

01,11

Ближний порядок в „неупорядоченных“ твердых растворах алюминия в α -железе

© Н.В. Ершов¹, Н.М. Клейнерман¹, В.А. Лукшина¹, Ю.П. Черненко³,
Д.А. Шишкин^{1,2}, О.П. Смирнов³, В.Г. Семенов⁴

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина, НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

⁴ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию: 23 декабря 2022 г.

В окончательной редакции: 23 декабря 2022 г.

Принята к публикации 30 декабря 2022 г.

Исследуется атомная структура магнитомягких железо-алюминиевых сплавов методами рентгеновской дифракции и ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Отслеживается концентрационная зависимость постоянной объёмно-центрированной кубической решетки и параметров ближнего порядка (БП) в области неупорядоченного твердого раствора. Показано, что в интервале концентраций от 3 до 18 at.% Al постоянная решетки увеличивается почти линейно. Дискретное разложение спектров ядерного гамма-резонанса дает возможность определить такие параметры БП, как относительные доли вкладов от координаций без атомов Al и с одним, двумя и тремя атомами Al в первой и во второй координационных сферах. Отклонение значений этих долей от среднестатистических вероятностей указывает на присутствие химического порядка в расположении атомов. Наибольшие отклонения наблюдаются при 12 и 15 at.% Al. Условия предварительной термической обработки, такие как закалка из парамагнитного состояния и выдержка в ферромагнитном состоянии, дают очень близкие значения параметров БП. Метод характеризуется высоким разрешением по сверхтонкому полю, имея при этом довольно высокую чувствительность определения интенсивности отдельных вкладов.

Ключевые слова: магнитомягкие сплавы, неупорядоченный твердый раствор Fe-Al, локальное упорядочение, рентгеновская дифракция, эффект Мёссбауэра, распределение атомов по координационным сферам.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54734.558

1. Введение

Богатые железом сплавы железа и алюминия стали объектами, привлекающими значительный научный интерес с 1932 г., когда Bradley и Jay представили результаты рентгеноструктурного исследования сплавов этой системы [1]. Они показали, что в объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решетке сплавов, содержащих более ~ 19 at.% Al, образуются упорядоченные фазы со структурами $B2$ и $D0_3$. В последние годы к сплавам Fe-Al интерес вновь усилился, поскольку они проявляют важные для практического применения высокие технологические свойства [2]. Кроме того, в них можно изучать критическое поведение системы при фазовых переходах [3,4], например, между ферромагнитной, парамагнитной и спин-стеклоподобной фазами [5,6].

Фазовая диаграмма системы Fe-Al многократно уточнялась на протяжении многих лет, однако в настоящее время имеется качественное согласие между раз-

личными исследованиями природы фаз и переходов порядок–беспорядок в богатых Fe областях диаграммы [7–16]. В низкотемпературной части фазовой диаграммы [17,18] примерно до 20 at.% Al имеет место область α -фазы (структура $A2$) или неупорядоченного твердого раствора замещения. Такие сплавы обладают магнитомягкими свойствами и характеризуются важными для их практического применения особенностями, которые связаны с их структурным состоянием. К ним относятся наведенная магнитная анизотропия, как эффект термомагнитной или термомеханической обработки [19–23], квадратичный рост коэффициента тетрагональной магнитострикции от концентрации [24,25] и необычное для большинства металлов и сплавов поведение электросопротивления от температуры, так называемое „ K -состояние“ [26,27].

Выше 25 at.% алюминия имеются области фаз α' и α'' со стехиометрией FeAl и Fe₃Al и структурой $B2$ и $D0_3$ соответственно [28]. Между 20 и 25 at.% смешиваются две фазы: выше температуры 550°C — фазы α и α' ,

а ниже — α и α'' . Подробное описание равновесной фазовой диаграммы, природы переходов и различных возможных механизмов фазовых превращений можно найти в работах [11,29].

Коэффициент тетрагональной магнитострикции λ_{100} сплавов в α -области фазовой диаграммы по мере увеличения концентрации алюминия C_{Al} характеризуется быстрым ростом, пропорциональным C_{Al}^2 [30], и достигает максимума при $C_{Al}^2 = 0.17-0.19$. Ход графика $\lambda_{100}(C_{Al})$ до 17 at.% Al не зависит, а после 17 at.% Al зависит от условий охлаждения сплава, что можно связать с соответствующими изменениями их структурного состояния. Интересно, что если в сплаве имеются локально упорядоченные пары атомов алюминия (например, „неелевские“ пары [31]), количество которых N_{Al-Al} тоже пропорционально C_{Al}^2 , то получается, что при концентрациях алюминия до 17 at.% коэффициент тетрагональной магнитострикции пропорционален N_{Al-Al} . Атомы алюминия в ОЦК-решетке железа замещают атомы железа не случайно, а упорядоченно, что обеспечивает рост $\lambda_{100}(C_{Al})$ при небольших значениях C_{Al} .

Краткий обзор предшествующих результатов структурных исследований сплавов системы железо-алюминий в α -области фазовой диаграммы, а точнее, при C_{Al} до 25 at.% Al, был приведен нами ранее [32], с тем выводом, что выше температуры Кюри (в парамагнитном состоянии) имеется тенденция к возникновению локального упорядочения типа $B2$. При более низких температурах (в ферромагнитном состоянии) преимущественно устанавливается ближний порядок типа $D0_3$. В этой же работе приведены наши оригинальные результаты исследования ближнего порядка в расположении атомов в монокристаллах сплава железа с 7 at.% алюминия, полученные с помощью диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Показано, что в образцах сплава имеет место локальное упорядочение атомов. В сплаве обнаружены кластеры со средними размерами 0.6–0.7 nm, содержащие пары атомов алюминия, являющихся между собой вторыми ближайшими соседями, что полностью соответствует предсказаниям теории [33,34], объясняющей наблюдаемую в эксперименте зависимость электросопротивления и упругих свойств богатых железом сплавов железо-алюминий от концентрации и температуры. Кластер имеет структуру $B2$ -типа и состоит преимущественно из двух ОЦК-ячеек с общей гранью, в центре которых — атомы алюминия. Кластеры $B2$ характеризуются осевой анизотропией формы и равновероятно ориентированы вдоль трех кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$. Ячейки в кластерах деформированы, атомы алюминия и железа сдвинуты из узлов идеальной решетки. Направление и величина смещения атомов были получены ранее в первопринципных расчетах [35].

Анизотропные и деформированные кластеры $B2$ существуют с областями, где возникает локальное упорядочение типа $D0_3$. Средний размер этих областей

около 0.6 nm, что соответствует параметру одной элементарной ячейки $D0_3$. Поскольку заметных сдвигов диффузных пиков $D0_3$ в $\theta-2\theta$ -сканах не наблюдается, можно предположить, что смещения атомов в кластере $D0_3$ невелики. Кластеры $D0_3$ с такими характеристиками обнаружены впервые благодаря высокой чувствительности метода рентгеновской дифракции [32]. Исследовано влияние термообработки образцов сплава на локальное упорядочение атомов в них, в частности, отжига в парамагнитном состоянии с последующей закалкой в воде и отжига в ферромагнитном состоянии [32]. В пределах точности измерений разницы в локальном атомном упорядочении, возникающем после таких отжигов, не наблюдается. Получается, что не только микроструктура, но и магнитоупругие свойства образцов сплава, содержащего 7 at.% Al, не зависят от их термической предыстории.

С другой стороны, в сплаве Fe-25% Al обнаружено ближнее упорядочение $B2$ типа FeAl после закалки от 600°C, а деформация с последующим медленным охлаждением приводит к формированию фазы $D0_3$ типа Fe_3Al [36]. Кроме того, в монокристалле Fe-9% Al была обнаружена новая гранецентрированная кубическая фаза типа $B1$ [37], в которой оси элементарной ячейки нанокристаллов могут быть ориентированы относительно осей ОЦК-решетки. Подобная фаза $B1$ наблюдалась ранее в сплавах Fe-Ga [38]. Несмотря на имеющиеся данные, физические причины формирования функциональных свойств сплавов Fe-Al остаются не до конца изученными и объясненными. Наблюдаемые необычные явления обусловлены изменением структуры сплавов. В отсутствие дальнего кристаллографического порядка в сплавах с большой концентрацией железа (более 82 at.%) изменение их свойств может быть связано только с изменением ближнего атомного окружения.

В настоящее время активно развивается представление о том, что локальные парные взаимодействия атомов немагнитных примесей в α -железе зависят не только от межатомного расстояния, но и от характера упорядочения магнитных моментов атомов железа [39,40]. В ферромагнитном состоянии при температурах, не превосходящих точку Кюри сплава, T_C , атомы алюминия на расстоянии первых и вторых соседей испытывают сильное отталкивание. Минимум энергии взаимодействия пары Al-Al наблюдается для третьих и четвертых соседей, что ведет преимущественно к формированию локального порядка типа $D0_3$. При переходе в парамагнитное состояние ($T > T_C$) разупорядочение магнитных моментов атомов железа приводит, с одной стороны, к увеличению энергии пары Al-Al на расстоянии первых соседей, а с другой стороны, к ее понижению, если пара находится в положении вторых соседей [40]. Образование локально упорядоченных пар атомов алюминия по типу $B2$ становится энергетически выгодным, поэтому именно в парамагнитном состоянии формируются „неелевские“ пары Al-Al [31].

