

77-311



ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЛОСИЕВСКАЯ СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

"ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВОВ Fe-Al
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА"

(Специальность № 01.04.07 - физика твердого тела)

автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1976

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. Ломоносова.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор Г.С.Хданов, доктор физико-математических наук, профессор Р.Н.Кузьмин.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, К.П.Гуров, кандидат физико-математических наук Л.А.Алексеев.

Ведущее предприятие: Московский Инженерно-физический институт.

Защита состоится _____ на заседании Специализированного Совета № I отделения физики твердого тела в Московском Государственном университете им. М.В.Ломоносова, шифр К-13/47 по адресу г.Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан: " " _____ 1976 г.

Ученый секретарь специализированного Совета кандидат физико-математических наук

/Гаврилова И.Д./



Физические свойства твердых растворов во многом определяются степенью атомного упорядочения: наличием ближнего и дальнего порядка в сплаве. Традиционным методом для определения ближнего и дальнего порядка, изучения механизма температурного и концентрационного упорядочения и т.д. до сих пор являлся дифракционный структурный анализ. Существенный вклад в эту интересную область может дать применение мессбауэровской спектроскопии. Особенно ценные сведения могут быть получены, например, при изучении ферромагнитных и антиферромагнитных упорядочивающихся сплавов, а также сплавов, включающих магнитную и немагнитную фазы.

Несмотря на широкое применение мессбауэровской спектроскопии в физике твердого тела, изучение атомного упорядочения с помощью этого метода начато сравнительно недавно. Первыми работами такого рода были работы по определению параметров ближнего порядка в неупорядоченных сплавах $Ni-Fe$ [1], а также наши работы по изучению дальнего и ближнего порядка в сплавах $Fe-Al$ [2].

В настоящей работе проанализирован вопрос о характере информации об атомном порядке, которую можно получить из мессбауэровских спектров упорядоченных сплавов. В качестве объектов исследования выбраны сплавы $Fe-Al$ с большим содержанием Fe . Эти сплавы являются весьма удобной моделью для изучения атомного порядка с помощью эффекта Мессбауэра. Атомы Al оказывают существенное влияние на форму мессбауэровского спектра. Анализ таких спектров позволяет провести количественную оценку экспериментальных данных, получить информацию об атомном упорядочении, фазовом составе и т.д.

Изучению сплавов $Fe-Al$ посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Однако до сих пор нет единого мнения о фазовом составе сплавов в области существования упорядоченных фаз Fe_3Al и $FeAl$, зависимости фазового состава от термообработки. Не раскрыт полностью механизм атомного упорядочения, что мешает объяснению физических свойств сплавов. Противоречивость литературных данных связана, в частности, со следующими фактами: образование упорядоченных соединений и так называемого К-состояния чрезвычайно чувствительно к термомеханическим обработкам; все образовавшиеся фазы имеют одинаковую структуру и близкие параметры, так что при изучении двухфазных областей, например, с помощью рентгеноструктурного анализа, линии, принадлежащие двум фазам, не разрешаются.

Широкое исследование сплавов системы $Fe-Al$ со стороны Fe объясняется важностью практического использования этих сплавов. На основе их созданы магнитомягкие материалы, отличающиеся от широко известных пермаллоев более высокими прочностными, жаростойкими и электрическими свойствами. В настоящее время на основе системы $Fe-Al$ разработано несколько прецизионных сплавов, обладающих уникальным сочетанием магнитных, электрических и прочностных свойств.

В работе впервые поставлена задача теоретического и экспериментального изучения дальнего и ближнего порядка с помощью эффекта Мессбауэра. Кроме того, предполагалось сделать ряд выводов о механизме упорядочения, фазовом составе, степени атомного порядка и характере двухфазных областей в системе $Fe-Al$.

В ходе исследований получен ряд новых результатов.

Впервые для сплавов с произвольной структурой получена общая формула, определяющая число независимых параметров порядка, характеризующих атомный порядок в сплаве при учете корреляции в произвольной координационной сфере; для сплавов со структурой типа Fe_3Al получены теоретические формулы для расчета вероятностей конфигураций ближайшего окружения и установлена связь этих вероятностей с параметрами ближнего и дальнего порядка. Предложена методика определения дальнего порядка и ближнего порядка по Бете. В работе впервые методом ядерного γ -резонанса установлено влияние конфигурации 2-ой и 3-й координационных сфер на величину эффективных полей; показано, что зависимость изомерного сдвига от количества атомов в первой сфере носит нелинейный характер. Предложена мессбауэровская методика определения границ двухфазной области $Fe_3Al + \alpha$ -фаза; показано, что в результате различной термомеханической обработки сплав с концентрацией 31 ат.% Al может быть при одной и той же температуре ферромагнетиком со структурой Fe_3Al или парамагнетиком со структурой $FeAl$. Установлено, что в результате некоторых термообработок сплавы $Fe-Al$ находятся в особом метастабильном состоянии, когда, наряду с областями дальнего порядка, существует мелкодисперсное расслоение по концентрациям.

