

10/11-9

С 36

К-652

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14 - 4828



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

Г. Концош , Д. Надь , Ю.М. Останевич, Л. Пал ,
Л. Чер

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
В СПЛАВЕ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЙ

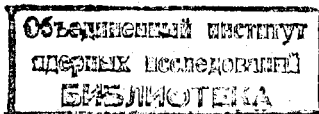
1969

P14 - 4828

Г. Концош*, Д. Надь*, Ю.М. Останевич, Л. Пал*,

Л. Чер

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
В СПЛАВЕ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЙ



* Центральный институт физических исследований Венгерской Академии наук, Лаборатория физики твердого тела

Концос Г., Надь Д., Останевиц Ю.М., Пал Л., Чер Л.

P14-4828

Исследование распределения алюминия в сплаве
железо-алюминий

Исследованы мёссбауэровские спектры сплава Fe-Al в интервале 0-25 ат.% Al. Результаты интерпретированы при помощи модели непрерывного упорядочения. Получена зависимость магнитного момента железа от числа ближайших соседей, замещенных алюминием.

Сообщения Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1969

Konczos G., Nagy D.L., Ostanevich Yu.M., Pál L.,
Cser L.

P14-4828

Study on the Distribution of Aluminium in the
Iron-Aluminium Alloy

The Mössbauer spectra of the Fe-Al alloy were studied in the range 0 ÷ 25 at. % Al. The results were interpreted in terms of the continuous ordering model. The dependence of the iron atom magnetic moment on the number of the nearest neighbours substituted by aluminium was obtained.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1969

Введение

Хорошо известным магнитным и структурным особенностям /1+5/ системы Fe-Al вблизи состава Fe_3Al в настоящее время можно дать две интерпретации. Согласно первой /5/ объяснение аномалий следует связывать с двухфазностью системы. Другая интерпретация /6/ возникла после детальных исследований сплава FeAl с помощью эффекта Мессбауэра. В /6/ все особенности системы связываются с возникновением двух структурно неэквивалентных подрешеток в пределах одной фазы.

В работах /2,7/ были предложены фазовые диаграммы, согласно которым при составах 19±23 ат. % Al и комнатной температуре в сплаве Fe-Al имеется двухфазная область, в которой сосуществуют фазы α и DO_3 . С другой стороны, рентгеновские структурные исследования /1,3/ двухфазной области не обнаружили. Эффект Мессбауэра может послужить хорошим методом для выбора между этими альтернативами.

Эксперимент

Образцы были приготовлены следующим способом. Отливка после вакуумной плавки доводилась ковкой до толщины 10 мм, шлифовалась до 0,5 мм, прокатывалась в горячем ($\sim 500^\circ C$) состоянии до 0,120-0,150 мм, травилась химически до 0,080 мм и электрополировалась до окончательной

толщины 40–50 мк. Перед измерениями образцы подвергались отжигу в вакууме 10^{-5} тор при 750°C в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 72 часов. Вблизи фазовых переходов скорость охлаждения не превышала 3° в час. Рентгеновские исследования этих образцов не обнаружили признаков двухфазности. Состав образцов определялся химическим анализом после всех процедур с точностью 0,2 ат.% Al и с той же точностью совпадал с исходной концентрацией компонентов. Необходимо отметить, что образцы, подвергнутые более интенсивной пластической деформации (горячий прокат с 2–3 мм до 0,1 мм), помимо основной α -фазы, содержали примесь другой фазы, которую, однако, отождествить с какой-либо из известных фаз не удалось. Эту новую фазу не удалось превратить в исходную с помощью какой-либо термообработки.

Мессбауэровские исследования выполнялись при комнатной температуре в условиях, описанных ранее /6/.

