

УДК 539.2

ФИЗИКА

С. В. СЕМЕНОВСКАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 1 IX 1972)

В работе ⁽¹⁾ было показано, что интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей на равновесном ближнем порядке в монокристаллах неупорядоченных сплавов определяет Фурье-компоненты энергии смешения (Ф.к.э.с.), отвечающие той точке обратного пространства, в которой производилось измерение интенсивности. Такое экспериментальное определение Ф.к.э.с. было проведено в ⁽²⁾ для сплавов Fe — Al с 9, 12, 16, 19 и 22 ат. % Al. В ⁽²⁾ были найдены Ф.к.э.с. $V(k_1)$, $V(k_2)$ и $V(0)$ для сверхструктурных ($k_1 = 2\pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*)$ и $k_2 = \pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*)$) и структурного ($k = 0$) волновых векторов.

Из теории ⁽³⁾ следует, что в приближении самосогласованного поля именно эти три энергетические константы определяют свободную энергию твердых растворов, упорядочивающихся по типу Fe₃Al. С учетом ферромагнетизма в сплавах Fe — Al эта свободная энергия F имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = \bar{F} = & \frac{c^2}{2} \frac{V(0)}{kT} + \frac{x^2}{2} \frac{V(k_1)}{kT} + \frac{y^2}{4} \frac{V(k_2)}{kT} + \frac{1}{2} [(c+x) \ln(c+x) + \\ & + (1-c-x) \ln(1-c-x)] + \frac{1}{4} [(c-x-y) \ln(c-x-y) + \\ & + (1-c+x+y) \ln(1-c+x+y)] + \frac{1}{4} [(c-x+y) \ln(c-x+y) + \\ & + (1-c+x-y) \ln(1-c+x-y)] + \frac{c}{2} [(1+\sigma) \ln(1+\sigma) + \\ & + (1-\sigma) \ln(1-\sigma)], \end{aligned} \quad (1)$$

$$V(k) = V_{\text{хим}}(k) + J(k) \sigma^2 s^2, \quad (2)$$

$V_{\text{хим}}(k)$ — Ф.к.э.с. в отсутствие магнетизма, $J(k)$ — Фурье-компонента обменной энергии между атомами Fe, σ — относительная намагниченность, s — спин, приходящийся на один атом Fe; c — атомная доля Fe, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, N — полное число атомов; x, y — параметры дальнего порядка, определяющие распределение атомов Fe по узлам R решетки:

$$n(R) = c + x e^{ik_1 R} + y \sin k_2 R \quad (3)$$

(функция $n(R)$ на узлах решетки принимает три значения: $(c+x)$, $(c-x-y)$ и $(c-x+y)$).

В приближении ближайших соседей для обменного взаимодействия ⁽⁴⁾

$$J(k_2) = 0, \quad J(0) = -J(k_1). \quad (4)$$

Используя (2) и (4), а также условия равенства нулю первых производных от свободной энергии $\partial F / \partial x$, $\partial F / \partial y$ и $\partial F / \partial \sigma$, получим систему из

трех трансцендентных уравнений для определения равновесных значений параметров дальнего порядка $\bar{x}$ и $\bar{y}$ и относительной намагниченности $\bar{\sigma}$ при любой температуре и составе сплава:

$$\ln \frac{(1-c+x-y)(c-x-y)}{(1-c+x+y)(c-x+y)} = \frac{2y}{\kappa T} V(k_2), \quad (5)$$

$$\ln \frac{(1-c-x)^2(c-x-y)(c-x+y)}{(c+x)^2(1-c+x+y)(1-c+x-y)} = \frac{4x}{\kappa T} (V_{\text{хим}}(k_1) + J(0) \sigma^2 s^2), \quad (6)$$

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = 2\sigma \frac{T_c(x, y)}{T}, \quad (7)$$

где $T_c(x, y)$ — температура Кюри, равная

$$T_c(x, y) = J(0) s^2 c (1 - x^2 / c^2). \quad (8)$$

Систему уравнений (5) — (7) удастся свести к одному трансцендентному уравнению (5), в котором величина y определяется соотношением

$$y = \left(\frac{(c+x)^2(1-c+x)^2 \exp \left[\frac{4x}{\kappa T} (V_{\text{хим}}(k_1) + J(0) \sigma^2 s^2) \right] - (c-x)^2(1-c-x)^2}{(c+x)^2 \exp \left[\frac{4x}{\kappa T} (V_{\text{хим}}(k_1) + J(0) \sigma^2 s^2) \right] - (1-c-x)^2} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

