

01,11

Структуры и фазовые переходы в Fe-Ga-Al сплавах

© А.М. Балагуров^{1,2,3}, И.А. Бобриков^{1,2}, С.В. Сумников^{1,2}, Б. Ержанов⁴, Д.Г. Чубов²,
В.В. Палачева², И.С. Головин^{2,5}

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

⁴ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

⁵ Московский политехнический университет,
Москва, Россия

E-mail: bobrikov@nf.jinr.ru, bekarys_@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2022 г.

В окончательной редакции 18 июля 2022 г.

Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Эволюция структурных фаз и микроструктурного литого состояния составов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ в диапазоне $17 \leq (x+y) \leq 39$ at.% изучена в нейтронных дифракционных экспериментах, выполненных с высоким разрешением и в режиме непрерывного сканирования по температуре при нагреве до $\sim 900^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении. Установлено, что структуры литых состояний тройных сплавов в изученном диапазоне содержания Ga и Al в основных чертах повторяют структуру двойных составов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ до $x \approx 30$ и $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$ до $y \approx 50$. А именно, в них наблюдаются только кубические фазы (A2, D0₃ и B2), а гексагональные (A3, D0₁₉) и моноклинные (типа $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ или $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$) фазы, характерные для системы Fe-Ga, отсутствуют. Расширение диапазона образования кубических фаз, образующихся на основе ОЦК-ячейки, в тройных сплавах по сравнению с $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, свидетельствует о роли Al в стабилизации этих структур.

Ключевые слова: сплавы Fe-Ga, Fe-Al, Fe-Ga-Al, структурные фазовые переходы, дифракция нейтронов, магнитострикция.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53636.444

1. Введение

Открытие значительного увеличения магнитострикции $\alpha\text{-Fe}$ при частичном замещении железа на галлий, вызвало появление большого числа исследований, в которых аналогичный эффект искался в разнообразных бинарных (Fe-Al, Fe-Ge, Fe-Si и др.) и тройных (Fe-Ga-Al, Fe-Ga-Ge и др.) сплавах на основе железа. В одной из первых обзорных работ на эту тему [1] приведено сравнение поведения тетрагональной константы магнитострикции $(3/2)\lambda_{100}$ для $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ и $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ -сплавов и оценено влияние на нее третьих элементов (Ni, Co, Sn, Si, Ge и др.). Оказалось, что любые варианты замены галлия на другие элементы или добавки в сплав Fe-Ga любых третьих элементов (за исключением редкоземельных) уменьшают константу магнитострикции в той или иной степени. Несколько более подробный анализ эффектов замещения галлия в сплаве Fe-Ga проведен в работе [2], где приведены экспериментальные значения $(3/2)\lambda_{100}$ для бинарных Fe-Ga, Fe-Al, Fe-Ge, Fe-Si и тройных Fe-Ga-Al, Fe-Ga-Ge-сплавов в диапазоне замещения железа до 35%. В обеих работах ([1] и [2]) данные для магнитострикции даны для монокристал-

лов, находящихся в двух состояниях: после закалки в воде и после относительно медленного охлаждения в печи. В закаленных образцах магнитострикция оказалась несколько выше (на $\sim 20\%$), но ее зависимость от содержания легирующего элемента в целом одинакова для обоих состояний. Для Fe-Ga данные обеих работ хорошо соответствуют друг другу, подтверждая, в частности, наличие двух максимумов при $x \approx (17-20)$ at.% и $(26-29)$ at.%. Для Fe-Al максимум один, несколько более четко выраженный в данных, приведенных в [2], согласно которым максимальные значения магнитострикции достигаются при $x \approx (16-19)$ at.%. В максимуме они составляют около 60% от магнитострикции Fe-Ga, что заметно больше, чем при замене Ga на другие элементы.

Относительно небольшое ухудшение магнитострикционных свойств в сплавах Fe-Al позволяет рассматривать их как достойную замену более дорогих и обладающих не очень хорошими механическими свойствами (чрезмерная хрупкость) сплавов Fe-Ga. Важным фактором является, кроме того, похожесть кристаллических и электронных структур сплавов Fe-Ga и Fe-Al. С этой точки зрения еще более перспективными являются тройные сплавы Fe-Ga-Al. Из приведенных в [2] данных следует,

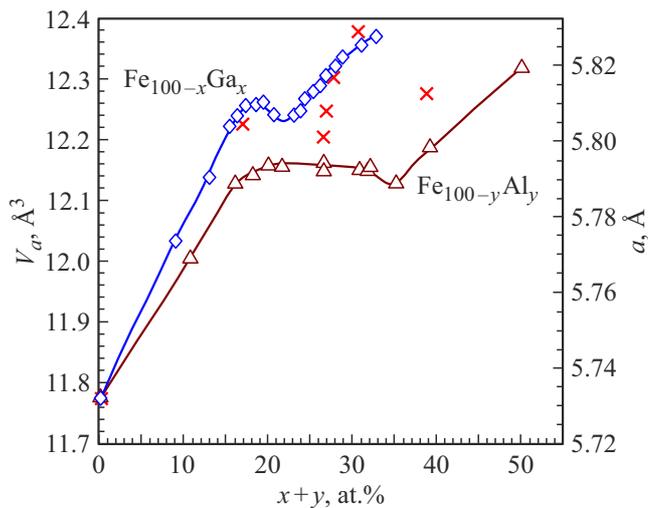


Рис. 1. Атомный объем (левая шкала) для составов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ (ромбы), $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$ (треугольники) и $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ (кресты) как функция переменной $(x+y)$. Линии проведены для удобства восприятия. Правая шкала — значения параметра ячейки для фазы D0_3 . Ошибки точек меньше размера символов.

что для сплава $\text{Fe}_{83.0}\text{Ga}_{8.5}\text{Al}_{8.5}$ константа $(3/2)\lambda_{100}$ имеет максимальное значение ~ 250 ppm, что составляет около 70% от уровня магнитострикции в Fe-Ga и заметно превышает ее максимальные значения в Fe-Ge, Fe-Si и Fe-Ga-Ge-сплавах.