Методом дифракции нейтронов исследовалась концентрационная и температурная зависимость структуры монокристаллов сплавов железо-кремний с концентрациями кремния от 0.06 до 0.10 [41]. Измерялись и анализировались интенсивности сверхструктурных рефлексов, их отношения, а также сложные профили диффузного рассеяния. Было показано, что при наименьшей концентрации C_{Si} вплоть до температуры 600°C сплав может рассматриваться как локально упорядоченный, причем ближний порядок похож на $D0_3$. При $C_{Si} \geq 0.076$ в дифрактограммах всех образцов в нормальных условиях имеются рефлексы (100) и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, что указывает на дальний порядок фазы $D0_3$; но при повышении температуры сверхструктурные пики постепенно уширяются и ослабевают. Анализ диффузного рассеяния определяет температурную границу существования фазы $D0_3$ при $C_{Si} = 0.076$ как 500°C , а при $C_{Si} = 0.09$ и 0.10 как 627°C . При температуре 800°C и выше никакой порядок не наблюдается вообще, что позволяет определить температуру 850°C как температуру разупорядочения, хотя в соответствии с фазовой диаграммой верхняя граница области фазы $D0_3$ в Fe-Si сплавах находится на уровне 700°C , что слегка превышает температуру Кюри сплава. В бинарных сплавах системы Fe-Al и верхняя граница области фазы $D0_3$, и температура Кюри ниже (около 670°C), поэтому имеются все основания выбрать температуру 850°C , по аналогии со сплавами системы Fe-Si, в качестве температуры разупорядочения.

Измерение и анализ трехмерных распределений интенсивностей диффузного рассеяния от монокристаллических образцов сплавов на основе железа позволяет получать информацию о ближнем порядке в расположении атомов, определить тип и размеры областей с локальным упорядочением [32,38,39]. В то же время неоднократно было показано, что спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) сплавов железа хорошо описываются подспектрами, каждый из которых соответствует определенной конфигурации из атомов железа и примеси в локальном окружении атома железа [42–45]. Поэтому при структурных исследованиях важно правильно сгруппировать вклады, входящие в одну из основных конфигураций $n_i = 0, 1$ и 2 , где n_i — число атомов алюминия в i -й координационной сфере атома железа, и затем анализировать, как изменяются относительные доли основных конфигураций в зависимости от условий приготовления образцов.

Целью настоящей работы является изучение концентрационной зависимости параметров ближнего порядка в расположении атомов в железо-алюминиевых сплавах в области неупорядоченного твердого раствора фазовой диаграммы и влияния на нее термических обработок, таких как закалка в воде комнатной температуры после выдержки в парамагнитном состоянии и продолжительный отжиг в ферромагнитном состоянии. Следует (1) показать принципиальную возможность определения параметров ближнего порядка в сплавах железа с небольшим содержанием алюминия

за счет дискретного разложения мессбауэровских спектров; (2) определить параметры ближнего порядка в области неупорядоченного твердого раствора и их зависимость от концентрации алюминия; (3) оценить степень отклонения значений параметров ближнего порядка от среднестатистических; (4) выполнить анализ полученных результатов, интерпретировать тонкие особенности атомной структуры сплавов; (5) оценить возможности метода, его место в ряду других локальных методов исследования атомной структуры.

2. Методика эксперимента

Слитки сплавов железо-алюминия с содержанием 3, 6, 9, 12, 15 и 18 at.% Al были получены методом индукционной плавки Fe (99.95%) и Al (99.7%) в атмосфере аргона, из которых на электроискровом станке вырезались пластинки размером примерно $10 \times 10\text{ mm}^2$ и толщиной $0.24\text{--}0.64\text{ mm}$. Для рафинирования и снятия внутренних механических напряжений все образцы проходили отжиг (thermal annealing, TA) в вакууме 10^{-5} mm Hg при температуре 1050°C в течение 4 h с последующим медленным охлаждением с печью. После этого один образец каждого состава был отожжен на воздухе в течение одного часа при температуре $T_{an} = 450^\circ\text{C}$, которая не превосходит температуру Кюри сплава (T_C уменьшается от 770 до 735°C по мере увеличения C_{Al}), и медленно охлажден с печью. Второй образец после десятиминутного отжига на воздухе с температурой $T_{an} = 850^\circ\text{C}$ в парамагнитном состоянии был подвергнут закалке в воде комнатной температуры (скорость закалки равна примерно 400°C/s). Часть образцов отжигалась в предварительно откаченной и запаянной ампуле при температуре 1050°C в течение 4 h, после чего ампула с образцом сбрасывалась в воду комнатной температуры. Скорость охлаждения при этом оценивается как $350\text{--}400^\circ\text{C/s}$.

Предполагается, что высокотемпературная выдержка должна приводить к разупорядочению примесных атомов в ОЦК-решетке железа (или к упорядочению, соответствующему парамагнитному состоянию), а закалка — фиксировать это состояние. Температура отжига 450°C существенно ниже точки Кюри сплава, но достаточна для активации диффузии алюминия в железе и достижения равновесного состояния при ферромагнитном упорядочении.

После термических обработок толщина образцов уменьшалась механической и химической полировкой до оптимальной для рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований, до 20 и $50\ \mu\text{m}$ соответственно.

Мессбауэровские спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра SM1101 в режиме постоянных ускорений. Источником мессбауэровского излучения служил ^{57}Co в металлической матрице Rd. Количество каналов на спектр составляло 512.

Для получения информации о параметрах сверхтонкого взаимодействия на ядрах железа проводилось разложение полученных мёсбауровских спектров на подспектры с использованием программы SPECTR, входящую в программный пакет MSTOOLS [46].

Результаты математической обработки спектров представлены в виде гистограмм распределения интегральных интенсивностей отдельных подспектров по сверхтонким полям. Интерпретация результатов обосновывается данными о зависимости СТП от количества атомов алюминия в ближайших координационных сферах атома железа [43] и результатами анализа спектров разупорядоченных сплавов α -FeSi [44,45].

3. Результаты и обсуждение

Ранее было установлено [46], что при увеличении концентрации алюминия от нуля до ~ 20 at.%, т. е. в области неупорядоченного твердого раствора замещения, параметр элементарной ОЦК-ячейки сплава Fe-Al монотонно увеличивается. Для наблюдения аналогичного эффекта в наших образцах сплавов, содержащих 3–12 at.% алюминия, были проведены измерения профилей основных (брэгговских) пиков рентгеновского рассеяния с индексами (hkl), такими как (110), (200), (211) и далее вплоть до (321) (в соответствии с правилом для ОЦК-решетки $h+k+l=2m$, где m — целое число). Затем профили пиков были аппроксимированы функциями Гаусса с учетом постепенно спадающего с ростом угла рассеяния фона. В пределах точности определения угловые позиции брэгговских пиков и рассчитанные значения параметра ячейки зависят от концентрации, но не зависят от условий термической обработки. Положения максимумов одинаковых брэгговских пиков уменьшаются с увеличением C , где C — средняя концентрация алюминия в сплаве, что соответствует увеличению параметра решетки a при концентрациях Al от 3 до 18 at.%, как и показано на рис. 1, где приведены средние значения параметров $a(C)$ для сплавов, одинаковых составов.

Приведенный на рис. 1 график $a(C)$ соответствует тенденции увеличения параметра ОЦК-ячейки при увеличении концентрации алюминия в наших образцах сплавов Fe-Al по ранее полученным данным [46]. В настоящей работе содержание компонентов задавалось в атомных процентах, пересчитывалось на весовые доли чистых веществ, которые затем отвешивались и сплавлялись в слиток. Из слитков вырезались образцы, которые подвергались термической обработке, описанной в предыдущем разделе. При сравнении экспериментально определенных параметров элементарной ячейки $a(C)$ следует учитывать точность этого определения (около $5 \cdot 10^{-4}$). Сравнение графиков, приведенных на рис. 1, показывает, что при двух концентрациях (12 и 18 at.% Al) результаты совпадают, при 6 at.% расхождения зависимостей $a(C)$ тоже практически нет. В двух точках (9 и 15 at.% Al) полученная концентрация меньше

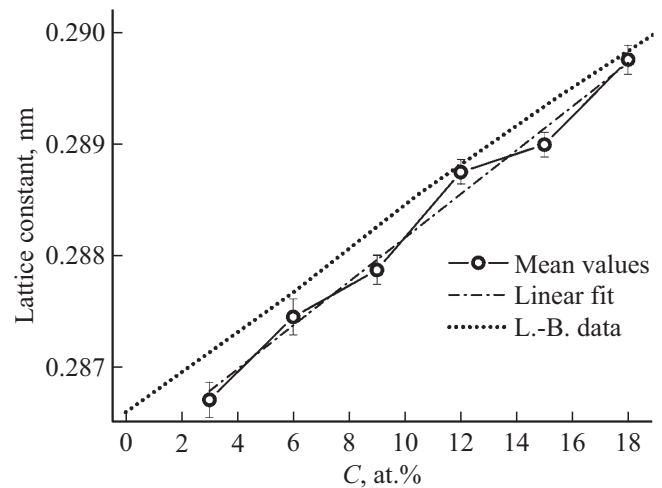


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянной ОЦК-решетки $a(C)$ сплава Fe-Al в концентрационном интервале от 3 до 18 at.% алюминия. L.-B. data из базы данных [46].

заранее заданной примерно на 1 at.% (что вполне может объясняться экспериментальными ошибками и находится на уровне чувствительности дисперсионного метода сканирующей электронной микроскопии, который использовался нами для контроля значения C), и только в точке 3 at.% разница достигает от 1 до 1.5 at.%. Поскольку все отклонения зависимости $a(C)$ для наших образцов от данных из базы [46] имеют один знак (концентрации не превышают заранее заданные), то это имеет простое объяснение: в процессе приготовления и термических обработок образцы в большем количестве теряют алюминий — легкий металл, более летучий при высоких температурах, чем железо. Тем не менее при дальнейшем изложении результатов мы будем использовать для идентификации сплавов заданные до сплавления значения концентраций.

