *c* и *d* вертикальными штрихами — положение разрешенных пиков FCC-фазы.

рефлексы от фазы, которая ранее не наблюдалась в сплавах Fe с Al. Далее в тексте и на рисунках рефлексы новой фазы будут обозначаться как  $(hkl)$ -FCC. Из их углового положения и закономерности погасания в дифрактограммах, измеренных не только вдоль осей  $\langle 100 \rangle$  (рис. 1), но и вдоль осей  $[110]$  и  $[111]$ , что показано далее на рис. 3 и 5, соответственно, можно определить тип (B1 — ГЦК, прототип — NaCl) и параметр решетки,  $a \sim 0.52$  nm. На рис. 1, *b–d* вертикальными штрихами, нанесенными вдоль оси абсцисс, показано расчетное положение разрешенных для ГЦК-структуры ( $Fm\bar{3}m$ ) отражений. По формуле Шеррера [17] из ширины пика (002)-FCC в дифрактограмме, измеренной при  $\theta-2\theta$ -сканировании вдоль оси  $[001]$ , приведенной на рис. 1, *b*, средний размер областей ГЦК-фазы оценивается примерное в 5 nm.

В дифрактограммах, приведенных на рис. 1, *b–d*, кроме FCC-пиков с индексами типа  $\{h00\}$ -FCC, например, (200)-FCC и (600)-FCC, имеется пик (220)-FCC. Это означает, что FCC-ячейки вложены в ОЦК-решетку более чем одним способом. Иначе говоря, кроме способа (который назовем первым и который, как будет показано ниже, маловероятен), когда оси FCC-ячейки совпадают с осями ОЦК-решетки, есть и другие, в частности, когда две оси типа  $\langle 110 \rangle$ -FCC совпадают с осями  $\langle 100 \rangle$  ОЦК-решетки. Этот второй способ имеет три варианта вложения (формально — 24 варианта, из-за кубической симметрии). Разная интенсивность  $\{220\}$ -FCC отражений в дифрактограммах, измеренных вдоль разных осей  $\langle 100 \rangle$  ОЦК-решетки, может означать, что количество FCC-нанокристаллов — областей ГЦК-фазы в монокристалле сплава — разное, с той или иной ориентацией их осей относительно осей ОЦК-решетки, т. е. с тем или иным вариантом вложения в нее.

В принципе, не исключено, что оси FCC-нанокристаллов ориентированы случайным образом относительно осей ОЦК-кристалла. Тогда рассеяние на нанокристал-



**Рис. 2.** Угловое распределение интенсивности рассеяния от монокристаллического образца сплава Fe–Al (9 at.% Al): *a* — полученное при его вращении вокруг оси  $\chi$ , нормальной к поверхности образца и проходящей через его центр (детектор находится на угле  $2\theta = 15.5^\circ$ , вектор рассеяния лежит в плоскости образца); *b* — при вращении вокруг оси  $\omega$  и *c* — при вращении вокруг оси  $\chi$  при сканировании через пик (002)-FCC, приведенный на рис. 1, *b* при  $2\theta = 15.8^\circ$ .

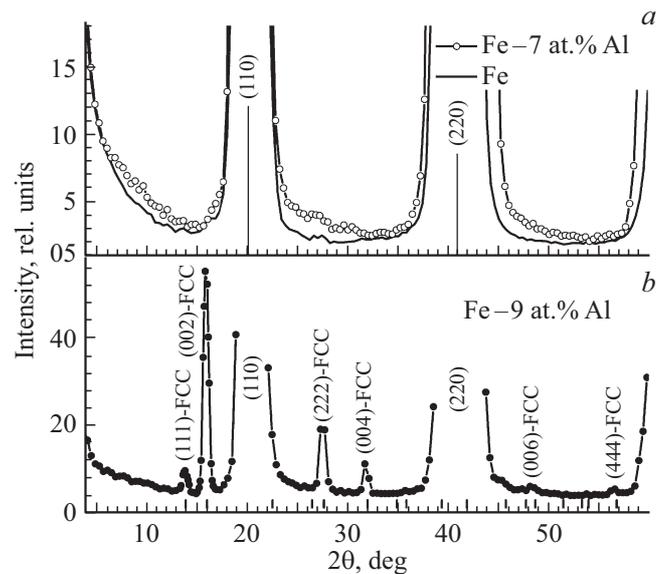
лах должно происходить как на частицах порошка. Вращение образца вокруг той или иной оси не должно приводить к изменению интенсивности наблюдаемых FCC-отражений или, если есть преимущественная ориентация осей нанокристаллов, должно приводить к некоторому монотонному ее изменению. Чтобы проверить характер распределения интенсивности FCC-отражений, была измерена дифрактограмма при вращении образца сплава с 9 at.% Al на угол  $\chi$  вокруг оси, совпадающей с осью  $[1\bar{1}0]$  кристалла, примерно перпендикулярной плоскости диска. Дифрактограмма приведена на рис. 2, *a*.

