

УДК 538.911:539.1.075

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ В СПЛАВАХ ПО НЕЙТРОННЫМ ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2024 г. Б. Ержанов^{a, b, *}, И. А. Бобриков^{c, **}, А. М. Балагуров^{a, d, ***}

^a Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^c Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Alava Technology Park, Albert Einstein 48, Vitoria-Gasteiz 01510, Spain

^d Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: bekarys@jinr.ru

**e-mail: ibobrikov@cicenergigune.com

***e-mail: bala@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 21.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

С целью определения распределения по размерам структурно упорядоченных кластеров, дисперсно встроенных в структурно неупорядоченную матрицу сплава, выполнен анализ дифрактограмм сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, полученных на нейтронном дифрактометре высокого разрешения. Для этого использовано обобщение метода Шеррера, основанное на анализе профилей дифракционных пиков, определения ширины пиков на высотах $1/5$ и $4/5$ от максимума и предположения о справедливости гамма-распределения для размеров кластеров (метод Пелашека). Проведено сравнение результатов, получаемых методами Шеррера, Вильямсона–Холла и Пелашека, и показано их хорошее соответствие друг другу. Предложен алгоритм расчета функции логарифмически-нормального распределения размеров кластеров/частиц. Экспериментальные данные были получены на нейтронном дифрактометре по времени пролета, в связи с чем их анализ проведен для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (прямом) (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах, и получены оценки возможных систематических ошибок. Сделан вывод, что определяемые таким образом средние размеры обладают необходимой степенью устойчивости, т.е. слабо зависят от применяемой переменной сканирования и полного числа экспериментальных точек.

Ключевые слова: дифракция нейтронов, метод времени пролета, микроструктура кристаллов, эффект размера, эффект микронапряжений, области когерентного рассеяния, сплав Fe–Al, метод Шеррера, метод Вильямсона–Холла, метод Пелашека.

DOI: 10.31857/S1028096024090027, EDN: EIPTOI

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства кристаллических материалов зависят от организации их микроструктуры, под которой в общем случае понимается любое отклонение от идеального дальнего порядка. Для функциональных материалов, находящихся зачастую в метастабильном неоднородном состоянии, особенно интересны такие характеристики микроструктуры, как кристаллографическая текстура, уровень остаточных напряжений в кристаллитах (макро- и микронапряжений), величина мозаичности (для монокристаллов)

и характерный размер областей когерентного рассеяния (ОКР). Для упорядочивающихся сплавов важной особенностью микроструктуры является еще и морфология упорядоченных областей, их распределение по размерам и уровень порядка в них, а также характеристики локального упорядочения.

Для анализа микроструктуры кристаллических материалов широко используются оптические и электронные микроскопы, но наиболее полную информацию удается получать с помощью дифракции коротковолновых излучений — электро-

нов, рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Дифракционный анализ основан на выявлении эффектов влияния реальной структуры кристалла на интенсивности, положения и профили отдельных дифракционных пиков и определении их количественных характеристик, которые затем переводятся в параметры микроструктуры. Дифракционные методы анализа микроструктуры рассматриваются в большом числе изданий, в частности, очень полно в сборнике обзорных статей [1], в учебниках (например, [2]) и в учебных пособиях (например, [3, 4]). Подробное изложение методов оценки уровня микронапряжений и размеров ОКР приведено в [5].

Хорошо известными “полуколичественными”, как они характеризуются в [5], приближениями для определения размеров ОКР и микронапряжений являются методы Шеррера (1918 г.) и Стокса–Вильсона (1946 г.) соответственно, а также объединяющее их соотношение Вильямсона–Холла (1953 г.) [3, 4]. Для расчета микроструктурных характеристик используется единственный параметр — ширина дифракционных пиков (интегральная или на половине высоты) и ее функциональная зависимость от переменной, по которой идет развертка дифрактограммы. Как результат, удается получить числа, являющиеся оценками величины микронапряжений ϵ и размеров ОКР D_{coh} .

Очевидным недостатком этих приближений является невозможность что-то сказать о функциях распределений, которым подчиняются ϵ и D_{coh} . Его преодоление возможно, если анализируются профили дифракционных пиков, например, с использованием метода Уоррена–Авербаха (1950 г.), который подробно изложен в [2]. Идея анализа профилей отдельных пиков получила дальнейшее развитие в методах, основанных на фурье-анализе полного профиля дифрактограммы, примерно так, как это делается в методе Ритвелда. В этом подходе, получившем название WPPM (Whole Powder Pattern Modeling), функции распределения рассчитываются на основе предположенной модели микроструктуры, вычисляются их преобразования Фурье и проводится анализ экспериментальных данных. Подробное описание этого метода, включая его реализацию в программном пакете PM2K, дано в работе [6].

Тестирование этих методик на реальных примерах показало, что если эффект размера заметно превышает эффект микронапряжений, то в большинстве случаев получаемые из экспериментальных данных распределения кристаллитов по размерам хорошо аппроксимируются логнормальным $L(x)$ или гамма-распределением $G(x)$.

Они оба являются непрерывными распределениями, характеризующимися всего двумя уточняемыми параметрами, позволяющими оценить медиану и дисперсию этих функций. Информативность фурье-анализа профилей дифракционных пиков с использованием методов Уоррена–Авербаха или WPPM, безусловно, заметно выше, чем классических методов Шеррера или Вильямсона–Холла, но повышенная трудоемкость вычислений и необходимость достаточно хорошей статистической точности измерения профилей многих пиков препятствует их широкому применению.

В работе [7] предложен упрощенный подход к решению проблемы определения дисперсии функции распределения по размерам, а именно показано, что измерение двух ширин одного и того же пика на разной высоте (вместо одной, как в методе Шеррера) позволяет, в принципе, оценивать два параметра: средний размер ОКР $\langle D \rangle$ и разброс размеров σ . Дальнейшее предположение о том, что по размерам кристаллиты распределены в соответствии с гамма-распределением, позволяет получить информацию фактически такую же, как при использовании фурье-анализа профилей многих пиков. Примерами использования метода анализа двух ширин (“метода Пелашека”) являются работы [8] и [9]. В первой из них распределения по размерам получены для нескольких образцов дисперсных магнетитов Fe_3O_4 . Во второй метод Пелашека использовался для контроля размеров наночастиц $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, получаемых путем специфического синтеза.

Перечисленные методы определения характеристик микроструктуры кристаллических материалов развивались в предположении их использования при анализе дифрактограмм, полученных на дифрактометрах (рентгеновских или нейтронных) с монохроматическим пучком (λ_0 -дифрактометрах). Их изложение в указанных литературных ссылках (за исключением [4]) также проведено в предположении монохроматического излучения. В случае проведения экспериментов на дифрактометрах по времени пролета (ТОФ-дифрактометрах), действующих на импульсных источниках нейтронов, при анализе микроструктуры необходимо учитывать некоторые особенности ТОФ-метода (тип шкалы, по которой ведется развертка дифрактограммы, и профиль функции разрешения дифрактометра). Они не принципиальны, но могут заметно сказываться на точности получаемых данных.

В настоящей работе метод Пелашека использован для оценки характерного размера и дисперсии распределения по размерам структурно упорядоченных кластеров, случайным образом распреде-

ленных в матрице магнитострикционного сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, рассматриваемого в качестве кандидата для применения в различных устройствах, использующих магнитомеханические свойства материалов. Проведено сравнение с результатами, полученными классическими методами Шеррера и Вильямсона–Холла. Экспериментальные данные получены на нейтронном дифрактометре по времени пролета; соответственно, предварительно обсужден вопрос представления этих методов оценки параметров микроструктуры в альтернативных экспериментальных шкалах.

В методах Шеррера и Вильямсона–Холла физически обосновано использование интегральных ширин пиков, W_s , которые определяются как отношение площади пика к его амплитуде. Однако на практике анализ чаще ведется с полной шириной на половине высоты, $W_{1/2}$. Для функций Гаусса и Лоренца величины W_s и $W_{1/2}$ связаны друг с другом постоянными коэффициентами (для гауссиана $W_s = 1.06W_{1/2}$, для лоренциана $W_s = 1.57W_{1/2}$), и использование той или иной из них определяется дополнительными соображениями, например, надежностью отделения пика от фоновой подложки. Поскольку в методе Пелашека анализируются профили пиков, для единообразия при вычислении размеров ОКР далее используются $W_{1/2}$, которые определяются при описании профиля пика с помощью модельных функций.

Следует отметить, что для размеров областей когерентного рассеяния, которые только и могут быть определены из дифракционных данных, зачастую используется оптический термин “размер частиц” (кристаллитов, зерен, кластеров). Понятно, что в общем случае оптический размер может быть больше дифракционного, например, из-за аморфизации внешних слоев кристаллитов или постепенного уменьшения степени дальнего порядка в кластере вдали от его центра, но далее “размер ОКР” и “размер частиц” считаются синонимами.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Для тестирования метода Пелашека использованы экспериментальные данные о ширинах дифракционных пиков литого сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, информация о структурных состояниях которого опубликована в [10]. Слиток сплава изготавливался методом дуговой плавки в защитной атмосфере высокочистого аргона с использованием мини-вакуумной печи Arc 200 в виде параллелепипеда, из которых для экспериментов вырезались бруски размером $4 \times 4 \times 40$ мм. Затем он отжигался при

900°C в течение 30 мин и закаливался в воде. Основной особенностью микроструктуры сплава является то, что в исходном состоянии (as-cast) она представляет собой кластеры (с характерным размером ~ 55 нм) с упорядоченной структурой (обозначаемой как $D0_3$), дисперсно распределенные в менее упорядоченной ($B2$) матрице. После медленного нагрева ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 900°C сплав переходит в неупорядоченную фазу $A2$, а после охлаждения ($-2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до комнатной температуры возвращается в неоднородное состояние ($B2 + D0_3$), но средний размер кластеров возрастает до ~ 145 нм. Структурные данные этих фаз, основанные на базе ОЦК-ячейки, следующие:

$A2$, кубическая $Im\bar{3}m$ (№ 229), $a \approx 2.897$ Å, структура неупорядоченная, атомы Al и Fe находятся в позициях (2a), общее число атомов в элементарной ячейке $N = 2$.

$B2$, кубическая $Pm\bar{3}m$ (№ 221), $a \approx 2.898$ Å, атомы Al и Fe частично упорядочены в позициях (1a) и (1b), $N = 2$.

$D0_3$, кубическая $Fm\bar{3}m$ (№ 225), $a \approx 2a_{A2} \approx 5.795$ Å, атомы Al, Fe частично упорядочены в положениях (4a), (4b) и (8c); $N = 16$.

Сплав находится в частично упорядоченном фазовом состоянии, и на дифрактограммах 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 $D0_3$ 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. остаются только пики с $h + k + l = 4n$ (220, 400 и т.д.).

Измерения нейтронных дифрактограмм выполнены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна). Краткая информация об HRFD приведена в [11], а его подробное описание с объяснением принципа действия и многочисленными примерами можно найти в [12]. HRFD является TOF-дифрактометром с корреляционным методом набора данных и с возможностью переключения между модами высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.001$ при $d = 2$ Å) и высокой светосилы — среднего разрешения ($\Delta d/d \approx 0.015$). В режимах высокого и среднего разрешения диапазон одновременно измеряемых d_{hkl} составлял от 0.5 до 4.5 и 6.0 Å соответственно, что позволяло детекторам обратного рассеяния ($2\theta = 152^\circ$) измерять все основные и сверхструктурные пики с ма-

лыми индексами Миллера. Границы измеряемых микронапряжений и размеров ОКР составляли $\varepsilon \sim 0.0005$ и больше, $D_{\text{coh}} \sim 300$ нм и меньше.

3. ПРОФИЛИ И ШИРИНЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ, ИЗМЕРЯЕМЫХ НА HRFD

Для анализа профилей дифракционных пиков от исследуемого кристаллического материала необходимо определить вклад инструмента, на котором проводятся измерения. Для этого про-

веден анализ профилей дифракционных пиков от стандартных поликристаллов Al_2O_3 или La^{11}B_6 (из серии “NIST standards”, рассматриваемые как идеальные поликристаллы без собственного вклада в ширину дифракционных пиков), который показал, что они достаточно хорошо соответствуют функции Войта, являющейся сверткой гауссиана и лоренциана. Более того, оказалось, что для описания профилей пиков сплавов типа Fe–Ga и Fe–Al функция Войта также может быть использована. Пример такого описания (использовался программный пакет Fityk [13]) приведен на рис. 1,

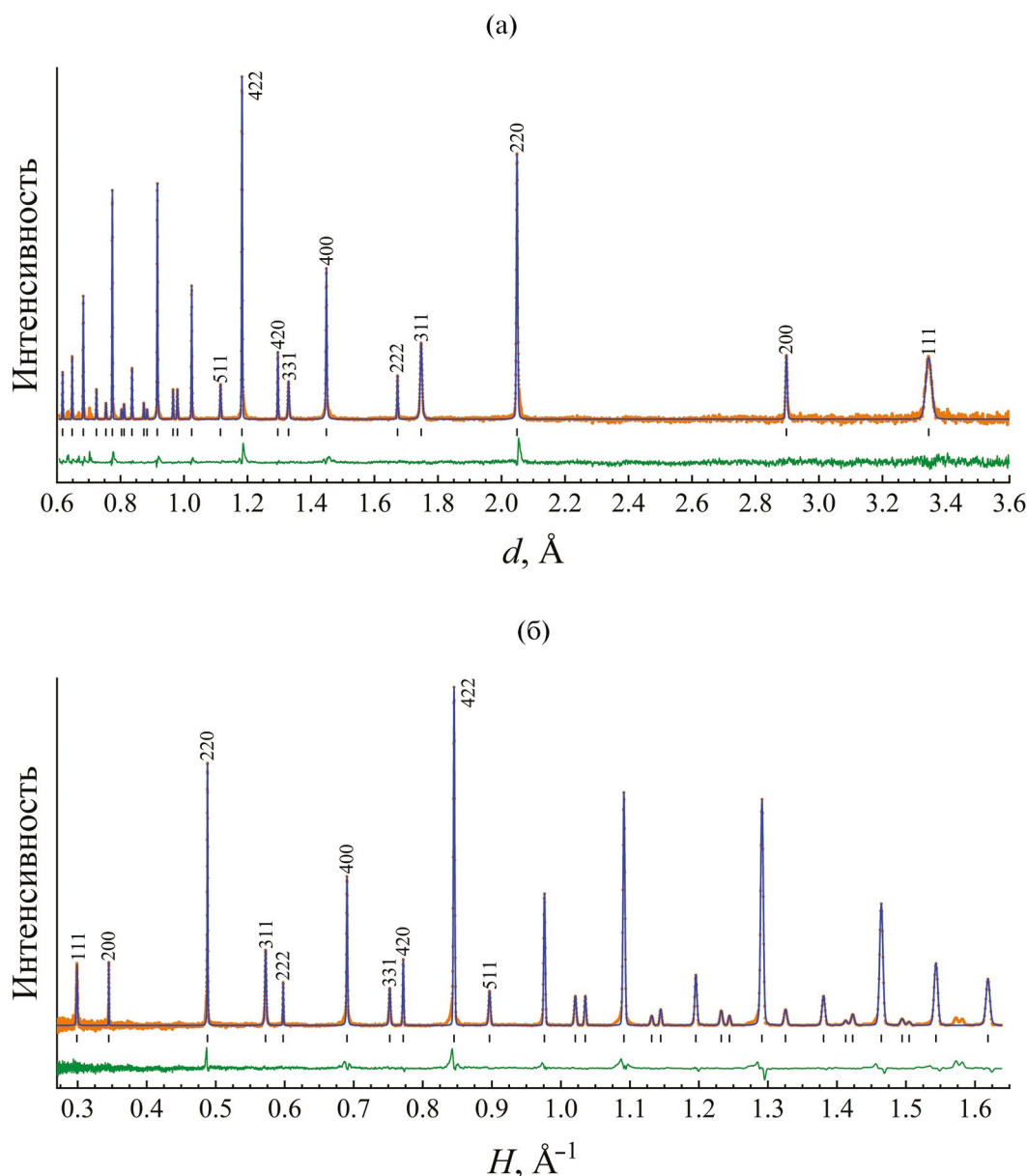


Рис. 1. Нейтронная дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в шкале d — межплоскостного расстояния (а) и в шкале $H = 1/d$ — длины вектора в обратной решетке (б). Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль, разностная кривая и индексы Миллера некоторых пиков. Вертикальные штрихи — положения дифракционных пиков для структурной фазы $D0_3$ (кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.795$ Å).

где показана дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$. Из профилей пиков извлекались их основные геометрические характеристики: высота, площадь, положение и ширина. Обработка дифрактограмм проводилась для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах. Эти варианты являются стандартными для представления данных, полученных на TOF-дифрактометрах, каждый из них имеет свои преимущества и ограничения, и оба будут использоваться далее.

Расчет ширины дифракционных пиков на половине высоты, которую обычно называют разрешающей способностью, $R = \Delta d/d = \Delta H/H$, где d — межплоскостное расстояние, $H = 1/d$ — длина вектора в обратном пространстве, для дифрактометра по времени пролета приводит к выражению:

$$R = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где Δt_0 — ширина нейтронного импульса, $t = 252.778 \cdot L \lambda = 505.556 L d \sin\theta$ — полное время пролета [мкс], L — пролетное расстояние от источника нейтронов до детектора [м], λ — длина волны нейтрона [Å], θ — угол Брэгга, $\Delta\theta$ — величина, включающая все геометрические неопределенности процесса рассеяния. Для фурье-дифрактометра HRFD Δt_0 — константа (не зависит от t), определяемая максимальной частотой модуляции нейтронного пучка фурье-прерывателем. Учитывая, что $t \sim d \sim 1/H$, уравнение (1) можно переписать в виде:

$$(\Delta d_R)^2 = C_1 + C_2 d^2 \text{ или } (\Delta H_R)^2 = C_1 H^4 + C_2 H^2, \quad (2)$$

где Δd или ΔH — ширина пика в d - или H -шкале, C_1 и C_2 — константы, связанные с Δt_0 и $\Delta\theta$ соответственно. Для стандартного TOF-дифрактометра, например HRPD на источнике с коротким импульсом ISIS [14], ширина нейтронного импульса не является постоянной, а изменяется в первом приближении как $\Delta t_0 \sim t$, и, соответственно, функция разрешения практически не зависит от t , $R \approx \text{const}$ в широком диапазоне времен пролета. Сравнение поведения ширин дифракционных пиков для TOF-дифрактометров HRFD и HRPD (High Resolution Powder Diffractometer, ISIS) для двух типов переменной сканирования приведено на рис. 2. Для случая H -шкалы показана также ширина дифракционных пиков, измеряемых на λ_0 -дифрактометре HRPT (High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons, PSI) [15]. Очевидными особенностями показанных функций являются линейность зависимости $(\Delta d)^2$ от d^2 для TOF-дифрактометров в d -шкале и наличие

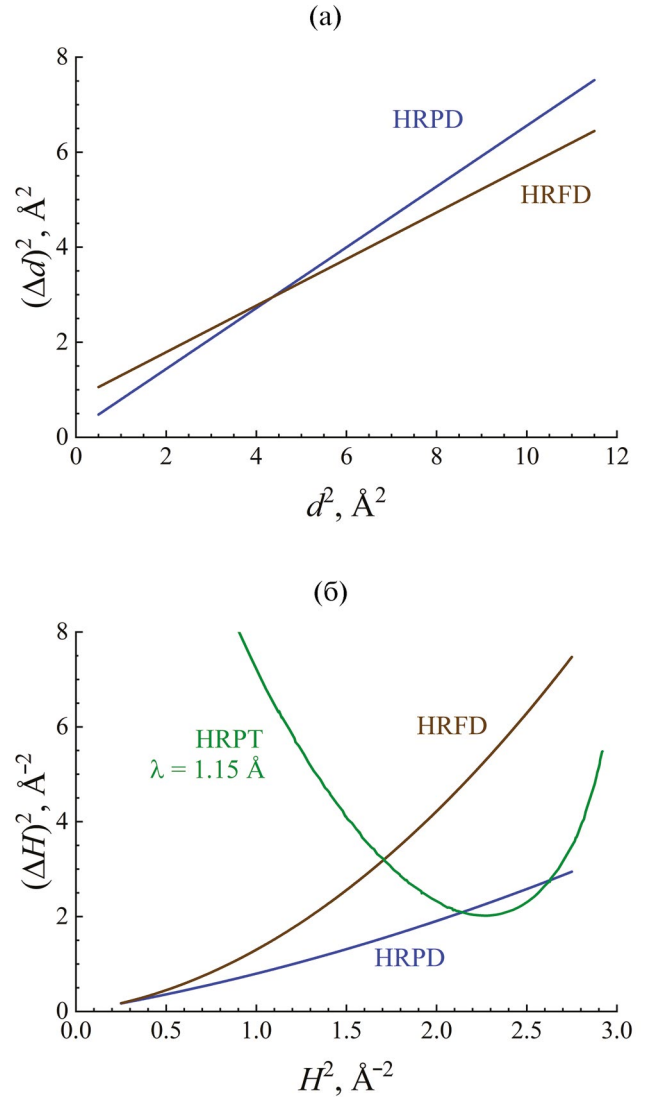


Рис. 2. Зависимости, соответствующие формулам (2), для двух вариантов переменной сканирования d (а) и H (б) для TOF-дифрактометров на источниках с коротким (HRPD, ISIS) и длинным (HRFD, ИБР-2) импульсом, а также для дифрактометра с монохроматическим пучком (HRPT, SINQ) на стационарном источнике нейтронов.

глубокого минимума на зависимости $(\Delta H)^2$ от H^2 для λ_0 -дифрактометра.

Обычным методом определения констант в формулах (2) является дифракционный эксперимент с поликристаллами Al_2O_3 или La^{11}B_6 . В случае реального кристалла ширина пиков увеличивается за счет микроструктурных эффектов. Почти всегда это увеличение связано с конечным размером областей когерентного рассеяния и микродеформациями кристаллитов. Иногда приходится учитывать проявления неомогенности состава. Известно, что в общем случае форма

узлов обратной решетки является фурье-образом формы ОКР [2]. Для одного из частных случаев Шеррером была получена формула (в российской литературе часто обозначается как формула Селякова–Шеррера), связывающая уширение дифракционного пика с усредненным по объему размером ОКР (условно с размером кристаллитов) в направлении, параллельном вектору рассеяния, которая в d - и H -шкалах может быть записана как [4]:

$$\Delta d_D = d^2/D_{\text{coh}} \text{ и } \Delta H_D = 1/D_{\text{coh}}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что в обратном пространстве эффект размера приводит к одинаковому уширению всех узлов обратной решетки независимо от H .

Для учета уширения дифракционных пиков вследствие эффекта микронапряжений в кристаллитах используется соотношение, полученное Стоксом и Вильсоном, для которого в шкалах d и H можно получить [4]:

$$\Delta d_\varepsilon = 2\varepsilon d \text{ или } \Delta H_\varepsilon = 2\varepsilon H. \quad (4)$$

Видно, что этот эффект приводит к линейному увеличению уширения узлов обратной решетки с ростом d или H . Основанием для формулы Стокса–Вильсона служит предположение о том, что при действии на кристаллит сжимающей или растягивающей силы относительное изменение параметра ячейки будет постоянным, т.е. $|\Delta a|/a \sim \varepsilon$.

Для объединения этих двух эффектов требуется предположение о функции, которой могут быть описаны профили пиков от полидисперсной по размерам ОКР среды при наличии микродеформаций. На уровне ширины дифракционных пиков вопрос сводится к способу суммирования этих эффектов (и вклада функции разрешения) — линейному или квадратичному. Первый или второй способы следует использовать, если оба эффекта приводят к профилю, который можно описать функцией Лоренца или Гаусса соответственно. Хотя реальные профили этими функциями не описываются, наша практика свидетельствует, что квадратичное сложение эффектов в целом соответствует экспериментальным данным, и далее именно оно будет использоваться. Объединяя таким образом (3) и (4), получаем:

$$(\Delta d_s)^2 = (d^2/D_{\text{coh}})^2 + (2\varepsilon d)^2 \\ \text{или } (\Delta H_s)^2 = (1/D_{\text{coh}})^2 + (2\varepsilon H)^2, \quad (5)$$

что является вкладом образца в ширину дифракционных пиков в зависимости от межплоскостного расстояния или от длины вектора в обратном

пространстве соответственно. Объединяя таким же образом инструментальную ширину (2) и вклад образца (5), получаем для зависимости ширины дифракционных пиков реального кристалла от переменных d или H :

$$(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4d^4, \\ (\Delta H)^2 = C_4 + (C_2 + C_3)H^2 + C_1H^4, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 есть константы дифрактометра, $C_3 = (2\varepsilon)^2$, $C_4 = (1/D_{\text{coh}})^2$. Видно, что при отсутствии эффекта размера ($C_4 \approx 0$) в d -шкале зависимость $(\Delta d)^2$ от d^2 будет линейной, а при его наличии — параболической. В H -шкале отсутствие эффекта размера должно приводить к прохождению зависимости $(\Delta H)^2$ от H^2 через начало координат. Строя эти зависимости в достаточно большом интервале d или H , можно определить ε и D_{coh} . Формулы (6), далее они будут обозначаться как построение Вильямсона–Холла, позволяют не только получить оценки величин D_{coh} и ε , но и выявить наличие (или отсутствие) анизотропии ширины пиков, т.е. их зависимость от конкретного набора индексов Миллера.

С математической точки зрения оба представления формулы (6), в d - или в H -шкале, эквивалентны и при обработке экспериментальных данных должны приводить к одинаковым значениям для ε и D_{coh} . Однако это утверждение справедливо только в том случае, если при определении ε и D_{coh} с использованием метода наименьших квадратов (МНК) правильно учтены веса точек. Если в этом есть сомнения, или веса точек вообще не учитываются, то анализ $(\Delta d)^2$ от d^2 предпочтительнее, поскольку при определении коэффициентов в (6) основной вклад внесут точки при больших d , которые, как правило, более достоверны, поскольку в этой области меньше случаев перекрытия с другими пиками и разрешение TOF-дифрактометра улучшается с ростом d .

Для определения того, насколько существенны перечисленные факторы, проведено сравнение данных о размерах ОКР, полученных при обработке профилей дифракционных пиков на дифрактограммах, приведенных на рис. 1, на приближениях Шеррера и Вильямсона–Холла. Предварительно была обработана дифрактограмма от стандартного поликристалла La^{11}B_6 , определены константы C_1 и C_2 в формулах (2), и получено, таким образом, аналитическое выражение для функции разрешения. По дифрактограммам сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ определены ширины нескольких сверхструктурных пиков фазы $D0_3$ (от 111 до 531) и основных пиков фазы $B2$, из которых затем

вычитался (квадратично) вклад функции разрешения. Результаты, полученные в приближении Шеррера, показаны на рис. 3. Видно, что почти все величины, извлеченные из ширин пиков, соответствуют среднему значению в пределах одной ошибки, т.е. анизотропия ширин отсутствует. Средние значения, полученные при обработке дифрактограмм в d - и H -шкалах, практически совпадают.

Построения Вильямсона–Холла для ширин основных и сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показаны на рис. 4. Видно, что значения ширин для основных пиков практически соот-

ветствуют величинам, рассчитанным по функции разрешения. Это означает, что размеры ОКР для матрицы, которая представляет собой фазу $B2$, велики ($D_{\text{coh}} > 300$ нм), а уровень микронапряжений мал ($\epsilon < 0.0005$). Значения ширин для сверхструктурных пиков в пределах ошибок соответствуют расчету по формулам (6). Полученные с использованием МНК оценки D_{coh} совпадают (в пределах ошибок) при обработке дифрактограмм в d - и H -шкалах и близки к средним значениям, полученным в приближении Шеррера. Из построения Вильямсона–Холла для ширин сверхструктурных пиков, измеренных после процедуры нагрева–охлаждения образца, следует, что размеры кластеров фазы $D0_3$ увеличились почти в три раза, тогда как размеры ОКР матрицы не изменились.

Для оценки систематических ошибок в определении размеров ОКР расчеты методами Шеррера и Вильямсона–Холла были проведены в вариантах с поочередным и совместным исключением крайних экспериментальных точек. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что радикальных изменений средних размеров ОКР не наблюдается, т.е. систематические ошибки малы. Наибольшее влияние оказывает точка при d_{max} (пик 111) при обработке методом Вильямсона–Холла, но средняя величина остается в пределах ошибок.

Построение Вильямсона–Холла помимо размеров ОКР позволяет оценить уровень микронапряжений — коэффициент C_3 в формулах (6). Другим простым методом, позволяющим выявить наличие или отсутствие микронапряжений, является сравнение ширин пиков (с вычтенным вкладом функции разрешения), являющихся порядками отражения. Сравнение ширин порядков отражения позволяет избежать влияния анизотропных эффектов, а согласно (4) при наличии микронапряжений ширины пиков, выраженных в H -шкале, должны линейно расти с номером порядка. Проверка для направлений $[h00]$ и $[hh0]$ показала, что в сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в исходном состоянии рост ширины не наблюдается. Наоборот, после нагрева–охлаждения сплава небольшие микронапряжения присутствуют ($\epsilon \approx 0.0005$), что, по-видимому, связано с происходившими в нем структурными фазовыми переходами [10].

4. МЕТОД ПЕЛАШЕКА

В 1941 г. Колмогоровым было доказано [16], что при неограниченном дроблении частиц при перемалывании материала логарифмы размеров подчиняются нормальному распределению и,

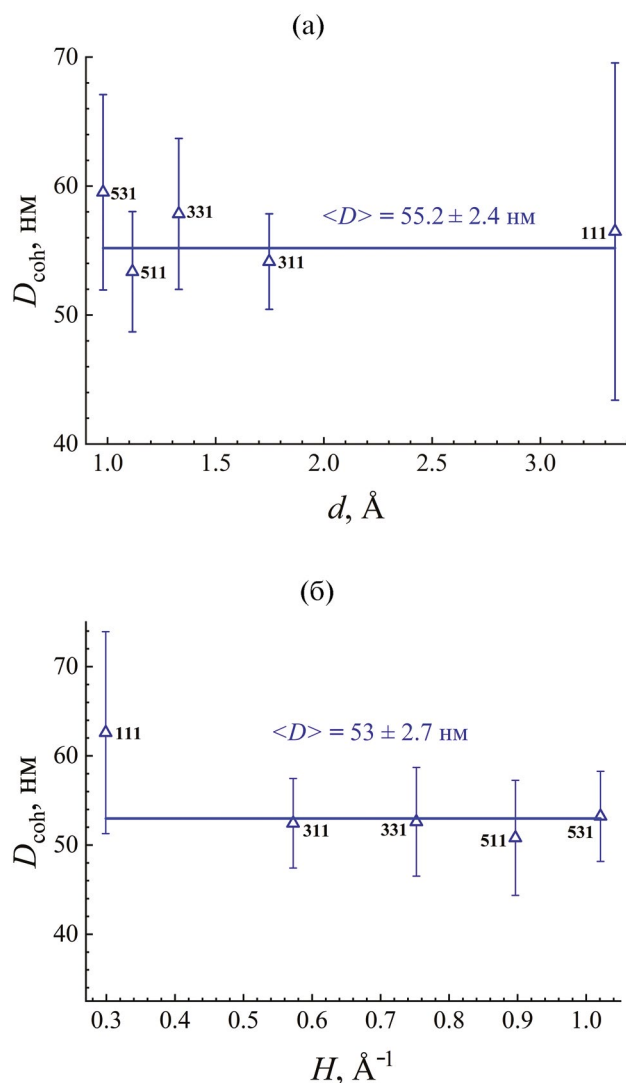


Рис. 3. Размеры ОКР кластеров фазы $D0_3$ в сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, полученные по формулам Шеррера (3) из ширин нескольких первых сверхструктурных пиков в дифрактограммах, представленных в шкалах d (a) и H (b). Ошибки точек — статистические, горизонтальные линии соответствуют среднему размеру ОКР, полученному с использованием МНК.

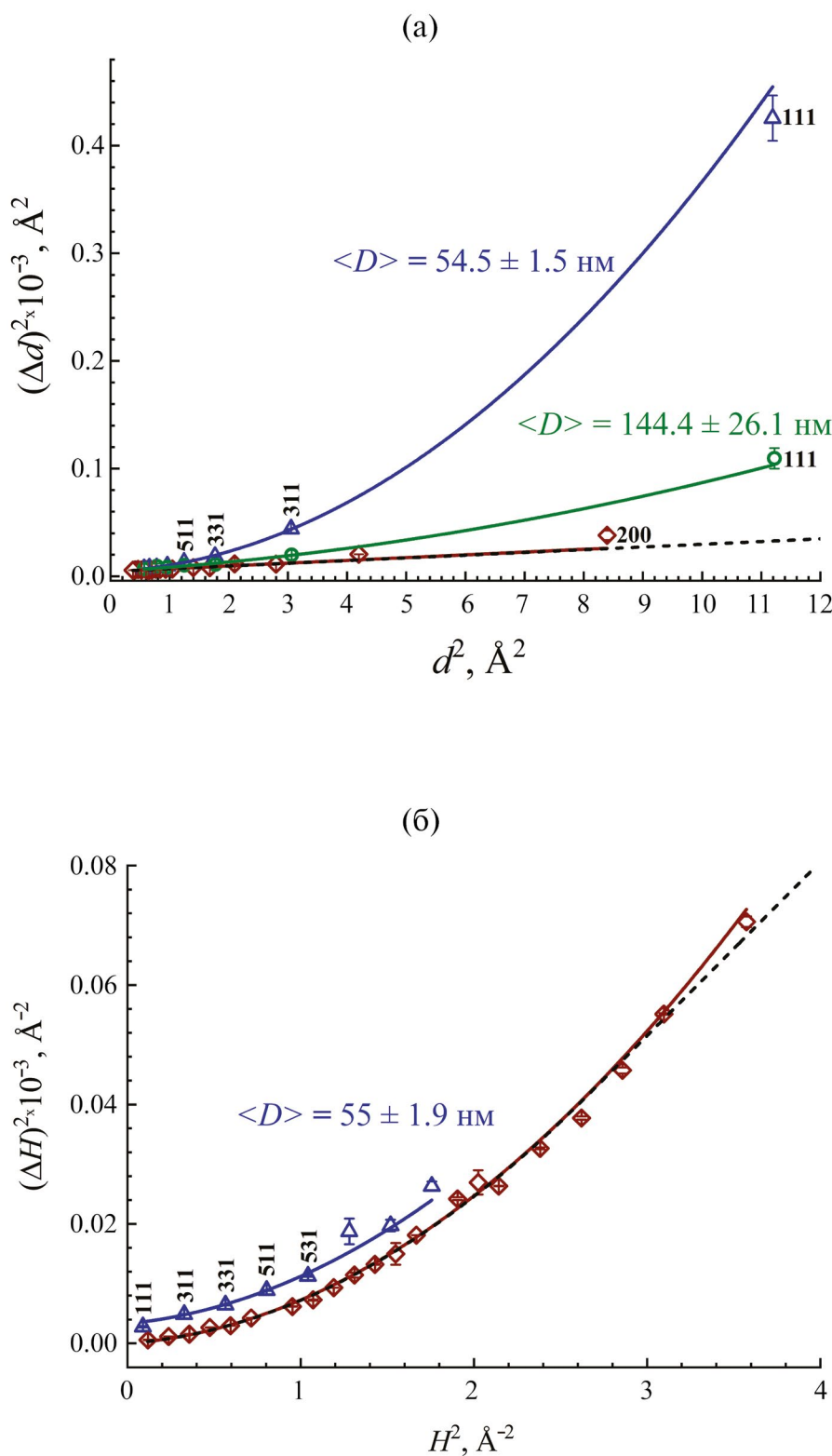


Рис. 4. Построения Вильямсона—Холла для первых основных и сверхструктурных (нечетные индексы Миллера) пиков от сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, представленные в шкалах d (а) и H (б). Сплошные линии проведены с использованием МНК, пунктирная линия соответствует функции разрешения HRFD. На графике с d -шкалой дополнительно показаны ширины сверхструктурных пиков, измеренные после нагрева—охлаждения образца с $\langle D \rangle = 145$ нм. Ширины основных пиков практически не изменились.

Таблица 1. Средние размеры кластеров (в нм) фазы DO_3 , рассчитанные методами Шеррера (Sh) и Вильямсона–Холла (WH) для d - и H -шкал в следующих вариантах: 1 — все измеренные точки, 2 — без точки при $d_{\max}$, 3 — без точки при $d_{\min}$, 4 — без точек при $d_{\max}$ и $d_{\min}$. Ошибки размеров соответствуют величинам, указанным на рис. 3

Метод	1	2	3	4
Sh , d -шкала	55.2	55.2	54.7	54.6
WH , d -шкала	54.5	53.5	53.6	53.5
Sh , H -шкала	53.0	52.4	52.9	52.4
WH , H -шкала	55.0	53.2	54.8	52.9

соответственно, сами размеры подчиняются логарифмически нормальному распределению. Можно предполагать, что процессы формирования кристаллитов (зерен, кластеров, ОКР) имеют аналогичную физическую природу, и их распределение по размерам также является логнормальным. Однако для этого распределения не удастся получить аналитическое выражение для профилей дифракционных пиков, но это можно сделать, если предполагать, что размеры кристаллитов подчиняются гамма-распределению, которое близко по форме к логнормальному распределению. В [7] гамма-распределение приведено в форме:

$$G(x) = R_0^{-(m+1)} x^m \exp(-x/R_0) / \Gamma(m+1), \quad (7)$$

где $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} \exp(-t) dt$ — гамма-функция Эйлера, $x > 0$. Среднее значение $\langle R \rangle$ и дисперсия σ^2 распределения $G(x)$ связаны с его параметрами так:

$$\langle R \rangle = (m+1)R_0, \quad \sigma^2 = (m+1)R_0^2 \text{ и обратно:} \\ R_0 = \sigma^2 / \langle R \rangle, \quad m = \langle R \rangle^2 / \sigma^2 - 1. \quad (8)$$

Аналитическое выражение для профилей дифракционных пиков в случае гамма-распределения размеров ОКР приведено в [17] и [7] (также [18]). Оно позволяет получить уравнение для вычисления полной ширины дифракционного пика на любом уровне его высоты. В работе [7] предложено определять полные ширины пика на уровнях 1/5 и 4/5 высоты, $W(1/5)$ и $W(4/5)$. Выбор этих уровней произволен и является компромиссом между требованием максимального различия между ширинами и негативного влияния на них фона вблизи основания пика и малого числа точек вблизи его максимума. В [7] показано,

что ширины пика могут быть связаны с параметрами (R_0 , m) распределения $G(R)$ и с физическими переменными $\langle R \rangle$ и σ так:

$$\langle R \rangle = 2BC/W(4/5), \quad \sigma = 2BC^{1/2}/W(4/5), \quad (9)$$

$$A = \text{arcctg}(277069 - 105723W(1/5)/W(4/5)),$$

$$B = 0.001555 + 0.00884 \text{ctg}(0.002237 - 2101A),$$

$$C = -0.6515 - 463695A.$$

Для вычисления усредненного по объему размера ОКР в [18] приведена формула, которую в наших обозначениях можно записать (пренебрегая отличием от единицы константы Шеррера) как:

$$\langle R \rangle_v = (\langle R \rangle^2 / \sigma^2 + 3)(\sigma^2 / \langle R \rangle) = \\ = \langle R \rangle + 3\sigma^2 / \langle R \rangle. \quad (10)$$

Если σ заметно меньше, чем $\langle R \rangle$ ($\sigma \sim \langle R \rangle / 10$), то $\langle R \rangle_v$ больше, чем $\langle R \rangle$ всего на несколько %.

Итак, процедура расчета среднего размера ОКР и функции распределения по размерам включает определение ширин $W(1/5)$ и $W(4/5)$ для выбранных на дифрактограмме пиков (мы используем специально созданный на языке программирования Python программный код с библиотеками Math, SciPy и tkinter), вычитание (квадратично) вкладов функции разрешения дифрактометра на таких же уровнях от высоты пиков, предварительно определенных по данным для $La^{11}B_6$ (NIST-стандарт), вычисление значений $\langle R \rangle$, σ и $\langle R \rangle_v$ по формулам (9) и (10), пересчет $\langle R \rangle$ и σ в R_0 и m по (8), расчет $G(x)$ по (7).

В [7] отмечено, что величина $\langle R \rangle^2 / \sigma^2 = m + 1$ является мерой полидисперсности размеров ОКР. Малые значения m ($m < 2$) соответствуют широкому распределению, т.е. сильно полидисперсной среде. При $m > 30$ среду можно считать монодисперсной.

5. ПЕРЕХОД К ЛОГНОРМАЛЬНОМУ РАСПРЕДЕЛЕНИЮ

Согласно [16] логнормальное распределение кристаллитов по размерам является более естественным, чем гамма-распределение. Кроме того, расчеты гамма-распределения бывают затруднены из-за необходимости возводить большие числа в большую степень (фактор x^m в формуле (7)). Поскольку при малой асимметрии оба распределения близки друг другу по форме, то для визуального представления расчетов можно использовать логнормальное распределение:

$$L(x) = [1/x\alpha(2\pi)^{1/2}] \exp[-(\ln x - \mu)^2/2\alpha^2], \quad (11)$$

среднее значение и дисперсия которого есть:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \exp(\mu + \alpha^2/2), \\ \sigma^2 &= [\exp(\alpha^2) - 1] \exp(2\mu + \alpha^2). \end{aligned} \quad (12)$$

Приравнявая $\langle R \rangle$ и σ^2 в формулах (8) и (12), получаем:

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \ln[(m+2)/(m+1)], \\ \mu &= \ln[(m+1)R_0] - \alpha^2/2, \end{aligned} \quad (13)$$

где R_0 и m — параметры гамма-распределения.

В случае логнормального распределения усредненный по объему размер ОКР согласно [16] вычисляется по формуле:

$$\langle R \rangle_{VL} = \exp[\mu + (7/2)\alpha^2]. \quad (14)$$

Сравнение обоих распределений с одинаковыми $\langle R \rangle$ и σ^2 , рассчитанными по характеристикам пика 111 сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показано на рис. 5. Видно, что, действительно оба распределения практически совпадают.

В табл. 2 приведены средние размеры и дисперсия распределения по размерам упорядоченных кластеров фазы $D0_3$ в составе $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, рассчитанные по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков, и параметры гамма- и логнормального распределений. Рассчитанные по ним логнормальные распределения показаны на рис. 6.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Как следует из построений Вильямсона—Холла для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (рис. 4), его микроструктура организована в виде кластеров упорядоченной фазы $D0_3$, дисперсно встроенных в матрицу фазы $B2$. Характерные размеры кластеров, определенные методами Шеррера и Вильямсона—Холла, хорошо соответствуют друг другу и составляют ~ 55 нм. После экспериментов с медленным нагревом до 900°C и последующего охлаждения до комнатной температуры неоднородное состояние сплава сохранилось, но средний размер кластеров возрос почти в три раза. Анализ экспериментальных данных, полученных на нейтронном дифрактометре по времени пролета, был проведен для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах. Кроме того, были получены оценки возможных систематических ошибок. Был сделан

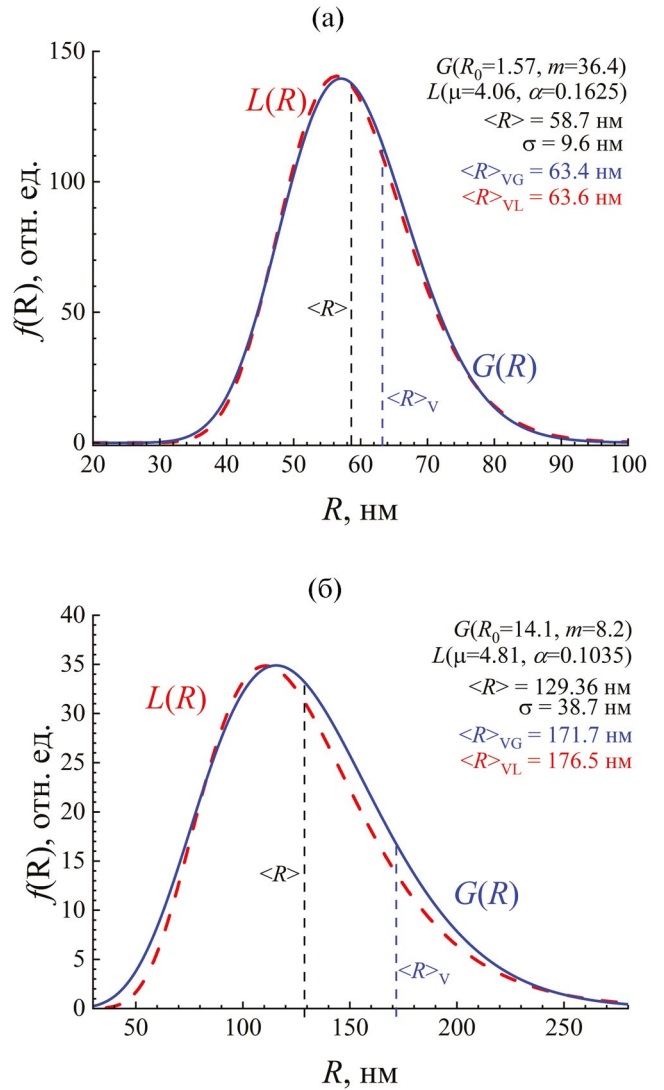


Рис. 5. Сравнение логнормального ($L(R)$, пунктирная линия) и гамма- ($G(R)$, сплошная линия) распределений, вычисленных по характеристикам пика 111 от сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, после отливки (а) и медленного нагрева и охлаждения (б) и имеющих одинаковые первый и второй моменты.

вывод, что определяемые таким образом средние размеры обладают необходимой степенью устойчивости, т.е. слабо зависят от применяемой переменной сканирования и полного числа экспериментальных точек. Приоритетным должно быть использование построения Вильямсона—Холла как более универсального, чем метод Шеррера.

Общим недостатком этих методов является невозможность получить какую-либо информацию о функциях распределений, которым подчиняются величины микронапряжений ϵ и размеров ОКР D_{coh} . Рассмотренный в разделе 4 метод Пелашека позволил с помощью незначительного усложне-

Таблица 2. Дисперсия и математическое ожидание, из которых были рассчитаны параметры и усредненный по объему размер ОКР ($\langle R \rangle_v$) для гамма- и логнормального распределений, полученные методом Пелашека из ширин нескольких первых сверхструктурных пиков в дифрактограммах сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в двух состояниях. Значения σ , $\langle R \rangle$, R_0 , $\langle R \rangle_v$ приведены в нанометрах

$\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (после отливки)								
	Дисперсия и математическое ожидание распределений		Гамма-распределение			Логнормальное распределение		
hkl	σ	$\langle R \rangle$	R_0	m	$\langle R \rangle_v$	α^2	μ	$\langle R \rangle_v$
111	9.58	58.66	1.57	36.5	63.4	0.0263	4.06	63.5
311	15.63	52.19	4.68	10.2	66.2	0.0859	3.91	67.5
331	14.47	54.05	3.87	12.96	65.7	0.0692	3.96	66.5

$\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (после нагрева и охлаждения)								
111	42.72	129.36	14.1	8.2	171.7	0.1035	4.81	176.5
311	38.69	104.07	14.4	6.2	147.2	0.1294	4.58	153.5
331	50.87	113.30	22.8	3.96	181.8	0.1836	4.64	196.6

ния анализа профилей дифракционных пиков получить вполне реалистичную информацию о распределении кластеров фазы $D0_3$ по размерам. Рассчитанные по профилям нескольких сверхструктурных пиков гамма-распределения достаточно хорошо соответствуют друг другу. В частности, эффект увеличения размеров кластеров после нагрева–охлаждения сплава проявился вполне четко (рис. 7). Для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ определенные методом Пелашека усредненные по объему разме-

ры кластеров хорошо соответствуют величинам, полученным при использовании методов Шеррера и Вильямсона–Холла. Например, увеличение среднего по объему размера кластеров после нагрева–охлаждения составило 2.6 (по Пелашеку) и 2.7 (по Вильямсону–Холлу) раза.

В оригинальной работе [7] в качестве распределения ОКР по размерам из математических соображений выбрано гамма-распределение.

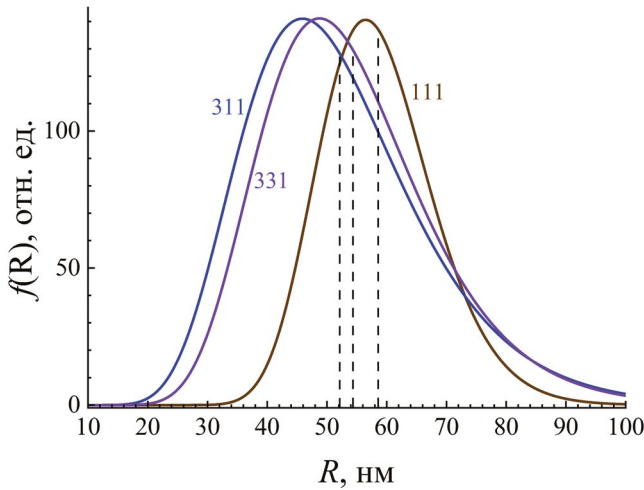


Рис. 6. Логнормальные распределения, рассчитанные методом Пелашека по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$. Распределения нормированы по амплитуде. Штриховыми линиями показаны средние по объему размеры ОКР.

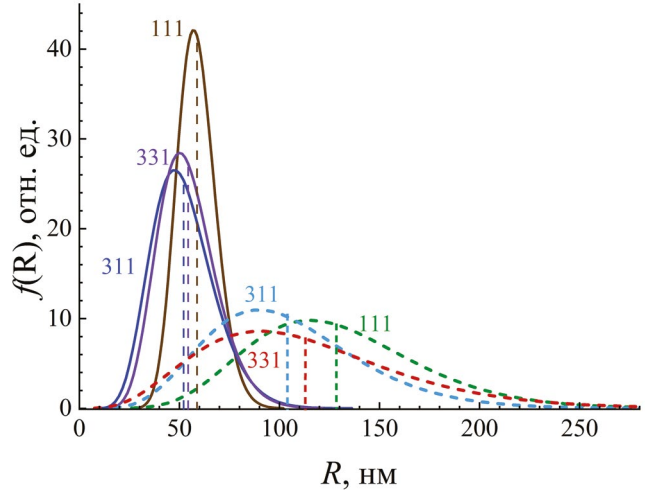


Рис. 7. Гамма-распределения, рассчитанные методом Пелашека по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, для исходного состояния (сплошные линии) и после нагрева–охлаждения сплава (пунктирные линии). Распределения нормированы по площади. Вертикальными линиями показаны средние по объему размеры ОКР.

Однако физически более обоснованным является логарифмически нормальное распределение, и в настоящей работе предложен простой алгоритм его вычисления по характеристикам, полученным с использованием метода Пелашека. Анализ экспериментальных данных для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показал, что в этом случае оба распределения практически совпадают.

Важным достоинством метода Пелашека является объемный характер получаемой с его помощью информации, не искаженной поверхностными эффектами. Ограничениями в использовании этого метода могут быть наличие сильных микронапряжений в образце и перекрытие дифракционных пиков из-за низкой симметрии кристалла или недостаточного уровня разрешающей способности дифрактометра. Предложенная методика может быть применена к сплавам любого состава при условии, что уширение дифракционных пиков связано только или преимущественно с эффектом размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Нейтронные дифракционные эксперименты выполнены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Авторы благодарны С.В. Сумникову за помощь в проведении дифракционных экспериментов. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-42-04404).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitte-meijer E.J., Welzel U. (Editors). Modern Diffraction Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012. 554p.
2. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* // Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва: Изд-во МГУ, 1978. С. 278.
3. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В.* // Введение в структурный анализ нанокристаллов. Новосибирск: Изд-во Новосибирский государственный университет, 2008. С. 92.
4. *Балагуров А.М.* Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач. Москва: Изд-во Физфак МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. С. 305.
5. *Mitte-meijer E.J., Welzel U.* // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. № 27. P. 552.
6. *Scardi P., Ortolani M., Leoni M.* // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 651. P. 155.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.651.155>
7. *Pielaszek R.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 382. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.040>
8. *Vorobiev A., Chernyshov D., Gordeev G., Orlova D.* // *J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. P. 831.
<https://doi.org/10.1107/S002188980802339X>
9. *Wojnarowicz J., Chudoba T., Gierlotka S., Sobczak K., Lojkowski W.* // *Crystals.* 2018. V. 8. № 179.
<https://doi.org/10.3390/cryst8040179>
10. *Balagurov A.M., Sumnikov S.V., Cifre J., Palacheva V.V., Chubov D.G., Golovin I.S.* // *J. Alloys and Comp.* 2023. V. 932. P. 167663.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167663>
11. *Balagurov A.M.* // *Neutron News.* 2005. V. 16. № 3. P. 8.
<https://doi.org/10.1080/10446830500454346>
12. *Балагуров А.М., Бобриков И.А., Бокучава Г.Д., Журавлев В.В., Симкин В.Г.* // ЭЧАЯ. 2015. Т. 46. № 3. С. 453.
<https://doi.org/10.1134/S1063779615030041>
13. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
14. *Ibberson R.M.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2009. V. 600. P. 47.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.066>
15. *Fischer P., Frey G., Koch M., Konnecke M., Pomjakushin V., Schefer J., Thut R., Schlumpf N., Burge R., Greuter U., Bondt S., Berruyer E.* // *Physica B.* 2000. V. 276–278. P. 146.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01399-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01399-X)
16. *Колмогоров А.Н.* // Теория вероятностей и математическая статистика. Москва: Наука, 1986. С. 264.
17. *Scardi P., Leoni M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2001. V. 57. № 5. P. 604.
<https://doi.org/10.1107/S0108767301008881>
18. *Scardi P., Leoni M., Faber J.* // *Powder Diffraction.* 2006. V. 21. № 4. P. 270.
<https://doi.org/10.1154/1.2358359>

Estimation of the Coherently Scattering Domain Size in Alloys from Neutron Diffraction Data

B. Yerzhanov^{1, 2, *}, I. A. Bobrikov^{3, **}, A. M. Balagurov^{1, 4, *}**

¹ *Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

² *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

³ *Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Alava Technology Park, Albert Einstein 48, Vitoria-Gasteiz 01510, Spain*

⁴ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: bekarys@jinr.ru*

***e-mail: ibobrikov@cicenergigune.com*

****e-mail: bala@nf.jinr.ru*

An analysis of the diffraction spectra of the Fe₇₄Al₂₆ alloy was conducted using a high-resolution neutron diffractometer to determine the size distribution of structurally ordered clusters dispersed within the structurally disordered matrix of the alloy. The Scherrer method was generalized for this purpose, based on the analysis of diffraction peak profiles, determining peak widths at heights of 1/5 and 4/5 of the maximum, and assuming the validity of the gamma distribution for cluster sizes (Pielaszek method). A comparison of results obtained using the Scherrer, Williamson–Hall, and Pielaszek methods was carried out, demonstrating good agreement between them. An algorithm for calculating the log-normal distribution function of cluster/particle sizes is proposed. The experimental data were obtained using a time-of-flight neutron diffractometer, and the analysis was performed for two variants of variable scanning: in crystallographic (direct) (*d*-scale) and reciprocal (*H*-scale) spaces, with estimates of possible systematic errors. It was concluded that the determined average sizes possess the necessary degree of stability, meaning they weakly depend on the applied variable scanning and the total number of experimental data points.

Keywords: neutron diffraction, time-of-flight method, microstructure of crystals, size effect, microstrain effect, coherently scattering domains, Fe–Al alloy, Scherrer method, Williamson–Hall method, Pielaszek method.