При замещении атомов железа все большим и большим количеством атомов алюминия в α -железе происходит уширение спектра ядерного гамма-резонанса (ЯГР), что видно из сравнения спектров, приведенных на рис. 2. Если при концентрации 3 at.% Al явно наблюдается составная структура крайних пиков — первого и шестого, то при 6 и 9 at.% Al такой же вид принимают и второй, и пятый пики секстета. При увеличении концентрации алюминия до 18 at.% ширина линий увеличивается в несколько раз, что особенно заметно по крайним линиям секстета. Распределение атомов железа по значениям сверхтонкого поля является дискретным и зависит от конкретного локального окружения поглощающего атома и количества атомов алюминия в первой, второй и третьей координационных сферах. Наблюдаемые изменения экспериментальных спектров полностью соответствуют результатам выполненного ранее анализа, опубликованном в работах [22–24,29].

Уширение спектральных линий объясняется тем, что в спектре дополнительно к координации $n_1 = 0$, где

n_i — число атомов алюминия в i -й координационной сфере (КС) вокруг поглощающего атома железа, проявляются конфигурации, включающие один, два и более ($n_1 = 1, 2, 3, \dots$) примесных атома в первой КС (максимальное число атомов в первой КС равно восьми) [21,22]. Появление атомов Al в первой КС поглощающего атома железа приводит к снижению сверхтонкого магнитного поля (СТП) на его ядре. По мере роста содержания алюминия растет как количество координаций, когда $n_i \neq 0$, так и число атомов алюминия в первой, второй и далее КС. ЯГР-спектр сплава Fe-Al является суперпозицией отдельных подспектров, каждый из которых соответствует конфигурации с определенным набором n_1, n_2, n_3, \dots [21,22]. По мере удаления от резонансного атома железа влияние примесных атомов Al уменьшается. Ширины линий в подспектрах примерно такие же, как в спектре чистого α -железа.

При появлении в первой КС одного атома алюминия СТП на атоме железа уменьшается на $\Delta H \approx 0.07H_{Fe}$ или примерно на 7%, где H_{Fe} — значение СТП в чистом α -железе [21]; уменьшение СТП пропорционально числу атомов алюминия в первой координационной сфере атома железа (n_1). Для наиболее качественного воспроизведения экспериментального ЯГР-спектра необходимо учитывать вклады второй и третьей сфер [22], и поэтому могут быть выделены следующие координации: $(n_1 n_2 n_3) = (000), (010), (001), (011)$, входящие в $n_1 = 0$, $(n_1 n_2) = (10), (11)$ и (12) , входящие в $n_1 = 1$, и $(n_1 n_2) = (20)$ и (21) , входящие в $n_1 = 2$. В работе [22] установлены значения сдвигов СТП: $\Delta H \approx -7.0, -3.7, +1.3$ и -0.1% от H_{Fe} для одного атома алюминия в первой, второй, третьей и четвертой КС соответственно.

Теоретические и экспериментальные исследования зарядовых и спиновых возмущений вблизи немагнитных примесей в железе подтвердили [23,24], что зависимость сдвигов СТП от расстояния между атомами Fe и Al имеет осциллирующий и быстро затухающий характер. ЯГР-спектры сплава хорошо описываются суммами подспектров, каждый из которых соответствует определенной конфигурации из атомов железа и примеси в локальном окружении атома железа [29]. Важно правильно сгруппировать вклады, входящие в одну из основных конфигураций $n_1 = 0, 1, 2$ и 3, и затем анализировать, как изменяются относительные доли основных конфигураций в зависимости от условий приготовления образцов. Ранее такое обоснование уширения ЯГР-спектров α -железа при растворении в нем немагнитных примесей успешно использовалось для дискретного анализа спектров образцов сплавов железо-кремний, содержащих от 3 до 8 at.% кремния, после их выдержки при температуре 850°C и последующей закалки в воде и после отжига в ферромагнитном состоянии [44,45].

ЯГР-спектры, измеренные на образцах сплавов железо-алюминий, содержащих от 3 до 18 at.% Al, подвергнутых закалке, приведены на рис. 2. На рис. 3 приведены спектры образцов, содержащих 12–18 at.% Al.

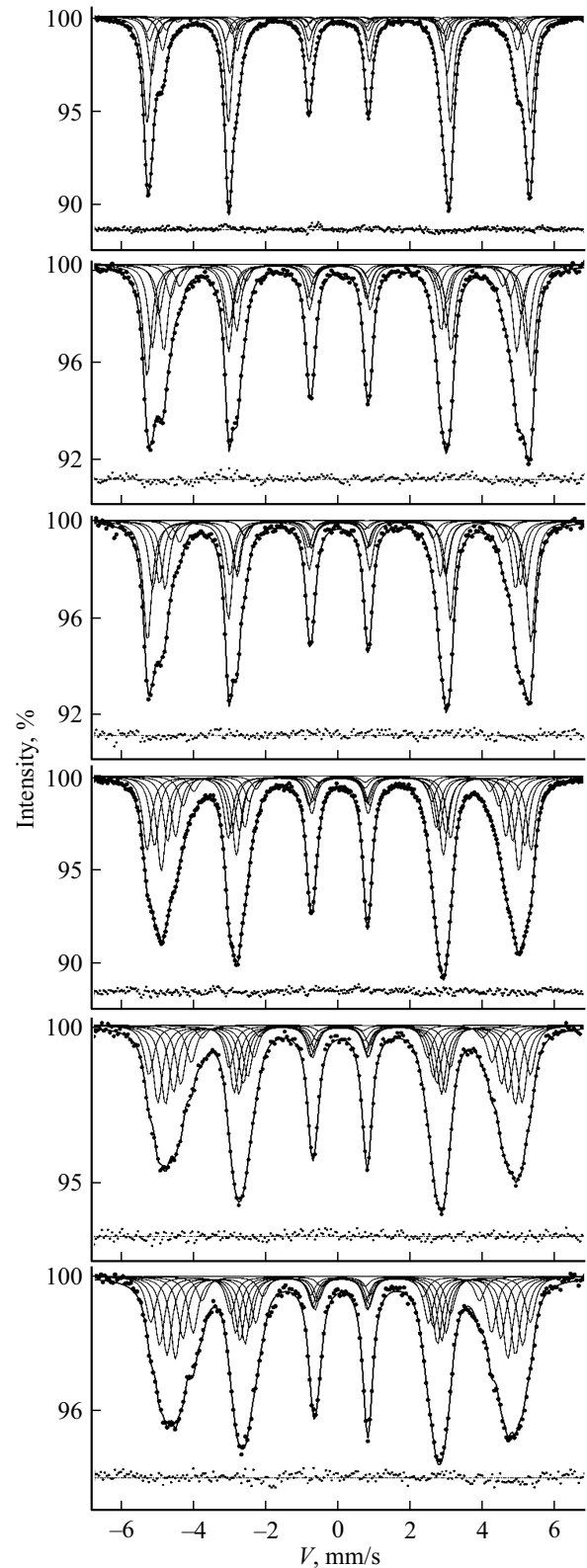


Рис. 2. ЯГР-спектры образцов сплава Fe-Al, содержащих 3, 6, 9, 12, 15, 18 at.% алюминия, закаленных в воде после выдержки в парамагнитном состоянии (показаны точками), и их разложение на подспектры (тонкие сплошные линии), сумма подспектров (сплошная линия). Качество разложения показывают приведенные под спектрами разности между экспериментальными и расчетными значениями суммарной интенсивности подспектров.

