

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'71:543.429.3

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ  
ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Fe–Al–M (M = Ga, V, Mn)  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЯ

© 2019 г. Е. В. Воронина<sup>а, \*</sup>, А. К. Аль Саеди<sup>а</sup>, А. Г. Иванова<sup>а</sup>, А. К. Аржников<sup>б</sup>, Е. Н. Дулов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

<sup>б</sup>УдмФИЦ, ул. Кирова, 132, Ижевск, 426000 Россия

\*e-mail: evoronina2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

После доработки 25.06.2019 г.

Принята к публикации 10.07.2019 г.

Изучена возможность и приведены условия синтеза упорядоченных тройных сплавов  $Fe_{65}Al_{35-x}M_x$  и  $Fe_{65-y}Al_{35}M_y$  ( $x, y = 0, 3, 5, 10$  ат. %,  $M = V, Ga, V, Mn$ ). В качестве материалов-предшественников для упорядоченных сплавов использовались нанокристаллические метастабильные разупорядоченные тройные сплавы, полученные с помощью механосплавления из элементарных компонентов. С помощью термообработки механосинтезированных материалов было достигнуто однофазное состояние с  $B2$  сверхструктурой для сплавов с добавками Ga и V, с  $D0_3$  сверхструктурой – для сплавов с добавками V и Mn.

**Ключевые слова:** упорядоченные тройные сплавы на основе Fe–Al, механосинтез, структура, сверхтонкие взаимодействия

DOI: 10.1134/S0015323019120179

## ВВЕДЕНИЕ

В исследованиях [1, 2] показано, что сплавы Fe–Al обладают набором практически важных свойств, таких как высокие удельная прочность, стойкость к коррозии, жаропрочность и хорошая прочность при промежуточных температурах. Поэтому интерметаллиды системы Fe–Al всегда рассматривались как перспективные материалы для создания на их основе конструкционных материалов для использования в высокотемпературных и агрессивных средах. Однако низкая пластичность при растяжении и хрупкое разрушение при комнатной температуре ограничивают их применение. Известно, что введение в сплав небольших добавок третьего элемента, например бора, приводит к увеличению пластичности и поглощению энергии при испытаниях на удар [2–7].

На основе результатов работ [8–10] была предсказана возможность создания важных для технических применений сплавов Fe–Al с добавками Ga или V, в которых сочетаются магнитоупругие свойства, обеспечивающие достаточно высокие значения магнитострикции, и хорошая механическая прочность. Такого рода сплавы перспективны в качестве материалов для сенсоров и преобразователей, поскольку в дополнение к высоким значени-

ям магнитострикции эти сплавы недороги и их можно подвергать механической обработке. Тройная система Fe–Al–V давно привлекает к себе внимание в связи с проявлением аномальных транспортных свойств электронов в сплавах с  $D0_3$ -сверхструктурой  $(Fe_{1-x}V_x)_3Al$  [11]. Таким образом, потенциал практических применений сплавов железо–алюминий с добавками третьего элемента не исчерпан, и понимание роли такого легирования имеет важное значение для улучшения их конструкционных и функциональных свойств. В дополнение, упорядоченные сплавы Fe–Al с содержанием Al > 30 ат. % оказались удобными модельными объектами для исследования природы возникновения и стабилизации магнитных неоднородностей в структурно-однородных магнетиках, в частности, несоразмерных спиновых структур [12].

Система Fe–Al является примером двойной системы с ограниченной растворимостью при комнатной температуре [13], но с помощью механического сплавления твердые растворы Fe(Al) были получены почти во всех диапазонах состава [14, 15]. Известно, что одним из способов получения однофазных неравновесных нанокристаллических неупорядоченных сплавов является метод

механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице. Механосплавление обеспечивает синтез интерметаллических соединений и твердых растворов, в том числе в несмешиваемых системах [16, 17]. Среди методов синтеза материалов механическое сплавление заслуживает внимания из-за универсальности и экономичности процесса. Можно привести много примеров сплавов, в которых температура кипения легкоплавких металлов ниже температуры плавления второго реагента – тугоплавкого металла, вследствие чего интересный по ожидаемым свойствам сплав или интерметаллид либо не может быть получен, либо его получение в однофазном состоянии с заданной концентрацией компонентов традиционными методами металлургии затруднительно. Имеются единичные работы, посвященные комплексным структурным и магнитным исследованиям тройных систем Fe–Al–V, Fe–Al–Mn, Fe–Al–B, Fe–Al–Ga [8–11, 18–23], а в диапазоне концентраций – 30–35 ат. % Al, 5–10 ат. % третьего элемента – такие публикации не найдены. Цель данной работы состояла в изучении возможности синтеза упорядоченных тройных сплавов систем  $Fe_{65}Al_{35-x}M_x$  и  $Fe_{65-y}Al_{35}M_y$  ( $x, y = 0, 3, 5, 10$  ат. %,  $M = V, Ga, Mn$ ) с использованием нанокристаллических метастабильных материалов, предварительно полученных с помощью механосплавления из элементарных компонентов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве компонентов для механосинтеза использовались порошки чистых элементов: железа (99.98%), алюминия (99.99%), галлия (99.99%), бора (99.98%), марганца (99.9%), феррованадия ( $Fe_{60}V_{40}$ ), с размером частиц менее 300 мкм. Для получения бинарного сплава закладывалась смесь порошков Fe и Al, тройных сплавов – смесь Fe, Al и одного из вышеперечисленных материалов в весовых пропорциях, соответствующих целевым концентрациям компонентов сплава. Механическое сплавление проводилось в планетарной мельнице FRITSCH P-7 в атмосфере аргона. Ранее было выполнено детальное изучение процесса механического сплавления в системе Fe–Al на примере сплава Fe–32 ат. % Al [24]. Исходя из предшествующих исследований, в данной работе были выбраны длительность и условия механосинтеза: материалы измельчающих средств, соотношение загружаемой смеси и измельчающих шаров. Измельчающие сосуды и шары были изготовлены из стали ШХ15. Длительность механосинтеза составляла 16 ч, поскольку результаты работы [24] показали, что такое время воздействия является достаточным для получения однофазных однородных сплавов железа с *sp*-элементами (Al, Si и т.д.) без заметного загрязнения материалом измельчающих средств. Химический