Разработанная в настоящей работе методика изучения механизма атомного упорядочения, а также методика определения параметров ближнего и дальнего порядка, может быть рекомендована при мессбауэровском исследовании сплавов с произвольным типом структуры. Новые результаты относительно изменения атомно-кристаллической структуры сплавов Fe_3Al после различной термомеханической обработки могут иметь большое значение при разработке и

уточнении технологии получения практически важных сплавов с особыми физическими свойствами. Экспериментальные данные о влиянии ближайшего окружения атома Fe на величину эффективного поля и изомерного сдвига могут быть использованы при интерпретации мессбауэровских спектров сплавов $Fe-Al$, в частности при исследовании сплавов с малым содержанием Al , которые в настоящее время приобретают большое практическое значение.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения.

В первой главе, носящей обзорный характер, рассмотрены современные теоретические представления о природе атомного упорядочения в сплавах, а также работы по изучению атомного порядка методом ЯГР. Здесь же приводятся литературные данные по диаграммам состояния системы $Fe-Al$, а также результаты рентгеноструктурных, электронномикроскопических, магнитных и мессбауэровских исследований.

Во второй главе получены теоретические формулы для расчета вероятностей конфигураций ближнего окружения и относительных интенсивностей линий мессбауэровского спектра (пропорциональных этим вероятностям) в сплавах со структурой типа Fe_3Al ; установлена связь интенсивностей с параметрами ближнего и дальнего порядка.

Используя структурные методы для изучения упорядоченных сплавов, можно получить сведения как о ближнем, так и о дальнем порядке. При изучении ближнего порядка обычно ограничиваются оценкой параметров Каули /3/ для нескольких ближайших атомных сфер, измеряя диффузный фон на рентгенограммах. В сплавах с дальним порядком определяют степень дальнего порядка S , измеряя интенсивность соответствующих сверхструктурных рефлексов.

Вопрос о характере информации об атомном порядке, которую можно получить из мессбауэровских спектров, является более сложным. Спектр упорядоченного сплава представляет собой совокупность шестикомпонентных спектров сверхтонкого расщепления, каждый из которых отвечает определенной величине эффективного поля на ядре мессбауэровского атома и определенной конфигурации атомов ближайшего окружения. Положение линий шестикомпонентных спектров, соответствующих различным конфигурациям окружения, определяется величиной эффективного поля (и величиной изомерного сдвига), а относительная интенсивность линий пропорциональна вероятностям (статистическим весам) конфигураций.

В наиболее простом случае сплавов, в которых отсутствует дальний порядок, анализ спектров позволяет оценить величины параметров ближнего порядка Каули для первых 2-3 сфер окружения /3/. В общем случае, при описании упорядочения в сплаве и расчете конфигураций окружения необходимо учитывать корреляцию в расположении атомов (с учетом их распределения по узлам различных подрешеток) и в качестве параметров порядка использовать числа пар атомов типа k и j в узлах подрешеток μ и ν , соответственно, на расстоянии ρ_{kj} друг от друга - $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_{kj})$, либо связанные с ними величины - апостериорные (условные) вероятности $P_{kj}^{\mu\nu}$ или параметры корреляции $E_{kj}^{\mu\nu}$ /4/. Относительные интенсивности идентичных, например, внешних линий шестикомпонентных спектров, соответствующих различным конфигурациям, являются функциями указанных параметров порядка.

В первой части 2-й главы для сплава с произвольной структурой и произвольным числом компонент n и подрешеток ℓ получена общая формула, определяющая число независимых парамет-

ров порядка, описывающих состояние упорядочения с учетом корреляции в t ближайших координационных сферах. Проанализировав на связь величин $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$ с параметрами дальнего порядка. В качестве последних можно использовать совокупность $(n-1)(\ell-1)$ независимых величин $p_k^{(\mu)}$ - априорных вероятностей нахождения атомов разного сорта (k) в узлах различных подрешеток (μ) или средние числа атомов $N_k^{(\mu)}$ в разных подрешетках.

Величины $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$ связаны с $N_k^{(\mu)}$ системой уравнений:

$$Z_{\mu\nu}(\rho_f) \cdot N_k^{(\mu)} = \sum_{j=1}^n Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f), \quad k=1,2,\dots,n; \mu,\nu=1,2,\dots,\ell, \quad (I)$$

где $Z_{\mu\nu}(\rho_f)$ - координационное число, показывающее, сколько узлов типа ν находится в данной решетке на расстоянии ρ_f от узла типа μ .

Анализ уравнений (I) с учетом дополнительных уравнений, связывающих числа атомов $N_k^{(\mu)}$, приводит к следующей формуле для числа независимых параметров порядка (с учетом корреляции в t ближайших сферах):

$$g_t = (n-1) \cdot (\ell-1) + \frac{n(n-1)}{2} \cdot \sum_{f=1}^t \sum_{\mu=1}^{\ell} a_{\mu\mu}(\rho_f) + (n-1)^2 \cdot \sum_{f=1}^t \sum_{\mu \neq \nu} a_{\mu\nu}(\rho_f). \quad (2)$$

Здесь $a_{\mu\nu}(\rho_f)$ - структурная матрица, число строк и столбцов которой равно числу подрешеток ℓ , а элементы определяются следующим образом. Если узел подрешетки μ имеет в сфере радиуса ρ_f хотя бы один узел типа ν , то $a_{\mu\nu} = 1$, в противном случае $a_{\mu\nu} = 0$. Для сплава со структурой Fe_3Al , имеющего три неэквивалентных подрешетки, матрицы $a_{\mu\nu}(\rho_f)$ для первых трех сфер окружения имеют вид:

| | | | | | |
|----------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|-----|
| | 011 | | 100 | | 100 |
| $a_{\mu\nu}(\rho_1)$ | 100 | $a_{\mu\nu}(\rho_2)$ | 001 | $a_{\mu\nu}(\rho_3)$ | 010 |
| | 100 | | 010 | | 001 |

