ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Տեխնիկական գիտութ. սերիա XXIII, № 6, 1970 Серия технических наук

МЕТАЛЛУРГИЯ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

С. В. АРУТЮНЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ОТ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ К НЕУПОРЯДОЧЕНИЮ В СПЛАВАХ $Fe_3(Al, Si)$, СВЯЗАННОГО С ОБРАЗОВАНИЕМ *K*-ЭФФЕКТА

Методами высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и измерения удельного электросопротивления исследован процесс перехода от атомного упорядочения к неупорядочению в сплавах $Fe_3(Al, Si)$, связанный с образованием *K*-эффекта. Путем измерения удельного электросопротивления в сплавах $Fe_3(Al, Si)$ обнаружены отчетливо выраженные минимумы при составах Fe_6AlSi и $Fe_{15}Al_{15}Si_{15}$, что свидетельствует об образовании трехкомпонентной сверхструктуры. Разработана методика для исследования металлических порошков с помощью рентгеновской дифрактометрии при высоких температурах.

На основании данных экспериментов, выполненных дебаевским методом, нами обнаружены [1] упорядочение атомов в сплавах $Fe_3(Al, Si)$ и непрерывная область изоморфных сверхструктур $Fe_3(Al, Si)$, простирающаяся в треугольнике концентраций между двумя двойными сверхструктурами Fe_3Al и Fe_3Si. Одновременно методом исследования параметров решетки тройного твердого раствора $Fe_3(Al, Si)$ обнаружено, что при стехиометрическом составе тройного твердого раствора Fe_6AlSi наблюдается слабо выраженная аномалия, которую можно связать с образованием трехкомпонентной сверхструктуры Fe_6AlSi с упорядоченным распределением атомов всех трех сортов. Рентгенографически найдены средние размеры антифазных доменов для тройных твердых растворов $Fe_3(Al, Si)$ по физическому уширению сверхструктурных линий (111) и (002) и величины относительной интегральной интенсивности этих же линий (излучение Co). Обнаружено [2], что с увеличением содержания Si в упорядоченном тройном твердом растворе $Fe_3(Al, Si)$ возрастает размер антифазных доменов упорядоченной структуры. В ходе зависимостей величины относительной интегральной интенсивности линий сверхструктуры и величины антифазных доменов от состава сплава $Fe_3(Al, Si)$ обнаружены [2, 3] аномалии, указывающие на возможность существования трехкомпонентной сверхструктуры при составах Fe_6AlSi и $Fe_{15}Al_{15}Si_{15}$ с упорядоченным распределением атомов всех трех типов.

Для структурного фактора F_{hkl} упорядоченного тройного твердого раствора $Fe_3(Al, Si)$ выведены формулы [3] и теоретически лока-

зано, что, действительно, линии сверхструктуры в этом случае достаточно интенсивны.

Рентгенограммы [1] были получены в дебаевской камере РКУ—114 с рабочим диаметром 114 мм на излучениях Co и Fe и РКД—57,3 на монохроматическом кобальтовом K_α излучении. В качестве монохроматора использован кристалл германия, с применением которого экспозиция фотографирования доведена до 6—7 часов, и по сравнению с кварцевым монохроматором время экспозиции сокращено в 2—3 и более раза. Применение монохроматора позволяло освободиться от фона, чем создавались благоприятные условия для фотометрирования. На рис. 1 приведены рентгенограммы сплава $Fe_3(Al, Si)$ и, как видно, линии сверхструктуры (111), (002), (113), (222), (113) и (024) достаточно интенсивны для количественных измерений.