а величина σ равна

$$\sigma = \sqrt{1 - \tau(1 + 0,73\tau)}, \quad \tau = T / T_c(x, y). \quad (10)$$

Уравнение (10) с высокой степенью точности аппроксимирует решение трансцендентного уравнения (7) (см. рис. 1). Для построения диаграммы равновесия Fe — Al необходимо выразить свободную энергию (1) через T и c . Для этого равновесные значения $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{\sigma}$ следует выразить через T и c с помощью уравнений (5), (9) и (10) и подставить $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{\sigma}$ в (1). Из выражений (1), (5), (9), (10) следует, что при наличии магнетизма свободная энергия F определяется пятью неизвестными параметрами: $V_{\text{хим}}(0)$, $V_{\text{хим}}(k_1)$, $V_{\text{хим}}(k_2) = V(k_2)$, $J(0)$ и s .

Для определения величины s использовались экспериментальные данные (⁵⁻⁷) по концентрационной зависимости числа спинов $s_{\text{узел}}$, приходящихся на 1 узел решетки. Эти данные для величины $s_{\text{узел}} / c = s$ (число спинов на 1 атом Fe) приведены на рис. 2. Видно, что величина s практически не изменяется вплоть до ~25 ат. % Al. Поэтому в соответствии с (⁵⁻⁷) концентрационная зависимость s выбрана в виде

$$s = \begin{cases} 1,11 & (\text{число спинов для чистого Fe}) \text{ для } 1 \geq c > 0,7, \\ 0 & \text{для } c \leq 0,7. \end{cases} \quad (11)$$

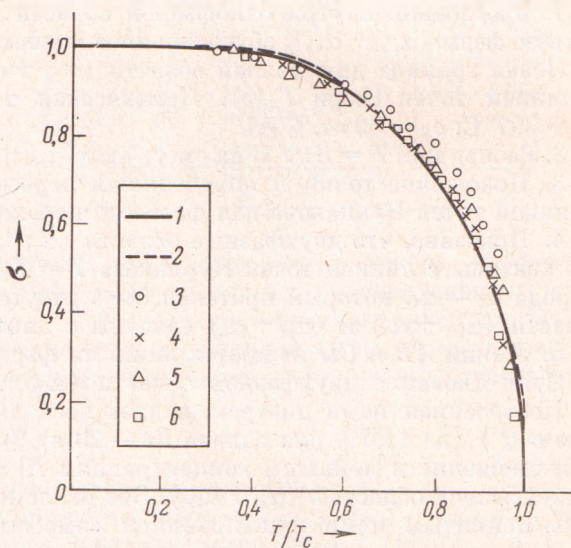


Рис. 1. Температурная зависимость относительной намагниченности σ , рассчитанная по формулам (7) (1) и (10) (2). 3-6 — экспериментальные данные для Fe — Al сплавов с 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 ат. % Al (6) (данные З. Н. Булычевой)

Используя (11) и экспериментальные значения температуры Кюри⁽⁸⁾, с помощью формулы (8) определили Фурье-компоненту обменной энергии $J(0)$. Этот расчет для неупорядоченных сплавов ($x=0$) и приближенно для сплавов с дальним порядком ($x \neq 0$) дает

$$J(0) = 915^\circ\text{K} \pm 25^\circ\text{K} \quad \text{для} \quad 0,90 \geq c \geq 0,71. \quad (12)$$

Эти значения $J(0)$ и s , а также $V(k_1)$, $V(k_2)$ и $V(0)$, измеренные ранее в⁽²⁾ методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, использовались для нахождения $V_{\text{хим}}(k_1)$, $V_{\text{хим}}(0)$ и $V_{\text{хим}}(k_2) = V(k_2)$ по (2) и (4)*.

$$V_{\text{хим}}(k_1) = -5000^\circ\text{K} \pm 200^\circ\text{K}, \quad (13)$$

$$V_{\text{хим}}(k_2) = V(k_2) = -3700^\circ\text{K} \pm 200^\circ\text{K}, \quad V_{\text{хим}}(0) = 5800^\circ\text{K} \pm 200^\circ\text{K}.$$

Используя численные значения (11) — (13) величин s , $J(0)$, $V_{\text{хим}}(k_1)$, $V_{\text{хим}}(k_2)$ и $V_{\text{хим}}(0)$ с помощью ЭВМ Минск-32 был проведен расчет равновесных значений параметров дальнего порядка $\bar{x}(T, c)$, $\bar{y}(T, c)$, относительной намагниченности $\bar{\sigma}(T, c)$, температуры Кюри $T_c(c)$ и свободной энергии $F(T, c)$.

Полученные значения свободной энергии позволили теоретически рассчитать диаграмму состояния Fe — Al в области $1 \geq c \geq 0,5$. Она приведена на рис. 3, на котором для сравнения показана также последняя и, по-видимому, наиболее надежная диаграмма состояния Fe — Al, полученная в⁽⁹⁾ методом электронной микроскопии (на закаленных образцах).

Из рис. 3 видно, что рассчитанная нами диаграмма Fe — Al хорошо согласуется с известными экспериментальными данными: содержит небольшую двухфазную область $(\alpha_m + \alpha_2)$, а также двухфазные области $(\alpha_m + \alpha_{1m})$ и $(\alpha_m + \alpha_{1n})$. Однако получены и новые результаты.

1. Расслоение внутри однофазной области α_1 на магнитную и немагнитную фазы $(\alpha_{1m} + \alpha_{1n})$, обусловленное магнетизмом.

Левая граница двухфазной области $(\alpha_{1m} + \alpha_{1n})$ практически совпадает с линией точек Кюри $T_c(c)$. Критическая точка K имеет координаты $T_K = 397^\circ\text{C}$; $c_K = 30$ ат. % Al.

2. Распад при $T = 315^\circ\text{C}$ на смесь фаз $(\alpha_{1m} + \alpha_2)$.

3. Положение точки A определяется пересечением линии точек Кюри с линией точек Курнакова для фазового перехода II рода $\alpha \rightleftharpoons \alpha_2$.

4. Показано, что двухфазные области $(\alpha_m + \alpha_{1n})$ и $(\alpha_2 + \alpha_{1n})$ генетически связаны с линией точек Курнакова $T = T_y(c)$ для фазового перехода II рода $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1$, который протекал бы в отсутствие распада; двухфазные области $(\alpha_{1m} + \alpha_2)$ и $(\alpha_m + \alpha_2)$ связаны с линией точек Кюри.

5. Линии AB и CD являются линиями фазовых переходов II рода.

Существование двухфазной области $(\alpha_{1m} + \alpha_2)$ отмечается в^(8, 10-12).

Построенная нами диаграмма дает несколько завышенное по сравнению с⁽¹⁴⁾ (на 11,5% для сплава Fe — 29 ат. % Al) значение температуры T_y и смещение к меньшим концентрациям Al фазовой границы между α_m и двухфазной областью $(\alpha_m + \alpha_{1m})$. Эти отклонения, по-видимому, обусловлены принятым нами приближением самосогласованного поля, так как учет корреляционных поправок, например, по теории⁽¹³⁾ понижает величину T_y .

Учет магнитной свободной энергии в выражении (1) следует рассматривать как полуэмпирический (он строго справедлив в приближении самосогласованного поля для $s = 1/2$ ^(15, 16)). Однако хорошее согласие вычисленных и экспериментальных значений σ (рис. 1) оправдывает его применение (наблюдаемое согласие даже лучше, чем в теории самосогласованного поля при $s = 1$ (для сплавов Fe — Al $s \simeq 1,1$)).

* В⁽²⁾ приведено другое значение для $V_{\text{хим}}(k_1)$, равное -5700°K , так как величина $J(0)\sigma^2s^2$ определялась в⁽²⁾ и⁽⁴⁾ по-другому.

Рис. 2. Концентрационная зависимость числа спинов s на 1 атом Fe в Fe—Al-сплавах по данным (5) и (6) (1, 2), полученным магнитным методом, и по данным (7) (3) методом поляризованных нейтронов. 4 — зависимость (11)

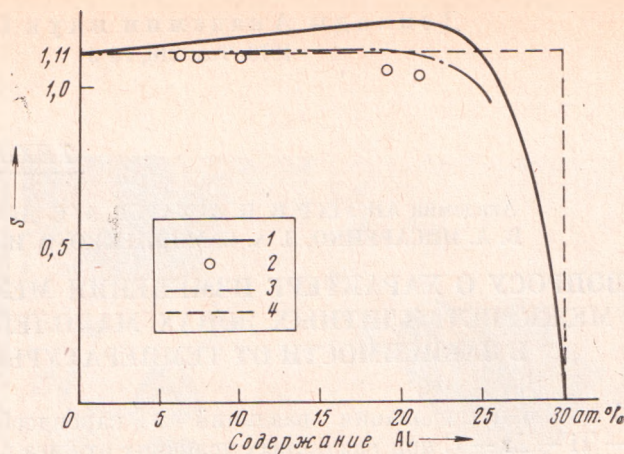
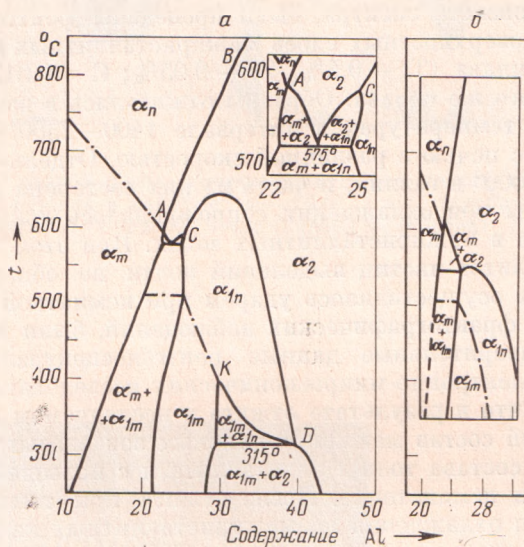


Рис. 3. а — диаграмма состояния Fe—Al, теоретически рассчитанная с помощью Ф.к.э.с., измеренных в (2) методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей; б — экспериментальная диаграмма Fe—Al (6). α_n , α_m — неупорядоченный твердый раствор, немагнитный и магнитный соответственно; α_{1n} и α_{1m} — твердый раствор, упорядоченный по типу $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{DO}_3)$, немагнитный и магнитный; α_2 — твердый раствор, упорядоченный по типу $\text{FeAl}(\text{B2})$, немагнитный. Содержание Al в ат.%



Настоящая работа показывает, что использование метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами неупорядоченных сплавов для определения Ф.к.э.с. $V(k)$ в точках обратного пространства, отвечающих положениям рефлексов упорядоченной фазы, представляет собой новый и весьма эффективный метод определения термодинамических характеристик сплавов.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
31 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, 32, 1368 (1957). ² С. В. Семеновская, Ж. Б. Синявская, А. П. Сеничкин, Кристаллография, 18, № 3 (1973). ³ А. Г. Хачатурян, ФТТ, 5, 26 (1963). ⁴ М. М. Наумова, С. В. Семеновская, ФТТ, 13, № 2, 381 (1971). ⁵ A. Arrott, H. Sato, Phys. Rev., 114, Ser. II, № 6, 1420 (1959). ⁶ D. Parsons, W. Sucksmith, J. E. Thompson, Phil. Mag., 3, 1174 (1958). ⁷ B. Antonini et al., J. Phys., 25, 604 (1964). ⁸ L. Rimlinger, C. R., 261, 4090 (1965). ⁹ P. S. Swann, W. R. Duff, R. M. Fisher, Metallurgical Trans., 3, 409 (1972). ¹⁰ H. Warlimont, Zs. Metallkunde, 60, № 3, 195 (1969). ¹¹ Е. Н. Власова, Физ. мет. и металловед., 26, № 3, 500 (1968). ¹² R. Hergt et al., Phys. Stat. Sol., 41, 255 (1970). ¹³ Д. А. Бадалян, А. Г. Хачатурян, ФТТ, 12, 2, 439 (1970). ¹⁴ L. Guttman, H. C. Schnyders, G. J. Arai, Phys. Rev. Letters, 22, № 11, 517 (1969). ¹⁵ В. М. Даниленко, А. А. Смирнов, Физ. мет. и металловед., 14, 337 (1962). ¹⁶ В. М. Даниленко, Д. Р. Риздвянецкий, А. А. Смирнов, там же, 15, 194 (1963); 16, 3 (1963).