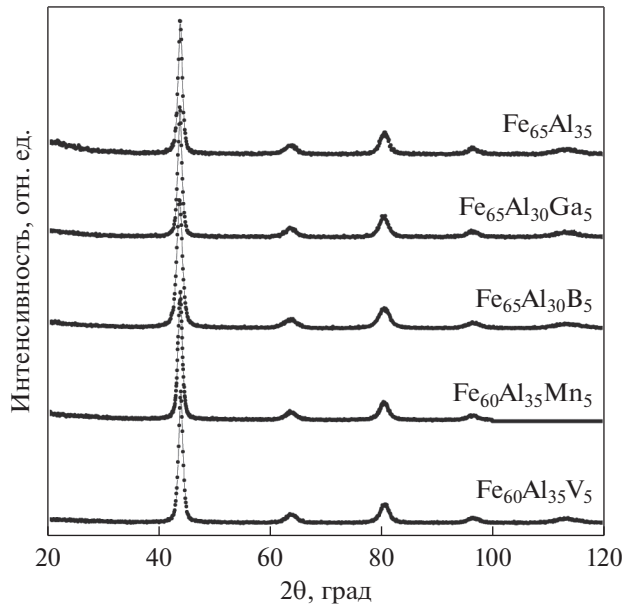
анализ сплавов проводился с помощью атомного эмиссионного спектрометра SPECTRO-FLAME-MODULA D с индуктивно-связанной плазмой и вторичного ионного масс-спектрометра MS7201. Результаты этих исследований показали, что содержание компонентов в сплаве совпадало с номинальным содержанием, заложенным в смесь для механосинтеза, в пределах  $\pm 0.5$  ат. %.

Материалы  $Fe_{65}Al_{35}$ ,  $Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y}$  ( $M_y = Ga, V$ ;  $M_x = V, Mn$ ;  $x, y = 3, 5, 10$  ат. %) после механосинтеза на следующем этапе подвергались термообработке: отжигу в индукционной печи в вакууме с последующей закалкой в воду. Скорость охлаждения образцов оценивается в  $\approx 25$ –30 град/с. Температура и длительность отжига для разных систем варьировались. Аттестация структурного состояния осуществлялась методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре с использованием дифрактометров ДРОН-3М и SMARTLAB (Rigaku) с  $CuK\alpha$ -излучением (Ni монохроматор). Фазовый состав полученных материалов определялся обработкой дифрактограмм методом полнопрофильного анализа Ритвельда (WPPF, PDXL 2) с использованием базы данных ICDD PDF-2. Расчет среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР)  $\langle L \rangle$  и уровня микродеформации выполнялся по методу Уоррена–Авербаха с помощью аппроксимации функциями Фойгта [25]. Мессбауэровские спектры (МС) на ядрах  $^{57}Fe$  измерялись с использованием спектрометра MS-1104 Em в режиме постоянных ускорений с источником  $^{57}Co$  в матрице Rh при температурах 300 и 80 К. В качестве эталона для калибровки скоростной шкалы использовалась фольга  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры обрабатывались с использованием программного продукта SpectrRelax [26].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Механическое сплавление.** Согласно равновесным фазовым диаграммам состояний [13] область существования разупорядоченных твердых растворов в сплавах Fe–Al ограничивается 20.5 ат. % Al. Известно, что методами механоактивации удается продлить область пересыщенных разупорядоченных твердых растворов до 70 ат. % Al [27].

На дифрактограммах всех сплавленных материалов после 16 ч механосинтеза (рис. 1) присутствует только система сильно уширенных ОЦК-рефлексов, сдвинутых относительно положений линий чистого  $\alpha$ -Fe. Последнее указывает на растворение Al и атомов третьего химического элемента в железе и формирование ОЦК твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe. Какие-либо другие рефлексы, свидетельствующие о присутствии непрореагировавших примесей или указывающие на наличие интерметаллидов, не обнаруживаются.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ ,  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $\text{M}_y = \text{Ga}, \text{B}$ ;  $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$ ;  $x, y = 5$  ат. %) после механического сплавления.

Рассчитанные параметры ОЦК решетки  $a$  синтезированных сплавов приведены в табл. 1, и, в частности, для сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  согласуются с результатами работ [28–30]. Как видно, тенденция к возрастанию параметра решетки наблюдается для сплавов системы Fe–Al–Ga. Для образцов системы Fe–Al–B значения постоянной решетки  $a$  ниже, чем для бинарного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ , что, в соответствии с [21], характерно для атомов бора в решетке FeAl в качестве примеси замещения.