Для сравнения характеристик сплавов, состоящих из разных элементов, авторы [2] используют отношение числа свободных электронов к числу атомов (electron-to-atom ratio), e/n . Однако для Ga и Al число свободных электронов принимается одинаковым, а именно, $e = 3$ (для железа $e = 1$), поэтому для сплава $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ величины e/n и $(x+y)$ связаны линейным соотношением $[e/n = 1 + 0.02(x+y)]$ и могут использоваться равноправно. В качестве примера, на рис. 1 показаны атомные объемы (объем ячейки, приходящийся на один атом) бинарных и тройного составов как функции суммарного содержания Ga и Al, построенные по нейтронным дифракционным данным, полученным в [3] и в настоящей работе. Характерная S-образная форма зависимостей связана с эффектами упорядочения в сплавах, а именно, с формированием структурных фаз D0_3 и B2. Видно, что величина атомного объема для тройного сплава в целом соответствует тенденции его изменения для двойных сплавов.

Уже в первых работах по анализу резкого увеличения магнитострикции в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ в некоторых диапазонах x ключевым фактором для возникновения этого эффекта называлась стабилизация неоднородной структуры сплава. В дальнейшем именно это предположение явилось основой для построения многочисленных моделей. Действительно, с помощью микроскопических методов исследования (HRTEM, XRD, SXRD, ND) получено немало свидетельств специфической организации

микроструктуры сплава. В некотором приближении, эти свидетельства можно разделить на две группы. К первой относятся данные об объемной фазовой неоднородности материала, проявляющейся как образование нановыделений (кластеров) упорядоченной фазы в неупорядоченной или менее упорядоченной матрице. Вторая группа — свидетельства образования нестандартных для Fe-Ga тетрагональных упорядоченных фаз, таких как $m\text{-D0}_3$ (L6_0) или D0_{22} . Многочисленные примеры обоих типов неоднородностей приведены в наших недавних обзорах [4] и [5], в первом из которых в основном обсуждаются материаловедческие свойства широкого круга сплавов на основе железа, а во втором — структурные исследования бинарных Fe-Ga- и Fe-Al-сплавов.

Прийти к определенному заключению относительно микроскопических причин появления максимумов в зависимостях магнитострикции от содержания Ga или Al пока не удается и необходимы дальнейшие поиски корреляций между материаловедческими характеристиками и структурными состояниями сплавов. Возможно, что именно работы по тройной системе $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$, которые в настоящее время практически отсутствуют, позволят продвинуться в понимании происходящих в этих сплавах процессов. Например, анализ зависимости магнитострикции и демпфирующей способности сплавов $\text{Fe}_{79.9}\text{Ga}_x\text{Al}_{20-x}\text{Tb}_{0.1}$ (фаза A2 с ближним упорядочением по типу D0_3) показал монотонный рост величины магнитострикции насыщения с увеличением содержания Ga и немонотонную зависимость демпфирующей способности от этого же фактора [6].

В настоящей работе приведены результаты по структурным фазовым состояниям составов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$, при суммарном содержании Ga и Al в 17, 26–28, 31 и 39 at.%, полученные в нейтронных дифракционных экспериментах. Анализ нейтрограмм, измеренных в режиме *in situ* при непрерывном нагреве до $\sim 900^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении до комнатной температуры, и дифракционных спектров, измеренных с высоким разрешением при фиксированной температуре, позволил исчерпывающим образом охарактеризовать структуру и микроструктуру сплавов в исходном и конечном состояниях и получить информацию о структурных фазовых переходах, происходящих при их нагреве и охлаждении. Объемный характер получаемой с помощью дифракции нейтронов информации позволил исключить эффекты, связанные с поверхностным слоем (испарение галлия), ранее отмеченные нами в работе [7], и локальные неоднородности структуры [8].

2. Образцы, эксперимент и обработка данных

В работе исследованы шесть составов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ в диапазоне $17 \leq (x+y) \leq 39$. Для приготовления сплавов были использованы Fe марки 008ЖР чистотой 99.99%, Ga чистотой 99.999%

Составы $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$, для которых получены нейтронные дифракционные данные. (Номер образца соответствует увеличению суммарного содержания легирующих элементов $(x + y)$). Обозначение B2 + D0₃ означает кластерное состояние микроструктуры (см. разд. 3.1). Величины параметров элементарных ячеек приведены для ячейки α -Fe. Кубическая ячейка фазы D0₃ имеет в 2 раза больший параметр. Кристаллографические характеристики обсуждаемых в настоящей работе фаз (A1, A2, B2, D0₃) приведены в [5]

№	x	y	x + y	e/n	Фаза	a, Å	V _a , Å ³
1	11.9	5.1	17.0	1.34	A2	2.9025	12.23
2	12.6	13.9	26.5	1.52	B2 + D0 ₃	2.9008	12.20
3	19.7	7.5	27.2	1.53	B2 + D0 ₃	2.9040	12.25
4	22.3	5.4	27.7	1.54	B2 + D0 ₃	2.9085	12.30
5	25.7	5.0	30.7	1.55	B2 + D0 ₃	2.9145	12.38
6	19.1	19.8	38.9	1.61	B2	2.9064	12.28

и Al чистотой 99.95%. Перед плавкой была проведена чистка навески ультразвуком в среде ацетона. Плавка осуществлялась в индукционной вакуумной печи, рабочее пространство которой вакуумировалось, затем оно было заполнено аргоном чистотой 99.9995% до давления 0.5 atm. После расплавления металл выдерживался 0.5 min, затем проводилось гравитационное литье расплава в медную изложницу с внутренним размером $60 \times 16 \times 4$ mm, что обеспечивало охлаждение с высокой скоростью [9]. Из слитков вырезались образцы в форме параллелепипедов размерами $4 \times 8 \times 50$ mm. Конкретные составы изученных сплавов и их исходные фазовые состояния представлены в таблице.

Измерения нейтронных дифракционных спектров выполнены на корреляционном дифрактометре по времени пролета HRFD [10] (его подробное описание дано в работе [11]), действующем на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна). Для всех образцов, находящихся в исходном литом состоянии, измерены спектры высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.0015$, время измерения 1 h). Они использовались для определения фазового состояния, анализа профилей дифракционных пиков и для точного определения параметра элементарной ячейки образцов. Примеры дифракционных спектров, измеренных с высоким разрешением на двух составах, показаны на рис. 2. Составы находятся в частично упорядоченных фазовых состояниях, и на нейтронограммах присутствуют сверхструктурные пики, разрешенные в соответствующих фазах. Для фазы B2 это пики с индексами Миллера $h + k + l \neq 2n$ (100, 111 и т.д.), для фазы D0₃ это пики с индексами Миллера $h + k + l \neq 4n$ (111, 200 и т.д.). Интенсивность сверхструктурных пиков относительно высока, т.е. высоки и доля объема образца, занятого упорядоченной фазой, и степень упорядочения структуры. Сверхструктурные пики отсутствуют в неупорядоченной фазе A2, т.е. при переходе D0₃ → A2 остаются только пики с $h + k + l = 4n$ (220, 400 и т.д.).