Обработка результатов

Скоростные спектры исследованных образцов (рис. 1) являются довольно сложной суперпозицией нескольких зеемановских "шестерок". Для интерпретации полученных спектров были выдвинуты две гипотезы: а) каждый спектр является суперпозицией двух сложных спектров, соответствующих чистым фазам α и DO_3 , с весами, пропорциональными содержанию этих фаз; б) наблюдаемый спектр является суперпозицией зеемановских "шестерок", соответствующих различным местам атомов железа в упорядочивающейся фазе DO_3 , причем вес каждого места изменяется при изменении состава. Для проверки гипотезы а) мы попытались получить экспериментальный спектр, наблюдаемый при 22,5 ат.% Al, путем суперпозиции спектров, соответствующих α -фазе вблизи границы α - DO_3 (20 ат.% Al) и чистой DO_3 -структуре (25%). (Согласно /8/ область двухфазности $\alpha + \text{DO}_3$ простирается от 20 до 25 ат.% Al). На этом пути не удалось достичь какого-либо успеха, т.к. в спектре образца, содержащего 22,5 ат.% Al, наблюдается больше пиков, чем можно получить при описанной суперпозиции.

Гипотеза б) оказалась более плодотворной. Для ее проверки нами были приняты следующие допущения:

1. Параметры одной зеемановской шестерки H и δ зависят от положения соответствующего ей атома железа ($A_{1,2}$ - или $D_{3,4}$ - подрешетка) и от числа атомов алюминия среди ближайших соседей. Таким образом, всего в образовании наблюдаемого спектра могут участвовать 18 различных шестерок, однако большая часть из них имеет пренебрежимо малые интенсивности. Зависимость внутреннего магнитного поля от окружения предполагалась следующей:

$$H_D = H_D^0 - n \frac{\Delta H}{A, D}, \quad (1)$$

$$H_A = H_A^0 - n \frac{\Delta H}{A}, \quad (2)$$

$$n = 0 \div 8.$$

Здесь индексы A и D относятся к атомам железа, занимающим узлы в A - и D -подрешетке соответственно; H^0 - некоторое эффективное внутреннее поле, не зависящее от ближайших соседей; n - число первых соседей, оказавшихся атомами алюминия; ΔH - увеличение H при замене в первой координационной сфере одного атома алюминия на Fe , усредненное по всем возможным значениям n .

Аналогично образуются выражения, учитывающие изменение химического сдвига при изменении состава первой координационной сферы.

2. Вероятности появления каждого из восемнадцати возможных состояний оценивались с помощью биномиальных распределений способом, подобным описанному в /9/. В отличие от /9/ все вероятности теперь зависели от одного свободного параметра C_1 , который суть вероятность найти атомы алюминия в своих узлах, соответствующих идеальной структуре DO_3 . При этом считалось, что атомы алюминия, не находящиеся в своей подрешетке, равномерно распределены по трем ГЦК подрешеткам, занятым атомами железа в идеальной структуре DO_3 .

В процессе обработки учитывались только те конфигурации, для которых вероятность появления была больше 0,01.

3. Каждая линия шестерки предполагалась лоренцевской формы, ширина всех линий была принята одинаковой. Соотношение интенсивностей линий в одной шестерке было взято равным 3:2,8:1,3. Такой выбор интенсивностей (чисто эмпирический) дал наилучшее согласие вычисленного спектра с наблюдавшимся и, по-видимому, связан с конечной толщиной образца и неполной выстроенностью доменов в плоскости образца.

Проведенная в рамках перечисленных выше допущений обработка спектров позволила найти значения параметров, при которых наблюдаемые спектры в интервале 20+25 ат.% Al удовлетворительно согласуются с вычисленными (рис. 1).

Обсуждение результатов

1. Двухфазность, или непрерывное упорядочение

Мы уже отмечали, что скоростные спектры, наблюдавшиеся в области предполагаемой двухфазности, не удалось получить путем суперпозиции простых спектров. Альтернативная гипотеза позволила определить параметры C_i ($i=1-4$) - вероятности нахождения Al в разных подрешетках. Найденная нами зависимость C_i от концентрации приведена на рис. 2. Примечательно, что очень похожая зависимость была получена еще в 1932 году Брэдли и Джеем /1/ на основе рентгеновских исследований и предсказана теоретически /13/.

Тэйлор и Джонс /2/, первыми предположившие существование двухфазной области вида $a + DO_3$, так же, как и Римлинже /7/, по сути дела, не наблюдали сосуществования двух фаз, а делали вывод о существовании двухфазности на основании косвенных данных, допускающих другую интерпретацию. Поэтому, учитывая наши предыдущие результаты /6/ и результаты этой работы, мы считаем более приемлемой модель непрерывного упорядочения, предлагаемую в ранней работе Брэдли и Джея /1/.

