

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

Физический факультет

Кафедра физики твердого тела

ЗАДАЧА СПЕЦПРАКТИКУМА

по нанотехнологиям в металлургии

А.А.Новакова, Т.Ю.Киселева

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ФАЗЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ**

2010

УДК 539.172

Новакова А.А., Киселева Т.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ.

Задача спецпрактикума по нанотехнологиям в металлургии.

Аннотация

В описании задачи даны основы методов дифференциальной сканирующей калориметрии и мессбауэровской спектроскопии, которые применяются для изучения процесса кристаллизации аморфного металлического сплава при особых температурных условиях, позволяющих получить нанокристаллическую фазу. Рассмотрены принципы извлечения структурных характеристик из параметров мессбауэровских спектров, необходимые для разделения аморфного и нанокристаллического состояния вещества. В приложении приведены данные, необходимые для проведения фазового анализа исследуемых объектов. В ходе выполнения задачи, студенты овладевают первичными навыками работы методами дифференциальной сканирующей калориметрии и мессбауэровской спектроскопии, а также методами математической обработки результатов эксперимента.

Задача предназначена для студентов, специализирующихся по нанотехнологиям.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1.Аморфные металлические сплавы системы Fe-B, их термическая стабильность и процессы их кристаллизации.....	4
2.Дифференциальная сканирующая калориметрия как метод исследования термической стабильности аморфного состояния	6
3.Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования структурного состояния сплава (определение кристаллической, нанокристаллической и аморфной структуры).....	10
4. Порядок выполнения задачи.....	20
Список рекомендуемой литературы.....	21

Введение

Одним из первых способов получения массивных нанокристаллических материалов явился метод направленной кристаллизации из аморфного состояния. С помощью этого метода получают сплавы типа FINEMET, в которых регулирование свойств достигается варьированием состава и концентрации определенной фазы, а также термически заданных размеров ее кристаллитов.

Переход аморфного состояния металлической системы в стабильное кристаллическое состояние при повышении температуры осуществляется через последовательность метастабильных состояний. При этом происходят термически активируемые процессы структурной релаксации, диффузии и кристаллизации. Многие физические свойства аморфных сплавов, в том числе магнитные и механические, изменяются уже в результате отжига при температурах значительно ниже температуры их кристаллизации. Выбирая температурные режимы отжига можно проводить “управляемую кристаллизацию” для создания особых, частично или полностью закристаллизованных материалов с наноразмерным зерном, обладающих нужными физическими свойствами.

Изучению таких процессов посвящена данная задача спецпрактикума. Методами исследования в ней температурных и структурных характеристик процесса превращения аморфного состояния в нанокристаллическое являются дифференциальная сканирующая калориметрия и мессбауэровская спектроскопия.

1.1.Аморфные металлические сплавы, их термическая стабильность и процессы кристаллизации

Для того, чтобы перевести расплав вещества в аморфное твердое состояние, надо создать необходимые условия переохлаждения. Одним из известных способов получения аморфного состояния из расплава металлов (Fe, Ni) с металлоидами (P, Si, B) является метод спиннингования (рис.1), с помощью которого получают аморфный сплав в виде ленты с толщинами до 50 мкм. Их еще называют металлическими стеклами. По этому методу расплав определенного состава выливают с постоянной скоростью на охлаждаемый вращающийся диск, с которого слетает лента аморфного сплава.



Рис. 1. Схема получения лент аморфных сплавов методом спиннингования расплава

Плотность металлических стекол довольно высока и по своим значениям приближается к плотности кристаллов. Из этого следует, что межатомные взаимодействия в аморфных сплавах почти такие же, как в кристаллах. Характерной особенностью аморфных сплавов является отсутствие дальнего порядка в расположении атомов (рис.2). А структура их определяется только наличием ближнего порядка. На рисунке 3(а) показана

микрофотография и электронная дифракция, характерные для структуры аморфного сплава.



Рис.2. Атомная структура аморфного состояния, поликристаллического, монокристаллического

Структура аморфного сплава является неравновесной, термодинамически метастабильной. Неустойчивость аморфного состояния проявляется в стремлении этих материалов переходить в более стабильное, равновесное кристаллическое состояние. Этот переход может быть активирован нагревом, облучением, механической нагрузкой, влиянием агрессивной среды а также временем - старение сплава.

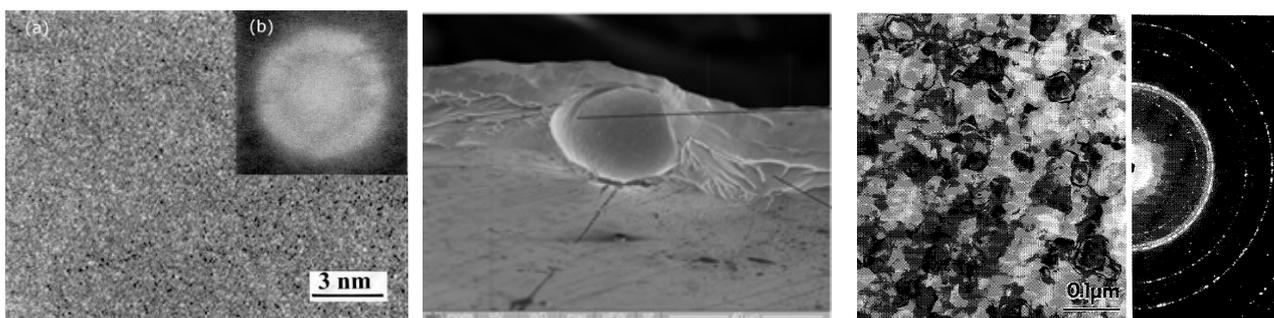


Рис.3 Электронная микроскопия аморфного сплава и электронная дифракция (а), выделение нанокристаллической фазы (б), нанокристаллическое состояние, полученное направленной кристаллизацией из аморфного состояния

Как правило, переход является многоступенчатым и происходит путем смены последовательно чередующихся разнообразных метастабильных состояний. Эти состояния характеризуются определенными температурно-временными интервалами.