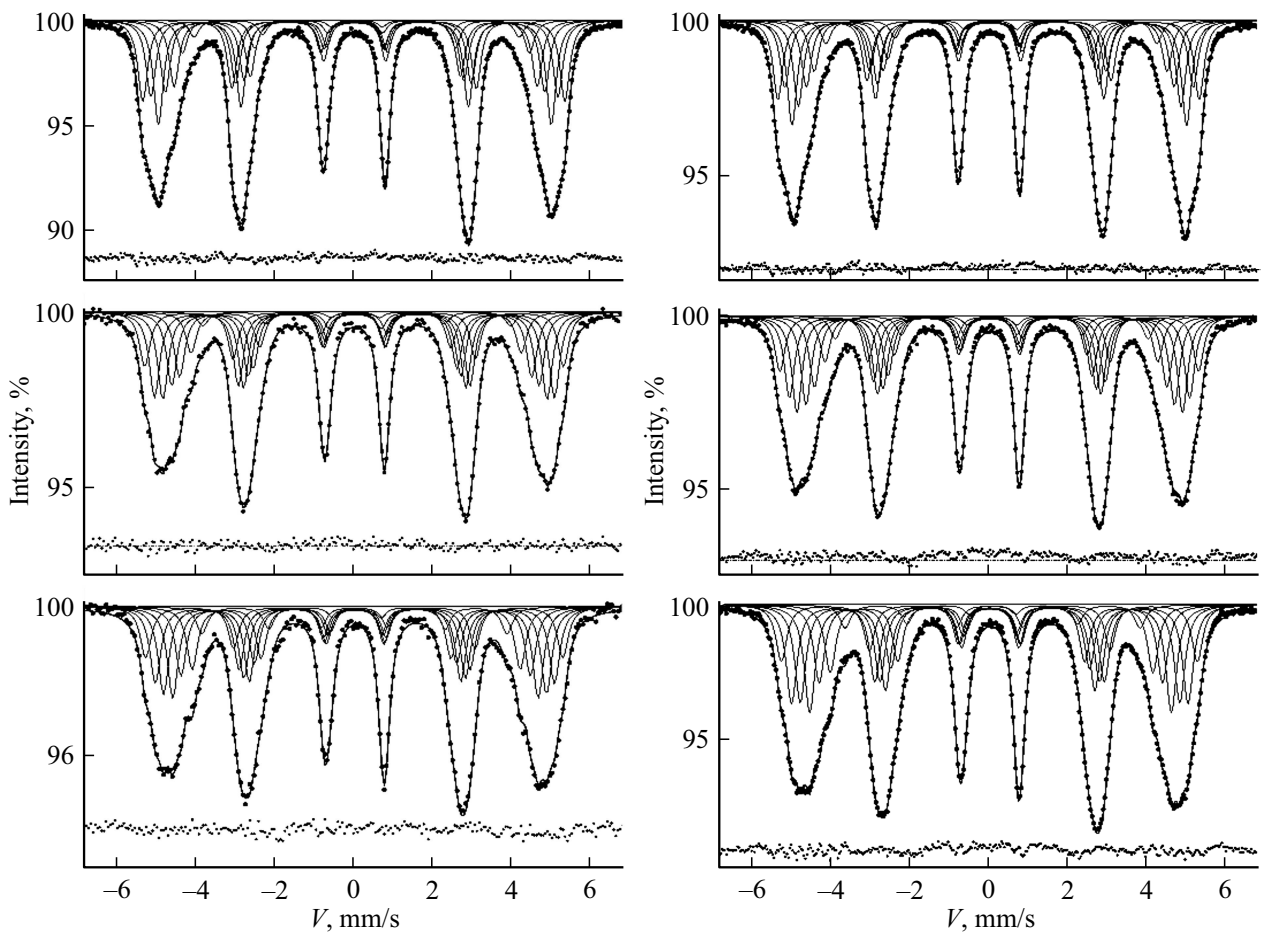


Рис. 3. ЯГР-спектры образцов сплава железо-алюминий, содержащих 12, 15 и 18 at.% Al, подвергнутых закалке в воде (слева) и отжигу (справа).

Слева — закаленные в воде после выдержки в парамагнитном состоянии, справа — отожженные и медленно охлажденные в ферромагнитном состоянии. Спектры образцов сплавов железо-алюминий существенно уширяются по мере увеличения концентрации алюминия (рис. 2) и на вид мало (или почти не) зависят от условий подготовки образцов (рис. 3). Поскольку исходные ЯГР-спектры образцов сплавов, содержащих одинаковое количество алюминия, в зависимости от условий термической обработки различаются мало, то здесь не приводятся спектры всех образцов после всех обработок. Для демонстрации выбраны наборы только тех спектров, которые показывают концентрационные изменения и сравнения разных термообработок — закалки и отжига. Показано, что спектры образцов сплавов железо-алюминий существенно уширяются по мере увеличения концентрации алюминия и на вид мало (или почти не) зависят от условий подготовки образцов.

С использованием программы SPECTR пакета MTOOLS [47] было проведено математическое моделирование каждого из спектров, разложение на подспектры, вычислена их сумма — результат подгонки

к экспериментальному спектру и расхождение между экспериментальным и модельным спектрами, которые также приведены на рис. 2 и 3. При моделировании спектров количество подспектров выбиралось минимальным, достаточным для качественного описания экспериментального распределения измеренных точек спектра. Для всех спектров оказалось достаточно не более восьми подспектров. Предварительные наблюдения формы ЯГР-спектров образцов сплавов железо-алюминий с содержанием 3, 6, 9, 12, 15 и 18 at.% алюминия, подвергнутых закалке и отжигу, нашли свое отражение в результатах их дискретного разложения в виде гистограмм распределения интенсивности поглощения атомами железа по величине сверхтонкого поля — СТП, показанных на рис. 4 и 5.

Как показано на рис. 4, в состав основной координации 8:0 при содержании 3 at.% Al входит до пяти линий, которые, по-видимому, соответствуют конфигурациям с одним или двумя атомами Al во второй и третьей КС. Например, (слева направо) $n_1n_2n_3 = 021, 020, 010, 000$ и 001 . Напомним, что присутствие одного атома Al во второй КС уменьшает значение СТП на атоме железа примерно на 4%, а в третьей — увеличивает на 1–2%.

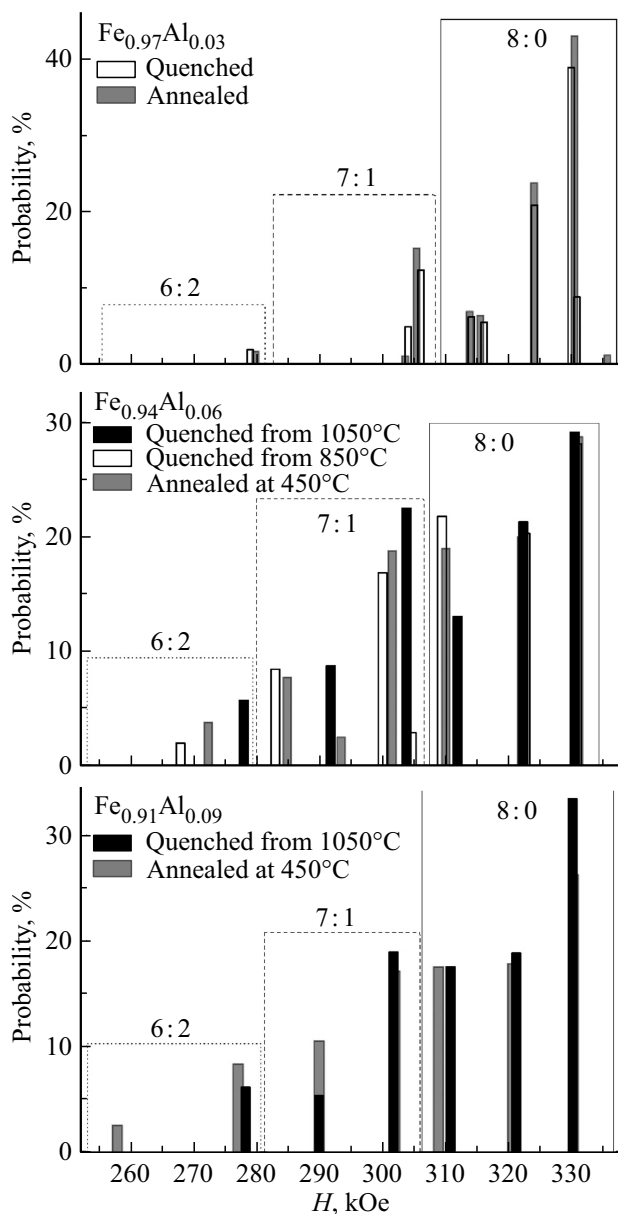


Рис. 4. Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением ЯГР-спектров образцов сплава железо-алюминий, содержащих 3, 6 и 9 ат.% Al. Прямоугольниками выделены значения сверхтонких полей (H , кОе), которые мы отнесли к координациям 8:0 (сплошная линия), 7:1 (штриховая) и 6:2 (пунктирная). Спектры закаленных образцов приведены на рис. 2.

Наиболее вероятно, что две линии в координации 7:1 соответствуют конфигурациям $n_1n_2n_3 = 100$ и 111, поскольку они имеют близкие значения СТП. А координация 6:2 состоит из одной линии. Если продолжать рассмотрение рис. 4, то видно, что при 6 ат.% Al координация 8:0 содержит только три линии (разрешаются три отдельные конфигурации $n_1n_2n_3$): 020, 010 и 000. В координации 7:1 имеются конфигурации $n_1n_2 = 12$, 11 и 10. При этом атом алюминия, находящийся в первой

КС атома железа, является четвертым соседом двум в случае $n_1n_2 = 12$ или одному в случае $n_1n_2 = 11$ атому алюминия второй КС [44]. Координация 6:2 содержит одну линию, вклад в которую дают все возможные конфигурации с двумя атомами Al в первой КС атома железа. В сплаве с 9 ат.% Al (рис. 4) координация 8:0 содержит конфигурации $n_1n_2n_3 = 020$, 010 и 000, координация 7:1 — конфигурации 11 и 10, и координация 6:2 — две конфигурации 20 и 21. В последней конфигурации атом алюминия из второй КС атома Fe является четвертым соседом обоим атомам первой КС, причем оба атома Al из первой КС принадлежат одной грани ОЦК-ячейки, центрированной поглощающим атомом железа.

Точно такое же распределение интенсивностей по СТП наблюдается в образцах сплава, содержащего 12 ат.% Al, что показано на рис. 5. При увеличении концентрации до 15 ат.% алюминия расщепление интенсивностей в координации 8:0 упрощается до двух линий. В этом случае все координации состоят из пар линий. В координации 8:0 это (слева направо) $n_1n_2 = 01$ и 00, в 7:1 — $n_1n_2 = 11$ и 10 и в 6:2 — $n_1n_2 = 21$ и 20. Впервые появляется вклад координации 5:3, представленный одной линией. Точно так же координации 8:0, 7:1 и 6:2 состоят из пар линий, и имеется вклад координации 5:3 в сплаве при 18 ат.% Al. По мере увеличения концентрации увеличивается интенсивность линий, соответствующих вкладам атомов алюминия во второй КС атома железа. При 15 ат.% линия 01 интенсивнее линии 00, а при 18 ат.% линии 01 и 11 интенсивнее линий 00 и 10 соответственно. Интенсивности I_4 , соответствующие координации 4:4, которые могут быть вкладом от кластеров или областей с $D0_3$ упорядочением, не наблюдаются во всех образцах сплавов с концентрациями алюминия от 3 до 18 ат.%. Интенсивности основных конфигураций приведены в таблице.