Из того факта, что пик (200)-FCC, который на рис. 1 расположен на угле  $2\theta = 15.5^\circ$ , виден как при  $\chi = -90^\circ$ , когда ось горизонтальна, т.е. в плоскости рассеяния, так и при  $\chi = 0^\circ$ , когда горизонтальна ось  $[110]$ , следует, что оси FCC-нанокристаллов ориентированы в ОЦК-решетке не случайным образом, а в соответствии с одним из трех вариантов второго способа вложения FCC-ячеек в решетку ОЦК-кристалла. Широкий диффузный пик с максимумом на угле  $\chi \sim -36^\circ$  соответствует пересечению траектории скана (дуга окружности) с областью диффузного рассеяния на *B*2-кластерах вблизи оси  $[111]$  в обратной решетке ОЦК-кристалла, как показано ниже в дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль оси  $[111]$  и приведенных на рис. 5.

На рис. 2, *b* и *c* показаны  $\omega$ - и  $\chi$ -сканы через максимум пика (002)-FCC для образца сплава Fe–Al (9 at.% Al) при фиксированном положении детектора  $2\theta = 15.8^\circ$ , т.е. практически в направлениях, параллельных осям  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  и перпендикулярных вектору  $[002]$ -FCC. По ширине пика в  $\omega$ -скане средний размер областей ГЦК-фазы оценивается также в  $\sim 5$  nm. Дифрактограммы, приведенные на рис. 2, *b* и *c*, также указывают на то, что FCC-ячейки вложены в ОЦК-решетку вполне определенным образом. Соотношение интенсивностей пиков (200)-FCC и (220)-FCC на рис. 1, *b–d* позволяет сделать вывод, что из трех возможных вариантов вложения FCC-ячеек в ОЦК-решетку один является преимущественным: ось  $[001]$ -FCC нанокристалла совпадает с осью  $[001]$ , ось  $[100]$ -FCC направлена вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ , а ось  $[010]$ -FCC — вдоль оси  $[110]$  ОЦК-кристалла.

На рис. 3 приведены дифрактограммы, измеренные при сканировании вдоль направления  $[110]$ , в монокристаллах  $\alpha$ -железа и сплава с 7 at.% Al, в котором нет ГЦК-фазы, и сплава с 9 at.% Al. Распределение интенсивности рассеяния измерялось в промежутках между брегговскими пиками ОЦК-решетки (000) и (110), (110) и (220), (220) и (330). Дифрактограмма кристалла железа не имеет особенностей, а в случае сплава Fe–Al (7 at.%) наблюдается лишь асимметрия пиков (110) и (220), обусловленная вкладом диффузного рассеяния, как показано в [8].

Асимметрия левого и правого склонов у пиков (110) и (220) видна и в дифрактограмме сплава Fe–Al с 9 at.% Al, где присутствуют две серии FCC-пиков, (00*l*) и (*hhh*). В пики типа (00*l*), как было описано выше, дают