При нагреве энергия аморфного сплава первоначально снижается в результате релаксации к более стабильному состоянию в пределах аморфной фазы, затем, появляются зародыши кристаллической фазы (рис.3 б), которые имеют размеры порядка десяти нанометров, и лишь при более высоких температурах сплав окончательно кристаллизуется (рис. 3 в) с размером кристаллитов 40-200 нм. Одним из характерных параметров аморфного состояния является температура стеклования T_g , которая почти на 100С ниже температуры кристаллизации аморфного сплава.

Процессы кристаллизации, происходящие как при повышении температуры, так и изотермически во времени, сопровождаются выделением тепла (экзотермическая реакция). Соответственно, температурные интервалы превращений, их скорость, степень превращения, а также характерные энергетические величины могут быть определены методами термического анализа, например, дифференциальной сканирующей

калориметрии. Тип выделяющихся кристаллических фаз, последовательность их выделения и количественный анализ (с точностью до 1 %) может быть осуществлен методом мессбауэровской спектроскопии.

1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия как метод исследования термической стабильности и кристаллизации аморфного состояния

Дифференциальная сканирующая калориметрия относится к термоаналитическим методам, которые служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями.

Принцип работы дифференциального сканирующего калориметра

В работе используется лабораторный калориметр – ДСК-4 (Perkin Elmer), в котором мощность теплового эффекта процессов, протекающих в исследуемых образцах при изменении температуры, измеряется компенсационным методом. Прямое измерение мощности или энергии тепловых эффектов, как вид измерения, собственно, и является калориметрией.

ДСК-4 позволяет задавать режимы сканирования по температуре: прогрев (до 600 С) и охлаждение (до комнатной температуры) с постоянной, заданной скоростью,



проводить измерения в изотермическом режиме при постоянной температуре и т.п., а также вывод результатов эксперимента в процессе измерений на экран компьютера. Последующая обработка полученных данных, расчет основных параметров превращений производится с помощью стандартных программ. Точность при определении температур превращений составляет 0.5°C.

Рис.4 Калориметрическая ячейка ДСК-4

Навеску исследуемого образца помещают внутрь измерительной кюветы. Кювету с образцом и кювету сравнения (без образца) устанавливают внутрь калориметрического блока (печь с батареей термопар) (рис4). Управление печью осуществляется установлением желаемых параметров

измерения в окне управляющей программы, а именно: типа измерения (нагрев, охлаждение, изотермический режим), температуры начала измерений, конечной температуры измерений, скорости нагрева и охлаждения, времени изотермической выдержки и пр.

Схематическое изображение работы калориметра приведено на рис.5. Разница в температурах ячейки и нагревательного элемента является причиной возникновения теплового потока (перенос энергии в виде тепла от источника тепла – печь, к теплоприемнику – ячейка):

$$Q = \frac{S}{l} \lambda(T) (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}) \quad (1)$$

где Q – тепловой поток, S – площадь сечения теплового потока, l – длина пути теплового потока, $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности. $\Delta T = T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}$, где $T_{\text{нагр}}$ и $T_{\text{изм}}$ – температуры нагревателя и измеряемого образца, соответственно. Величина теплового потока регистрируется с помощью батареи термопар. Для симметричной системы, рис. 5, площади сечения и длины пути тепловых потоков от нагревателя к ячейке с образцом и к ячейке сравнения будут соответственно равны: $S_{\text{обр}} = S_{\text{сравн}}$ и $l_{\text{обр}} = l_{\text{сравн}}$.

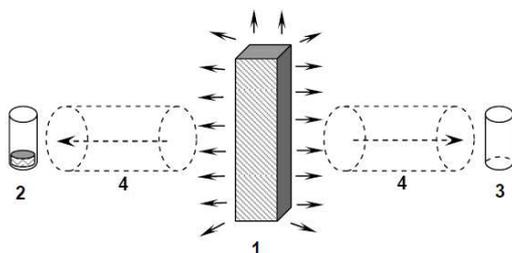


Рис. 5. Схематическое изображение работы ДСК.
1 – нагреватель (печь) с температурой $T_{\text{нагр}}$, 2 – ячейка с исследуемым образцом с температурой $T_{\text{обр}}$, 3 – ячейка сравнения с температурой $T_{\text{сравн}}$, 4 – тепловой поток.