Из формулы (2) следует, что при учете корреляции в одной, двух или трех ближайших сферах состояние упорядочения в сплавах со структурой Fe_3Al описывается, соответственно, с помощью 4, 6, и 9 независимых параметров, в качестве которых могут быть выбраны числа пар атомов $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$ или условные вероятности $P_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$. Описание порядка с помощью величин $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$ является полным в том смысле, что совокупность этих величин для всех ρ_f определяет и ближний и дальний порядок в сплаве. Если из эксперимента, например, из мессбауэровских спектров определены независимые параметры $Q_{kj}^{\mu\nu}(\rho_f)$ для какой-либо одной, например, первой координационной сферы, то уравнения (I) позволяют найти значения параметров дальнего порядка $N_k^{(\mu)}$, т.е. числа атомов в узлах различных подрешеток.

Во второй части 2-й главы выполнен расчет вероятностей конфигураций ближайшего окружения в сплавах со структурой Fe_3Al и относительных интенсивностей линий мессбауэровского спектра, пропорциональных этим вероятностям. В качестве параметров порядка использованы условные вероятности:

$$R_1 = P_{AA}^{12}(\rho_1); \quad R_2 = P_{AA}^{21}(\rho_1); \quad R_3 = P_{AA}^{13}(\rho_1); \quad W = P_{AA}^{31}(\rho_1),$$

где A - атом Fe , $\mu, \nu = 1, 2, 3$ - номера подрешеток. По определению, величина $P_{AA}^{\mu\nu}(\rho_1)$ представляет собой вероятность найти атом A в узле подрешетки ν на расстоянии ρ_1 от узла типа μ , занятого атомом A . Для расчета конфигураций использован приближенный метод Бете [5], учитывающий корреляцию в сплаве. Получена следующая формула для относительного числа атомов Fe с k атомами Fe в i -й сфере окружения:

$$n_A(k) = n_A^{(i)} \cdot \left\{ \sum_m \binom{4}{m} \cdot \binom{4}{k-m} \cdot R_1^m \cdot (1-R_1)^{4-m} W^{k-m} \cdot (1-W)^{4-k+m} + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \binom{8}{k} \cdot [R_1 \cdot R_2^{k-1} \cdot (1-R_2)^{8-k} + W R_3^{k-1} \cdot (1-R_3)^{8-k}] \}, \quad (3)$$

где суммирование по m распространяется от нуля до k при $k = 0, 1, \dots, 4$ и от $k-4$ до 4 при $k = 5, 6, 7, 8$; $n_A^{(1)}$ — доля узлов подрешетки I, занятых атомами Fe.

Для теоретического расчета мессбауэровского спектра в шкале скоростей ν используется обычная формула:

$$J(\nu) = \sum_{n=1}^6 I_n \sum_{k=0}^8 n_A(k) \cdot f(\nu_{n,k} - \nu), \quad (4)$$

в которой суммирование проводится по всем конфигурациям ближайшего окружения (по всем числам атомов Fe в I-й сфере) и по всем компонентам каждого шестикомпонентного спектра. Функция $f(\nu)$, определяющая форму индивидуальной линии (близка к лоренцовской кривой), $\nu_{n,k}$ соответствует координате пика линии в шкале скоростей.

Расчет спектров на ЭВМ для достаточно широкого интервала значений R_1, R_2, R_3, W и сравнение рассчитанных спектров с экспериментальным обеспечивают, в принципе, определение четверки этих параметров для исследуемого сплава. Далее с помощью уравнений (1) могут быть найдены все остальные величины $P_{AA}^{\mu\nu}(\rho_i), Q_{AA}^{\mu\nu}(\rho_i)$ или $E_{AA}^{\mu\nu}(\rho_i)$ для I-й сферы, а также параметры дальнего порядка S_{11} и S_{31} , характеризующие упорядочение типов B2 и DO₃, соответственно. Существенно, что число уравнений (3), т.е. число экспериментально определяемых величин $P_{AA}^{\mu\nu}(\rho_i)$ превышает число параметров порядка (для I-й сферы), которые необходимо оценить из спектра. Для расчета этих параметров можно воспользоваться наиболее интенсивными линиями в спектре,

соответствующими конфигурациям с наибольшим статистическим весом.

Из общих формул (3) для интенсивностей линий получены приближенные для двух предельных случаев: сплава с высокой степенью дальнего порядка и неупорядоченного сплава, в котором корреляция в расположении атомов учитывается с помощью параметров ближнего порядка Каули. В первом случае апостериорные (условные) вероятности $P_{AA}^{\mu\nu}(\rho_i)$ в формулах для $n_A(k)$ следует заменить на соответствующие априорные вероятности $P_A^{(\mu)}$. В случае неупорядоченного сплава все подрешетки эквивалентны и относительные числа атомов Fe с различным числом атомов Fe в I-й сфере определяются величиной одного параметра Каули

$$\mathcal{L}_1 = \frac{P_{AA}(\rho_i) - C_A}{1 - C_A}$$

так как $R_1 = R_2 = R_3 = W = P_{AA}(\rho_i)$. Формулы для расчета вероятностей конфигураций в этом случае соответствуют формулам, полученным ранее в работе [3].