**Таблица 1.** Структурные данные и параметр сверхтонкого взаимодействия для образцов после механического сплавления:  $a$  – параметр решетки,  $\langle L \rangle$  – размер ОКР и  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  – среднее СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$

Сплав	$a^*$ , нм	$\langle L \rangle^{**}$ , нм	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ , Тл
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$	0.2920	5	21.8
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Ga}_5$	0.2920	4	22.0
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{25}\text{Ga}_{10}$	0.2924	4	22.3
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$	0.2918	2	23.8
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{25}\text{B}_{10}$	0.2906	3	24.5
$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{35}\text{V}_5$	0.2919	4	15.4
$\text{Fe}_{55}\text{Al}_{35}\text{V}_{10}$	0.2917	4	10.2
$\text{Fe}_{62}\text{Al}_{35}\text{Mn}_3$	0.2920	4	21.8
$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{35}\text{Mn}_5$	0.2921	3	17.4

\* Погрешность в определении  $a$ :  $\pm 4 \times 10^{-4}$  нм для системы FeAl.

\*\* Погрешность определения размеров ОКР:  $\pm 2$  нм.

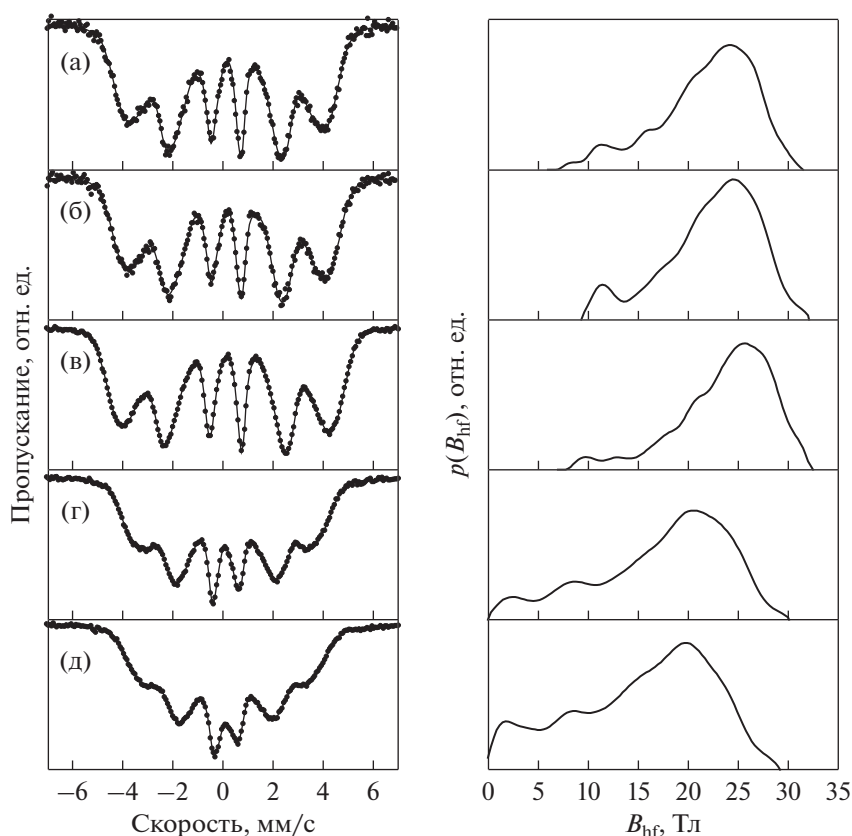
Вычисленные значения  $a$  для механосплавленных образцов Fe–Al–V и Fe–Al–Mn не противоречат данным работ [18, 22]. Значения среднего размера ОКР  $\langle L \rangle$  лежат в интервале 2–5 нм, при одинаковом, в пределах погрешности, уровне гомогенной микродеформации  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \approx 0.2\text{--}0.3\%$ . Все механосинтезированные материалы находятся в нанокристаллическом состоянии.

Данные мессбаэровской спектроскопии подтверждают неупорядоченное однофазное состояние синтезированных сплавов. Большое число неэквивалентных позиций, характерных для атомноразупорядоченного твердого раствора, отчетливо видно на МС сплавов Fe–Al с примесями и распределениях сверхтонкого магнитного поля (СТМП)  $p(B_{\text{hf}})$  (рис. 2). Для сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  среднее значение СТМП (табл. 1) хорошо согласуется с известными ранее результатами для разупорядоченных кристаллических и аморфных сплавов [28–30].

В распределениях СТМП  $p(B_{\text{hf}})$  сплавов с Ga, V, B, Mn не обнаруживаются явно компоненты, которые могут быть отнесены к равновесным фазам с известными параметрами сверхтонких взаимодействий (СТВ).

Анализ значений среднего СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в синтезированных сплавах показывает, что введение примеси Ga в бинарный сплав практически не изменяет вид  $p(B_{\text{hf}})$  и приводит к незначительному возрастанию среднего СТМП. Наличие в сплаве 5 ат. % примеси бора существенно увеличивает среднее СТМП на  $\approx 2.0$  Тл (рис. 2, табл. 1). Добавка ванадия вызывает существенное уменьшение среднего СТМП  $^{57}\text{Fe}$  на  $\approx -1.3$  Тл на 1 ат. % V. Это согласуется с видом МС [16], которые при комнатной температуре кроме вклада, характеризующегося широким распределением СТМП, содержат магнитно-нерасщепленную компоненту. Таким образом, полученные в работе данные рентгеноструктурных и мессбаэровских измерений показывают, что механосинтезированные тройные сплавы на основе  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  с Ga, B, V, Mn являются структурно- и магнитно-однофазными объектами с нанометровым размером ОКР и высокой степенью микроискажений. На следующем этапе выполнялась термообработка синтезированных материалов.