2. Влияние ближайших соседей на магнитный момент железа

Выполненная вышеописанным способом обработка скоростных спектров позволила найти зависимость ΔH от концентрации (рис. 3). В работе /10/ было показано, что замещение $n=1+2$ атомов Fe в первой координационной сфере на Al практически не меняет магнитного момента для атома, находящегося в центре сферы. Соответствующее уменьшение поля на один примесный атом $\Delta H = 23,3$ кэв связано с локальным уменьшением поляризации электронов проводимости. С другой стороны, при $n=4$ (упорядоченная DO_3 -структура, A-подрешетка) $\mu_{Fe}^4 = 1,5\mu_B$ /11/, а $\overline{\Delta H}_A$ при составе 22,5 ат.% Al доходит до $34,8 \pm 0,7$ кэ. По-видимому, возрастание ΔH_A в области составов 20–25 ат.% Al связано с уменьшением магнитного момента железа при $n > 2$. На основе наших результатов оказывается возможным дать оценку μ_{Fe} при $n=3$. Для этого мы делаем следующие допущения.

а) Найденное нами значение $\overline{\Delta H}_A$ в основном обусловлено разностью $H(3) - H(4)$, так как вероятности остальных комбинаций оказываются малыми. Для состава 22,5% вероятности иметь n первых соседей Al равны: $P_2 = 0,16$; $P_3 = 0,38$; $P_4 = 0,41$; $P_5 = 0,05$.

б) Обобщая известные гипотезы /10,12/ о влиянии немагнитных соседей на H, мы допускаем, что ΔH_A можно представить в виде

$$H(n) - H(n+1) = \overline{\Delta H}_A = a [\mu_A(n) - \mu_A(n+1)] + b \mu_D. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое учитывает изменение собственного момента, второе - известный поляризационный вклад одного немагнитного соседа. Коэффициенты a и b нами оценены по данным /10/ и приняты равными $a = 38 \pm 7$ кэ, $b = 10,5 \pm 0,3$ кэ. Используя для $\mu_A(4)$ и μ_D значения $1,5 \pm 0,1$ и $2,2 \pm 0,1 \mu_B$ /11/ из (3), для $\mu_A(3)$ мы получаем значение

$$\mu_A(3) = 1,8 \pm 0,2 \mu_B. \quad (4)$$

Другая особенность кривой $\Delta \bar{N}(x)$ (рис. 3) - некоторое понижение ветви, относящейся к D-подрешетке в области 20-25% Al, - также связана с уменьшением μ_A . Действительно, при понижении момента первых соседей естественно ожидать и уменьшения $\Delta \bar{N}_D$, которое возникает при замене одного из этих соседей на алюминий. Наблюдаемое $\Delta \bar{N}_D = 19,1 \pm 0,3$ кэ также позволяет оценить $\mu_A(3)$. Для D узлов выражение (3) следует записать в виде

$$N(n) - N(n+1) = \Delta \bar{N}_D = a[\mu_D(n) - \mu_D(n+1)] + b\bar{\mu}_A. \quad (3a)$$

Для D узлов основной вес имеют комбинации с $n=0,1$, для которых согласно $^{10}/\mu_D(0) = \mu_D(1)$. Вследствие этого первый член в (3a) исчезает и наблюдаемое $\Delta \bar{N}_D$ позволяет найти $\bar{\mu}_A$, которое можно представить в виде

$$\bar{\mu}_A = \sum_{n=0}^8 \mu_A(n) P(n). \quad (5)$$

Учитывая по-прежнему в (5) только слагаемые с $n=2,3,4$ и вышеприведенные значения для $\mu_A(2)$ и $\mu_A(4)$, из (5) мы получаем оценку

$$\mu_A(3) = 1,92 \pm 0,15 \mu_B. \quad (6)$$

Согласие оценок (4) и (6) является достаточно хорошим и в какой-то степени позволяет надеяться на правомерность всех сделанных допущений.