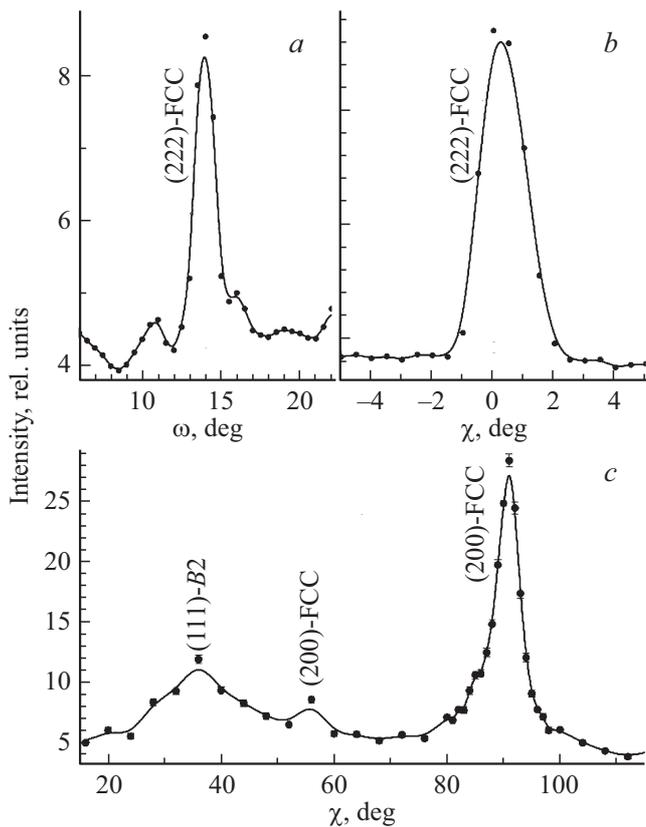


**Рис. 3.** Угловое распределение интенсивности рассеяния при сканировании вдоль оси  $[110]$  монокристалла  $\alpha$ -железа (*a*) и монокристаллов сплавов Fe–Al 7 at.% Al (*a*) и 9 at.% Al (*b*). Ось  $[110]$  лежит в плоскости образцов сплавов. На графике *a* вертикальными линиями отмечены позиции отражений (110) и (220), на *b* вертикальными штрихами — положения пиков FCC-фазы.

вклад FCC-нанокристаллы, две оси которых  $\langle 110 \rangle$  совпадают с осями  $\langle 100 \rangle$  ОЦК-решетки. Присутствие в скане пиков (*hhh*) означает, что есть и третий способ, также с несколькими вариантами вложения, т.е. ориентации осей FCC-ячейки относительно осей ОЦК-решетки. Из рис. 4, *a*, где показаны  $\omega$ - и  $\chi$ -сканы через максимум пика (222), расположенного на угле  $2\theta = 27.4^\circ$  в дифрактограмме, приведенной на рис. 3, *b*, видно, что ширина пиков мала. Это означает, что FCC-нанокристаллы и этим способом вложены в ОЦК-решетку достаточно однозначно.

В кубической ячейке угол между вектором  $[111]$  и векторами  $\langle 100 \rangle$  составляет около  $55^\circ$ . Поскольку ось  $[111]$ -FCC совпадает с осью  $[110]$  ОЦК-решетки, то возможен вариант, когда одна из осей  $\langle 100 \rangle$ -FCC, на которой находятся узлы типа  $\{h00\}$ , лежит в плоскости  $(\bar{1}10)$  ОЦК-кристалла и отклонена от оси  $[001]$  ОЦК-кристалла на угол  $35^\circ = 90^\circ - 55^\circ$ . Действительно, слабый пик (200)-FCC присутствует в  $\chi$ -скане (при  $2\theta = 15.8^\circ$ ), показанном на рис. 4, *c*. Траектория скана (дуга окружности) лежит в плоскости  $(\bar{1}10)$  ОЦК-решетки. При  $\chi = 36^\circ$  она пересекает ось  $[111]$  ОЦК-решетки, где виден широкий диффузный пик; при  $\chi = 55^\circ$  проходит через узел (200)-FCC и при  $\chi = 90^\circ$  пересекает ось  $[001]$  ОЦК-решетки в узле (200)-FCC, но вклад в него дают нанокристаллы, направление осей которых соответствует второму способу их вложения в решетку ОЦК-кристалла.