Третья глава диссертации посвящена методике исследования, интерпретации полученных спектров сплавов Fe-Al, а также выяснению зависимости величины эффективных полей от концентрации, термической обработки и конфигурации атомов в I-й, 2-й и 3-й координационных сферах.

Спектры ядерного гамма-резонанса получены на спектрометре с переменной скоростью движения поглотителя, регистрация γ -квантов осуществлялась детектором NaJ(Tl) и многоканальным анализатором LP-4000. Электронномикроскопические исследования сплавов выполнены на микроскопе EM6 G с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для проведения мессбауэровского, а также электронномикроскопического исследования использованы фольги толщиной 0,1 -

0,2 мм. После термической обработки поверхность фольги механически сшлифовывалась до толщины 150 мкм, затем фольга утоньшалась электрополировкой. Для мессбауэровского исследования толщина образцов доводилась до 20 ± 25 мкм.

Чтобы повысить надежность разложения спектра и увеличить точность определения мессбауэровских параметров, съёмка спектра каждого образца проводилась в среднем пять раз при различных рабочих параметрах установки. Предполагалось, что вероятность резонансного поглощения γ -квантов не зависит от замены в решетке части атомов Fe атомами Al и что имеет место линейная зависимость площади под контуром линии от эффективной толщины поглотителя.

В сплавах с достаточно высокой степенью дальнего порядка, исследование которых проводилось в настоящей работе, расчет вероятностей конфигураций атомов в первом приближении может быть выполнен без учета корреляции. В этом случае форма спектра непосредственно определяется величинами параметров дальнего порядка S_{II} , S_{3I} . Кроме того, экспериментальный спектр сплава может быть непосредственно использован для оценки полного числа ближайших разнородных связей в сплаве $Q_{AB}(P_1)$, т.е. для определения параметра ближнего порядка B [2].

Расшифровку экспериментально полученных спектров удобно проводить путем сравнения их с теоретически рассчитанными спектрами. С этой целью были составлены машинные программы для расчета спектров сплавов на ЭВМ "Минск-22" по формулам, полученным во 2-й главе. При построении модельного спектра варьировали, в частности полуширину лоренцевской кривой, относительные интенсивности линий в земановском секстете и величины S_{II} , S_{3I} ; кроме

того в каждом конкретном расчете выбирался определенный механизм атомного разупорядочения и фазовый состав сплава. Из всей совокупности рассчитанных спектров выбирался спектр, наиболее близко соответствующий экспериментальному. В ходе расчетов определялись параметры порядка, уточнялись первоначально выбранные значения эффективных полей и изомерных сдвигов. Следует отметить, однако, что при учете влияния только I-й сферы окружения мы не вправе требовать от теоретических спектров полного соответствия с экспериментальными.

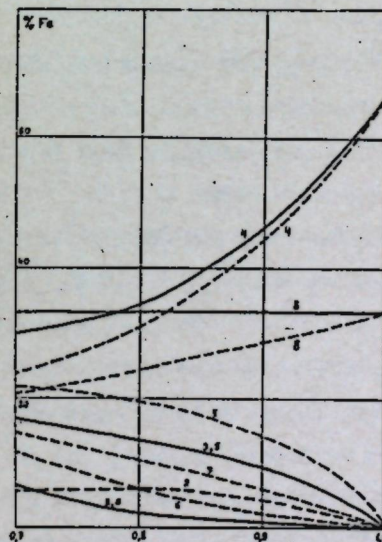


Рис.1. Зависимость относительного количества атомов Fe,immerших 2, 3, ..., 8 атомов Fe в первой координационной сфере, от степени дальнего порядка S_{3I} для сплава с 25 ат. % Al. а) Сплошные линии — разупорядочение типа B2; б) штриховые линии — равномерное разупорядочение по узлам α, β .

Для оценки степени дальнего порядка удобно воспользоваться также теоретически рассчитанными кривыми $n_A(k) = f(S_{3I})$. Конкретизируя механизм атомного упорядочения, мы устанавливаем определенную связь между параметрами S_{II} , S_{3I} и строим зависимость вероятности конфигураций от одного из этих параметров. В области с высокой степенью порядка изменение n_A при измене-

или S_{31} (для некоторых k) проходят очень быстро (см. рис. 1), что обеспечивает, несмотря на неизбежные ошибки при измерении интенсивности компонент спектра, определение параметров дальнего порядка с точностью не менее 2%.

В настоящей работе впервые осуществлено мессбауэровское изучение спектров сплавов $Fe-Al$ с концентрацией от 20 до 31 ат.% Al , подвергнутых различной термической обработке, медленно охлажденных до комнатной температуры и закаленных от 400° и 540° после изотермических выдержек различной продолжительности.