В случае равенства теплоемкости вещества на пути от нагревателя к ячейкам, одинаковым будет и коэффициент теплопроводности $\lambda(T)_{\text{обр}} = \lambda(T)_{\text{сравн}}$. Следовательно, различие в тепловых потоках к ячейке с образцом и к ячейке сравнения будет обусловлено только природой анализируемого вещества:

$$Q_{\text{сравн}} - Q_{\text{обр}} = \frac{S}{l} \lambda(T) (T_{\text{обр}} - T_{\text{сравн}}) \quad (2)$$

Или

$$\Delta Q = f(T) \Delta T \quad (3)$$

Коэффициент пропорциональности $f(T)$ называется коэффициентом чувствительности. Величина $f(T)$ зависит от температуры в широкой области температур. Вид зависимости $f(T)$ определяют экспериментально.

Зависимость измеренного свойства (мощность теплового потока) от температуры, записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую, рис.5.

В результате химических или физических процессов, происходящих в измерительной ячейке с исследуемым веществом при нагревании, тепловой поток изменяется. Это отражается в появлении пиков на термоаналитической кривой, рис.6

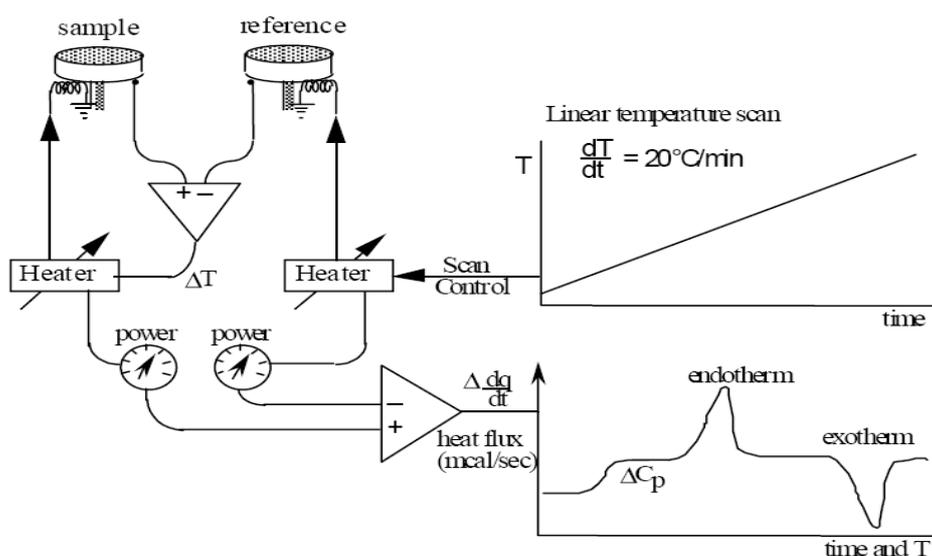


Рис.6 Электрическая схема дифференциального сканирующего калориметра (а), линейная зависимость температуры нагрева (б), получаемая кривая ДСК

Определение температуры и теплоты фазового превращения

Алгоритм определения температуры и энтальпии фазового перехода I рода можно рассмотреть на следующем примере.. Предположим, что в исследуемом нами образце при температуре T происходит процесс фазового превращения (выделение кристаллической фазы). Этот процесс сопровождается тепловыделением, с энтальпией ΔH . При линейном изменении температуры T со скоростью x градусов в минуту через t минут ($T = T_{нач} + x \cdot t$) начнется фазовое превращение, которое будет происходить в течение определенного периода времени. Этот процесс можно будет зафиксировать в виде пика на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева в диапазоне температуры от t_1 до t_2 . Площадь пика, заключенная между наблюдаемой кривой $\Delta Q(t)$ и кривой,

которая была получена в отсутствии фазового превращения (так называемая базовая линия), пропорциональна теплоте фазового превращения:

$$\Delta H_{\text{плав}} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta Q dt \quad (4)$$

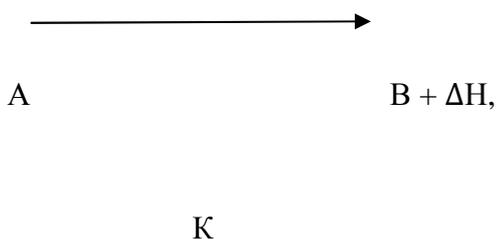
Это соотношение можно использовать, если коэффициент чувствительности принять постоянным в небольшой области температур. Определение коэффициента чувствительности производят в ходе предварительного эксперимента с известными эталонными веществами (например, нафталин, индий, цинк) в тех же условиях, что и опыт с исследуемым образцом. Температуру превращения в исследуемом образце можно определить как первую точку отрыва кривой $\Delta Q(t)$ от базовой линии.

На рис.7 приведены основные процессы, которые могут происходить при нагреве аморфного сплава, и которые определяются на кривой ДК: изменение теплоемкости C_p образца; переход через температуру стеклования, сопровождающийся изменением теплоемкости; кристаллизация, сопровождающаяся выделением тепла; эндотермический эффект плавления.



Рис.7. Определение характеристических температур превращений при нагреве аморфного сплава

Фазовый переход, каким является кристаллизация аморфного сплава сопровождается выделением тепловой энергии – это экзотермическая реакция:



где А- аморфный сплав до превращения, В – сплав после превращения, ΔH –

теплота фазового превращения, К- скорость реакции.