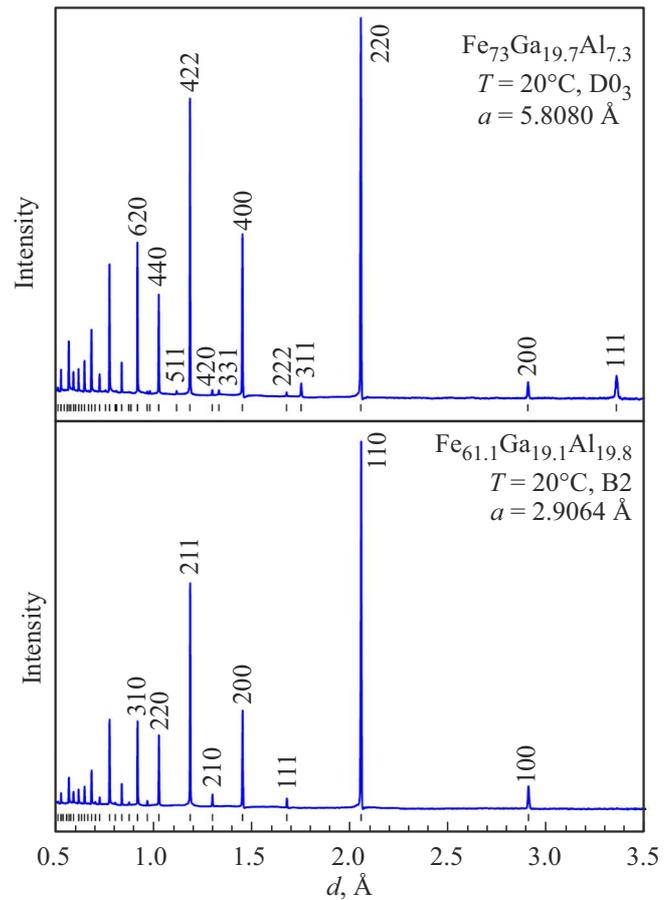


Рис. 2. Нейтронные дифракционные спектры образцов $\text{Fe}_{61.1}\text{Ga}_{19.1}\text{Al}_{19.8}$ (фаза B2) и $\text{Fe}_{73.0}\text{Ga}_{19.7}\text{Al}_{7.3}$ (фаза D0₃), измеренные в их исходном состоянии. Показаны расчетные положения (вертикальные штрихи) и индексы Миллера первых пиков.

Для получения информации о структурных фазовых переходах, происходящих при нагреве и охлаждении сплавов, HRFD переводился в режим высокой светосилы ($\Delta d/d \approx 0.015$, время измерения полного спектра 1 мин). При этом набор дифракционных данных проходил в ходе непрерывного нагрева (до $\sim 900^\circ\text{C}$) или охлаждения сплава со скоростью изменения температуры $\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$. Калибровка печи по температуре выполнялась по известной температурной зависимости параметра элементарной ячейки серебра, слиток которого, нагревался и охлаждался в печи в идентичном режиме. Происходящие в образцах при нагреве-охлаждении фазовые трансформации можно удобно проследить по 2D-картам изменения интенсивностей дифракционных пиков (рис. 3). По исчезновению сверхструктурных пиков при нагреве и их появлению при охлаждении фиксируются температуры переходов между фазами с разной степенью порядка. А из зависимостей от температуры интенсивностей и положений основных пиков определяются изменения объемных долей структурных фаз и параметров элементарной ячейки. Процедура