**Термообработка (отжиг).** Исходя из фазовой диаграммы состояний [13], для сплавов Fe с концентрацией 35 ат. % Al, при температурах отжига от 500 до 800°C возможно образование  $D0_3$ - и  $B2$ -сверхструктур. В упорядоченных сплавах сохраняется частичный химический беспорядок, обусловленный тем, что данное содержание Al является промежуточным между стехиометрическими концентрациями для  $D0_3$  (25 ат. % Al) и  $B2$  (50 ат. % Al) сверхструктур. Если рассматривать элементарную ячейку с удвоенным параметром решетки  $2a$ , то на рентгеновских дифрактограммах наряду с ОЦК



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры сплавов в неупорядоченном нанокристаллическом состоянии и соответствующие распределения СТМП  $p(B_{hf})$  ( $T_{изм} = 300$  К): (а)  $Fe_{65}Al_{35}$ , (б)  $Fe_{65}Al_{30}Ga_5$ , (в)  $Fe_{65}Al_{30}B_5$ , (г)  $Fe_{60}Al_{35}Mn_5$ , (д)  $Fe_{60}Al_{35}V_5$ . Погрешность в определении среднего СТМП  $\pm 0.2$  Тл.

структурными рефлексами (220), (400) и т.д. будут наблюдаться два наиболее интенсивных сверхструктурных рефлекса (111) и (200) при упорядочении  $D0_3$ -типа и один наиболее интенсивный рефлекс (200) при упорядочении  $B2$ -типа. Порошки  $Fe_{65}Al_{35-x}Ga_x$  ( $x = 5, 10$  ат. %) после сплавления отжигались при  $800^\circ C$  (1 ч) и затем охлаждались до температуры, соответствующей области существования  $B2$ -сверхструктуры  $-700^\circ C$  [13], при которой выдерживались 32 ч. Упорядоченный сплав  $Fe_{65}Al_{35}$  служил в качестве эталонного и подвергался аналогичной термообработке.

На дифрактограммах после отжига (рис. 3), обнаруживаются только пики  $B2$  ( $Fe_{65}Al_{35}$ ,  $Fe_{65}Al_{30}Ga_5$ ) или  $D0_3$  ( $Fe_{65}Al_{30}B_5$ ) сверхструктур, т.е. образцы находятся в состоянии с дальним композиционным порядком. Ширина рентгеновских рефлексов существенно меньше ширины соответствующих пиков на дифрактограммах нанокристаллических сплавов до отжига. Значение постоянной  $B2$ -решетки отожженных образцов с добавкой Ga выше, чем для упорядоченного по  $B2$ -типу бинарного сплава  $Fe_{65}Al_{35}$  (табл. 2).

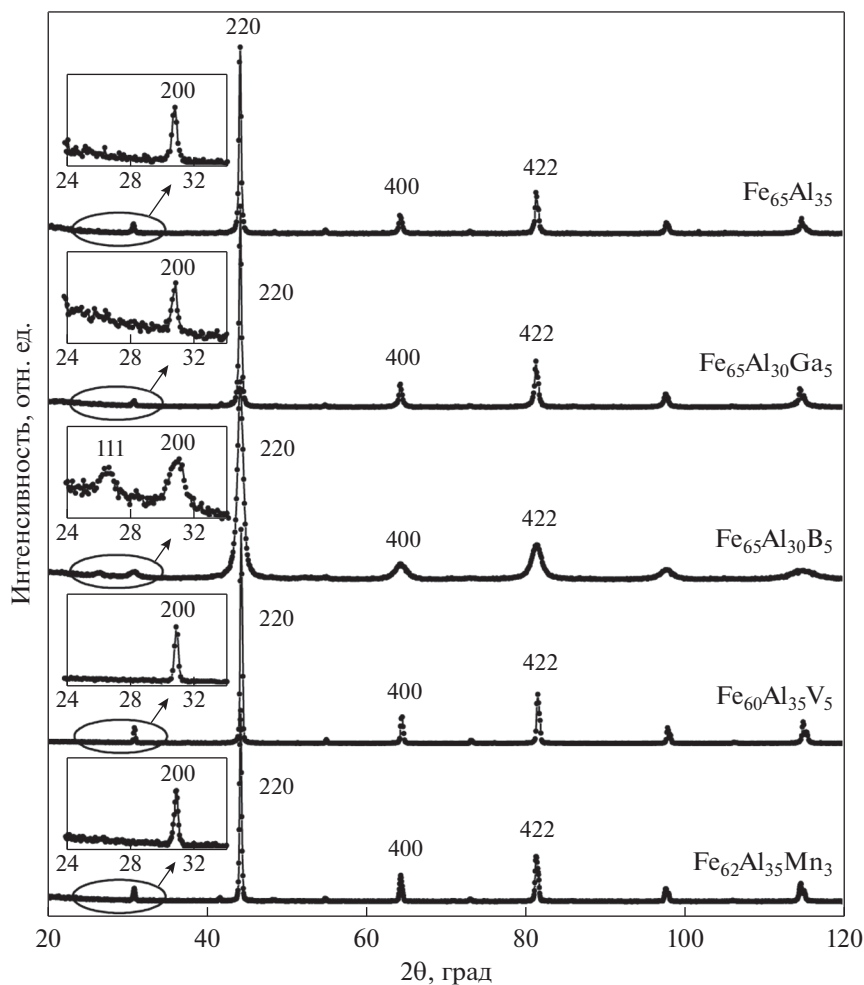
МС отожженных сплавов  $Fe_{65}Al_{35}$  и  $Fe_{65}Al_{30}Ga_5$  состоят из магнитно-нерасщепленной одиноч-

ной линии при понижении температуры вплоть до 80 К (рис. 4). В случае образования многофазного состояния, вызванного химическим расслоением сплава, в МС при  $T > 80$  К кроме немагнитной компоненты должны были бы проследиваться составляющие со значительным СТМП. При  $T_{изм} = 80$  К и ниже, в МС наблюдается значительное уширение, а затем – магнитное расщепление синглета. В нейтронографических исследованиях