Дифрактограммы от монокристаллов  $\alpha$ -железа и сплавов Fe–Al, измеренные при сканировании вдоль



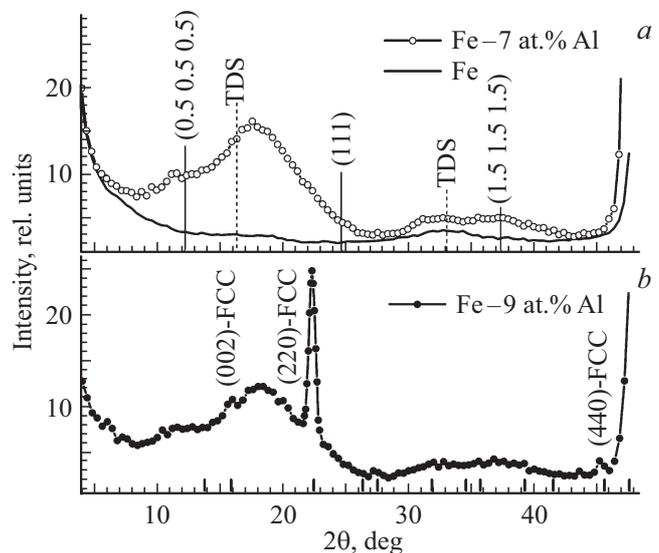
**Рис. 4.** Угловое распределение интенсивности рассеяния при: (a)  $\omega$ - и (b)  $\chi$ -сканировании через максимум пика (222), расположенного на угле  $2\theta = 27.4^\circ$  в дифрактограмме на рис. 3, b; (c) —  $\chi$ -скан в плоскости  $(-110)$  ОЦК решетки при  $2\theta = 15.8^\circ$  (пересекает ось  $[001]$ , когда  $\chi = 90^\circ$ , и ось  $[111]$  ОЦК решетки, когда  $\chi = 36^\circ$ ). На расчетном угле  $\chi = 55^\circ$  виден слабый пик  $\{200\}$ -FCC.

оси  $[111]$ , которая лежит в плоскости образца, показаны на рис. 5. Если в дифрактограмме от чистого железа виден лишь вклад диффузного рассеяния, обусловленного коллективными тепловыми колебаниями атомов (thermal diffuse scattering — TDS), то в дифрактограммах сплавов он перекрывается широкими диффузными пиками  $(0.5\ 0.5\ 0.5)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$  от областей с упорядочением типа  $D0_3$  и  $(111)$  от областей с локальным упорядочением типов  $B2$  и  $D0_3$  [8].

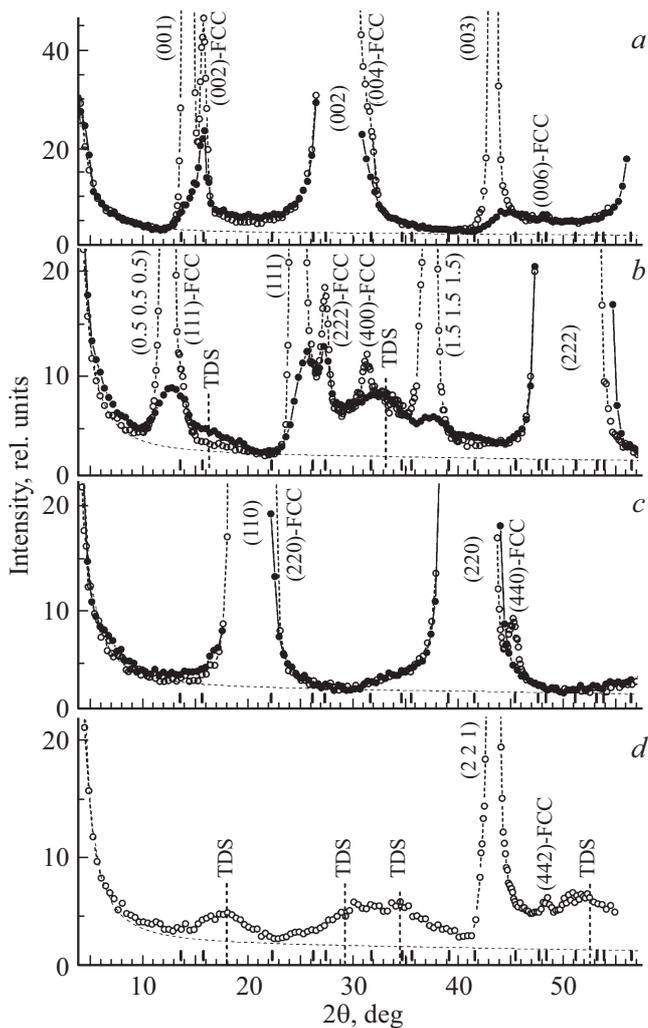
В диффузный пик левее отметки  $(111)$  дают вклад не только области  $D0_3$ , но и области с локальным упорядочением типа  $B2$ , о чем подробно изложено ранее в работе [8] для сплава Fe–Al (7 at.% Al). Кроме этих диффузных пиков, в дифрактограмме сплава Fe–Al (9 at.% Al), приведенной на рис. 5, b, наблюдаются пики ГЦК-фазы: сильный  $(220)$ -FCC и слабый  $(440)$ -FCC. Присутствие узлов типа  $\{hhh\}$ -FCC на оси  $[111]$  ОЦК кристалла согласуется с третьим способом вложения, когда ось  $\langle 111 \rangle$ -FCC совпадает с осью  $\langle 110 \rangle$  ОЦК-решетки. В то же время отсутствие пиков  $\{hhh\}$ -FCC означает, что первый способ вложения, когда оси  $\langle h00 \rangle$ -FCC