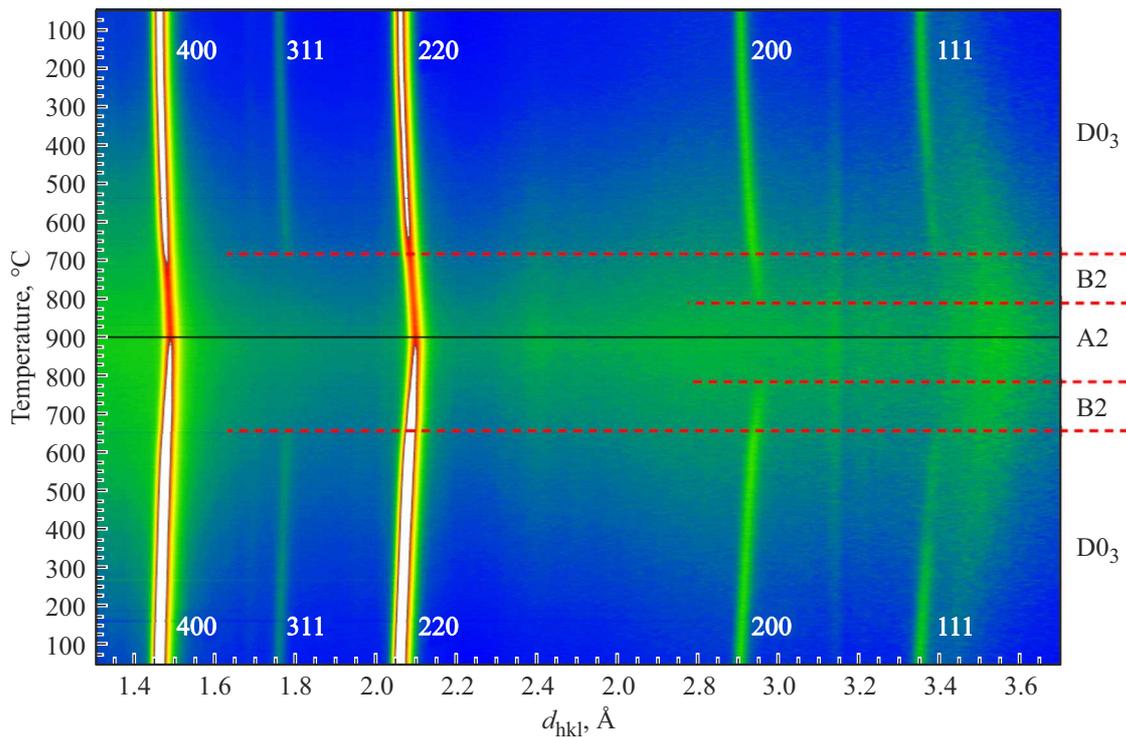


Рис. 3. Дифракционные спектры образца $Fe_{72.3}Ga_{22.3}Al_{5.4}$, измеренные в ходе его непрерывного нагрева от 50 до 900°C и последующего охлаждения до 50°C. Ось температуры — сверху вниз, ось межплоскостных расстояний — слева направо. Исходное состояние — смешанное B2 + D0₃ (условно обозначено как D0₃), для него указаны сверхструктурные пики 111, 200, 311 и основные пики 220 и 400. При нагреве происходят переходы D0₃ → B2 (исчезают пики 111 и 311), затем B2 → A2 (исчезает пик 200). При охлаждении последовательность переходов обратная. 2D карта содержит 850 отдельных дифракционных спектров.

нагрева-охлаждения была проведена с составами № 2, 4 и 5. С составом № 3 проводился только нагрев. Спектры составов № 1 и 6 измерялись только при комнатной температуре.

Помимо возможности измерения дифракционных спектров в модах высокого разрешения или светосилы, еще одна важная особенность HRFD состоит в том, что функциональная зависимость ширины измеряемых на нем дифракционных пиков от межплоскостного расстояния выражается простой формулой $(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4d^4$. Здесь C_1 и C_2 — некоторые константы дифрактометра, определяемые в эксперименте со стандартным образцом, C_3 учитывает эффект микронапряжений в кристаллитах [$C_3 \approx (2\varepsilon)^2$], C_4 учитывает эффект конечных характерных размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) [$C_4 \approx (k/L_{coh})^2$], k — параметр, учитывающий форму этих областей и по величине близкий к единице. При отсутствии эффекта размера (большие ОКР), зависимости $(\Delta d)^2$ от d^2 будут линейными, при его наличии — параболическими. Соответственно, строя эти зависимости в достаточно большом интервале d_{hkl} , можно определить ε (на уровне 0.001 и больше) и L_{coh} (на уровне 3000 Å и меньше). Построение таких зависимостей соответствует анализу Вильямсона–Холла (см., например, [12]), адаптированному к методу времени пролета нейтронов. Соответствующие

примеры анализа микронапряжений и размеров ОКР в сплавах Fe-Ga и Fe-Al приведены в обзоре [5].

Анализ дифракционных данных проводился с использованием программного пакета Fityk [13], с помощью которого из описания профиля колоколообразных функций извлекались их основные геометрические характеристики: амплитуда, площадь, положение и ширина. Профили пиков описывались функцией Войта, являющейся сверткой гауссиана и лоренциана. В этом случае полная ширина пика на половине высоты (FWHM) является некоторой комбинацией ширин функций Гаусса и Лоренца. Предварительно, для проверки метода обработки, уточнения констант дифрактометра и его функции разрешения был проведен анализ профилей пиков стандартного порошка $La^{11}B_6$ (нейтронный стандарт NIST).

3. Результаты

3.1. Неоднородное (кластерное) состояние литых сплавов

Традиционно фазовое состояние сплава определяется по наличию определенных основных и сверхструктурных пиков в дифракционных спектрах. Исходя из этого критерия в исходном состоянии образец № 1

из таблицы с минимальным содержанием Ga и Al ($x + y = 17$) находится в неупорядоченной фазе A2, образец № 6 с максимальным содержанием этих элементов ($x + y = 39$) — в частично упорядоченной фазе B2, остальные образцы — в частично упорядоченной фазе D0₃. Однако более подробное рассмотрение, включающее анализ ширины и интенсивностей дифракционных пиков, показывает, что образцы № 2–5 находятся в неоднородном, B2 + D0₃, состоянии. Действительно, как видно из рис. 4, экспериментальные значения ширины пиков состава Fe_{72.3}Ga_{22.3}Al_{5.4}, разрешенных в фазе B2 (200, 220 и т.д.) и разрешенных в фазе D0₃ (111, 311 и т.д.), ложатся на две разные параболические кривые, соответствующие заметно разным характерным размерам областей когерентного рассеяния. Аналогичные зависимости получены для образцов № 2–5. Установленные таким образом состояния для образцов № 2–5 полностью соответствует литым структурам для двойных Fe-Ga сплавов, информация о которых представлена в [14].

Медленные нагрев и последующее охлаждение ($\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$) приводят образцы № 2–5 в однофазное D0₃-состояние. Об этом свидетельствует рис. 5, из которого видно, что до нагрева экспериментальные значения ширины пиков, также как на рис. 4, ложатся на две разные параболические кривые. После охлаждения все экспериментальные точки могут быть описаны единой зависимостью, т.е. образовалась однородная фаза D0₃. Новая зависимость хорошо соответствует кривой, которой до нагрева описывались ширины пиков от матрицы B2.

Комбинация B2/D0₃, как структурное состояние матрицы и кластеров, наблюдалась и в двойных сплавах

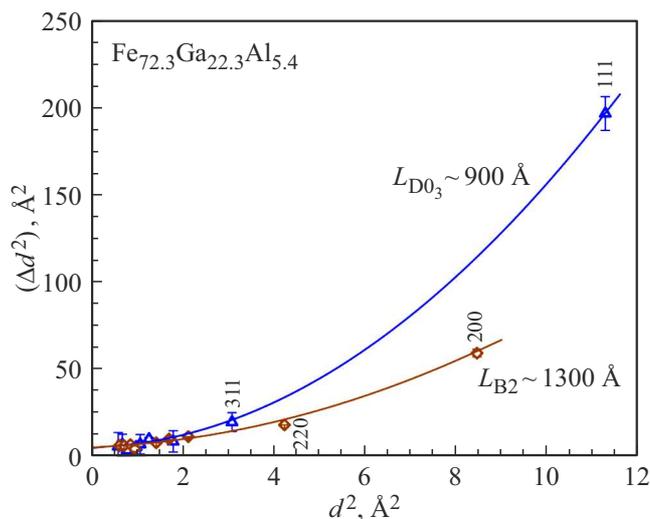


Рис. 4. Построения Вильямсона–Холла для ширины дифракционных пиков состава Fe_{72.3}Ga_{22.3}Al_{5.4}, находящегося в литом состоянии. Указаны характерные размеры ОКР для матрицы B2 и кластеров D0₃. Индексы Миллера точек приведены для фазы D0₃, величины Δd умножены на 10^3 . Ошибки большинства точек близки к размеру символов.