Рассмотрим для примера структуру спектров сплава стехиометрического состава Fe_3Al , которая определяется в основном атомно-кристаллической структурой упорядоченной фазы Fe_3Al . В решетке Fe_3Al различают три типа узлов α , β , γ , имеющих различную вероятность заполнения их атомами Fe (Al). В некоторых случаях, по аналогии со структурой $FeAl$, удобно различать A -подрешетку (узлы α) и D -подрешетку (узлы β и γ). Для полностью упорядоченного сплава стехиометрического состава Fe_3Al мессбауэровский спектр должен состоять из двух зеемановских шестикомпонентных спектров с полями $H(4)$ и $H(8)$, обусловленных атомами $Fe_\alpha(4)$ и $Fe_\beta(8)$, т.е. атомами Fe , расположенными, соответственно, в узлах α и β и имеющими 4 и 8 атомов Fe в I-й сфере. Относительная интенсивность зеемановских секстетов в этом случае определяется количеством атомов Fe в α и β подрешетках и равна 1:2. Исследование сплава с концентрацией 25 ат.% Al после различных термических обработок показало, что уменьшение относительной интенсивности компонент с полями $H(4)$, $H(8)$, а также наличие в спектре

компонент $H(5)$, $H(6)$, $H(7)$, $H(8)$ (см. рис. 2) можно объяснить частичным разупорядочением; 2) сплав, медленно охлажденный до комнатной температуры, сплав, закаленный от 400° и от 540° , имеют, соответственно, степень дальнего порядка 0,92; 0,90; 0,88; 3) в сплаве стехиометрического состава Fe_3Al температурное разупорядочение осуществляется по типу B2 (т.е. атомы Al перераспределяются, главным образом, внутри D -подрешетки).

Изучение спектров сплавов с 20,2; 22,0; 23,2; 24,0 ат.% после различной термической обработки, проведенное согласно изложенной выше схеме, показало, что правая граница двухфазной области $Fe_3Al + \alpha$ -неупорядоченная фаза проходит при комнатной температуре в районе 22%, а при 540° - даже сплавы с 25 ат.% Al имеют примесь неупорядоченной α -фазы. Появление в спектрах сплавов так называемого третьего поля, объясняемого в литературе присутствием упорядоченной фазы Fe_3Al_3 , а также большой длиной антифазных границ, обусловлено концентрационным разупорядочением (компонента с полем $H(5) = 265$ кэ). Для сплавов с концентрацией 28 ат.% Al характерно повышенное поглощение в центральной части спектра. Построение теоретических спектров показывает, что последнее связано с быстрым увеличением относительного веса конфигураций $n(3)$, $n(2)$. Последнее говорит о том, что атомы Al при концентрационном разупорядочении замещают атомы Fe в D -подрешетке.

Величина сверхтонкого поля на ядре Fe^{57} определяется концентрацией сплава и ближайшим атомным окружением мессбауэровского атома. Спектры упорядоченных сплавов в рассматриваемой области концентраций состоят в основном из двух зеемановских

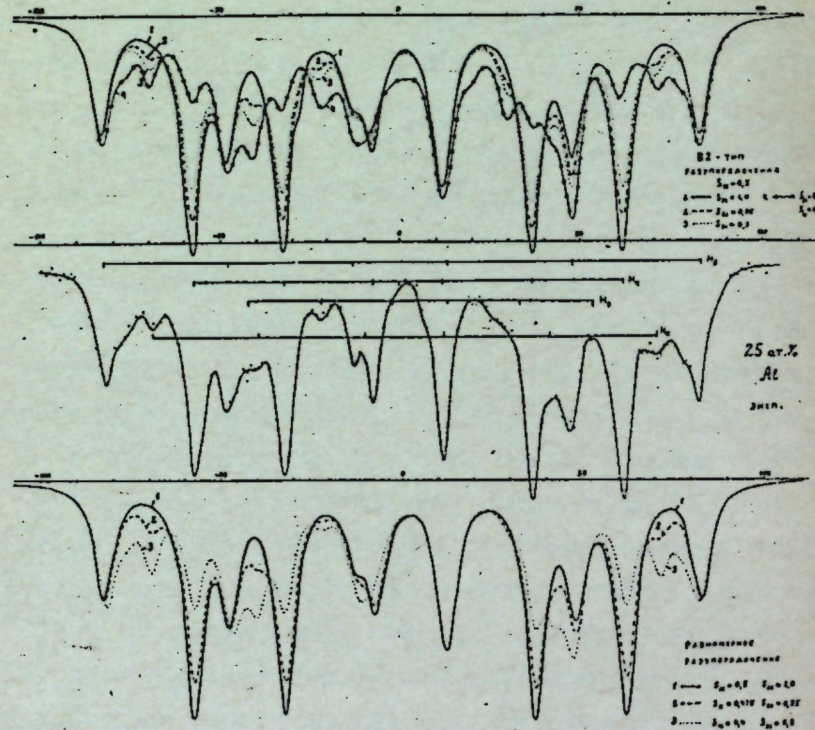


Рис.2. Мессбауэровские спектры сплава с концентрацией 25 ат. % Al : а), в) рассчитанные для двух вариантов температурного разупорядочения; б) экспериментальный спектр сплава, выдержанного 300 часов при $400^{\circ}C$ после холодной пластической деформации.

компонент с полями $H(8)$ и $H(4)$. Поле $H(4)$ можно измерить с наибольшей точностью, так как линии соответствующей зеемановской пестерки не перекрываются с другими компонентами, имеют наибольшую интенсивность и испытывают относительно слабое уширение при концентрационном и температурном разупорядочении.