В настоящее время нет достоверных данных по $\mu_{Fe}(3Al)$, отсутствуют также какие-либо теоретические соображения, поэтому более детальное обсуждение найденных значений пока не представляется возможным.

Выводы

1. В фазовой диаграмме Fe-Al при комнатной температуре отсутствует двухфазная область $\alpha + DO_3$.
2. Переход от неупорядоченной α -фазы к упорядоченной фазе DO_3 происходит путем непрерывного изменения распределения Al по подрешеткам. Получена зависимость концентрации Al в отдельных подрешетках от состава сплава.
3. Получена оценка магнитного момента атома железа, имеющего 3 атома Al среди ближайших соседей. $\mu_{Fe}(3Al) = 1,86 \pm 0,15 \mu_B$.
4. Установлено, что при изготовлении образцов большие пластические деформации приводят к появлению новых фаз.

Л и т е р а т у р а

1. A.J.Bradly, A.H.Jay. *Proc. Roy. Soc.*, A136 210 (1932).
2. A.Taylor, R.M.Jones. *J.Phys. Chem. Solids*, 6, 16 (1958).
3. A. Lawley, R.W.Cahn. *J.Phys. Chem. Solids*, 20, 204 (1961).
4. C.Sykes, H.Evans. *J.Iron Steel Inst.*, 131, 225 (1935).
5. L.Pál, T.Tarnóczy. *J.Phys. Chem. Solids*, 23, 683 (1962).
6. L.Cser, Yu.M.Ostanevich, L.Pál. *Phys. Stat. Sol.*, 20, 581 (1967).
7. L.Rimlinger, A.Pianelli et R.Faivre. *C.R.Acad. Sci. (France)*. vol. 260, No 1, 1484, (1965).
8. G.Lütjering, H.Warlimont. *Zs. Metallkun.*, 56, 1 (1965).
9. L.Cser, I.Dezsi, I.Gladkih, L.Keszthelyi, D.Kul Gawczuk, N.A.Eissa, E.Sterk. *Phys. Stat. Solidi*, 27, 131 (1968).
10. M. B.Stearns. *Journ. Appl. Phys.*, 36, 913 (1965).
11. S.J.Pickart, R.Nathans. *Phys. Rev.*, 123, 1163 (1961).
12. G.K.Wertheim, J.M.Wernick. *Phys. Rev.*, 123, 755 (1961).
13. C.R.Houska. *J.Phys.Chem.Solids*. 24, (1963), p. 95.

Рукопись поступила в издательский отдел

28 ноября 1968 года.