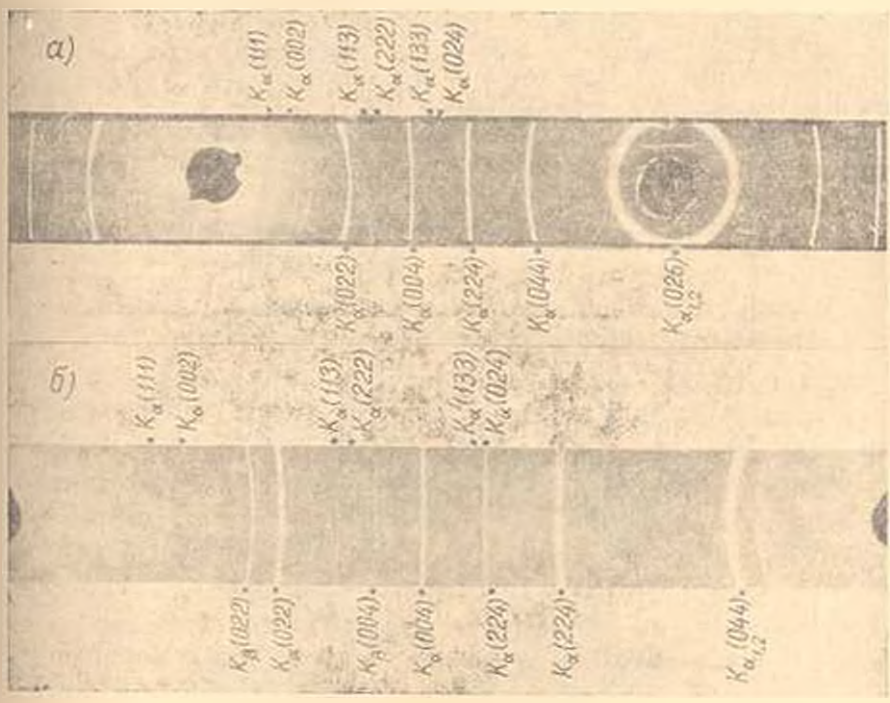

Рис. 1. Рентгенограммы сплава $Fe_3(Al, Si)$: *а*—с содержанием 4,95 ат. % Si и 19,65 ат. % Al, остальное Fe (излучение Co); *б*—с содержанием 15,65 ат. % Al и 8,50 ат. % Si, остальное Fe (излучение Fe).

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального исследования процесса перехода от атомного упорядочения к неупорядочению, проведенного на сплавах, исследованных в [1, 2, 3], методом высокотемпературного рентгеновского дифрактометра и методом измерения удельного электросопротивления при комнатной и высоких температурах.

Изменения электрического сопротивления в зависимости от состава сплава $Fe_3(Al, Si)$ показаны на рис. 2 и, как видно, обнаружива-

ются отчетливо выраженные минимумы при составах Fe_3AlSi и $Fe_{13}Al_{15}Si_7$, что свидетельствует об образовании трехкомпонентной сверхструктуры. Удельное электросопротивление для сплавов Fe_3AlSi и $Fe_{13}Al_{15}Si_7$ намного меньше, чем у соседних упорядоченных сплавов. Этот факт показывает, что с образованием трехкомпонентной сверхструктуры замечается скачкообразное уменьшение удельного электросопротивления по сравнению с тройными упорядоченными сплавами. Это уменьшение намного заметнее для неупорядоченных сплавов.

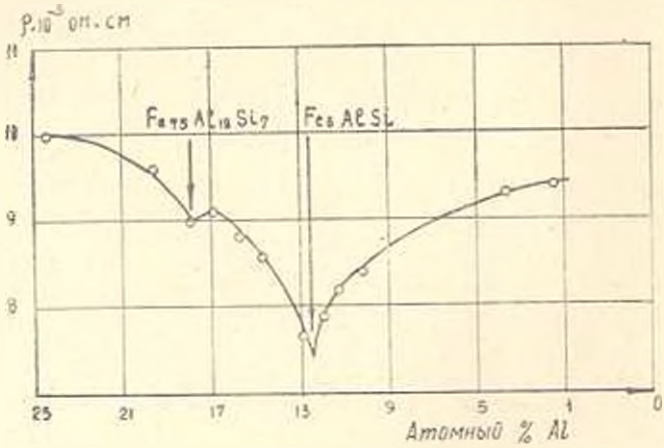

Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления упорядоченных (отожженных) сплавов $Fe_3(Al, Si)$ от содержания Al

Ф. Лийл, Р. Бюргер, Ф. Штурм и Г. Эбель [4] исследовали микротвердость, магнитную проницаемость и другие свойства тройных сплавов Fe—Al—Si с богатым Fe (с содержанием Al до 50 ат. % и Si до 35 ат. %). В составах Fe_3AlSi они обнаружили аномалии указанных выше свойств, возникновение которых также объясняется образованием трехкомпонентной сверхструктуры типа Fe_3AlSi. Этот экспериментальный факт подтверждают результаты исследований [1, 2, 3] и настоящей работы. При образовании сверхструктуры атомы Al и Si, беспорядочно распределенные по узлам общей ГЦК подрешетки сверхструктуры $Fe_3(Al, Si)$ с удвоенным периодом, должны разместиться таким образом, чтобы заняли по две простые кубические подрешетки с удвоенным периодом, тогда как остальные 3 ГЦК подрешетки с удвоенным периодом в структуре $Fe_3(Al, Si)$ или 12 ПК подрешеток с удвоенным периодом должны будут заняты атомами Fe.