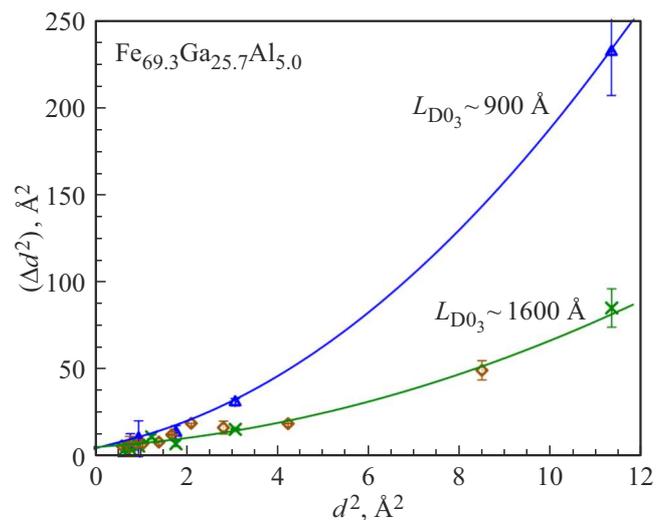


Рис. 5. Построения Вильямсона–Холла для ширины дифракционных пиков состава Fe_{69.3}Ga_{25.7}Al_{5.0}. Для исходного литого состояния экспериментальные точки ложатся на две разные зависимости: для матрицы B2 (ромбы, пики 200, 220 и т.д.) и для кластеров D0₃ (треугольники, пики 111, 311 и т.д.). После охлаждения экспериментальные точки (кресты) ложатся на единую кривую. Указаны характерные размеры ОКР кластеров D0₃ до нагрева (900 Å) и однородной фазы D0₃ после охлаждения. Индексы Миллера точек приведены для фазы D0₃, величины Δd умножены на 10^3 . Ошибки многих точек близки к размеру символов.

Fe-Ga и Fe-Al [3,5]. Было, кроме того, установлено, что в зависимости от предыстории (способа получения, температурных выдержек и т.д.) в этих сплавах возможны и другие комбинации структурных фаз, выступающих в роли матрицы и кластеров (A2/B2, A2/D0₃).

3.2. Фазовые переходы при изменении температуры

Происходящие в образцах при нагреве-охлаждении фазовые превращения хорошо прослеживаются по 2D-картам изменения интенсивностей дифракционных пиков (рис. 3). По исчезновению и появлению сверхструктурных пиков можно оценить температуры переходов. Более точно они определяются из температурных зависимостей их интегральных интенсивностей, которые для одного из образцов показаны на рис. 6 и 7 (нагрев и охлаждение). При нагреве смешанное состояние (матрица B2 + кластеры D0₃) существует до $T \approx 640^\circ\text{C}$, выше которой сплав переходит в частично упорядоченную фазу B2, а выше $T \approx 715^\circ\text{C}$ — в неупорядоченную фазу A2. При охлаждении от 900°C смена состояний происходит в обратном порядке, температура перехода A2 → B2 не меняется ($T \approx 715^\circ\text{C}$), а температура перехода в однородную фазу D0₃ слегка понижается ($T \approx 630^\circ\text{C}$). Такая последовательность переходов наблюдается в составах № 2, 3 и 4.

Особенностью состава № 5 является образование при нагреве фазы A1, дифракционные пики которой видны в спектрах в интервале температур (440–700)°C (рис. 8).

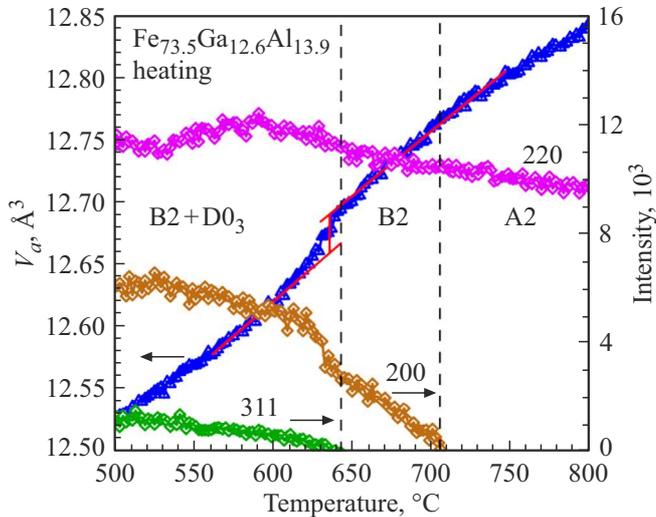


Рис. 6. Зависимости от температуры атомного объема (левая шкала) и интенсивностей (правая шкала) характерных дифракционных пиков (указаны индексы Миллера для фазы D0₃) для состава Fe_{73.5}Ga_{12.6}Al_{13.9} при его нагреве. Вертикальными линиями обозначены температуры переходов B2 + D0₃ → B2 (исчезает сверхструктурный пик 311) и B2 → A2 (исчезает сверхструктурный пик 200). Основной пик 220 существует во всех состояниях. Наклонные линии — описание поведения атомного объема линейной функцией в интервалах температуры до и после перехода из смешанного состояния в фазу B2. Показан условный скачок объема.

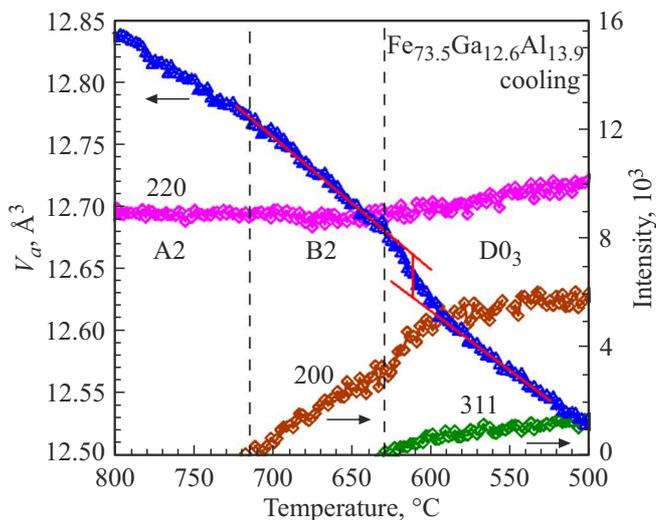


Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для охлаждения. Вертикальными линиями обозначены температуры переходов A2 → B2 (появляется сверхструктурный пик 200) и B2 → D0₃ (появляется сверхструктурный пик 311). Основной пик 220 существует во всех состояниях. Наклонные линии — описание поведения атомного объема линейной функцией в интервалах температур до и после температуры возникновения упорядоченной фазы D0₃. Показан условный скачок объема.