совпадают с осями  $\langle h00 \rangle$  ОЦК-решетки, не реализуется. Таким образом, из совокупности  $\theta$ – $2\theta$ -сканов вдоль ОЦК-осей  $[100]$  на рис. 1,  $[110]$  на рис. 3 и  $[111]$  на рис. 5 можно сделать вывод, что из перечисленных выше трех способов вложения FCC-ячеек в ОЦК-решетку реализуются только второй и третий. Во втором, когда две оси  $\langle h00 \rangle$ -FCC направлены вдоль осей  $\langle hh0 \rangle$  ОЦК-решетки, а третья совпадает с  $\langle 00l \rangle$  ОЦК, возможны 3 варианта вложения (формально — 24, из-за кубической симметрии). В третьем, когда ось  $\langle hhh \rangle$ -FCC совпадает с осью  $\langle hh0 \rangle$  ОЦК, а  $\langle h00 \rangle$ -FCC лежит в плоскости  $\{\bar{1}10\}$  решетки ОЦК-кристалла, возможны 12 вариантов вложения (формально — 24, из-за кубической симметрии).

У сплавов Fe–Al (9 at.% Al) и Fe–Ga (18 at.% Ga) параметр ОЦК-решетки примерно одинаков,  $\sim 0.29$  nm. Сплавы имеют примерно одинаковый линейный ход зависимости параметра элементарной ОЦК-ячейки от концентрации легирующего элемента [11,12]. Возможно, по этой причине новая ГЦК-фаза возникает и в сплаве Fe–Ga [9]. Дифрактограммы образцов этого сплава, измеренные при  $\theta$ – $2\theta$  сканировании вдоль осей  $[001]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$  и  $[221]$ , приведены на рис. 6. Брэгговские ОЦК-рефлексы  $(002)$ ,  $(222)$ ,  $(110)$  и  $(220)$  примерно на четыре порядка интенсивнее, чем диффузное рассеяние, наблюдаемое между узлом  $(000)$  и первым ОЦК-пиком и между самими ОЦК-пиками. Вклад в него, как показано в работе [9], обусловлен рассеянием на кластерах фазы  $B2$ , областях с ближним порядком типа  $D0_3$  (после



**Рис. 5.** Угловое распределение интенсивности рассеяния при сканировании вдоль оси  $[111]$  монокристалла  $\alpha$ -железа (a) и подвергнутых отжигу монокристаллов образцов сплава железо–алюминий, содержащих 7 (a) и 9 (b) at.% Al. Ось  $[111]$  лежит в плоскости образца сплава. Сплошными вертикальными линиями отмечено расчетное положение сверхструктурных пиков  $(0.5\ 0.5\ 0.5)$ ,  $(111)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$ ; штриховыми линиями — пересечение траектории скана с плоскостями теплового диффузного рассеяния (TDS); вертикальными штрихами — положение пиков FCC-фазы.



**Рис. 6.** Дифрактограммы закаленного (кружки) и отожженного (окружности) образцов сплава Fe–Ga, полученные при сканировании вдоль направлений [001] — *a*, [111] — *b*, [110] — *c* и [221] — *d*. Экспериментальная ошибка примерно равна размеру символа. Пунктирная линия получена из МНК-аппроксимации минимальных экспериментальных точек в дифрактограммах — фон. Вертикальными штрихами отмечено положение разрешенных пиков FCC-фазы.