Концентрации алюминия и температуры термических обработок образцов Fe-Al сплавов соответствуют области неупорядоченного твердого раствора замещения (фаза A2) [18]. При этом маловероятно, чтобы реализовалось среднестатистическое распределение атомов по узлам решетки, потому что при любых концентрациях и в любых условиях в сплавах существуют межатомные взаимодействия, которые зависят от сорта атома и от расстояния между ними. Например, в сплавах Fe-Al сильное отталкивание предотвращает образование ближайших соседей атомов алюминия, что подтверждается и экспериментальными, и теоретическими исследованиями [48–50].

Экспериментально наблюдаемые интенсивности основных конфигураций I_0 (координация 8:0), I_1 (7:1) и I_2 (6:2) в большинстве точек близки к среднестатистическим вероятностям, которые показаны на рис. 6 полыми кружками, соединенными штрих-пунктирными линиями. Но это совершенно не означает, что в сплаве в большинстве случаев при замещении железа небольшим количеством алюминия реализуется случайное

Концентрационная зависимость интенсивностей основных конфигураций в сплавах железо-алюминий: в случае среднестатистического распределения атомов по узлам ОЦК-решетки (ср.-ст.) и в образцах сплавов, подвергнутых термической обработке (закалка I (от 850°C), закалка II (от 1050°C) и отжиг (450°C — 1 h))

at.% Al	ТО	I_0 (8:0), %	I_1 (7:1), %	I_2 (6:2), %	I_3 (5:3), %	I_4 (4:4), %
3	ср.-ст.	78.4	19.4	2.1	—	—
	закалка I	81	17	2	—	—
	отжиг	82	16	2	—	—
6	ср.-ст.	61.0	31.1	7.0	—	—
	закалка I	70	20	10	—	—
	закалка II	63	31	6	—	—
	отжиг	67	29	4	—	—
9	ср.-ст.	47.0	37.2	12.9	2.5	—
	закалка II	70	24	6	—	—
	отжиг	62	28	11	—	—
12	ср.-ст.	36.0	39.2	18.7	5.1	—
	закалка I	58	31	11	—	—
	отжиг	52	32	16	—	—
15	ср.-ст.	27.2	38.5	23.8	8.4	1.8
	закалка I	30	39	26	5	—
	закалка II	33	38	25	3	—
	отжиг	30	40	26	5	—
18	ср.-ст.	20.4	35.9	27.6	12.1	3.3
	закалка I	30	40	25	—	—
	закалка II	28	38	28	6	—
	отжиг	29	38	28	4	—

распределение атомов двух сортов по узлам ОЦК-решетки.

При самой низкой концентрации алюминия, 3 at.%, экспериментально полученные интенсивности, во-первых, не зависят от условий термической обработки (закалка или отжиг — в закаленном образце $I_0 = 81\%$, $I_1 = 17\%$ и $I_2 = 2\%$, и $I_0 = 82\%$, $I_1 = 16\%$, а $I_2 = 2\%$ в отожженном образце), и во-вторых, по величине наиболее близки среднестатистическим вероятностям $I_0 = 81.7\%$, $I_1 = 16.8\%$, а $I_2 = 1.5\%$, которые соответствуют биномиальному распределению 2.5% атомов алюминия в ОЦК-решетке железа. Если учесть отталкивание между атомами алюминия, то сначала можно предположить, что атомы алюминия разупорядочены так, что не являются ни первыми, ни вторыми и ни третьими соседями. Тогда около одного атома алюминия будет находиться восемь атомов железа (ближайших соседей), резонансное поглощение на которых будет давать вклад в координацию 7:1 в ЯГР-спектре, который равен $8C$. При 3 at.% Al этот вклад в интенсивность I_1 равен 24%. В то же время не должно быть других координаций с алюминием в первой КС, поэтому остальные 76% — это интенсивность I_0 или вклад координации 8:0. Поскольку экспериментальные интенсивности I_0 больше, а I_1 меньше среднестатистических значений, и, кроме того, в экспериментальных спектрах есть небольшой вклад I_2 ,

то предположение о такой изолированности атомов алюминия является неверным.

В экспериментальных интенсивностях имеется вклад от координации 6:2, величина которого близка к среднестатистическому значению I_2 . Полностью изолированное распределение атомов алюминия исключается, и возможно два варианта локального распределения атомов: 1 — случайное распределение (близкое к биномиальному), что маловероятно, и 2 — небольшая объемная доля порядка типа $B2$. Если C_2 — концентрация атомов алюминия, входящих в пары $B2$, то их вклад в координацию 7:1 составит $I_1 = 4C_2$, а вклад в 6:2 — $I_2 = 2C_2$. Если все атомы алюминия при этой концентрации состоят в парах $B2$, то их вклад в $I_1 = 12\%$, а в $I_2 = 6\%$. В экспериментальных спектрах $I_2 = 2\%$. Следовательно, в парах $B2$ около трети атомов алюминия ($C_2 \approx 1\%$), и доля атомов алюминия ($C_2 < C$), составляющих пары $B2$, мала. Получается, что невозможно однозначно определить характер локального упорядочения в сплаве при 3 at.% Al, хотя второй вариант с кластерами $B2$ более предпочтителен.

При концентрациях алюминия 6, 9 и 12 at.% экспериментальные интенсивности I_0 и I_1 отклоняются от среднестатистических. Для координации 6:2 отклонения интенсивности I_2 незначительны и вполне укладываются в пределы экспериментальных ошибок. Наибольшие отклонения наблюдаются при 9 и 12 at.% Al, и они явно

превышают величину ошибки. Если экспериментальные интенсивности I_0 координации 8:0 существенно выше соответствующих среднестатистических вероятностей, то интенсивности I_1 координации 7:1, наоборот, ниже. При этом как закаленные, так и отожженные образцы имеют близкие значения интенсивностей вкладов. Разнонаправленные относительно среднестатистических вероятностей отклонения интенсивностей координаций, а именно: превышение для координации 8:0 и снижение для 7:1, указывают на то, что в сплаве имеет место расслоение на области, обогащенные железом, которые

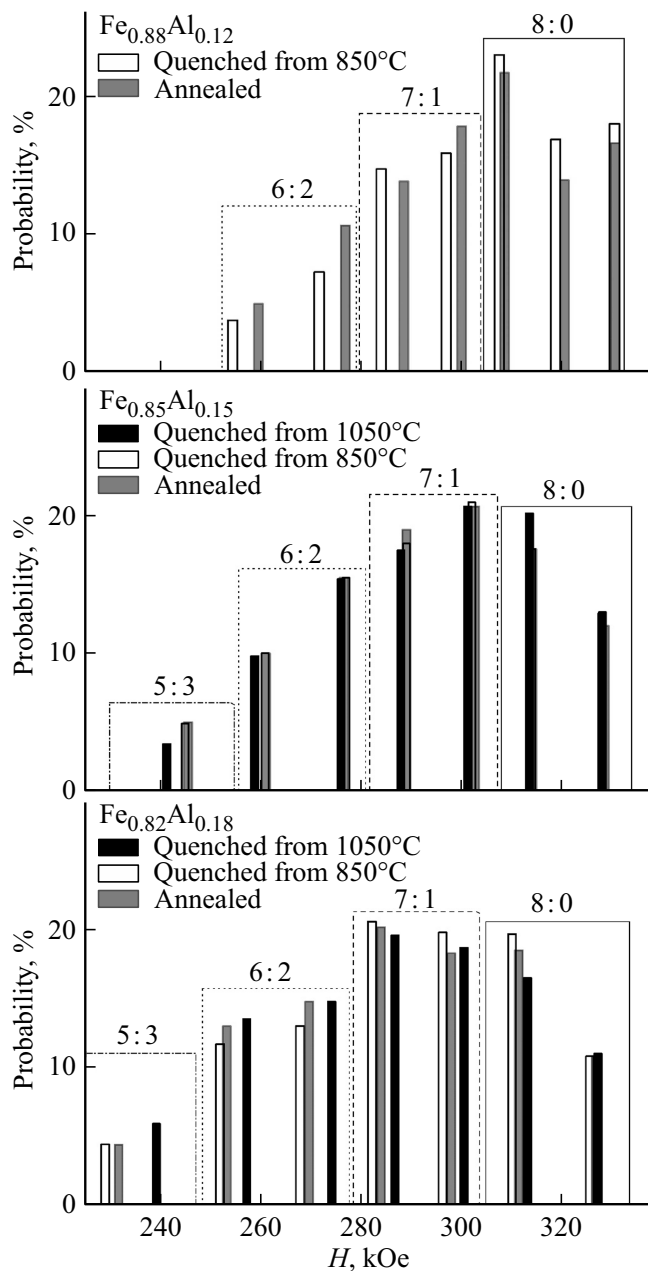


Рис. 5. Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением ЯГР-спектров образцов сплава железо-алюминий, приведенных на рис. 3.