При описании физических свойств и кристаллизации аморфных сплавов важную роль играют характеристические температуры (температура стеклования и температуры кристаллизации) **рис.8**. Они являются динамическими величинами, т.к. в значительной степени зависят от скорости нагрева образца, его термической предистории (условий приготовления, скоростей закалки, состава и концентрации элементов, термической обработки).

Температура стеклования T_g аморфного сплава, являющаяся одной из основных термодинамических характеристик сплава, определяется из кинетической кривой ДСК по температуре эндотермического эффекта (рис. 7), предшествующего кристаллизации сплава.

Температура перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое – температура кристаллизации T_x определяется по кривой ДСК как точка пересечения переднего фронта пика с базисной линией. Часто при указании температур кристаллизации сплава и проведения кинетического анализа в работах указываются температуры самих пиков $T_{\text{пика}}^i$. Однако, значения температуры кристаллизации, соответствующее начальной точке подъема кривой ДСК – T_x , дает более достоверную оценку, чем $T_{\text{пика}}$ или T_x , соответствующая экстраполяции пика на основную базовую линию.

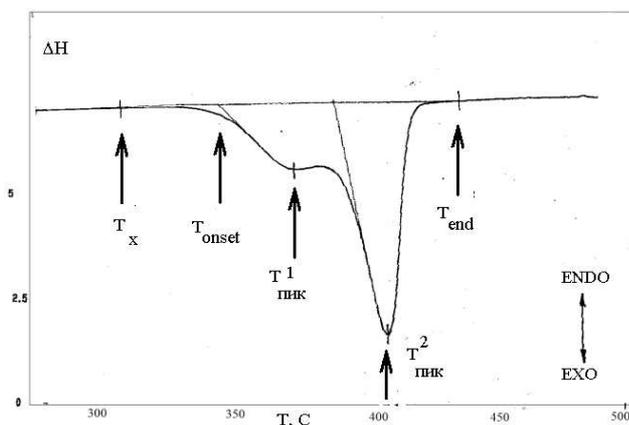


Рис.8. ДСК кривая аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$ ($V_{нагрева}=20^{\circ}/мин$)

Температура стеклования и температура кристаллизации четко разделяются на ДСК-кривых кристаллизации аморфных сплавов только в тех случаях, когда кристаллизация идет с трудом или когда скорость нагрева очень велика или и то и другое вместе. Варьируя скорость нагрева, можно добиться разделения нескольких явлений, температуры которых близки.

Метод ДСК обеспечивает возможность измерений не только изменений энтальпии, но также и скорости реакции. В принципе, это может привести к получению информации о кинетических параметрах и механизме процессов. Для получения данных по скоростям реакций калориметр используют в режиме изотермического или переменного по температуре способа работы. Изменение площади экзотермического пика за единицу веса образца в зависимости от продолжительности экзотермической экспозиции представляет собой меру скорости реакции при установленной температуре.

3. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования структурного состояния вещества

В структурных исследованиях особую роль приобретают методы, позволяющие получать информацию о топологическом и композиционном ближних порядках, которые во многом определяют магнитные и электронные свойства получаемых наносистем. Именно таким методом, чувствительным к малейшим изменениям в ближайшем окружении резонансного изотопа (Fe^{57}), является мессбауэровская спектроскопия. Она обладает очень высокой чувствительностью в относительных измерениях энергии. Например, для изотопа Fe^{57} она составляет 10^{-13} . Поэтому мессбауэровская спектроскопия позволяет обнаруживать изменения энергии γ -квантов, вызванные взаимодействием ядра с

электрическими и магнитными полями, создаваемыми в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям уровней ядра, которые проявляются в параметрах мессбауэровских спектров.

Анализ этих параметров дает очень ценную информацию при исследовании магнитной структуры, фазовых переходов, динамики кристаллической решетки, определения зарядового и спинового состояния ионов, типа электронной связи и т.д.

Метод мессбауэровской спектроскопии основан на эффекте ядерного гамма-резонанса, наблюдать который можно только на ядрах атомов, жестко связанных силами взаимодействия в кристаллической решетке твердых тел, в результате чего импульс энергии отдачи ядра, испустившего (или поглотившего) гамма-квант передается всей решетке в целом.

Наиболее часто используемыми мессбауэровскими изотопами являются ^{57}Fe и ^{119}Sn . Общим в условии эксперимента на разных изотопах является существование ядерного изомерного перехода, при котором находящееся в источнике радиоактивное ядро, испуская гамма-квант, переходит в стабильное состояние. Испущенные гамма-кванты попадают в поглотитель (исследуемый образец) (рис.9), содержащий соответствующие ядра в стабильном состоянии и переводят их в возбужденное состояние. Когда этот переход удастся осуществить, имеет место «ядерный гамма-резонанс». В мессбауэровской спектроскопии энергию испускаемых гамма-квантов модулируют по величине с помощью эффекта Доплера: движение источника гамма-излучения относительно поглотителя приводит к изменению энергии поглощаемого гамма-кванта. Регистрация мессбауэровского спектра состоит в измерении скорости счета гамма-квантов (или их относительного поглощения в образце) в зависимости от скорости движения источника. На рис. 10 представлена реальная мессбауэровская, на которой проводятся измерения.