отжига возникает дальний порядок), а также тепловым диффузным рассеянием (TDS — отмечено вертикальными линиями). В случае закаленного образца  $D0_3$ -пики и пики от ГЦК-фазы выражены слабо, но после отжига, как видно из рис. 6, интенсивность  $D0_3$ -отражений увеличивается на 1–2 порядка, и FCC-пики проявляются отчетливее.

Выше для сплава Fe–Al (9 at.% Al) было дано описание трех способов вложения ГЦК-ячейки в ОЦК-ячейку, из которых в основном реализуются только два. В случае сплава Fe–Ga важен факт, что в дифрактограмме, приведенной на рис. 6, измеренной при сканировании вдоль оси [001], видны пики  $\{00l\}$ -FCC, при сканировании вдоль оси [110] — пики  $\{hh0\}$ -FCC, в скане

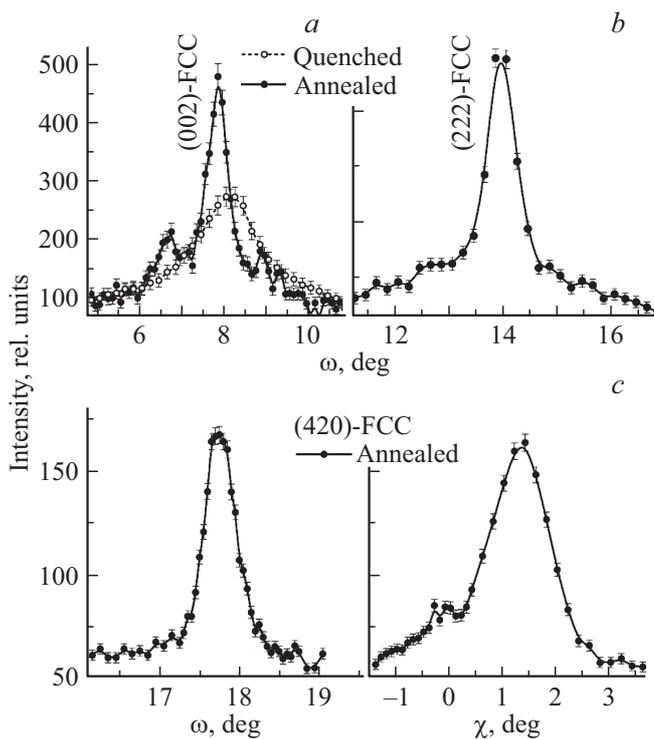
вдоль оси [221] — пик (442)-FCC, а в скане вдоль оси [111], кроме пика (400)-FCC при  $2\theta = 31.7^\circ$ , видны пики  $\{hhh\}$ -FCC. Из этого следует, что в сплаве Fe–18 at.% Ga преимущественно реализуется первый способ вложения, когда оси FCC-ячеек и ОЦК-решетки совпадают, не наблюдаемый в случае сплава Fe–Al.

Отметим еще раз, что в работе [11] на рис. 9 для монокристалла сплава Fe–18.7 at.% Ga в дифрактограмме  $[HHH]$ , измеренной при сканировании вдоль оси [111], кроме ожидаемых сверхструктурных пиков (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5) от областей фазы  $D0_3$ , интенсивность которых существенно увеличивается с ростом концентрации Ga и сильно зависит от условий термической обработки, после медленного охлаждения образца появляются два дополнительных пика: первый расположен при  $H_1 \sim 0.64$ , второй — при  $H_2 \sim 1.28$ , чего авторы работы [11] никак не комментируют. Положение этих пиков очень хорошо совпадает с расчетным для пиков (200)-FCC и (400)-FCC, соответственно, от обнаруженной нами новой ГЦК-фазы с параметром ячейки  $\sim 0.52$  nm.