Для сплавов, подвергнутых одинаковой термообработке (закалка с 400° после отжига в течение 48 часов), величина поля $H(4)$ при изменении концентрации от 20 до 31% Al изменяется на 35 кэ. Сделан вывод, что поле $H(4)$ характерно для фаз Fe_3Al , причем величина поля практически не зависит от локального окружения атома $Fe_c(4)$ и определяется содержанием Al в упорядоченной фазе. Зависимость эффективных полей от концентрации исследовалась нами [2], а также рядом других авторов [6,7]. В настоящей работе дан подробный анализ такой зависимости.

Впервые исследовано изменение эффективных полей при изменении температуры закалки. Уменьшение поля $H(4)$ для сплава с концентрацией 22% Al при увеличении температуры закалки объясняется увеличением концентрации Al в упорядоченной фазе. При этом, в соответствии с диаграммой состояния, изменяется относительное количество фаз в сплаве, что подтверждается резким изменением интенсивности компоненты с полем $H(4)$, а также результатами электронномикроскопического исследования. Для сплава с 25% Al величина эффективного поля $H(4)$ не изменяется при изменении температуры закалки. Последнее обусловлено следующим. Концентрация гомогенного сплава стехиометрического состава остается постоянной вплоть до $540^{\circ}C$. На величину сверхтонкого поля может влиять только изменение степени порядка, однако, при температурном разупорядочении по типу В2 сплава с 25% Al ближайшее

окружение атома Fe_{α} (4) не изменяется. Зависимость поля $H(4)$ от температуры закалки является удобным и простым критерием определения двухфазности сплава. Приведенные результаты не только подтверждают данные, полученные другими методами, но и предлагают мессбауэровскую методику для исследования фазовой диаграммы состояния системы $Fe-Al$. Таким образом, данные мессбауэровских исследований носят двойной характер. С одной стороны, изменение эффективных полей при изменении концентрации гетерогенных сплавов противоречит классическому характеру двухфазной области. С другой стороны, изменение поля $H(4)$ от температуры закалки убедительно доказывает существование области $Fe_3Al + \alpha$ - неупорядоченная фаза. (Причина указанного противоречия обсуждается в главе 4).

В настоящее время в литературе нет единого мнения относительно характера зависимости эффективного поля H_e и изомерного сдвига δ от числа немагнитных атомов в ближайших координационных сферах. Путем непосредственного измерения эффективных полей и изомерных сдвигов и уточнения их величины сравнением теоретических и экспериментальных спектров установлено, что зависимость эффективных полей и изомерных сдвигов от числа атомов Fe в I-ой сфере носит нелинейный характер. Полученные результаты говорят о том, что атомы оказывают друг на друга сильное экранирующее действие. Пренебрежение эффектами экранирования или насыщения при интерпретации мессбауэровских спектров $Fe-Al$ приводит к существенным ошибкам.

Большое влияние на форму мессбауэровских спектров сплавов $Fe-Al$ оказывает 2-я и 3-я сферы окружения.

Авторы ряда работ [8], оценивая влияние различных координационных сфер методом ЯМР, до настоящего времени не пришли к единому мнению относительно знака изменения поля H при замещении атомов Fe атомами Al во 2-й и в 3-й сферах. Главная трудность метода заключается в правильном сопоставлении с данным резонансным пиком определенной координационной сферы. Проведя исследование серии гомогенных сплавов Fe_3Al , имеющих одну концентрацию и разную степень порядка, мы показали, что введение атома Al во 2-ю сферу атома Fe увеличивает эффективное поле; действие I-й и 3-й сфер противоположно влиянию 2-й сферы.

Четвертая глава настоящей работы посвящена комплексному изучению ряда сплавов $Fe-Al$ с помощью эффекта Мессбауэра и электронной микроскопии. Несмотря на большое число работ, сведения об этой системе крайне неоднозначны [9-13]. Характер двухфазной области $Fe_3Al + \alpha$ фаза несколько необычен и до конца невыяснен. Из литературных данных известно, что обе фазы существуют в пределах общей кристаллической решетки, они когерентны и дают на рентгенограммах неразрешаемые дифракционные линии. Мессбауэровское и электронномикроскопическое исследование, выполненное на одних и тех же образцах сплавов с концентрацией 22 и 25 ат.% Al , показало, что в результате некоторых термических обработок, например после закалки с 1000° и низкотемпературного отпуска, сплавы находятся в особом метастабильном состоянии, когда, помимо областей дальнего порядка (для сплавов с 22 ат.% Al размер областей $\sim 1500 \text{ \AA}$) существует мелкодисперсное расслоение по концентрациям (размер областей $50 + 100 \text{ \AA}$). Ликвидировать вышеописанное рас-



слоение можно, например, при достаточно долгой выдержке при температуре на несколько градусов ниже точки Курнакова для сплава данной концентрации. Возникновение мелкодисперсных неоднородностей характерно для сплавов $Fe - Al$ и помогает ликвидировать искажения, которые вносят атомы Al в решетку $\alpha - Fe$. Механизм наблюдаемого нами расслоения можно представить, например, следующим образом. В результате закалки или быстрого охлаждения метастабильно образуются антифазные домены размером $\sim 50 \text{ \AA}$ /10/, по антифазным границам выделяется неупорядоченная α -фаза. При низкотемпературном отпуске диффузия затруднена, однако, возникновение областей с дальним порядком Fe_3Al не требует диффузии на большие расстояния. В результате, не дожидаясь выравнивания концентраций, возникают протяженные области, упорядоченные по типу Fe_3Al , которые захватывают мелкодисперсные псевдофазы обоих сортов. Возникает особого рода метастабильное состояние. Для сплава данного состава обе псевдофазы приобретают собственные концентрации такой величины, чтобы уравнивать параметры решетки и сохранить общую решетку. Содержания Al во вновь возникающих фазах не соответствуют диаграмме состояния и зависят в среднем в двухфазной области от общей концентрации сплава.