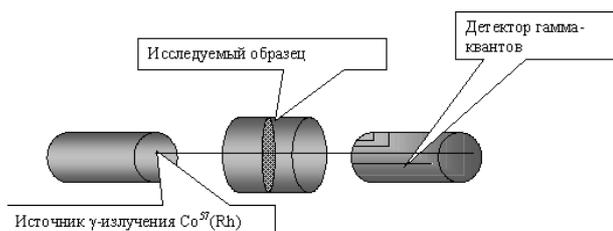


Рис.9. Блок схема мессбауэровской установки



Рис.10. Мессбауэровская установка, на которой выполняется задача

Как уже отмечалось, мессбауэровская спектроскопия обладает очень высокой чувствительностью в относительных измерениях энергии. Поэтому она позволяет обнаруживать изменения энергии γ -квантов, вызванные взаимодействием ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям уровней ядра, которые проявляются в мессбауэровских спектрах. Поэтому из анализа мессбауэровского спектра можно получить информацию о магнитной природе исследуемого образца (*эффективное магнитное поле $H_{эфф}$*), о пространственной симметрии электронных волновых функций (*электрическое квадрупольное расщепление Δ*), о плотности заряда на ядре и природе химической связи (*изомерный сдвиг δ*), а также о степени упорядоченности кристалла (Γ - ширина линии). Сводка параметров мессбауэровских спектров и характер извлекаемой информации приведены в таблице .

Сводка основных сверхтонких параметров мессбауэровского спектра

Параметр спектра	Информация о веществе	Пример спектра	
Изомерный сдвиг δ			
$\delta = \frac{2\pi}{5} z e^2 \left\{ \Psi_a(0) ^2 - \Psi_s(0) ^2 \right\} (R_{ez}^2 - R_o^2)$ <p>R - радиус ядра (ex-возбужденного состояния, o-основного)</p> <p>$\Psi(0) ^2$ - плотность электронного заряда ρ на ядре</p>	<p>валентное и спиновое состояние резонансного атома,</p> <p>природа химической связи</p>	<p>δ - изомерный химический сдвиг</p>	
<i>Диапазоны величин изомерных сдвигов δ^* в мм/с для различных валентных состояний железа</i>			
Fe^{2+} $3d^6$	Fe^{3+} $3d^5$	Fe^{4+} $3d^4$	Fe^{6+} $3d^2$
(0.65)-(1.45)	(0.05)-(0.5)	(-0.15)-(0.05)	(-0.35)-(-0.45)

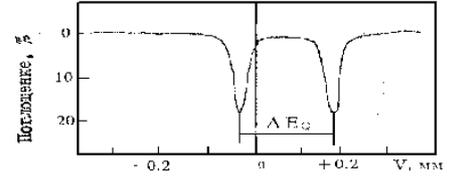
*Изомерные сдвиги приводятся относительно общепринятого стандарта: α -Fe при комнатной температуре.

Квадрупольное расщепление ΔE_Q

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

Q-электрический квадрупольный момент ядра,
q- заряд
I - спин ядра
 $m_l = I, I-1, \dots, -I$ - магнитное квантовое число

симметрия окружения ядра резонансного атома его валентное и спиновое состояние



ΔE_Q -квадрупольное расщепление

Эффективное магнитное поле на ядре $H_{эфф}$

$$H_m = -\overline{\mu H} = -g\mu_n \overline{IH}$$

$$J_1 = J_6 = 3(1 + \cos^2 \theta),$$

$$J_2 = J_5 = 4 \sin^2 \theta$$

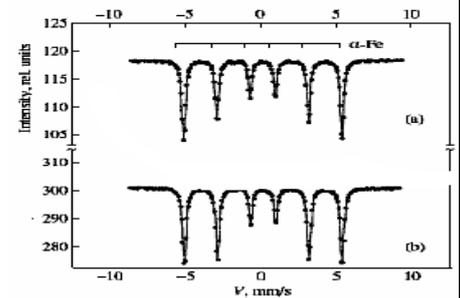
$$J_3 = J_4 = 1 + \cos^2 2\theta,$$

θ - угол между магнитным моментом образца и направлением γ -кванта

$J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 : J_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$
 (изотропное положение спинов)

$J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 : J_6 = 3 : \beta : 1 : 1 : \beta : 3$,
 $\beta = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 2\theta)$ (в случае магнитной анизотропии)

магнитная природа образца,
 магнитная анизотропия



мессбауэровские спектры для случая
 а)- изотропного положения спинов,
 б)-магнитной анизотропии

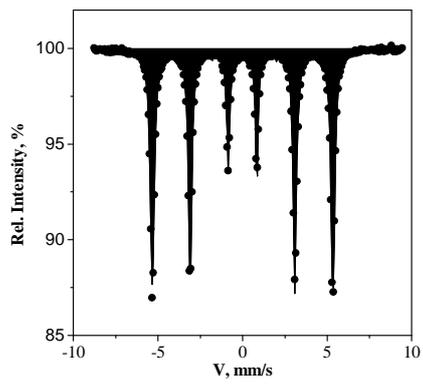
Площадь мессбауэровского спектра S

$$S = a\pi \sigma_0 n f f'$$

где

a- доля резонансных гамма-квантов в излучении источника

Вероятность эффекта, зависящая от природы

<p>σ_0 - сечение резонансного поглощения (постоянная величина для используемого мессбауэровского изотопа, например, Fe^{57}, n- число атомов резонансного изотопа на 1 см^2 поглотителя, f и f' - вероятности испускания и поглощения гамма квантов без отдачи</p> <p>В модели Дебая</p> $f' = \exp[-2W(T)],$ <p>по теории Лэмба-Мессбауэра</p> $2W(T) = 4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2$ <p>$\langle x^2 \rangle$-средний квадрат амплитуды колебаний ядра в направлении излучения γ-квантов, λ- длина его волны</p>	<p>химической связи в образце исследуемого вещества, количество резонансных атомов в нем</p>	 <p>Площадь экспериментального мессбауэровского спектра</p>
---	---	--