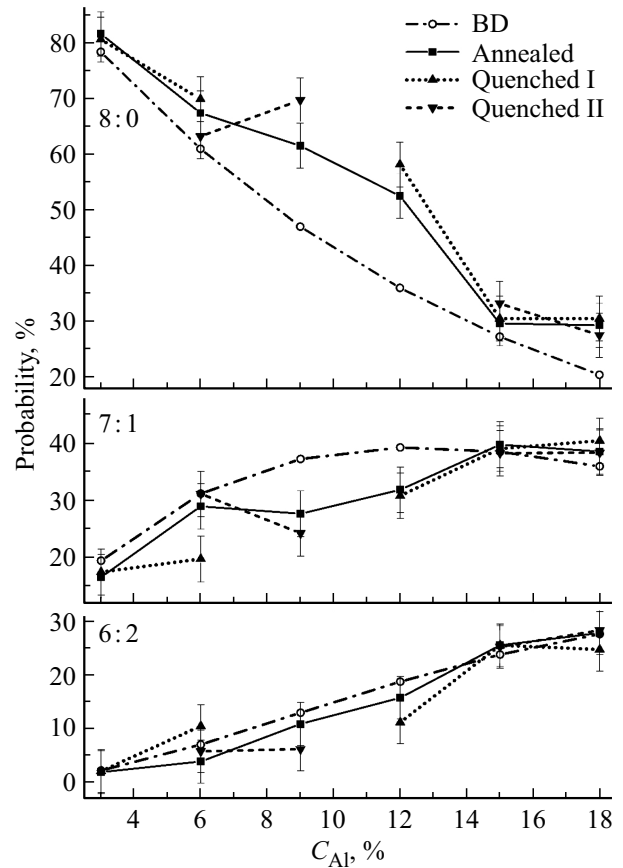


Рис. 6. Концентрационные зависимости интенсивностей вкладов в ЯГР-спектры конфигураций 8:0, 7:1 и 6:2. На графике сравниваются среднестатистические вероятности конфигураций с конфигурациями в образцах сплавов, прошедших разные термические обработки. Для экспериментальных значений интенсивностей показан интервал возможных ошибок. Среднестатистические вероятности (BD — binomial distribution, биномиальное распределение атомов по КС) показаны на графике полыми кружками, которые соединены штрих-пунктирными линиями.

дают увеличенный вклад в координацию 8:0, и на области, обогащенные алюминием, в которых алюминия настолько много, что они дают вклад в координации с большим, чем один, числом атомов в первой КС атома железа.

Моделирование распределения атомов по узлам ОЦК-решетки (программный пакет DISCUS [50]) показывают [51], что при концентрации C 6 at.% Al из атомов алюминия можно составить пары $B2$ так, что у каждого атома алюминия из шести возможных вторых соседей один будет атомом алюминия, остальные — атомы железа. При этом атомы каждой пары $B2$ будут настолько изолированными, что у них не будет атомов алюминия в числе первых и третьих соседей. Атомы в парах $B2$ расположены вдоль осей $\langle 100 \rangle$, которые в магнитомягких сплавах Fe-Al являются осями легкого намагничивания. Отличительной особенностью такого ближнего порядка являются вклады 4С атомов железа $I_1 = 24\%$

в координацию 7:1, 2С атомов железа $I_2 = 12\%$ в координацию 6:2 и соотношение этих интенсивностей $I_2/I_1 \approx 0.5$. Остальные атомы Fe находятся в координации 8:0, $I_0 = 64\%$. При среднестатистическом распределении 6% Al интенсивности отдельных координаций: 8:0 ($I_0 = 61.0\%$), 7:1 ($I_1 = 31.1\%$) и 6:2 ($I_2 = 7.0\%$). В экспериментальных спектрах сплава (6 at.% Al): после закалки $I_0 = 51\%$, $I_1 = 38\%$ и $I_2 = 10\%$; после отжига $I_0 = 67\%$, $I_1 = 29\%$ и $I_2 = 4\%$. Наблюдающиеся отклонения (превышающие погрешность $\pm 4\%$) как от модели пар B2, так и от среднестатистического распределения объясняются тем, что в сплаве реализуется другое локальное упорядочение.

Ранее методом рентгеновской дифракции нами было установлено, что в сплаве Fe-Al, содержащем 7–9 at.% алюминия имеются небольшие области, упорядоченные по типу B2 (кластеры B2, включающие пары B2 атомов Al–Al), и кластеры фазы $D0_3$ размером в одну элементарную ячейку $D0_3$ [32]. Поэтому необходимо проанализировать, как эти два типа локального упорядочения проявляют себя в ЯГР-спектрах сплавов. Рассмотрим результаты для сплава $Fe_{0.94}Al_{0.06}$ (6 at.% Al). В координации 6:2 независимо от условий термической обработки анализ ЯГР-спектров дает значения интенсивности вкладов I_2 (после закалки — 10%, после отжига — 4%), близкие к среднестатистическому (7%). После закалки интенсивность координации 7:1 ($I_1 = 38\%$) выше среднестатистической (31.1%), а координации 8:0 ($I_0 = 51\%$) ниже среднестатистической (61.0%), после отжига в ферромагнитном состоянии интенсивность координации 8:0 ($I_0 = 67\%$) несколько выше среднестатистической (61.0%), а координации 7:1 ($I_1 = 29\%$) близка к ней. Повышение интенсивности координации 8:0 после отжига в первую очередь связано с тем, что увеличивается относительный объем сплава, обедненного алюминием по сравнению со средней его концентрацией, и, как следствие, растет относительный объем богатой алюминием части. Скорее всего, в последней развивается локальное упорядочение. Пары Al–Al, образующие кластеры B2, дают основной вклад в координацию 6:2 (I_2). Если бы все атомы алюминия в этом сплаве были упорядочены в пары B2, то интенсивность I_2 должна была бы приближаться к 12%, а вклад от пар в интенсивность I_1 составил бы 24%.

Но атомов алюминия в парах B2 меньше, поскольку после закалки $I_2 = 10\%$, а после отжига $I_2 = 4\%$. Одновременно они дают вклад в координацию 7:1 (после закалки $I_1 = 20\%$, после отжига $I_1 = 8\%$). Если полная интенсивность I_1 после закалки 38% и после отжига 29%, то вклад в координацию 7:1 от отдельных атомов алюминия (по 8 атомов Fe около одного атома Al) или от $D0_3$ кластеров (по 6 атомов Fe на один атом Al в одном $D0_3$ кластере) после термической обработки — 18 и 21% соответственно. Отметим, что доли таких атомов практически не зависят от условий термической обработки. Таким образом, каждый отдельный атом Al

дает восемь атомов железа в координации 7:1, а в случае кластера $D0_3$ четыре атома Al дают 24 атома Fe в координации 7:1 или шесть атомов железа на один атом алюминия. Сами кластеры $D0_3$ должны давать вклад в координацию 4:4, когда в окружении одного атома железа по граням ОЦК-ячейки расположены атомы алюминия, соединительные линии между которыми — диагонали граней. Эти алюминиевые атомы являются друг для друга третьими соседями. Остальные атомы первой КС — атомы железа. При данной концентрации С, если все атомы алюминия участвуют в образовании кластеров $D0_3$, состоящих из одной ячейки $D0_3$, то максимальная доля конфигурации 4:4 в сплаве не может превышать $C/4 = 0.015$ ($I_4 \leq 1.5\%$), что находится за пределами чувствительности метода ЯГР-спектроскопии. Скорее всего именно поэтому конфигурация 4:4 в спектрах сплава, содержащего 6 at.% алюминия, не наблюдается.

Анализ показал, что если после закалки в сплаве довольно большая доля пар B2 (~ 0.6 Al), меньше отдельных атомов (~ 0.3 Al) и еще меньше ячеек $D0_3$, то после отжига уменьшаются доли пар B2 и отдельных атомов, но увеличивается доля ячеек $D0_3$. При этом доля ячеек $D0_3$ не настолько велика (мала), чтобы достичь порога чувствительности метода ЯГР-спектроскопии ($I_4 \ll 4\%$).

Координация 8:0 формируется в основном в областях с пониженным содержанием алюминия. На рис. 6 показан довольно быстро спадающий график среднестатистических значений I_0 при увеличении концентрации Al. Поэтому даже незначительные отклонения локальной концентрации алюминия в небольших областях сплава от средней концентрации приводят к существенным колебаниям вклада координации 8:0 в ЯГР-спектре. Экспериментальные значения I_0 при 9 и 12 at.% Al соответствуют среднестатистическим значениям интенсивности I_0 при 4–6% и 7–8%. Графики концентрационной зависимости параметра ОЦК-решетки, приведенные на рис. 1, показывают, что такие значительные отклонения от средних значений C_{Al} вряд ли возможны. Отдельные атомы алюминия (если они не имеют второго атома алюминия в первой, второй и третьей КС) имеют 8 атомов железа в своей первой КС, которые в спектре дают вклад только в координацию 7:1 — I_1 , интенсивность которого по данным эксперимента при 9 и 12 at.% Al существенно меньше среднестатистических значений.

Для основных типов локального порядка (кластеры B2 и $D0_3$), которые наблюдаются в сплаве Fe-Al, характерно следующее. От каждой пары атомов Al, упорядоченных по типу B2 (две пристыкованные гранями ячейки типа CsCl), в ЯГР-спектре имеются два вклада: I_1 (координация 7:1) и I_2 (6:2) ($I_2/I_1 = 0.5$). А отдельные ячейки фазы $D0_3$, в которых четыре атома алюминия расположены по концам диагоналей внутреннего куба так, что они между собой являются третьими соседями, содержат 4 атома железа, которые не имеют атома Al в ближайшем соседстве и дают вклад в I_0 (8:0), 24 атома железа, которые имеют только по одному атому Al в своей первой КС (I_1 , координация 7:1),

6 атомов железа, которые расположены в центрах граней ячейки $D0_3$, имеют по два атома Al в своей первой КС (I_2 , координация 6:2). Один атом железа, который центрирует эту ячейку, имеет 4 атома Al в первой КС (I_4 , координация 4:4).