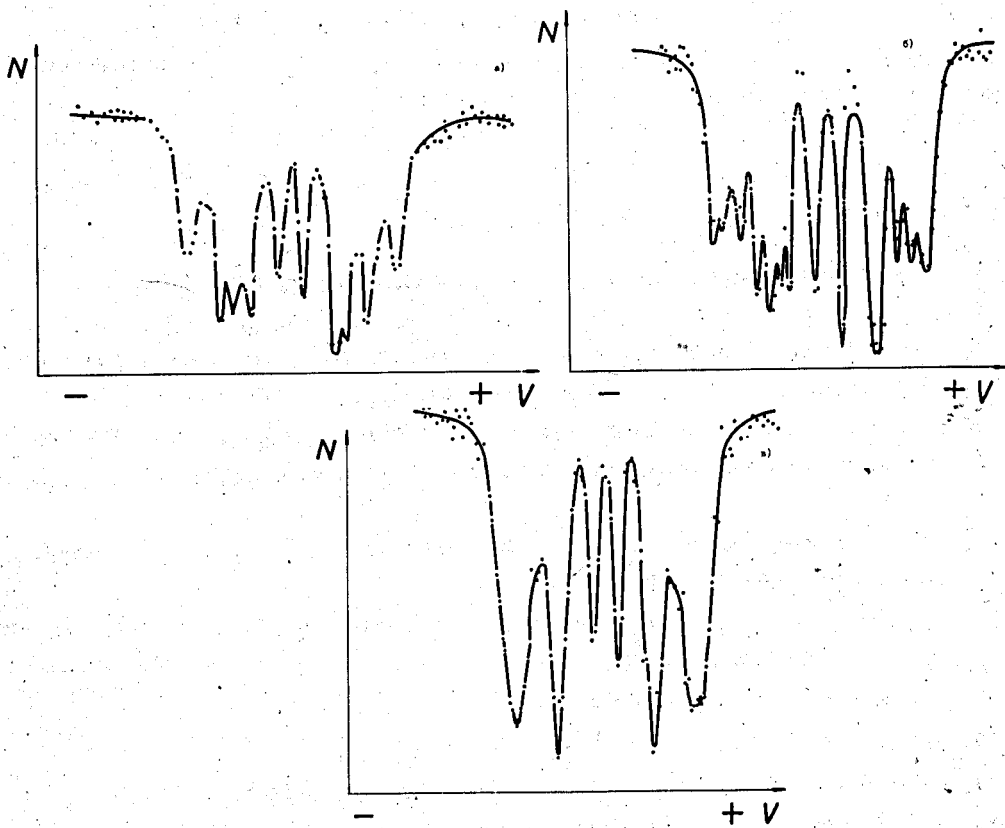


Рис.1. Скоростные спектры исследуемых образцов.

- а) $x = 24,6$ ат.% Al;
- б) $x = 22,5$ ат.% Al;
- в) $x = 20,4$ ат.% Al.