В случае исследования многофазной системы площадь мессбауэровского спектра образца представляет собой суперпозицию подспектров составляющих его фаз переменного состава. Математическая обработка такого «комплексного» спектра представляет собой очень сложную математическую задачу. Для получения весового содержания фаз в образце лучше всего воспользоваться модельной расшифровкой спектра. Ее можно провести, используя априорную информацию: весовые соотношения соединений изначально используемых для синтеза; данные структурных исследований, проведенных другими методами (электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгендифракционный анализ, калориметрические методы и т.д.); параметры мессбауэровских спектров образующихся фаз, полученные из базы данных.

Модельная расшифровка спектров проводится с использованием

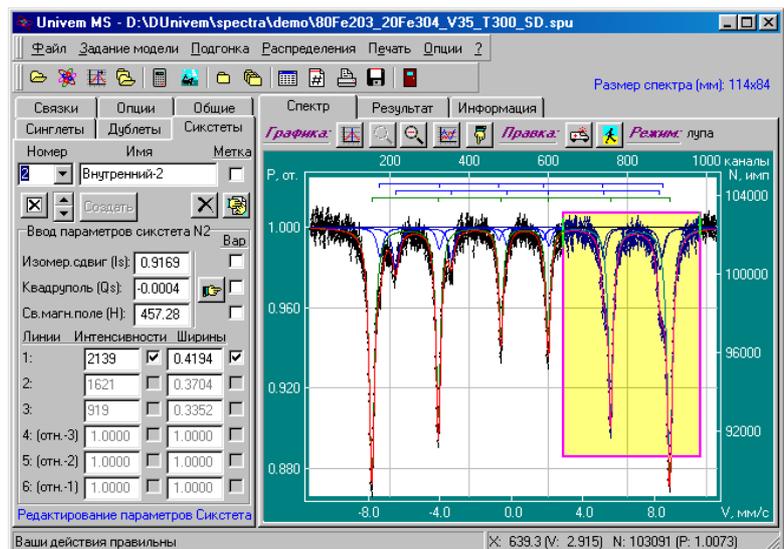


Рис. 11 Окно программы обработки мессбауэровских спектров Univem MS

программы обработки мессбауэровских спектров Univem MS (рис..11). Эта программа позволяет аппроксимировать мессбауэровский спектр суммой аналитических функций, описывающих отдельные компоненты (подспектры) обрабатываемого экспериментального спектра. При этом варьируются как интенсивности, так и сверхтонкие параметры эталонных подспектров. Качество аппроксимации оценивается по приближению суммарной функции (модели спектра) к совокупности экспериментальных точек при условии нахождения минимума суммы квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных (критерий χ^2). Площадь всего экспериментального спектра, составляющая 100%, формируется из аддитивных суммы компонент, площади которых свидетельствуют об их количественном содержании в образце.

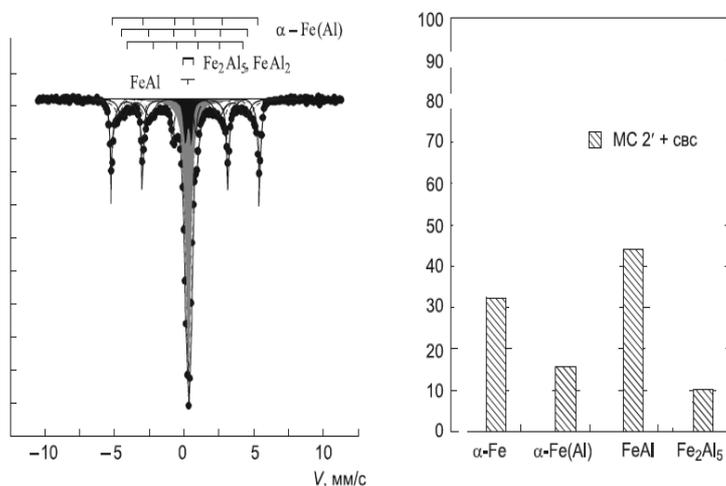


Рис. 12. Мессбауэровский спектр композита Fe-Al и результаты фазового анализа

Результат аналитической обработки может быть представлен в виде диаграммы количественного анализа железосодержащих фаз в образце рис.12

Важным параметром, определяющим разрешающую способность метода является ширина линии мессбауэровского спектра. Если Γ_0 - ширина линии испускания источника $\Gamma_0 = \hbar/\tau$, где

τ - среднее время жизни ядра в возбужденном состоянии, то в идеальном случае тонкого поглотителя экспериментальная ширина резонансной линии $\Gamma = 2 \Gamma_0$.

Следует отметить, что средние времена жизни возбужденного состояния ядра для мессбауэровских изотопов составляют $10^{-7} - 10^{-8}$ с, которые отвечают ширинам линий $\Gamma_0 = 10^8 - 10^7$ эВ.