Таким образом, можно сформулировать следующие закономерности формирования ЯГР-спектров сплавов железо-алюминий с содержанием алюминия в области неупорядоченного твердого раствора. ЯГР-спектр сплава равен сумме подспектров отдельных атомных конфигураций в ближайшем окружении поглощающего атома железа, реализованных в сплаве при определенных условиях. Интенсивность каждого из подспектров соответствует относительной объемной доле определенной конфигурации в образце сплава. Вклад в координацию 8:0 дают: 1 — обедненные алюминием области A2 фазы, 2 — отдельные кластеры фазы $D0_3$ (состоящие из одной ячейки $D0_3$). Одна такая ячейка содержит 4 атома алюминия и имеет 4 атома железа в координации 8:0. Поэтому если в таких ячейках содержится C_3 атомов алюминия, то и их вклад в координацию 8:0 или интенсивность I_0 равен C_3 . Вклад в координацию 7:1 дают: 1 — отдельные атомы алюминия (предположим, что концентрация алюминия в них равна C_1), 2 — кластеры фазы B2 (концентрация алюминия равна C_2) и 3 — ячейки фазы $D0_3$ (концентрация алюминия — C_3). Тогда $I_1 = 8C_1 + 4C_2 + 6C_3$. Далее, вклад в координацию 6:2 дают: 1 — кластеры фазы B2 (C_2) и 2 — ячейки фазы $D0_3$ (C_3). Тогда $I_2 = 2C_2 + 3/2C_3$. И естественно, что $C = C_1 + C_2 + C_3$. Координация 5:3 (I_3) при идеальных кластерах фаз B2 и $D0_3$ не имеет места. Но она, возможно, формируется в процессе увеличения (роста) размеров областей фаз B2 и $D0_3$ в промежуточных состояниях на дефектах атомной структуры — например, на вакансиях или нарушениях периодичности распределения атомов по узлам. В упорядоченной решетке фазы B2 все атомы железа имеют 8 атомов алюминия в первой КС (координация 0:8) и 6 атомов железа во второй ($n_1n_2 = 80$). В решетке фазы $D0_3$ имеются две координации для атомов железа 8:0 ($n_1n_2 = 06$) и 4:4 ($n_1n_2 = 40$). Нужно иметь в виду, что упорядоченные сверхрешетки могут формироваться только при стехиометрических составах 25 и 50 at.% Al для фаз $D0_3$ и B2 соответственно.

Анализ ЯГР-спектров сплавов образцов сплавов, содержащих 9 и 12 at.% Al, дает одинаковые отклонения для разных термических обработок от среднестатистических значений: интенсивность координации 8:0 выше, а координации 7:1 — ниже среднестатистической кривой (рис. 6), что соответствует расслоению. Повидимому, увеличивается относительный объем сплава с пониженной относительно средней концентрацией алюминия (растет интенсивность I_0), одновременно растет концентрация алюминия в областях с локальным упорядочением типа $D0_3$ (увеличение количества пар B2 должно приводить к увеличению интенсивности I_2 (координация 6:2)). Но в экспериментальных спектрах

при 9 и 12 at.% Al интенсивность этой координации после закалки имеет значения (6 и 11%) ниже среднестатистических (12.9 и 18.7%), а после отжига в пределах погрешности становится (11 и 16% соответственно) совпадающей со среднестатистическими. К сожалению, для сплавов, содержащих 12, 15 и 18 at.% алюминия мы не имеем результатов рентгеноструктурных исследований, которые могли бы дать дополнительную информацию о характере ближнего упорядочения и средних размерах областей с ближним порядком.

Естественно, что при таких концентрациях алюминия в сплавах не существуют изолированные атомы алюминия. Развитие областей фазы $D0_3$ в пределе может достичь объемной доли в 48% при $C = 12$ at.%, 60% при $C = 15$ at.% и 72% при $C = 18$ at.% Al. Если фаза $D0_3$ сосуществует с изолированными парами B2, то из 12 at.% атомов Al 4.1 at.% будут составлять пары B2, остальные 7.9 at.% — области пары $D0_3$, что в объемных долях составит 68.3 и 31.7% соответственно. Пары B2 дадут вклады в координации 7:1 ($I_1 = 16.4\%$) и 6:2 ($I_2 = 8.2\%$), а области фазы $D0_3$ дадут вклад в координацию 4:4 ($I_4 = 2\%$). В этом случае I_4 является очень слабым вкладом, который вряд ли может быть выделен из экспериментального спектра. Получается, что если после закалки интенсивности $I_1 = 31\%$ и $I_2 = 11\%$, а после отжига — $I_1 = 32\%$ и $I_2 = 16\%$, то заметное (на 45%) увеличение I_2 при сохранении величины I_1 связано главным образом с ростом областей фазы $D0_3$, поскольку увеличение числа пар B2 приводит к росту интенсивностей как I_2 , так и I_1 . Причем последняя интенсивность увеличивается в два раза быстрее, чем первая.

При концентрации 15 at.% Al объемная доля, содержащая изолированные кластеры B2 — 52.5%, а объемная доля областей фазы $D0_3$ — 47.5%. При 18 at.% Al эти же объемные доли соотносятся как 36.8 и 63.2%. В образцах сплава $Fe_{0.85}Al_{0.15}$ распределение интенсивностей по координациям (локальный порядок) является близким к среднестатистическому и практически не зависит от условий термической обработки: закалка в воде после выдержки при 850°C в течение 10 min, закалка после выдержки при 1050°C в течение 4 h или отжиг в ферромагнитном состоянии при 450°C в течение 1 h. Аналогично, ближний порядок не зависит от условий термических обработок в образцах сплава $Fe_{0.82}Al_{0.18}$, но в этом случае измеренные интенсивности I_0 и I_1 слегка превышают среднестатистические, а интенсивность I_2 совпадает со среднестатистическим значением I_2 .

Во всех спектрах образцов сплавов с концентрациями алюминия от 3 до 18 at.% не наблюдаются интенсивности I_4 , соответствующие координации 4:4, которые могут быть сигналом от атома железа, центрирующего ячейку $D0_3$. Но, начиная с 15 at.% Al, в ЯГР-спектрах появляются вклады координации 5:3 со значениями $I_3 = 3-5\%$ в зависимости от обработки при среднестатистическом значении $I_3 = 8.4\%$.

При 18 at.% Al $I_3 = 4\text{--}6\%$ (среднестатистическое значение $I_3 = 12.1\%$). Предположим, что при этих концентрациях (довольно далеко от стехиометрии Fe_3Al) идет рост областей, упорядоченных по типу $D0_3$, но они отличаются довольно высокой дефектностью: или большим количеством вакансий, или нарушениями периодичности распределения атомов алюминия по узлам решетки $D0_3$.

Для появления в ЯГР-спектре вклада от координации 4:4 или от четырех атомов Al в первой КС атома Fe, что характерно для фазы $D0_3$, необходимо, чтобы I_4 превысила 4%. Поскольку на одну ячейку фазы $D0_3$ приходится 4 атома алюминия, то максимальная доля таких ячеек в сплаве при концентрации алюминия C не может превышать значения $C/4$, или $I_4 \leq 3.75\%$ при $C = 15 \text{ at.}\% \text{ Al}$ и $I_4 \leq 4.5\%$ при $C = 18 \text{ at.}\% \text{ Al}$. Поэтому получается, что максимально возможный вклад фазы $D0_3$ в ЯГР-спектр находится на грани чувствительности метода. В пределах области фазовой диаграммы, соответствующей неупорядоченному твердому раствору атомов алюминия в ОЦК решетке железа, атомы алюминия могут быть распределены по трем возможным областям: неупорядоченная фаза A2, кластеры фазы B2 и области с порядком $D0_3$. Поэтому доля атомов алюминия, входящих в области фазы $D0_3$, является только частью от их общего количества, и вклад от координации 4:4 или от областей фазы $D0_3$ недостаточно велик, чтобы превзойти предел чувствительности метода ЯГР-спектроскопии ($\pm 4\%$).

4. Заключение

Дискретное разложение ЯГР-спектров сплавов на основе α -железа с небольшим содержанием алюминия дает возможность выделить вклады как от основных координаций, таких как 8:0, 7:1, 6:2 и 5:3, так и от гораздо более тонких конфигураций, соответствующих разному числу атомов во второй и третьей КС поглощающего атома железа. Метод характеризуется высоким разрешением по СТП, имея при этом довольно высокую чувствительность по интенсивности отдельных вкладов.

Определены параметры ближнего порядка — интенсивности вкладов отдельных координаций в области неупорядоченного твердого раствора 3–18 at.% алюминия в железе и их зависимость от концентрации алюминия. Показано, что наименьшие отклонения параметров от среднестатистических (практически, т. е. с учетом погрешности в $\pm 4\%$ они совпадают) наблюдаются при 3, 6 и 15, 18 at.% алюминия, а наибольшие — при 9 и 12 at.% алюминия. При этом интенсивности в координации 8:0 выше среднестатистических, а в координации 7:1 существенно ниже, что является признаком локального упорядочения атомов алюминия в решетке α -Fe. К тому же существенного влияния условий термической обработки образцов сплавов (закалка или отжиг) на характер локального упорядочения атомов алюминия не обнаружено. Если сравнить этот результат

с поведением константы магнитострикции в зависимости от условий охлаждения образца [30], то имеет место противоречие, которое требует дальнейшего специального изучения. Влияние на магнитострикцию скорости охлаждения образцов сплава с содержанием алюминия более 17 at.% показывает, что эффект обусловлен изменениями в ближнем атомном упорядочении, которые в настоящем исследовании не обнаружены.

В результате анализа результатов дискретного разложения ЯГР-спектров обнаружены тонкие особенности в распределении атомов алюминия по КС вокруг атома железа. Показано, например, что в основных координациях без атомов Al, с одним и двумя атомами Al разделяются также вклады без Al или с одним атомом Al во второй КС. При этом атомы алюминия являются четвертыми соседями друг для друга.