Предложенная выше интерпретация полученных результатов подтверждается некоторыми результатами исследования этих сплавов, полученными нами, а также рядом других авторов. В частности находят свое объяснение следующие факты. 1) В многочисленных работах по исследованию сплавов $Fe - Al$ с помощью рентгеноструктурного анализа (см. например /9/) показано, что структурные отражения от упорядоченных фаз Fe_3Al , $FeAl$ и неупорядо-

ченной α -фазы не разрешаются. 2) Эффективные поля на ядрах Fe сплавов $Fe - Al$ изменяются при изменении концентрации двухфазного сплава (см. гл. III).

Особенно противоречивые результаты получены в литературе для сплавов с концентрацией больше 25 ат.% Al /10-13/. Тип фазового перехода от упорядоченной фазы Fe_3Al к структуре $FeAl$ окончательно не установлен. На примере сплавов с 31,2 и 28,0 ат.% Al (гл. 4, § 2) мы проследили влияние термической обработки на состояние упорядочения, фазовый состав и магнитные свойства сплава. Особый интерес вызывает свойства сплава с 31,2 ат.% Al , который расположен на границе ферромагнитной области. Мессбауэровский спектр сплава, медленно охлажденного до комнатной температуры, состоит из целого набора зеемановских шестерок с характерным провалом в центральной части спектра. Проведенные расчеты показывают, что наблюдаемая форма спектра не может быть объяснена, исходя из однофазной структуры исследуемого образца. Суммируя мессбауэровские и электронномикроскопические данные, мы приходим к выводу, что исследуемый образец состоит из двух фаз типа Fe_3Al , имеющих разную концентрацию и, соответственно, разную степень упорядочения типа B2. Обе фазы когерентны и находятся внутри общих антифазных доменов. Четкие фазовые границы между двумя фазами отсутствуют. Следует отметить, что наблюдаемое расслоение нельзя интерпретировать как классическую двухфазную область $Fe_3Al + FeAl$. Действительно, в последнем случае фаза $FeAl$ должна была бы дать при мессбауэровском исследовании парамагнитную линию. Тем не менее мы имеем зеемановское расщепление с полем $\sim 150 \text{ кэ}$.

Качественно новой структурой обладает сплав ($31,2\% Al$), отожженный в течение 150 часов при $400^\circ C$ после холодной прокатки. Результаты исследования показывают, что исследуемый образец представляет собой парамагнитную фазу $FeAl$. Полученные данные могут иметь следующее объяснение. Согласно, например, [12], данный сплав при различных температурах имеет различную кристаллическую структуру. Можно предположить, что образец, охлажденный до комнатной температуры со скоростью 25 град/час, находится в метастабильном состоянии. Присутствие в сплаве после холодной прокатки большого количества вакансий (исследуемый сплав мало пластичен и испытывает сильную деформацию) может существенно облегчить достижение стабильного равновесия. Мессбауэровские спектры сплавов с концентрацией 28 ат. % Al имеют следующие особенности: 1) возрастание относительной интенсивности компонент с полями $H(2)$, $H(3)$; 2) расщепление поля $H(4)$ на два подполя, наиболее четко проявляющееся для сплава, закаленного от 540° , и практически исчезающее для сплава, медленно охлажденного до комнатной температуры; 3) аномально малое изменение полей $H(4)$ и $H(8)$ (для сплава, охлажденного до комнатной температуры) по сравнению с полями сплава стехиометрического состава после аналогичной термообработки. Полученные данные могут иметь следующее объяснение. При увеличении концентрации Al выше 25 ат. % Al избыточные атомы Al не распределяются равномерно по всему образцу, а образуют локальные области с увеличенным порядком типа $FeAl$. Этот вывод согласуется с данными [14], полученными при рентгеноструктурном исследовании этих сплавов.

ВЫВОДЫ

- 1) Проведено комплексное исследование с помощью эффекта Мессбауэра и электронной микроскопии ряда сплавов $Fe - Al$ со структурой типа Fe_3Al после различной термической обработки.
- 2) Получена общая формула, определяющая число независимых параметров порядка в сплаве с произвольной структурой и произвольным числом компонент и подрешеток, с учетом корреляции в произвольной координационной сфере. Найдено число независимых параметров порядка (для 1-й, 2-й и 3-й сфер) для ряда известных сверхструктур, включая Fe_3Al .
- 3) Впервые при анализе мессбауэровских спектров введен учет корреляции. Получены выражения для вероятностей различных конфигураций окружения с учетом корреляции в 1-й и 2-й сферах.
- 4) Составлены машинные программы для расчета конфигураций ближайшего окружения и теоретических спектров сплавов, соответствующих различным возможным механизмам атомного упорядочения и различной степени дальнего и ближнего порядка. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных спектров. Получен ряд новых результатов, касающихся процессов упорядочения в сплавах Fe_3Al .
- 5) Проанализирована связь параметров дальнего порядка с параметрами корреляции, а также возможность определения этих параметров из мессбауэровских спектров. Сделан вывод, что принципиальная возможность определения дальнего порядка в сплаве с помощью эффекта Мессбауэра зависит, с одной стороны, от структуры сплава, числа компонент и подрешеток и, с другой сто-

роны, от числа компонент спектра, соответствующих различным окружениям мессбауэровского атома, относительная интенсивность которых может быть надежно оценена из спектра.