В реальном эксперименте всегда наблюдается уширение резонансной линии, т.е. $\Gamma_{\text{эксп}} > 2 \Gamma_0$, имеющее разные причины: 1) аппаратное уширение, определяемое линейностью и стабильностью используемого спектрометра, а также уровнем вибраций установки. (Для учета аппаратного уширения до начала каждого эксперимента снимается калибровочный спектр на специально приготовленном поглотителе, из

которого определяется $\Gamma_{\text{эксп}}$ для данной установки); 2) самопоглощение в источнике и поглотителе из-за их конечной толщины, причем самопоглощение, а следовательно и ширина линии испускания, в источнике усиливается с увеличением времени его использования; 3) уширение, связанное с возникновением в кристалле-поглотителе дефектов и разупорядочения (появления слегка различающихся по составу атомов ближайших окружений вокруг резонансного атома).

Мессбауэровский спектр поликристаллического оцк-железа (α -Fe) рис.13 (а) представляет собой магнитно расщепленный секстет с величиной эффективного магнитного сверхтонкого поля на ядре $H_{\text{эфф}} = 330$ кЭ, ($\delta=0$, $Q=0$) . Появление неэквивалентных положений атомов железа в решетке α -Fe сразу же приводит к появлению на мессбауэровском спектре характерных особенностей: уширения линий, их асимметрию, появлению дополнительных компонент спектра.

Характерный мессбауэровский спектр аморфного ферромагнетика типа металл-металлоид показан на рисунке 13 (б). Спектр представляет собой типичный спектр ферромагнитного вещества, но со значительным уширением и перекрытием линий, указывающим на наличие распределения положений мессбауэровских атомов (атомов железа). Такие экспериментальные спектры успешно интерпретируются с использованием модели Бернала.

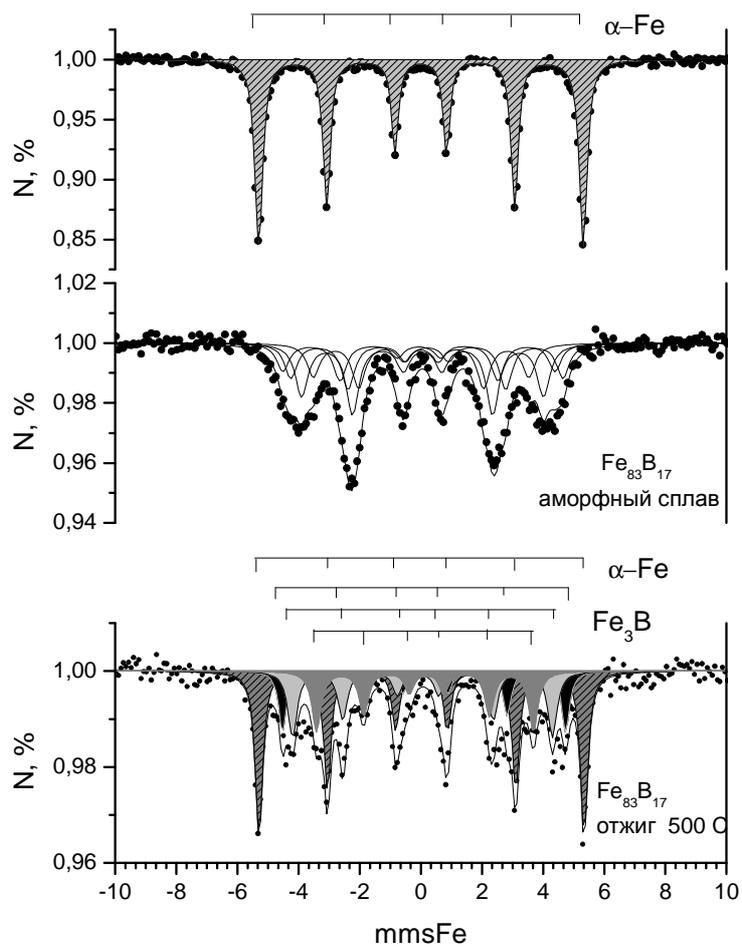


Рис.13. Мессбауэровские спектры $\alpha\text{-Fe}$ (а), аморфного сплава Fe-B (б), кристаллического сплава, полученного в результате кристаллизации аморфного сплава при $T=500\text{C}$ (в)

Согласно модели Бернала – модели случайной плотной упаковки жестких сфер - атомы металла имеют в ближайшем координационном контакте n соседей., $7 < n < 13$, с вероятностью координаций $P(n)$ Мессбауэровский спектр аморфного сплава хорошо аппроксимируется пятью подспектрами, а относительный вклад интенсивности каждого подспектра совпадает с вероятностями координации ближайших соседей с $n=8-12$ (рис. 14). Таким образом, каждому координационному числу сопоставляется значение величины эффективного магнитного поля на ядре. В рассматриваемой модели не игнорируется полностью роль атомов металлоида, которые могут стабилизировать структуру Бернала, заполняя вакансионные полиэдрические поры. Атомы металлоида вносят вклад в полное число электронов проводимости, вызывая тем самым изомерные сдвиги, и, возможно, небольшие квадрупольные эффекты. Однако, квадрупольное взаимодействие в аморфном сплаве может быть определено только в его парамагнитном состоянии при температурах выше его температуры Кюри, т.к. в его магнитноупорядоченном состоянии вследствие усреднения основных параметров сверхтонкого взаимодействия, дающих вклад в квадрупольное взаимодействие по всем направлениям, квадрупольное взаимодействие считают малым и при обработке экспериментального мессбауэровского спектра им пренебрегают.