Развитый здесь подход (метод или методика) является весьма перспективным для изучения тонких особенностей (изменений) ближнего порядка в бинарных сплавах системы Fe-Al в области фазы A2 (неупорядоченного твердого раствора). Изменения могут происходить в результате разнообразных термических обработок, в том числе и в магнитном поле или в поле механических напряжений. Метод ЯГР-спектроскопии достаточно чувствителен к довольно малым изменениям количества атомов алюминия в первой КС атома железа и при этом „видит“ атомы второй сферы. В то же время, для повышения достоверности результатов анализа ЯГР-спектров полезно иметь информацию о характере и размере областей ближнего порядка, которые могут реализоваться в сплаве железо-алюминий.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Магнит“, Г.р. № 122021000034-9), с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Bradley, A.H. Jay. Proc. R. Soc. London. Ser. A **136**, 829, 210 (1932). <https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0075>
- [2] A.S. Freitas, D.F. de Albuquerque, I.P. Fittipaldi, N.O. Moreno. J. Magn. Magn. Mater. **362**, 226 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.03.055>
- [3] A. Oubelkacem, I. Essaoudi, A. Ainane, F. Dujardin, J. Ricardo de Sousa, M. Saber. Physica A **389**, 17, 3427 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2010.04.033>
- [4] R.D. Shull, H. Okamoto, P.A. Beck. Solid State Commun. **20**, 9, 863 (1976). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)91292-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)91292-8)

- [5] S. Takahashi, X.G. Li, A. Chiba. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 50, 11243 (1996). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/8/50/045/pdf>
- [6] S. Takahashi, H. Onodera, X.G. Li, S. Miura. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 43, 9235 (1997). DOI: 10.1088/0953-8984/9/43/009
- [7] K. Oki, S. Towata, M. Tamiya, T. Eguchi. *Trans. Jpn Inst. Met.* **22**, 11, 771 (1981). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.22.771>
- [8] K. Oki, H. Sagane, T. Eguchi. *Jpn J. Appl. Phys.* **13**, 5, 753 (1974). <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.13.753/meta>
- [9] S.M. Allen, J.W. Cahn. *Acta Met.* **24**, 5, 425 (1976). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90063-8)
- [10] S.M. Allen, J.W. Cahn. *Scripta Metallurg. Mater.* **10**, 5, 451 (1976). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90171-X](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90171-X)
- [11] S.M. Allen. *Phil. Mag.* **36**, 1, 181 (1977). DOI: 10.1080/00318087708244456
- [12] W. Köster, T. Gödecke. *Z. Metallkd.* **71**, 12, 765 (1980).
- [13] K. Oki, A. Yamamura, M. Hasaka, T. Eguchi. *Trans. Jpn Inst. Met.* **18**, 7, 520 (1977). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.18.520>
- [14] M. Hasaka. *Trans. Jpn Inst. Met.* **21**, 10, 660 (1980). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.21.660>
- [15] H. Sagane, K. Oki, T. Eguchi. *Trans. Jpn Inst. Met.* **18**, 6, 488 (1977). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.18.488>
- [16] K. Oki, A. Yamamura, K. Kudo, T. Eguchi. *T. Trans. Jpn. Inst. Met.* **20**, 8, 451 (1979). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.20.451>
- [17] K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma. *J. Alloys Comp.* **668**, 97 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.215>
- [18] U.R. Kattner, B.P. Burton. *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Al-Fe*. ASM International, Materials Park, OH (1993). P. 12. http://www.asminternational.org/documents/10192/1850140/57751G_Frontmatter.pdf/c36ceb4e-d6ec-4804-b319-e5b0600ea65d
- [19] J. Steinert. *Physica Status Solidi B* **21**, 1, K13 (1967). <https://doi.org/10.1002/pssb.19670210149>
- [20] H. Wagner, H. Gengnagel. *Physica Status Solidi B* **9**, 1, 45 (1965). <https://doi.org/10.1002/pssb.19650090105>
- [21] M. Sugihara. *J. Phys. Soc. Jpn* **15**, 7, 1456 (1960). <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.15.1456>
- [22] H.J. Birkenbeil, R.W. Cahn. *J. Appl. Phys.* **32**, 3, S362 (1961). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2000470>
- [23] H.J. Birkenbeil, R.W. Cahn. *Proc. Phys. Soc.* **79**, 4, 831 (1962). DOI: 10.1088/0370-1328/79/4/321
- [24] J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, K.B. Hathaway, A.E. Clark, T.A. Lograsso, G. Petculescu. *J. Appl. Phys.* **111**, 2, 023905 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3674318>
- [25] A.E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, D. Wu, T.A. Lograsso. *J. Appl. Phys.* **103**, 7, 07B310-1 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2831360>
- [26] H. Thomas. *Z. Metallkd.* **41**, 6, 185 (1950).
- [27] H. Thomas. *Z. Physik* **129**, 2, 219 (1951).
- [28] R. Kuentzler. *J. Physique* **44**, 10, 1167 (1983). <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00209700>
- [29] S.M. Allen, J.W. Cahn. *Acta Met.* **23**, 9, 1017 (1975). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90106-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90106-6)
- [30] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Magnetic Alloys for Technical Applications. Soft Magnetic Alloys, Invar and Elinvar Alloys* / Ed. H.P.J. Wijn. Springer-Verlag (1994). 7.1.2.3.3 Magnetostriction constants. P. 55–58. https://link.springer.com/chapter/10.1007/10065028_17 (доступ ограничен)
- [31] И.Б. Кекало, Б.А. Самарин. *Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами*. Металлургия, М. (1989). 496 с.
- [32] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов. *ФТТ* **60**, 9, 1619 (2018). DOI: 10.21883/ФТТ.2018.09.46375.028 [N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.A. Lukshina, O.P. Smirnov. *Phys. Solid State* **60**, 9, 1661 (2018). DOI: 10.1134/S106378341809010X]
- [33] F. Adunka, M. Zehetbauer, L. Trieb. *Physica Status Solidi A* **62**, 1, 213 (1980). <https://doi.org/10.1002/pssa.2210620124>
- [34] H.J. Leamy. *Acta Metallurgica* **15**, 12, 1839 (1967).
- [35] М.В. Петрик, Ю.Н. Горностырев. *ФММ* **114**, 6, 514 (2013). [M.V. Petrik, Yu.N. Gornostyrev. *Phys. Met. Metallogr.* **114**, 6, 469 (2013). DOI: 10.1134/S0031918X13060112]
- [36] В.И. Иверонова, А.И. Минаев, В.М. Силонов. *ФММ* **33**, 5, 978 (1972).
- [37] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина. *ФТТ* **61**, 11, 2000 (2019). DOI: 10.21883/ФТТ.2019.11.48398.525 [Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina. *Phys. Solid State* **61**, 11, 1960 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419110118]
- [38] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина. *ФТТ* **61**, 1, 12 (2019). DOI: 10.21883/ФТТ.2019.01.46889.174 [Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina. *Phys. Solid State* **60**, 12, 2370 (2018). DOI: 10.1134/S1063783419010050]
- [39] О.И. Горбатов, А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, А.В. Рубан, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ЖЭТФ* **139**, 5, 969 (2011). [O.I. Gorbатов, A.R. Kuznetsov, Y.N. Gornostyrev, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, A.V. Ruban, Y.P. Chernenkov, V.I. Fedorov. *JETP* **112**, 5, 848 (2011).]
- [40] O.I. Gorbатов, Yu.N. Gornostyrev, A.R. Kuznetsov, A.V. Ruban. *Solid State Phenomena* **172–174**, 618 (2011).
- [41] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach. *Acta Metallurg. Mater.* **42**, 3, 743 (1994).
- [42] Г. Вертхейм. *Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения*. Мир, М. (1966). 172 с. [G.K. Wertheim. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press Inc., N.Y. (1964).]
- [43] М.В. Стеарнс. *Phys. Rev. B* **6**, 9, 3326 (1972).
- [44] Н.В. Ершов, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, В.П. Пилюгин, В.В. Сериков. *ФТТ* **51**, 6, 1165 (2009). [N.V. Ershov, N.M. Kleinerman, V.A. Lukshina, V.P. Pilyugin, V.V. Serikov. *Phys. Solid State* **51**, 6, 1236 (2009).]
- [45] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, Н.В. Ершов. *ФТТ* **52**, 2, 316 (2010). [V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, V.A. Lukshina, N.V. Ershov. *Phys. Solid State* **52**, 2, 339 (2010).]
- [46] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Magnetic Alloys for Technical Applications. Soft Magnetic Alloys, Invar and Elinvar Alloys* / Ed. H.P.J. Wijn. Springer-Verlag (1994). 7.1.2.2.1 Phase diagrams, lattice parameters and density, thermal expansion. P. 42. https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lb_978-3-540-47246-9_11
- [47] В.С. Русаков. *Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*. ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000). 438 с.

- [48] V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadeville, A. Finel, R. Caudron, F. Solal. *Physica B: Condens. Matter* **180–181**, 2, 811 (1992).
- [49] V. Pierron-Bohnes, S. Lefebvre, M. Bessiere, A. Finel. *Acta Metallurg. Mater.* **38**, 12, 2701 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90284-N](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90284-N)
- [50] М.В. Петрик, Ю.Н. Горностырёв. *ФММ* **114**, 6, 514 (2013).
[M.V. Petrik, Y.N. Gornostyrev. *Phys. Met. Metallogr.* **114**, 6, 469 (2013).]
- [50] Th. Proffen, R.B. Neder. *J. Appl. Crystallography* **30**, 2, 171 (1997).
- [51] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B: Condens. Matter* **396**, 1–2, 220 (2007).

Редактор Е.В. Толстякова