6) На основании предложенной методики для ряда исследованных сплавов определена степень дальнего порядка и степень ближнего порядка (параметр Бете).

7) Обнаружена нелинейная зависимость эффективных полей и изомерных сдвигов от числа атомов Fe в I-й координационной сфере.

8) Для сплава стехиометрического состава Fe_3Al проанализирована зависимость эффективных полей от степени порядка; сделан вывод, что добавление атомов Al во 2-ю координационную сферу атома Fe увеличивает эффективное поле на ядре Fe , а добавление атомов Al в 3-ю сферу уменьшает поле, т.е. показано, что действие I-й сферы противоположно действию I-й и 3-й сфер.

9) Предложен метод исследования двухфазных областей с одинаковой структурой и одинаковыми параметрами решетки, основанный на изучении зависимости сверхтонких полей от термообработки.

10) На основании изучения сплавов методами мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии сделаны следующие выводы:

а) двухфазная область $Fe_3Al + \alpha$ -фаза при низких температурах ($\sim 400^\circ C$) занимает более узкий интервал концентраций, чем предполагается в ряде последних работ. Однако при температурах, близких к критической, даже сплавы стехиометрического

состава имеют примесь неупорядоченной α -фазы;

б) на основании изучения сплавов с 28 ат.% Al показано, что уже при этой концентрации избыточные, по сравнению со стехиометрическим составом, атомы Al образуют концентрационные неоднородности с ближним порядком типа $FeAl$;

в) показано, что в зависимости от термической истории образца сплав с концентрацией 31,2 ат.% Al может иметь при данной температуре структуру Fe_3Al или $FeAl$;

II) Установлено, что в результате некоторых термообработок, например, закалки с температуры выше точки Курнакова с последующим отпуском, сплавы $Fe-Al$ в исследуемом интервале концентраций находятся в особом метастабильном состоянии, когда, наряду с областями дальнего порядка в сплаве существует мелкодисперсное расслоение по концентрациям. Сделанное заключение позволяет объяснить некоторые результаты исследований этих сплавов, проведенных нами и рядом других авторов.

Результаты работы доложены на конференции "Ломоносовские чтения", посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина (Москва, МГУ, апрель 1970 г.) и на Всесоюзном совещании по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов, Томск, сентябрь 1972 г., и опубликованы в следующих работах:

1. Р.Н.Кузьмин, С.А.Лосиевская, "Физика металлов и металловедение", 29, 569-577 (1970).

2. С.А.Лосиевская, Р.Н.Кузьмин, Известия АН СССР, серия "Металлы", № 3, 179-183, (1972).

3. S.A.Losievskaya, *phys.stat.sol.(a)* 16, 647-654 (1973).

4. С.А.Лосиевская, И.М.Лузей, в сб. "Доклады IV Всесоюзного совещания по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов", часть I, стр.169-175, Томск, 1974 г.

5. С.А.Лосиевская, Р.Е.Кузьмин. Тезисы докладов конференции "Ломоносовские чтения", стр.72-73, М, изд.МГУ, апрель 1970 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. A.Heilmann, W.Zinn, *Zs.Metallkunde* 58, 113 (1967)
2. Р.Н.Кузьмин, С.А.Лосиевская, *ФММ*, 29, 569 (1970)
3. J.M.Cowley, *Phys.Rev.* 77, 669 (1950)
4. М.А.Кривоглаз, А.А.Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, М, 1958.
5. H.Ethe, *Proc.Roy.Soc.* A150, 552 (1935)
6. M.P.Lescolle, P.M.Gielen, *phys.stat.sol.* 37, 127 (1970)
7. M.B.Stearns, *J.Appl.Phys.* 36, 913 (1965)
8. E.H.Mendis, L.W.Anderson, *phys.stat.sol.* 41, 375 (1970)
9. L.Rimlinger, *Mem.Sci.Rev.Metall.* 64, 847 (1967)
10. H.Warlimont, *Zs.Metallkunde* 60, 195 (1969)
- II. S.M.Allen, J.W.Cahn, *Acta Met.* 23, 1017 (1975)
12. С.В.Семеновская, *phys.stat.sol. (b)* 62, № 2, (1974).
13. Oki Kensuko, Hasaka Masayuki, Eguchi Tetsuo, *Jap.J.Appl.Phys.* 12, 1522 (1973)
14. Е.Н.Власова, И. Терентьева, *ФММ*, 27, 364 (1969)

Подл. к печати 5/XI-76г Л-134920 Ф.
 Физ. п. л. 15 Уч.-изд. л. 1,0 Заказ 2715
 Тираж 200

Изд-во Московского университета, Москва, К-9,
 ул. Герцена, 5/7.
 Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинград