

Ш. Ш. БАШКИРОВ, Г. Д. КУРБАТОВ, Е. С. МАХНЕВ,
В. А. ЧИСТЯКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 24 III 1975)

Известно большое число твердых растворов, которые при высоких температурах являются равновесными и однородными, а при понижении температуры становятся термодинамически неустойчивыми. При определенных условиях такие растворы подвергаются распаду, в результате которого в них образуются области с повышенным содержанием атомов одного сорта (сегрегации). В качестве объективных количественных характеристик распределения атомов в таком твердом растворе обычно используются параметры ближнего порядка ⁽¹⁾. Определение этих параметров осуществляется по данным диффузионного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Однако эти методы весьма сложны и практически применимы лишь для анализа сравнительно простых бинарных систем ^(2, 3).

В настоящей работе приводятся результаты применения резонансного метода — метода мёссбауэровской спектроскопии — к определению параметров ближнего порядка в твердых растворах.

Мёссбауэровские спектры сплавов на основе α -железа представляют собой суперпозицию нескольких шестилинейчатых спектров, характеризующихся значениями изомерного сдвига δ_i и эффективного магнитного поля на ядрах железа $H_i^{\text{эфф}}$.

Значение сдвига δ_i и поля $H_i^{\text{эфф}}$ для атома железа, имеющего n_k примесных атомов в k -ой координационной сфере, может быть записано в виде ⁽⁴⁾:

$$H_i^{\text{эфф}} = H_0 + \sum_k n_k \Delta H_k, \quad \delta_i = \delta_0 + \sum_k n_k \Delta \delta_k, \quad (1)$$

где ΔH_k и $\Delta \delta_k$ — величины, характерные для примесных атомов данного сорта; H_0 и δ_0 — значения, соответствующие чистому α -железу.

Относительная интенсивность i -ой шестерки линий определяется вероятностью $P(n_1, n_2, \dots)$ реализации данной конфигурации атомов в сплаве.

При полностью неупорядоченном распределении атомов в твердом растворе вероятность того, что из z_k атомов в k -ой координационной сфере атома железа находится именно n_k атомов примеси, определяется биномиальным распределением:

$$P(n_k) = \binom{z_k}{n_k} C^{n_k} (1-C)^{z_k-n_k}, \quad (2)$$

где C — концентрация примеси в сплаве.

При распаде такого однородного твердого раствора в нем появляются концентрационные неоднородности.

Для концентрационно-неоднородного раствора выражение (2) запишем в виде

$$P(n_k, x) = \binom{z_k}{n_k} x^{n_k} (1-x)^{z_k-n_k}, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3)$$

где x — случайная величина, среднее значение которой $\bar{x} = C$.

Теперь мы должны найти среднее значение этой функции для некоторого априорного распределения величины x . В качестве априорного распределения здесь удобно использовать бета-распределение, ибо область существования величины x строго ограничена интервалом $0 \leq x \leq 1$ (5).

Плотность вероятностей бета-распределения имеет вид

$$\beta(x) = \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} x^{a-1} (1-x)^{b-1},$$

где a и b — параметры распределения, причем

$$\bar{x} = \frac{a}{a+b}, \quad \overline{\Delta x^2} = \frac{ab}{(a+b)^2(a+b+1)}. \quad (4)$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} P(n_k, x) &= \binom{z_k}{n_k} \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \int_0^1 x^{a+n_k-1} (1-x)^{b+z_k-n_k-1} dx = \\ &= \binom{z_k}{n_k} \frac{\Gamma(a+b)\Gamma(a+n_k)\Gamma(b+z_k-n_k)}{\Gamma(a)\Gamma(b)\Gamma(a+b+z_k)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для целочисленных значений a и b это выражение принимает вид

$$P(n_k) = \binom{n_k+a-1}{n_k} \binom{z_k-n_k+b-1}{z_k-n_k} / \binom{z_k+a+b-1}{z_k}$$

Нетрудно показать, что выражение (5) переходит в биномиальное распределение в пределе при $\overline{\Delta x^2} \rightarrow 0$.

Таким образом, относительные интенсивности шестерок в мёсбауэровском спектре концентрационно-неоднородного сплава с помощью выражения (5) может быть связана со средним значением концентрации примеси в сплаве и ее дисперсией Δx^2 , характеризующей степень концентрационной неоднородности сплава.

С другой стороны, это выражение позволяет также определить вероятность замещения двух соседних узлов кристаллической решетки атомами определенного сорта:

$$P_{AA} = \frac{a(a+1)}{(a+b)(a+b+1)}, \quad P_{AB} = \frac{ab}{(a+b)(a+b+1)}, \quad P_{BB} = \frac{b(b+1)}{(a+b)(a+b+1)}.$$

Полученные выражения можно использовать для определения величины параметра ближнего порядка:

$$\alpha = 1 - P_{AB}/C_A C_B.$$

Параметры a и b могут быть найдены путем сравнения экспериментального мёсбауэровского спектра, с модельным спектром, построенным по заданным значениям $\bar{x}$ и $\overline{\Delta x^2}$ с помощью выражений (1), (4) и (5).

Для иллюстрации вышеизложенного метода определения параметров ближнего порядка приведем результаты исследования мёсбауэровских спектров промышленного сложнолегированного сплава X15H5Д2Т (мартенситно-стареющая сталь ВНС-2VIII).

Измерения проводились на установке с постоянными скоростями со статистической точностью 10^6 импульсов на точку. Образцы стали толщиной 30 мкм были приготовлены путем электролитического травления и подвергались закалке от 1000°C в воду. После получения мёсбауэровского спектра этот же образец подвергался отжигу при 450° в течение 15 мин. и вновь исследовался его мёсбауэровский спектр.

На рис. 1 показан вид мёсбауэровского спектра образца в закаленном и отожженном состоянии соответственно. На рис. 2 показаны отдель-

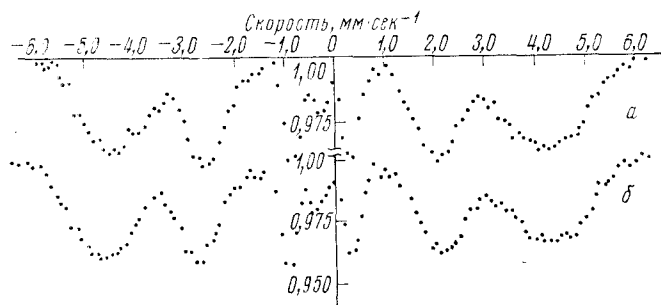


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры сплава X15H5D2T: а – закаленный образец, б – отожженный образец

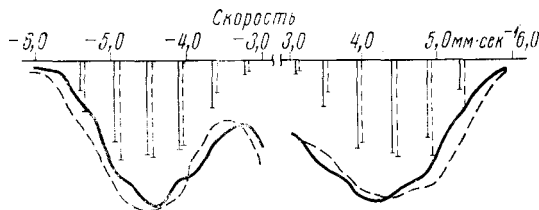


Рис. 2. Внешние линии мёссбауэровских спектров, представленных на рис. 1а (сплошные линии) и рис. 1б (пунктирные линии). Вертикальные прямые указывают положение и интенсивности внешних линий составляющих шестерок, сплошные и пунктирные прямые смещены для большей наглядности

но внешние линии этих спектров с указанием положения и интенсивностей линий, соответствующих модельных спектров. Положение этих линий получено с учетом выражения (1) и данных работы (4). Наличие в сплаве никеля и меди учитывалось экспериментально изучением мёссбауэровского спектра сплава Fe 5% Ni 2% Cu, форма линий которого использовалась при построении модельного спектра. Одновременно было установлено, что выделение меди в виде ϵ -фазы в сплаве при его отжиге не изменяет существенно формы линий результирующего мёссбауэровского спектра.

Таким образом, изменение формы линий мёссбауэровского спектра сплава X15H5D2T, указанное на рис. 1б и рис. 2, обязано в основном перераспределению атомов хрома. Наилучшее согласие экспериментального и модельного спектров получено при значении $\Delta\bar{x}^2=10^{-3}$, так что параметры a и b оказались равными $a=5$ и $b=28$. Вычисленный по этим значениям параметр ближнего порядка по хрому для первых двух координационных сфер $\alpha=(a+b+1)=0,03$, что свидетельствует о наличии в сплаве X15H5D2T распада по хрому в процессе его термической обработки. Эти данные находятся в соответствии с результатами работы (6), где указывается, что в сталях с содержанием более 13% хрома возможно возникновение так называемой 475° хрупкости. В связи с этим нами было проведено подробное исследование бинарной системы Fe—Cr в широком интервале концентрации и получены количественные характеристики ближнего порядка в этих сплавах. По нашему мнению, эти данные представляют самостоятельный интерес и будут опубликованы.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
24 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, М., Физматгиз, 1958. ² Интерметаллические соединения, М., «Металлургия», 1970. ³ В. И. Ивсенова, А. А. Кацнельсон, Сб. статей: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов, Киев, «Наукова думка», 1968. ⁴ I. Vincze, I. A. Campbell, J. Phys., Ser. F., Metal Phys., v. 3, 674 (1973). ⁵ В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложение, т. 2, М., «Мир», 1967. ⁶ R. Langeborg, Trans. ASM, v. 60, 67 (1967).