Таким образом, в отличие от бинарного сплава Fe_3Al или Fe_3Si с ГЦК решеткой сверхструктуры, в которой понижение симметрии при упорядочении сводится к заполнению трех из четырех возможных ГЦ кубических подрешеток с удвоенным периодом атомами Fe и одной — атомами Al (или Si), при упорядочении в сплаве состава Fe_3AlSi происходит дальнейшее термодинамически выгодное понижение симметрии, в результате которого атомы алюминия и кремния заполняют по две простых кубических решетки с удвоенным периодом.

На рис. 3 показана элементарная решетка трехкомпонентной сверхструктуры Fe_8AlSi. Положения A и C занимают атомы Fe, положение B_1 — атомы Al, а положение B_2 — атомы Si.

На рис. 4 показаны кривые, построенные по удельному сопротивлению (ρ), зависящему от температуры сплава $Fe_3(Al, Si)$. Изменение ρ качественно одинаково для всех исследованных двойных и тройных сплавов и обусловлено повышением температуры и разупорядочением. Однако обнаружено только изменение в кривизне в точке Курнакова, и, очевидно, это изменение связано с образованием K-эффекта.

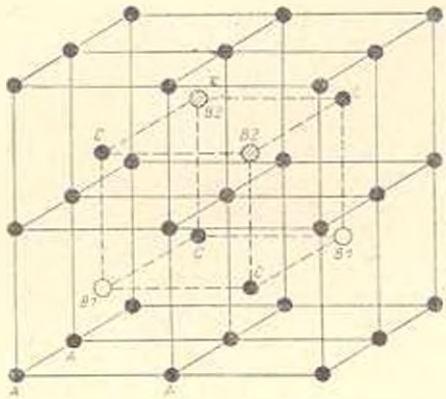

Рис. 3. Элементарная ячейка трехкомпонентной сверхструктуры состава Fe_8AlSi.

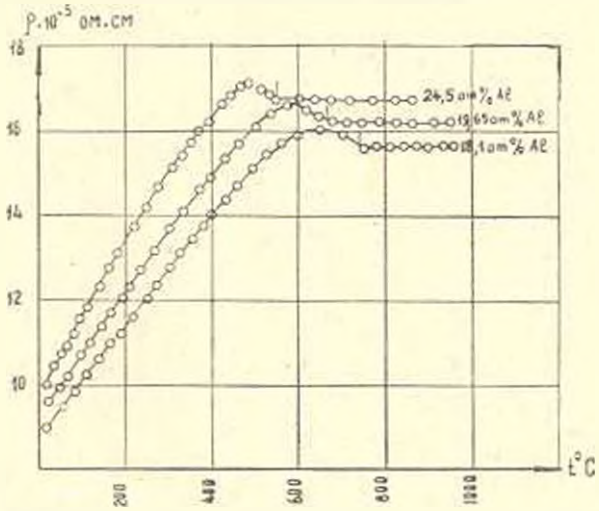

Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления упорядоченных сплавов $Fe_3(Al, Si)$ от температуры.