**Таблица 2.** Температура отжига, тип структуры, параметр решетки –  $a$  и среднее СТМП –  $\langle B_{hf} \rangle$  при  $T_{изм} = 80$  К для образцов после отжига

Сплав	$T_{отж}, ^\circ C$	Структура	$a^*$ , нм	$\langle B_{hf} \rangle$ , Тл
$Fe_{65}Al_{35}$	700	$B2$	0.2894	4.0
$Fe_{65}Al_{30}Ga_5$	700	$B2$	0.2897	6.1
$Fe_{65}Al_{30}B_5$	400	$D0_3$	0.5792	17.8
$Fe_{60}Al_{35}V_5$	800	$B2$	0.2891	0
$Fe_{62}Al_{35}Mn_3$	800	$D0_3$	0.5791	6.7

\* Погрешность в определении  $a$ :  $\pm 1 \times 10^{-4}$  нм для образцов после отжига.



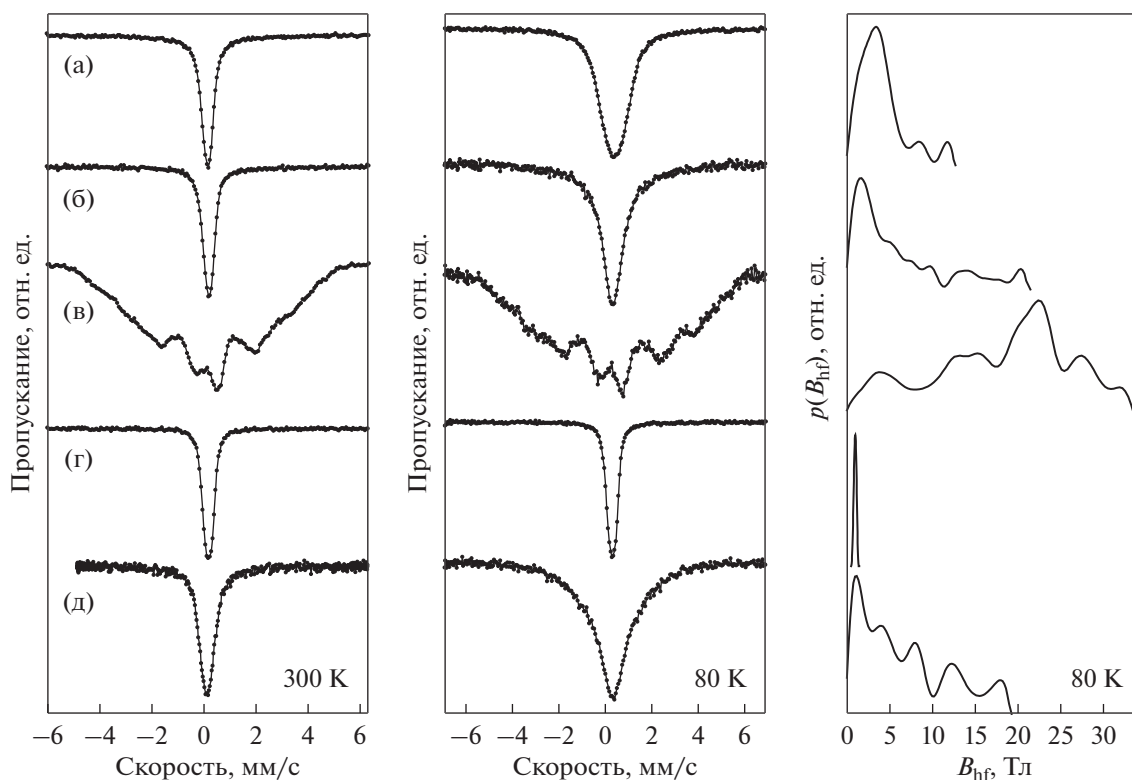
**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ ,  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$  ( $\text{M}_y = \text{Ga}, \text{B}$ ;  $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$ ;  $x, y = 3, 5$  ат. %) после механического сплавления и последующего отжига. На вставке – участок дифрактограммы, в котором наблюдаются (111) и (200) сверхструктурные отражения.

[12] упорядоченных по  $B2$ -типу сплавов  $\text{Fe}-\text{Al}$  была обнаружена корреляция магнитных моментов, интерпретированная с позиций волн спиновой плотности (ВСП). В работе [31] на основе низкотемпературных измерений во внешних магнитных полях было предложено объяснение магнитного поведения упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  и  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Ga}_5$  в рамках модели магнитного фазового расслоения. Модель предполагает существование двух магнитных подсистем: ферромагнитного типа и ВСП. ВСП нестабильна уже при  $T_{\text{изм}} = 30-50$  К, а при 80 К в системе магнитных моментов развивается релаксационный процесс с временами релаксации меньше мессбауровского временного окна. Поэтому в МС сплавов  $\text{Fe}-\text{Al}$  с содержанием  $\text{Al} > 32$  ат. % при  $T > 80$  К наблюдается только магнитно-нерасщепленная компонента.

Небольшое уменьшение параметра решетки ( $3-5 \times 10^{-4}$  нм), обнаруженное в тройных сплавах  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35}\text{V}_x$  ( $x = 5, 10$  ат. %), соответствует струк-

турным данным работ [18, 19, 32]. Добавление ванадия приводит также к уменьшению среднего изомерного сдвига на ядре железа по сравнению с его значением для  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ , а падение  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  (табл. 2) соответствует тенденциям, наблюдавшимся как в экспериментальных, так и в теоретических работах [19, 33]. Оба эффекта являются результатом “притока”  $d$ -электронов при введении атомов V в решетку Fe, приводящего к уменьшению поляризации электронов проводимости [34]. Дифракционные данные и изменения параметров СТВ указывают на реализацию тройных  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35}\text{V}_x$  сплавов с  $B2$ -сверхструктурой.