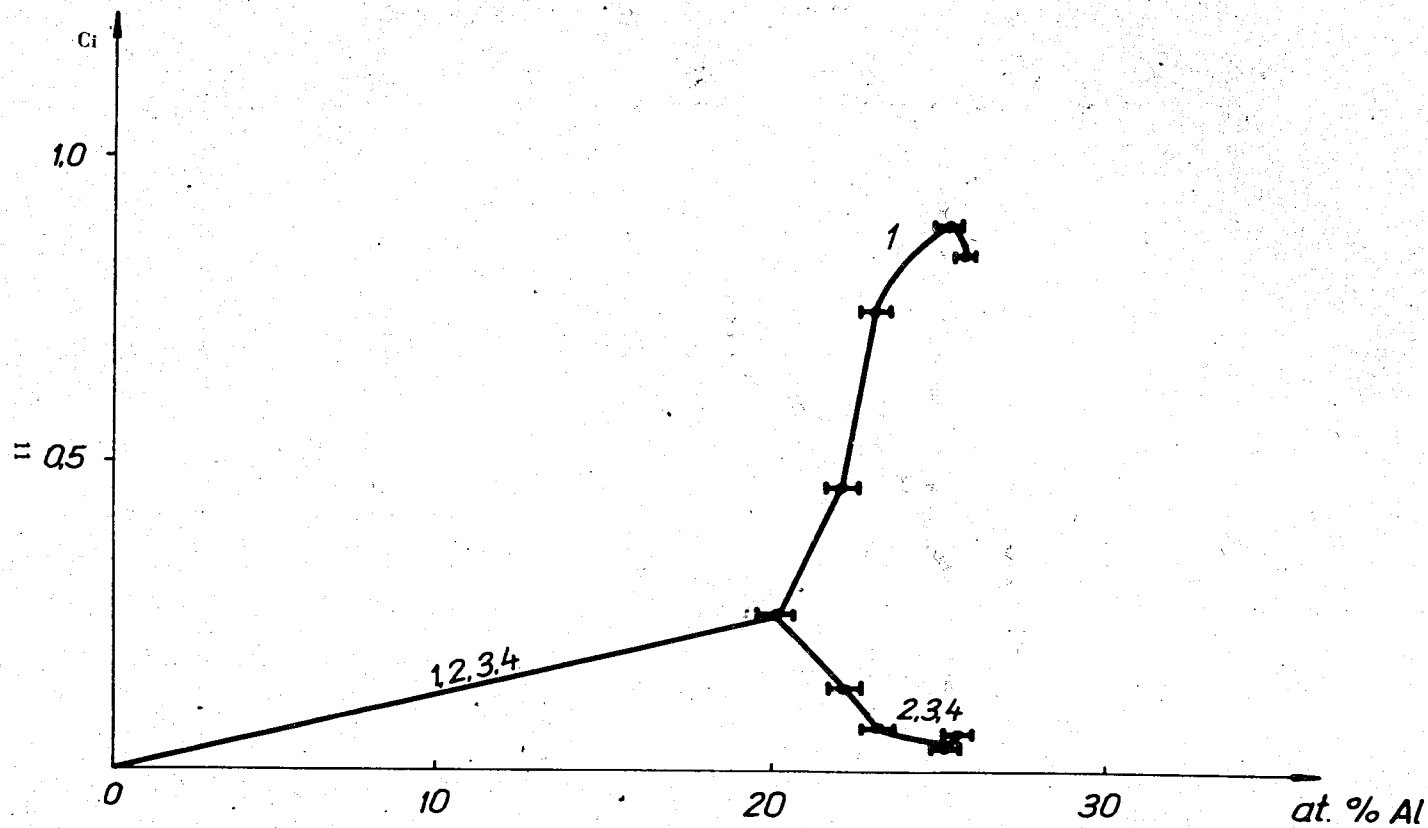


Рис.2. Вероятности C_i распределения Al в разных подрешетках в зависимости от концентрации Al.

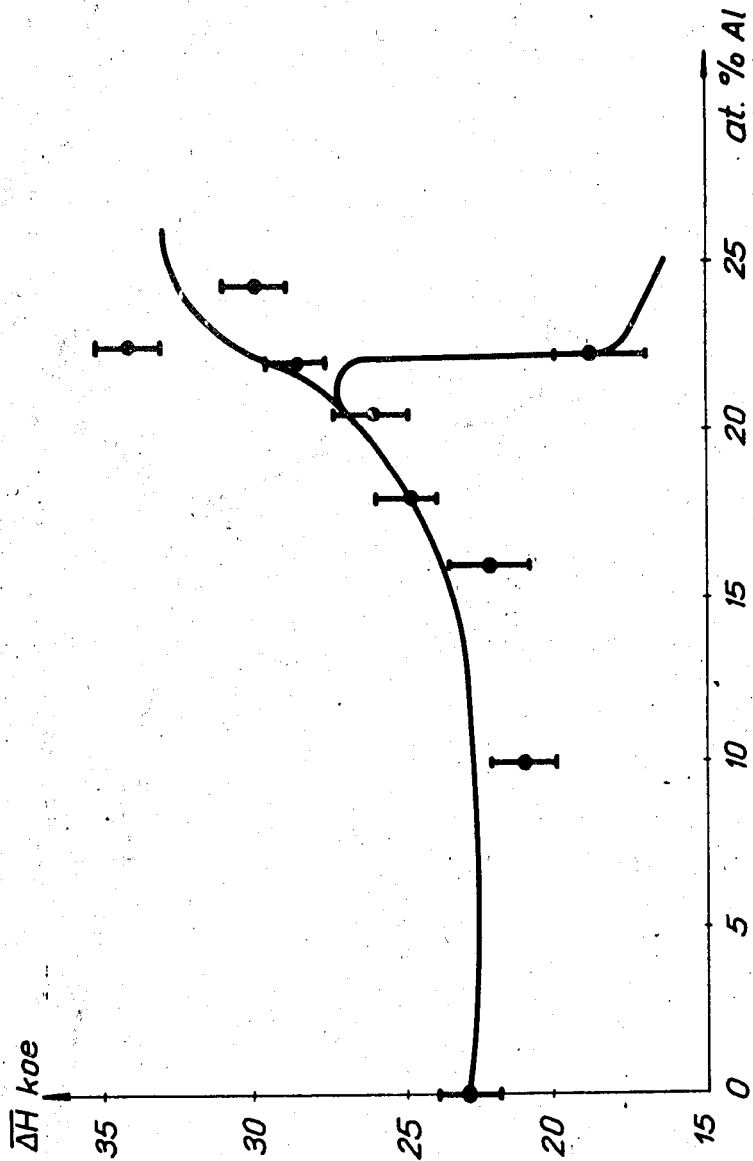


Рис.3. Зависимость $\overline{\Delta H}$ от концентрации Al.