Методом высокотемпературного рентгеновского дифрактометра исследован переход от упорядочения к неупорядочению для сплавов $Fe_3(Al, Si)$, который подвергался термической обработке в режиме, указанном в [1]. Сначала металлический порошок помещался в кюнету и прессовался, чтобы при качании кюветы не вытекал при высо-

ких температурах. Однако измерения показали, что при деформации замечается отклонение интенсивности сверхструктурной линии от реальной и, кроме того, при высоких температурах порошок вытекал из кюветы. Решение этой проблемы натолкнулось на некоторые трудности в работе. В дальнейшем была разработана специальная методика для решения этой проблемы, которая заключается в следующем: вначале внутренние стенки кюветы покрывались тонким слоем цапон-лака с помощью кисточки и немедленно насыпался порошок, который приклеивался, после чего добавлялся тонкий слой цапон-лака и снова насыпался порошок. Эта процедура повторялась до заполнения кюветы порошком, после чего наносился тонкий слой цапон-лака, который выравнивался до уровня поверхности кюветы с помощью деревянного ножа. Кювета с порошком подвергалась сушке при комнатной температуре в течение 20 минут. После этого кювета с порошком помещалась в печь и проводились высокотемпературные рентгеновские дифрактометрические исследования. Порошок, приклеенный к кювете вышеуказанным методом, удерживается в кювете при качании и не вытекает из него даже при температуре, близкой к точке плавления.

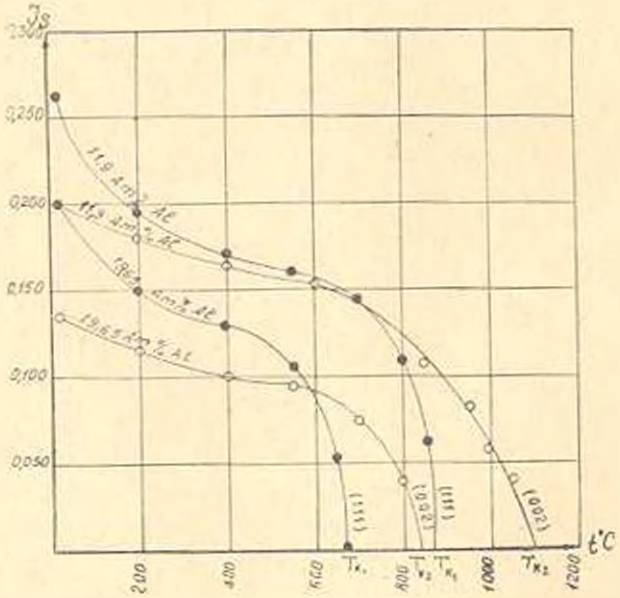

Рис. 5. Зависимость относительной интегральной интенсивности сверхструктурных линий (111) и (002) упорядоченных сплавов $Fe_3(Al, Si)$ от температуры.

На рис. 5 показаны относительная интегральная интенсивность, найденная по линии сверхструктуры (111) и (002), и ее температурная зависимость (излучении Fe), в качестве эталонной линии принята интенсивность (002) линии. В некоторых случаях Si в количестве 5% от исследуемого порошка механически перемешивался и интенсивность его линии (111) принималась как эталонная. Однако этот метод имеет не-

которые недостатки. Во-первых, невозможно механически смешать так, чтобы смесь была однородной. Во-вторых, исследуемая интенсивность линии сверхструктуры при высоких температурах изменяется по свойственной ей закону, а Si—по другому закону, так что отношение их интенсивностей неточно характеризует реальные свойства исследуемого сплава.

Поскольку (002)₁ линия принадлежит данному сплаву, то отношение интегральной интенсивности сверхструктурной линии и β-линии точнее характеризует изменение интенсивности при высоких температурах и лишено вышеуказанных недостатков.

Результаты опыта, полученные с помощью высокотемпературного рентгеновского дифрактометра, показали (рис. 5), что с повышением температуры уменьшается интегральная интенсивность сверхструктурных линий и в точке Курнакова она обращается в нуль. Вначале исчезает (111) сверхструктурная линия, а затем (002) и вместе с ней все сверхструктурные линии. Однако основные K_α и K_β линии не исчезают даже при температурах, близких к точке плавления, хотя наблюдается постепенное уменьшение их интегральной интенсивности с повышением температуры.

Одновременно исследован процесс восстановления упорядочения атомов. С этой целью, начиная с точек Курнакова, произведено постепенное охлаждение до комнатной температуры. Обнаружено, что в сплавах $Fe_3(Al, Si)$ восстанавливается упорядочение атомов, которое доказывается появлением сверхструктурных линий (см. обратный ход на рис. 5). Процесс восстановления упорядочения атомов наблюдается также быстрым охлаждением сплава, начиная с точки Курнакова. При быстром и постепенном охлаждении, начиная с точки Курнакова, восстановление процесса упорядочения атомов в сплавах $Fe_3(Al, Si)$ можно рассматривать как эффект, связанный с образованием трехкомпонентной сверхструктуры типа $Fe_3(Al, Si)$, который обусловлен физическим свойством сплавов, в особенности исчезновением и быстрым восстановлением ферромагнитных и других свойств.

Так как K-эффект появляется в области критической точки Курнакова, то в этой области появляется неоднородность кристаллической решетки. На рис. 4 и 5 явно видна аномалия скорости диффузии атомов в области критической точки Курнакова. Возможно, что в этой области из-за увеличения скорости диффузии атомов увеличивается вероятность столкновения атомов и свободных электронов и происходит аномальное рассеяние электронов из атомов. Это приведет к уменьшению количества электронов, участвующих в электропроводности, следовательно, к увеличению электросопротивления, что является причиной появления K-эффекта в сплавах $Fe_3(Al, Si)$.

Выводы

1. Поскольку в области критической точки Курнакова наблюдается увеличение скорости диффузии атомов, вследствие чего аномаль-

но увеличивается рассеяние свободных электронов из атомов, то возможно уменьшение количества свободных электронов, а следовательно, увеличение электросопротивления. Этим обусловлено образование K-эффекта в сплавах $Fe_3(Al, Si)$.

2. В сплавах $Fe_3(Al, Si)$ измерялось электрическое сопротивление при комнатной и высоких температурах. Обнаружены аномалии в составах Fe_6AlSi и $Fe_{12}Al_{15}Si_3$, которые объяснены тем, что в процессе перехода от сверхструктуры Fe_3Al к изоморфной сверхструктуре Fe_3Si образуется промежуточная трехкомпонентная сверхструктура типа Fe_6AlSi и $Fe_{12}Al_{15}Si_3$ с упорядоченным размещением атомов всех трех типов.

3. Для сплавов $Fe_3(Al, Si)$ обнаружен процесс быстрого восстановления упорядочения атомов, который рассматривается как эффект, связанный с образованием трехкомпонентной сверхструктуры типа $Fe_3(Al, Si)$ и обусловлен физическими свойствами сплавов, в особенности, исчезновением и быстрым восстановлением ферромагнитных и других свойств.

4. Разработана методика для выявления сверхструктурных линий на камере РКД с монохроматором.

5. Разработана методика исследования металлических порошков с помощью рентгеновской дифрактометрии при высоких температурах.

НИГМИ г. Ереван и МГУ

Поступило 5.V.1969.

Ս. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԻՑ ՉԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ԱՆՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $Fe_3(Al, Si)$ ՄԵԿԱՀԱԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ՝ ԿԱՊՎԱԾ Կ—ԷՖԵԿՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՀԵՏ

Ամփոփում

Բարձր ջերմաստիճանային ռենտգենյան դիֆրակտոմետրիկական և տեսակարար էլեկտրադիմադրության չափման մեթոդներով հետազոտված է $Fe_3(Al, Si)$ միահալվածքներում ատոմների կարգավորումից չկարգավորման անցման պրոցեսը՝ կապված Կ-էֆեկտի առաջացման հետ։ $Fe_3(Al, Si)$ միահալվածքներում տեսակարար էլեկտրադիմադրության չափման ճանապարհով Fe_6AlSi և $Fe_{12}Al_{15}Si_3$ կոմպոնենտներում հայտնաբերված են ցայտուն արտահայտված մինիմում արժեքներ, որոնք տեղեկացնում են նշված տիպի եռակոմպոնենտ դիերկատուցվածքների առաջացման մասին։ Բարձր ջերմաստիճանում ռենտգենյան դիֆրակտոմետրիկայի օգնությամբ մշակված է մետաղափոշու հետազոտման մեթոդիկա։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арутюнян С. В., Селисский Я. П.* „Известия АН Арм. ССР. Физика", т. III, № 1, 1968.
2. *Арутюнян С. В.* „Известия АН Арм. ССР. Физика", т. III, № 4, 1968.
3. *Арутюнян С. В.* „Промышленность Армении", № 3—4, 1968.
4. *Lihe F., Bürger R., Sturm F., Ehel H.* „Archiv für das Eisenhüttenwesen", 1968, 39, № 11, s. 877