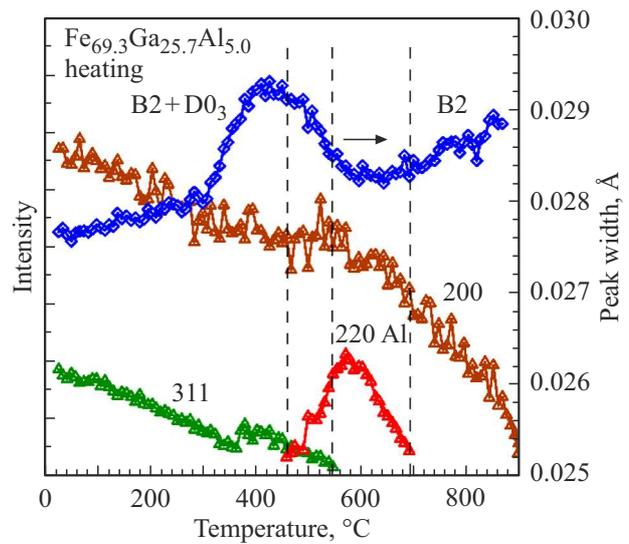


Рис. 8. Зависимости от температуры интенсивностей (правая шкала) сверхструктурных дифракционных пиков 200 и 311 фазы D0₃ и пика 200 фазы A1 для состава Fe_{69.3}Ga_{25.7}Al_{5.0} при его нагреве. Ширина основного пика 400 обозначена ромбами (левая шкала). Вертикальными линиями обозначены температуры существования фазы A1 и перехода B2 + D0₃ → B2 (исчезает сверхструктурный пик 311). Фаза B2 существует вплоть до 900°С.

Объемная доля этой фазы не превышает 10%, тем не менее, синхронно с ее появлением происходит показанное на этом рисунке заметное увеличение ширины пиков основной фазы, что связано с возникновением сильных микронапряжений в кристаллитах. Как следует из наших рентгеновских дифракционных данных, при длительном отжиге этого образца (300 h при 450°С) фаза A1 становится основной.

Из рис. 6 и 7 для состава Fe_{73.5}Ga_{12.6}Al_{13.9} видно, что в районе переходов B2 ↔ B2 + D0₃ наблюдаются отклонения от линейного поведения зависимости атомного объема от температуры, V_{ас}(T), причем они четко коррелируют с появлением или исчезновением сверхструктурного пика 311 фазы D0₃. Этот эффект имеет такую же природу, что и зависимость V_а от (x + y), показанная на рис. 1, переход в более упорядоченное состояние приводит к сокращению параметров элементарной ячейки и наоборот. Аналогичные эффекты наблюдались для бинарных Fe-Ga [3], Fe-Al [15] и тройных Fe-Al-Cr [16] сплавов. Вне области перехода B2 ↔ B2 + D0₃ изменение V_а с температурой линейное, причем коэффициенты теплового расширения или сжатия практически одинаковы, $\beta = (\Delta V/V)/\Delta T \approx \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что примерно в 2 раза больше, чем у литого железа. При переходе относительное изменение объема составляет около $3.3 \cdot 10^{-3}$, что соответствует изменению параметра ячейки $\Delta a/a = (\Delta V/V)/3 \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$. Близкие величины „скачка“ параметра (объема) получены и для образцов № 3–5. Температурный интервал перехода

с одной линейной зависимости на другую составляет $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$, что говорит о его замедленной кинетике. При этом происходят процессы уменьшения (увеличения) доли объема образца, занятой упорядоченной фазой, и степени порядка в ней. В зависимостях интенсивностей сверхструктурных пиков от температуры эти процессы явным образом не проявляются. Из рис. 6 и 7 видно, кроме того, что переходы A2 \leftrightarrow B2 почти не влияют на линейное изменение параметра с температурой, лишь слегка изменяется наклон зависимости, а именно, он становится примерно на 30% меньше при $T > 720^\circ\text{C}$.

3.3. Когерентность элементарных ячеек матрицы и кластеров

Возможные причины эффекта некоторого уменьшения параметра кубической решетки при переходах сплавов Fe-Ga и Fe-Al из менее упорядоченного в более упорядоченное состояние обсуждены в обзоре [5]. Из полученных данных, (представленных на рис. 1, 6, 7) следует, что этот эффект проявляется и в тройном сплаве Fe-Ga-Al, так как отклонение от линейной зависимости возникает при формировании фаз D0₃ или B2 из фазы A2. В случае кластерного состояния микроструктуры эффект сокращения параметра должен проявляться в искажении профилей основных дифракционных пиков в спектрах высокого разрешения. Действительно, в этом случае дифракционные пики должны представлять собой сумму пиков от матрицы и от кластеров, сдвинутых относительно друг друга на $\Delta a/a \approx 1 \cdot 10^{-3}$ ($\Delta d \approx 0.002 \text{ \AA}$ для пика 400), что должно приводить к асимметрии профилей или даже к расщеплению пиков. Однако специально проведенный анализ показал (для Fe-Ga это сделано в [3]), что профили основных пиков фактически повторяют профили пиков от стандартного поликристалла LaV₆, которые определяются функцией разрешения дифрактометра, т.е. предполагаемое различие в параметрах ячейки матрицы и кластеров не вносит сколько-нибудь заметного уширения и сдвига. Это означает, что между кристаллическими решетками матрицы и кластеров поддерживается очень высокая степень когерентности и параметры их ячеек должны совпадать или быть близки друг другу.