Согласно фазовой диаграмме состояний тройной системы  $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Mn}$ , исследованной в работе [35], сплавы с заданной концентрацией  $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35}\text{Mn}_x$  ( $x = 3, 5$  ат. %) должны иметь ОЦК ( $B2$ ) структуру. На дифрактограмме сплава с добавкой марганца после механосинтеза преобладают рефлексы  $D0_3$  сверхструктуры, однако регистрируются и отражения, соответствующие мета-

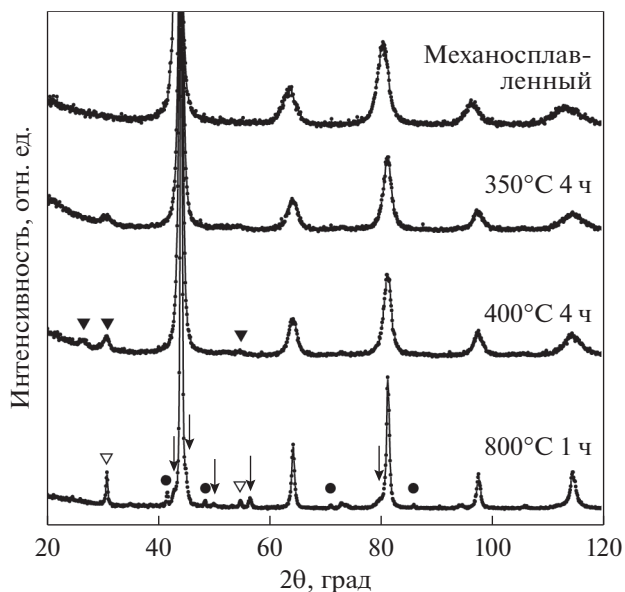


**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры, измеренные при  $T_{\text{изм}} = 300$  и  $80$  К, и соответствующие распределения СТМП  $p(B_{\text{hf}})$  при  $T_{\text{изм}} = 80$  К для сплавов после механического сплавления и последующего отжига (а)  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ , (б)  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Ga}_5$ , (в)  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$ , (г)  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}\text{V}_5$ , (д)  $\text{Fe}_{62}\text{Al}_{35}\text{Mn}_3$ .

стабильной фазе  $\text{Fe}_2\text{Al}$  ( $L_2$ ), количество которой оценивается в 1.5 мас. %. Образование этой фазы связываем с недостаточно высокой для данной системы скоростью закалки. МС сплава  $\text{Fe}_{62}\text{Al}_{35}\text{Mn}_3$  после отжига демонстрирует увеличение сверхтонкого магнитного расщепления со средним  $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 6.7$  Тл (рис. 4, табл. 2), что значительно выше среднего СТМП в упорядоченном сплаве  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ .

В сплавах  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$  ( $x = 5, 10$  ат. %) с помощью высокотемпературной обработки не удалось получить упорядоченное однофазное состояние. После отжига при  $T = 800^\circ\text{C}$  (1 ч) согласно дифракционным измерениям структура сплава характеризуется фазами:  $\text{Fe-Al}$  ( $B_2$ ) и бориды  $\text{FeV}$  и  $\text{Fe}_2\text{V}$  (рис. 5). Мессбауэровские измерения подтверждают структурные изменения в механосинтезированном материале после отжига. В МС кроме синглета, соответствующего  $B_2$  фазе, наблюдаются составляющие со СТМП (рис. 6, показаны стрелками), характерным для нестехиометрических деформированных боридов  $\text{Fe}_2\text{V}$  и  $\text{FeV}$  [36]. Понижение температуры отжига до  $500^\circ\text{C}$  также приводило к многофазному состоянию.

Отжиг при  $400^\circ\text{C}$  (1 ч; 4 ч; 32 ч) позволил получить упорядоченные сплавы  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$  ( $x =$



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$  после механосинтеза и последующих отжигов. Обозначение символов:  $\blacktriangledown$ ,  $\blacktriangledown$  – для рефлексов  $D_03$  и  $B_2$  соответственно,  $\bullet$  –  $\text{FeV}$  и  $\downarrow$  –  $\text{Fe}_2\text{V}$  структур.