Сравнение интенсивностей пиков, приведенных в [11], показывает, что пик при  $H_1 \sim 0.64$ , который, как можно предположить, является пиком (200)-FCC, на порядок слабее, чем пик при  $H_2 \sim 1.28$ , который предположительно является пиком (400)-FCC. Тогда естественно, что в дифрактограмме, приведенной на рис. 6, *b*, пик (200)-FCC не виден. Присутствие  $\{h00\}$  пиков в дифрактограмме, измеренной при сканировании вдоль оси [111], означает, что есть еще и четвертый способ вложения ГЦК-ячейки в ОЦК-решетку кристалла. Имеющихся данных недостаточно для его описания, но это и не имеет в данный момент принципиального значения. Важен сам факт, что способов вложения ГЦК-нанокристаллов в ОЦК-решетку сплава несколько. По крайней мере, ясно, что простой вариант, когда ось  $\langle 100 \rangle$  FCC-ячейки совпадает с осью  $\langle 110 \rangle$  ОЦК-решетки, как видно из рис. 6, *c*, не реализуется.

На рис. 7, *a* приведены дифрактограммы, измеренные при  $\omega$ -сканировании через максимум пика (002)-FCC, который присутствует в дифрактограммах на рис. 6, *a* для закаленного и отожженного образцов сплава Fe–Ga. После отжига в ферромагнитном состоянии пик сужается, а его интенсивность в максимуме увеличивается, как это происходит и для сверхструктурных  $D0_3$ -пиков [9]. Аналогичный  $\omega$ -скан через максимум пика (222)-FCC, видимого на рис. 6, *b* в дифрактограмме образца, подвергнутого отжигу в ферромагнитном состоянии, показан на рис. 7, *b*.

На рис. 7, *c* приведены профили пиков, измеренные при  $\omega$ - и  $\chi$ -сканировании через максимум пика (420)-FCC, образца сплава Fe–Ga, подвергнутого отжигу в ферромагнитном состоянии. Профили пиков (002)-FCC, (222)-FCC и (420)-FCC, приведенные на рис. 7, свидетельствуют о том, что ГЦК-ячейка вложена в ОЦК-решетку кристалла Fe–Ga определенным образом. Из ширины пиков в  $\omega$ -сканах получена оценка сред-



**Рис. 7.** Угловое распределение интенсивности рассеяния при  $\omega$ -сканировании через максимумы пиков: (а) (002)-FCC, приведенного на рис. 6, а для закаленного (Quenched) и отожженного (Annealed) образцов сплава Fe–Ga, и (b) (222)-FCC, приведенного на рис. 6, b для отожженного образца сплава Fe–Ga; (c) то же, при  $\omega$ - и  $\chi$ -сканировании через максимум пика (420)-FCC для отожженного образца сплава Fe–Ga.

него размера областей ГЦК-фазы  $\sim 7$  nm. Поскольку интегральная интенсивность ГЦК-фазы пиков на несколько порядков меньше, чем ОЦК-пиков, то объемная доля новой фазы в сплаве как после закалки, так и после отжига незначительна. Можно предположить, что появление ГЦК-фазы в сплаве Fe–Al оказывает какое-то влияние на уменьшение магнитокристаллической анизотропии, которое начинается как раз при концентрации алюминия  $\sim 9$  at.%. Однако для выяснения того, насколько существенна роль новой ГЦК-фазы в формировании магнитных свойств сплавов Fe–Al и Fe–Ga, требуются дальнейшие исследования.

#### 4. Заключение

На четырехкружном рентгеновском дифрактометре в геометрии на просвет исследовано локальное упорядочение в монокристаллах сплавов Fe–7 at.% Al, Fe–9 at.% Al и Fe–18 at.% Ga. Один образец каждого из сплавов был отожжен в ферромагнитном состоянии, и еще один (Fe–18 at.% Ga) был подвергнут закалке в воде после отжига в парамагнитном состоянии.

Кроме наблюдавшихся ранее в этих сплавах фаз, т.е. областей локального упорядочения со структурой

типа *B2* и *D0<sub>3</sub>* размером  $\sim 0.6$  nm в закаленных образцах и несколько нанометров у *D0<sub>3</sub>* в отожженных, мы обнаружили новую. Тип локального упорядочения в ней — *B1* (ГЦК, прототип — NaCl), параметр решетки  $\sim 0.52$  nm, а средний размер после отжига 5–7 nm.

Для исследованных сплавов из совокупности сканов по осям  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  ОЦК-решетки установлены следующие факты. В сплаве Fe–7 at.% Al локального упорядочения *B1* типа не наблюдается. Он появляется в сплаве Fe–9 at.% Al, но при этом оси элементарной ячейки нанокристаллов — областей ГЦК-фазы в монокристалле сплава — могут быть ориентированы относительно осей ОЦК-решетки, т.е. ГЦК-ячейка может быть вложена в ОЦК-ячейку двумя способами, каждый из которых допускает несколько вариантов. В случае сплава Fe–18 at.% Ga упорядочение типа *B1* наблюдается как в закаленном, так и в отожженном образцах, но объем ГЦК-фазы в отожженном примерно вдвое больше, чем в закаленном. Способов с несколькими вариантами вложения ГЦК-ячейки в ОЦК-ячейку тоже два, но они отличаются от тех, что реализуются в сплаве Fe–9 at.% Al. Существование обнаруженной нами новой ГЦК-фазы подтверждают и результаты, полученные в работе [11], где среди прочих исследован монокристалл сплава Fe–18.7 at.% Ga. Однако авторы статьи [11] не пытались идентифицировать сверхструктурные пики в рентгеновских дифрактограммах и проигнорировали их наличие.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Магнит“ № АААА-А18-118020290129-5 и проекту № 8-10-2-5 Программы УрО РАН при поддержке РФФИ (грант № 18-02-00391).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.S. Freitas, D.F. de Albuquerque, I.P. Fittipaldi, N.O. Moreno. *J. Magn. Magn. Mater.* **362**, 226 (2014). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.03.055
- [2] J.R. Cullen, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restor, T.A. Lograsso. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 948 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00612-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00612-0)
- [3] U.R. Kattner, B.P. Burton. *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd ed. Phase diagrams of binary iron alloys / Ed. H. Okamoto. ASM International, Materials Park, OH (1993). P. 12. [http://www.asminternational.org/documents/10192/1850140/57751G\\_Frontmatter.pdf/c36eeb4ed6ec-4804-b319-e5b0600ea65d](http://www.asminternational.org/documents/10192/1850140/57751G_Frontmatter.pdf/c36eeb4ed6ec-4804-b319-e5b0600ea65d)
- [4] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **347**, 198 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00791-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00791-0)

- [5] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B: Condens. Matter* **396**, 1-2, 220 (2007). DOI: 10.1016/j.physb.2007.04.008
- [6] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **51**, 3, 417 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409030019
- [7] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **54**, 9, 1813 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412090107
- [8] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов. *ФТТ* **60**, 9, 1619 (2018).
- [9] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина. *ФТТ* **61**, 1, 12 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46889.174
- [10] H. Basumatary, M. Palit, J. Arout Chelvane, S. Pandian, M. Manivel Raja, V. Chandrasekaran. *Scripta Mater.* **59**, 878 (2008). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.06.034
- [11] Y. Du, M. Huang, S. Chang, D.L. Schlage, T.A. Lograsso, R.J. McQueeney. *Phys. Rev. B* **81**, 054432 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054432
- [12] Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов. *ФММ* **100**, 3, 39 (2005).
- [13] International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry. Ed. T. Hahn. Fifth edition. Published by Springer, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands (2005). P. 911. <http://chembaby.com/wp-content/uploads/2019/02/Hann-Theo-International-Tables-For-Crystallography-Volume-A-Space-group-Symmetry.pdf>
- [14] O. Kubaschewski. *Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg and Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1982). P. 135. <https://www.springer.com/gp/book/9783662080269>
- [15] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Magnetic Alloys for Technical Applications. Soft Magnetic Alloys, Invar and Elinvar Alloys* / Ed. H.P.J. Wijn. Springer-Verlag, Berlin (1994). 7.1.2.2.1 Phase diagrams, lattice parameters and density, thermal expansion. P. 35–44. <https://link.springer.com/chapter/10.1007/1006502817>
- [16] C.J. Quinn, P.J. Grundy, N.J. Mellors. *J. Magn. Magn. Mater.* **361**, 74 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.004>
- [17] B.E. Warren. *X-ray Diffraction*. Dover Publications, N.Y. (1990). [https://www.amazon.com/s?k=0486663175&ref=nb\\_sb\\_noss](https://www.amazon.com/s?k=0486663175&ref=nb_sb_noss)

*Редактор Е.В. Толстякова*