Впервые это предположение было сформулировано и проверено в работе [17]. Для проверки определялись положения дифракционных пиков в шкале d_{hkl} и затем рассчитывались значения параметра ячейки индивидуально для каждого пика. Из положений основных пиков определялся параметр ячейки матрицы, из положений сверхструктурных пиков определялся параметр ячейки кластеров. Было показано, что эти параметры совпадают между собой с точностью лучше, чем $\Delta a/a = 1 \cdot 10^{-4}$ (вплоть до $\Delta a/a \approx 1 \cdot 10^{-5}$), что, по крайней мере, в 10 раз меньше, чем изменение параметра при упорядочении.

Для образцов Fe-Ga-Al, находящихся в смешанном B2 + D0₃-состоянии, с приемлемой точностью удастся

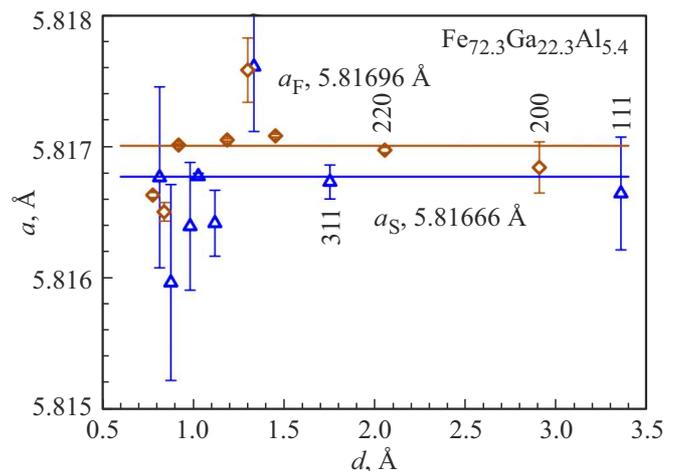


Рис. 9. Параметры элементарных ячеек матрицы (ромбы, a_F) и кластеров (треугольники, a_S) для состава Fe_{72.3}Ga_{22.3}Al_{5.4}, определенные из положений отдельных (фундаментальных и сверхструктурных) дифракционных пиков. Индексы Миллера точек приведены для фазы D0₃. Для матрицы (фаза B2) указано удвоенное значение параметра. Указаны статистические ошибки точек.

обработать профили (8–9) пиков от матрицы и (5–6) пиков от кластеров. Типичный пример соответствующего анализа показан на рис. 9. Из него следует, что возможное относительное различие между параметрами ячеек матрицы B2 и кластеров D0₃ составляет около $5 \cdot 10^{-5}$ ($\Delta a \approx 0.0003 \text{ \AA}$). Эта величина примерно в 20 раз меньше, чем наблюдаемые изменения параметра при переходах B2 + D0₃ \leftrightarrow B2, показанных на рис. 6 и 7, и примерно в 70 раз меньше, чем величина, следующая из *ab initio* вычислений, проведенных в [18] для переходов B2 \leftrightarrow D0₃ в составах Fe-Ga.

4. Обсуждение и выводы

Как отмечено во Введении, для сравнения структурных свойств двойных Fe_{100-x}Ga_x, Fe_{100-y}Al_y и тройных Fe_{100-(x+y)}Ga_xAl_y сплавов в качестве параметра можно использовать величину $(x + y)$ — их суммарное присутствие в сплаве. Основанием для этого является то, что для Ga и Al число свободных электронов принимается одинаковым ($e = 3$) и величины e/n (отношение числа свободных электронов к числу атомов) и $(x + y)$ могут использоваться равноправно. Если это так, то полученные в настоящей работе нейтронные дифракционные данные свидетельствуют, что структурные свойства этих трех типов сплавов во многом идентичны, хотя имеются и некоторые различия.

Структурные фазовые диаграммы (и равновесная, и метастабильная) двойных сплавов хорошо известны и подробно описаны (см., напр. [19,20,4,14]) и, тем не менее, продолжают уточняться [21]. В сплавах Fe-Al вплоть до 50 at.% Al никаких других фаз, кроме A2, D0₃

и B2, не обнаружено [15], в том числе, и при их нагревах вплоть до плавления. В литых составах $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ до $x \approx 30$ ситуация такая же, но при $x > 30$ в них начинает образовываться интерметаллид $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_9$ с моноклинной структурой [22]. Медленный нагрев составов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ с $x > 24$ приводит к возникновению фаз L_{12} и D_{019} , производных от A1 и A3-структур, а при $x > 32$ еще и моноклинной фазы $\alpha\text{-Fe}_6\text{Ga}_5$. Например, подробный анализ структурных превращений составов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ при $x \approx 26$ (по содержанию Ga, аналог образца № 5), выполненный в [23], показал, что в исходном литом состоянии образцы находятся в однородной фазе D_{03} , которая при нагреве преобразуется сначала в L_{12} (при 450°C), затем в D_{019} (при 600°C), выше 700°C — в неупорядоченную фазу A2. При охлаждении ситуация зависит от содержания Ga, при $x \approx 25$ основной фазой становится L_{12} , а при $x \approx 27$ возникает смешанное состояние $L_{12} + D_{019}$.

Из данных, приведенных в настоящей работе для тройных сплавов, следует, что вплоть до $(x + y) \leq 31$ в них наблюдаются только A2, D_{03} и B2-фазы, в том числе при нагреве до $\sim 900^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении. Только при нагреве состава с $(x + y) = 30.7$ в диапазоне температур $(450\text{--}700)^\circ\text{C}$ возникала в небольшом количестве фаза A1. Никаких признаков моноклинных фаз не обнаружено. Можно сделать вывод, что в неравновесном (as-cast) состоянии при комнатной температуре тройные сплавы $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ по своим структурным свойствам вплоть до $(x + y) \approx 39$ повторяют сплавы $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$ в этом же диапазоне содержания Al. Сравнение фазовых диаграмм Fe-Ga и Fe-Al-сплавов в области концентраций до 35 at.% проведено в [24]. В этой работе отмечено, что в целом структура диаграмм одинакова и фактически единственным заметным различием является то, что $(D_{03})\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -фаза существует до температур на $\sim 100^\circ\text{C}$ более высоких, чем $(D_{03})\text{-Fe}_3\text{Al}$. Из наших данных следует, что в тройных составах температурный диапазон существования фазы со структурой D_{03} имеет некоторое подобие с Fe-Ga сплавами, а переходы $B2 \rightarrow A2$ смещены ниже по температуре в сравнении и с Fe-Ga, и с Fe-Al-составами.

Исходное кластерное состояние образцов № 2–5 является типичным для двойных сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ с $19 \leq x \leq 24$ и $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$ с $20 \leq y \leq 30$ [3]. Как показывают модельные расчеты, и подтверждает эксперимент, в процессе упорядочения структуры поначалу возникают области с ближним, а затем с дальним порядком, дисперсно распределенные в неупорядоченной матрице. Такая кластерная микроструктура может быть зафиксирована в ходе различных термических воздействий на сплав. Как предельный случай кластерной микроструктуры при длительном термическом воздействии образуются антифазные домены (АФД) во всем объеме материала. В тройных сплавах кластерное состояние наблюдается вплоть до $(x + y) \approx 31$. Это заметно больше, чем для $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, и примерно в том же диапазоне, как для $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$, хотя в образцах № 3–5 содержание

Ga в 3–5 раз больше, чем содержание Al. Некоторым отличием от двойных сплавов является то, что характерные размеры ОКР в кластерах (которые можно считать нижней оценкой размеров кластеров) в исходном литом состоянии близки к 1000 \AA , тогда как в Fe-Ga и Fe-Al-сплавах они, как правило, не превышают нескольких сотен \AA . Эта характеристика, однако, не является строго определенной и может зависеть от скорости охлаждения сплава.

Дифракционные измерения с высоким разрешением позволили независимо определить величины параметров элементарных ячеек матрицы и кластеров. Как и в случае двойных сплавов, оказалось, что различие между ними, если и есть, то очень мало ($\Delta a \approx 0.0003 \text{ \AA}$ или меньше). Это означает, что между матрицей (фаза B2) и кластерами (фаза D_{03}) сохраняется высокая степень когерентности. Анализ температурных зависимостей параметров ячеек показал, что в исходном состоянии их величины соответствуют упорядоченному состоянию, т.е. матрица подстраивается под кластеры, несмотря на то, что ее объемная доля заведомо больше, чем у кластеров.

Резюмируя, можно сказать, что структурные свойства литых сплавов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y$ вплоть до $(x + y) \approx 40$ в основных чертах повторяют свойства двойных составов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ до $x \approx 30$ и $\text{Fe}_{100-y}\text{Al}_y$ до $y \approx 50$, а наблюдаемые отличия можно логично объяснить частичной заменой атомов Ga на атомы Al. Так, например, расширение диапазона образования кубических фаз, основанных на ОЦК-ячейке, в тройных сплавах по сравнению с $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, свидетельствует о роли Al в стабилизации этих состояний. Кроме того, добавление сравнительно небольшого количества Al (5%) в составе Fe-26Ga, приводит к подавлению образования равновесной (для системы Fe-Ga) L_{12} -фазы.

Финансирование работы

Нейтронные дифракционные эксперименты выполнены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-42-04404.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle. *J. Mater. Sci.* **42**, 9582 (2007).
- [2] J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, K.B. Hathaway, A.E. Clark, T.A. Lograsso, G. Petculescu. *J. Appl. Phys.* **111**, 023905 (2012).
- [3] A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, I.S. Golovin. *J. Alloys Compd.* **895**, 162540 (2021).

- [4] И.С. Головин, В.В. Палачева, А.К. Мохамед, А.М. Балагуров. *ФММ* **121**, 937 (2020).
- [5] А.М. Балагуров, И.С. Головин. *УФН* **191**, 738 (2021).
- [6] H.W. Chang, S.U. Jen, Y.H. Liao, F.C. Chang, W.C. Chang, J. Cifre, D.G. Chubov, I.S. Golovin. *J. Alloys Compd.* (2022). Submitted.
- [7] T.N. Vershinina, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.O. Boev, A.M. Balagurov, A.K. Mohamed, I.S. Golovin. *Intermetallics* **131**, 107110 (2021).
- [8] I.A. Bobrikov, N.Y. Samoylova, S.V. Sumnikov, O.Y. Ivanshina, E.K. Korneeva, A.M. Balagurov, I.S. Golovin. *J. Appl. Cryst.* **53**, 1343 (2020).
- [9] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.K. Mohamed. *Intermetallics* **114**, 106610 (2019).
- [10] A.M. Balagurov. *Neutron News* **16**, 8 (2005).
- [11] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Г.Д. Бокучава, В.В. Журавлев, В.Г. Симкин. *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **46**, 453 (2015).
- [12] E.J. Mittemeijer, U. Welzel. *Z. Kristallogr.* **223**, 552 (2008).
- [13] M. Wojdyr. *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
- [14] I.S. Golovin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, A.K. Mohamed. *Intermetallics* **114**, 106610 (2019).
- [15] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, И.С. Головин. *Письма в ЖЭТФ* **110**, 584 (2019).
- [16] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, С.В. Сумников, И.С. Головин. *Phys. Rev. Materials* **3**, 013608 (2019).
- [17] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Б. Мухаметулы, С.В. Сумников, И.С. Головин. *Письма в ЖЭТФ* **104**, 560 (2016).
- [18] M.V. Matyunina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, O.O. Pavlukhina, V.D. Buchelnikov, A.M. Balagurov, I.S. Golovin. *Phase Transitions* **92**, 101 (2019).
- [19] O. Kubaschewski. *Iron — Binary phase diagrams*. Springer-Verlag (1982).
- [20] H. Okamoto. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11**, 576 (1990).
- [21] A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, T.N. Vershinina, A.M. Balagurov, G.M. Muralikrishna, N. Esakkiraja, S.V. Divinski, G. Wilde, I.S. Golovin. *Intermetallics* **145**, 107540 (2022).
- [22] I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A.K. Mohamed, J. Cifre, L.Yu. Dubov, N.Yu. Samoylova, A.M. Balagurov. *J. Alloys Compd.* **874**, 158882 (2021).
- [23] I.S. Golovin, A.K. Mohamed, V.V. Palacheva, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdnyakov, V.V. Korovushkin, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, N. Fazel, M. Mouas, J.-G. Gasser, F. Gasser, P. Tabary, Q. Lan, A. Kovacs, S. Ostendorp, R. Hubek, S. Divinski, G. Wilde. *J. Alloys Compd.* **811**, 152030 (2019).
- [24] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **347**, 198 (2002).

Редактор Т.Н. Василевская