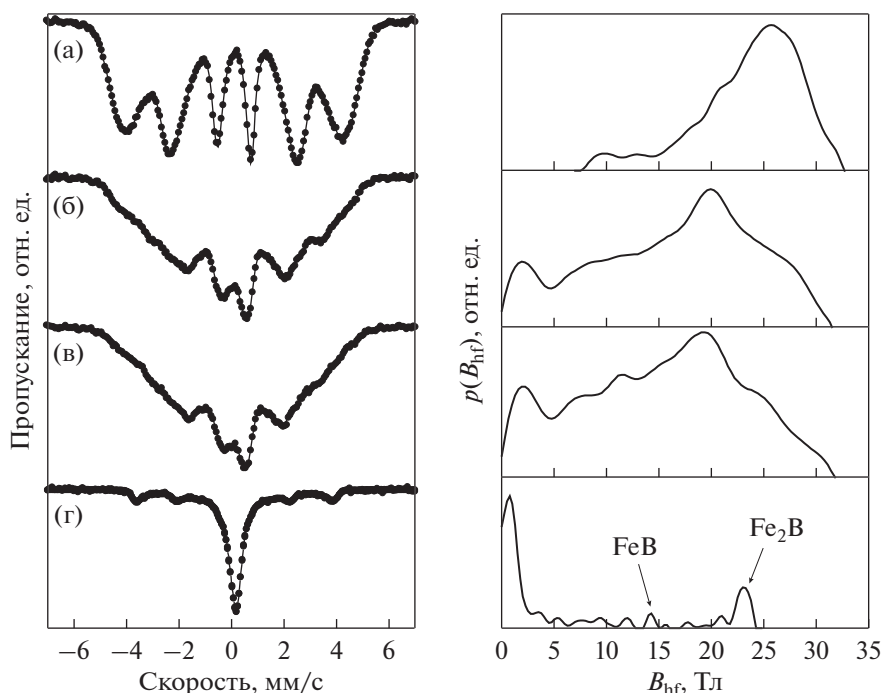


Рис. 6. Мёссбауэровские спектры сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$ , измеренные при  $T_{\text{изм}} = 300$  К, и соответствующие распределения СТМП  $p(B_{\text{hf}})$  (а) после механического сплавления, и после отжига при (б)  $400^\circ\text{C}$  4 ч, (в)  $400^\circ\text{C}$  32 ч, (г)  $800^\circ\text{C}$  1 ч.

= 5, 10 ат. %). На дифрактограмме в области углов, соответствующих отражениям (111) и (200)  $D0_3$  сверхструктуры, наблюдаются уширенные рефлексы (рис. 5). Постоянная решетки этих сплавов выше соответствующего значения для двойного упорядоченного сплава  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  (табл. 2.). Кроме того, МС сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$  характеризуются значительным магнитным сверхтонким расщеплением — до 30.0 Тл (рис. 6). С ростом концентрации В от 5 до 10 ат. %, увеличиваются среднее СТМП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , изомерный сдвиг от 0.15 до 0.19 мм/с и квадрупольное расщепление. Такие изменения параметров СТВ характерны для сплавов внедрения, в которых атомы бора занимают, преимущественно, позиции в междоузлиях [21]. МС при различных температурах (300 К и ниже [31]) в совокупности с данными магнитных измерений свидетельствуют о ферромагнитном поведении квазиупорядоченных тройных сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$ . Полагаем, что все перечисленное указывает на частичное упорядочение в расположении атомов по узлам  $D0_3$  решетки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование, выполненное в данной работе, показывает возможность получения тройных упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{M}_y$  и  $\text{Fe}_{65-y}\text{Al}_{35}\text{M}_x$  ( $x, y = 0, 3, 5, 10$  ат. %,  $\text{M} = \text{B}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Mn}$ ) в структурно-однофазном состоянии. На первом этапе из элементарных компонентов методом механиче-

ского сплавления были синтезированы тройные сплавы в нанокристаллическом разупорядоченном состоянии. На втором этапе для каждой системы был подобран режим термообработки, позволивший получить упорядоченные, структурно-однофазные сплавы с  $B2$  или  $D0_3$  сверхструктурой. Структурно-фазовое состояние материалов на макроскопическом и локальном уровне анализировалось методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии на каждом из этапов. Тройные системы с добавками Ga и V были получены в состоянии с  $B2$ -сверхструктурой, с добавками Mn и B — состоянии с  $D0_3$ -сверхструктурой.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (3.7352.2017/8.9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloy // *Intermetallics. Special Issue*. Edited by D.G. Morris. 2005. V. 13. № 12. P. 1255–1342.
2. *Materials Science and Engineering A*: 1998. V. 258. Iss. 1–2. P. 1–336.
3. Alexander D.J., Maziasz P.J., Wright J.L. Processing and alloying effects on tensile and impact properties of FeAl alloys // *Mater. Sci. Engin. A*. 1998. V. 258. P. 276–284.

4. *Fraczkiewicz A., Gay A., Biscondi M.* On the boron effect in FeAl (B2) intermetallic alloys // *Mater. Sci. Engin. A.* 1998. V. 258. P. 108–114.
5. *Cohron J.W., Lin Y., Zee R.H., George E.P.* Room-temperature mechanical behavior of FeAl: effects of stoichiometry, environment, and boron addition // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 17. P. 6245–6256.
6. *Liu C.T., George E.P., Maziasz P.J., Schneibel J.H.* Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 258. № 1, 2. P. 84–98.
7. *Rico M.M., Greneche J.M., Alcázar G.A.P.* Effect of boron on structural and magnetic properties of the Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> system prepared by mechanical alloying // *JAC.* 2005. V. 398. № 1, 2. P. 26–32.
8. *Bormio-Nunes C., Dias M.B., Ghivelder L.* High magnetostriction of the polycrystalline alloy (Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>)<sub>97</sub>B<sub>3</sub> // *JAC.* 2013. V. 574. P. 467–471.
9. *Bormio-Nunes C., Hubert O.* Piezomagnetic behavior of Fe–Al–B alloys // *JMMM.* 2015. V. 393. P. 404–418.
10. *Restorff J.B., Wun-Fogle M., Clark A.E., Lograsso T.A., Ross A.R., Schlager D.L.* Magnetostriction of ternary Fe–Ga–X alloys (X = Ni, Mo, Sn, Al) // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 10. P. 8225–8227.
11. *Nishino Y.* Electronic structure and transport properties of pseudogap system Fe<sub>2</sub>VAl // *Mater. Transact.* 2001. V. 42. № 6. P. 902–910.
12. *Noakes D.R., Arrott A.S., Belk M.G., Deevi S.C., Huang Q.Z., Lynn J.W., Shull R.D., Wu D.* Incommensurate spin density waves in iron aluminides // *PRL.* 2003. V. 91. № 21. P. 217201.
13. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
14. *Le Caër G., Delcroix P., Kientz M.O., Malaman B.* The study of Fe-based mechanically alloyed materials by Mössbauer spectroscopy // *Mater. Sci. Forum.* 1995. V. 179–181. P. 469–474.
15. *Hsu J.H., Chien C.L.* Structural and Mössbauer studies of Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> alloys over the entire composition range // *Hyp. Inter.* 1991. V. 69. № 1–4. P. 451–454.
16. *Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В., Чердынец В.В., Андрианов Г.А., Балдохин Ю.В.* Образование пересыщенных твердых растворов в системе Fe–Cu при механосплавлении // *ФММ.* 1997. Т. 84. № 3. С. 68–76.
17. *Dorofeev G.A., Elsukov E.P., Ulyanov A.L.* Mechanical alloying of immiscible elements in the Fe–Mg system // *Inorganic materials.* 2004. V. 40. № 7. P. 690–699.
18. *Popiel E., Tuszyński M., Zarek W., Rendecki T.* Investigation of Fe<sub>3-x</sub>Al alloys with D0<sub>3</sub> type structure by X-ray, magnetostatic and Mössbauer effect methods // *J. Less-Common Met.* 1989. V. 146. P. 127–135.
19. *Popiel E., Zarek W., Kapuśniak Z., Tuszyński M.* Crystal order and magnetic properties of Fe<sub>2.4</sub>V<sub>0.6</sub>Al alloy studied by magnetostatic and Mössbauer methods // *Nukleonika.* 2003. V. 48. P. 65–70.
20. *Gharsallah H.I., Sekri A., Azabou M., Escoda L., Suñol J.J., Khitouni M.* Structural and Thermal Study of Nanocrystalline Fe–Al–B Alloy Prepared by Mechanical Alloying // *Metall. Mater. Trans. A.* 2015. V. 46. № 8. P. 3696–3704.
21. *Raulot J. M., Fraczkiewicz A., Cordonnier T., Aourag H., Grosdidier T.* Atomistic study of the effect of B addition in the FeAl compound // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 11. P. 3867–3872.
22. *Alcazar G.A.P., da Silva E.G., Paduani C.* Magnetic properties of Fe–Mn–Al alloy system in the FCC disordered phase // *Hyp. Inter.* 1991. V. 66. № 1–4. P. 221–229.
23. *Alcazar G.A.P., Plascak J.A., da Silva E.G.* Magnetic properties of Fe–Mn–Al alloys in the disordered phase // *PRB.* 1988. V. 38. № 4. P. 2816–2819.
24. *Yelsukov E.P., Ulyanov A.L., Dorofeev G.A.* Comparative analysis of mechanisms and kinetics of mechanical alloying in Fe–Al and Fe–Si systems // *Acta Mater.* 2004. V. 52. № 14. P. 4251–4257.
25. *Dorofeev G.A., Streletskii A.N., Povstugar I.V., Protasov A.V., Elsukov E.P.* Determination of nano-particle sizes by X-ray diffraction // *Colloid J.* 2012. V. 74. № 6. P. 675–685.
26. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *Mössbauer spectroscopy in Materials Science-2012: Proceedings of the International Conference MSMS-12. AIP Conference Proceedings.* 2012. V. 1489. P. 178–185
27. *Gialanella S., Amils X., Barò M.D., Delcroix P., Le Caër G., Lutterotti L., Suriñach S.* Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatments // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 9. P. 3305–3316.
28. *Yelsukov E.P., Voronina E.V., Barinov V.A.* Mössbauer study of magnetic properties formation in disordered Fe–Al alloys // *JMMM.* 1992. V. 115. № 2–3. P. 271–280.
29. *Huffman G.P., Fisher R.M.* Mössbauer studies of ordered and cold-worked Fe–Al alloys containing 30 to 50 at % Aluminum // *JAP.* 1967. V. 38. № 2. P. 735–742.
30. *Shiga M., Kikawa T., Sumiyama K., Nakamura Y.* Magnetic properties of metastable Fe–Al alloys produced by vapor quenching // *Nippon Oyo Jiki Gakkai-Shi.* 1985. V. 9. № 2. P. 187–190.
31. *Voronina E.V., Arzhnikov A.K., Chumakov A.I., Chistyakova N.I., Ivanova A.G., Pyataev A.V., Korolev A.V.* Magnetic phase separation and magnetic moment alignment in ordered alloys Fe<sub>65</sub>Al<sub>35-x</sub>M<sub>x</sub> (M<sub>x</sub> = Ga, B; x = 0; 5 at. %) // *Adv. Cond. Matt. Phys.* 2018. V. 2018. P. 1–8.
32. *Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U.* Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe<sub>2</sub>VAl compound // *PRL.* 1997. V. 79. № 10. P. 1909–1912.
33. *Drittler B., Stefanou N., Blügel S., Zeller R., Dederichs P.H.* Electronic structure and magnetic properties of dilute Fe alloys with transition-metal impurities // *PRB.* 1989. V. 40. № 12. P. 8203–8212.
34. *Krause J.C., Paduani C., Schaff J., da Costa M.I. Jr.* Electronic structure of disordered Fe–V alloys // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 857–861.
35. *Chakrabarti D.J.* Phase stability in ternary systems of transition elements with aluminum // *Metal. Trans. B.* 1977. V. 8. № 1. P. 121–123.
36. *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Barinov V.A.* Mössbauer study of solid state reactions under mechanical grinding of the Fe<sub>2</sub>B and FeB borides // *Czech. J. Physics.* 1997. V. 47. № 5. P. 499–506.