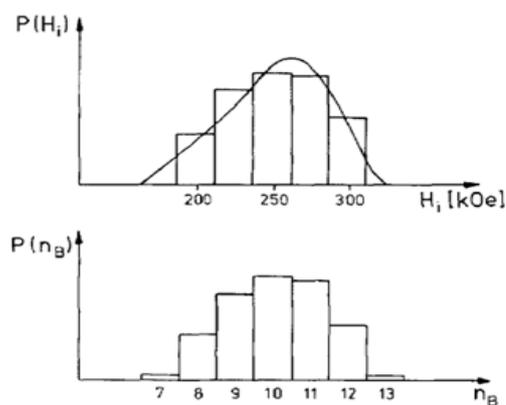


Рис.14. Диаграммы вероятностей значений эффективных магнитных полей $H_{\text{эфф}}$ (а) и соответствующих атомных координаций (б) для мессбауэровского спектра аморфного сплава .

Отжиг аморфного сплава при температуре его кристаллизации приводит к последовательному появлению нескольких кристаллических фаз. Мессбауэровский спектр становится многокомпонентным (рис. 13 (в)). Анализ такого спектра позволяет провести качественный и количественный фазовый анализ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры кристаллических фаз системы Fe-B

Фаза	Тип ближайшего окружения	Вероятность заполнения	Нэфф, кЭ $\Delta H = \pm 3$ кЭ	δ , мм/с $\Delta \delta = \pm 0.02$ мм/с
α-Fe Оцк, $a = 2.87 \text{ \AA}$			330	0.0
t-Fe₃B тетрагональная, типа Ti ₃ P $a = 8.64 \text{ \AA}$, $c = 4.28 \text{ \AA}$	I	I	288	0.06
	II	I	265	0.03
	III	I	226	0.11
o-Fe₃B орторомбическая, типа Fe ₃ C $a = 5.43 \text{ \AA}$, $b = 6.86 \text{ \AA}$, $c = 4.45 \text{ \AA}$	I	I	264	0.13
	II	2	235	0.70
t-Fe₂B тетрагональная, типа CuAl ₂ $a = 5.11 \text{ \AA}$, $c = 4.25 \text{ \AA}$	I	I	242	0.12
	II	I	232	0.12

Порядок выполнения работы:

1. Взвесить исследуемый образец аморфного сплава системы Fe-B. Поместить кювету с образцом в калориметр и, задав режим измерения, осуществить нагрев образца до 600°C. Затем, охладив до 30 С, провести повторный нагрев того же образца до 600°C.
2. Определить характерные температурные интервалы кристаллизации, температуры начала процесса кристаллизации T_x , температуры выделения кристаллических фаз, а также величину тепловыделения. Заполнить таблицу:

Результаты анализа ДСК-кривых аморфного сплава

Tg, C	Tonset, C	Tx¹	Tx²	Q,

3. Провести съемку мессбауэровского спектра аморфного сплава. Провести его математическую обработку, используя модель Бернала.
4. Провести съемку мессбауэровского спектра аморфного сплава, отожженного при температуре ниже начала процесса кристаллизации, определенной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Осуществить аналитическую обработку спектра в программе Univem с использованием данных таблицы мессбауэровских параметров кристаллических фаз системы Fe-B. Провести количественный фазовый анализ (соотношение между аморфной и нанокристаллической компонентами).
5. Представить полученные результаты в виде графика данных ДСК измерений, таблицы мессбауэровских параметров и диаграммы фазового анализа.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аморфные металлические сплавы. Ред. Люборский Ф.Е. М.Металлургия.1987. 593 с.
2. Металлические стекла. Ред. Гюнтеродт и Бек. Вып. 1-2. М. 1986. 454 с.
3. Gonser U., Preston R. *Mossbauer spectroscopy applied to amorphous metals*//c . 1991. с.93-126
4. Шпинель В.С. «Резонанс гамма-лучей в кристаллах» М.: Наука. 1969.
5. Вертхейм Г. «Эффект Мессбауэра». М.: Мир. 1966.
6. «Химические применения мессбауэровской спектроскопии». Под ред. Гольданского В.И. М.: Мир. 1970.
7. Новакова А.А., Киселева Т.Ю. *Мессбауэровский практикум. Методы мессбауэровской спектроскопии в физике твердого тела.* Под ред. Илюшина А.С., М. МГУ, Физ.фак. 2000. 29 с.
8. Шестак Я. *Теория термического анализа.* Пер. с англ. М. Мир. 1987. 500с.
9. Киселева Т.Ю., Новакова А.А. *Термоаналитические методы в физике твердого тела.* М. МГУ. Физ.фак. 2009. 64 с.
10. Takahashi M., Koshimura M., Abuzuka T. *Phase diagram of amorphous and crystallized Fe-B alloy system.*//Jap.j. of Appl.Phys. 1981.v.20 N10. P.1821-1832.
11. Sanchez F.H., Budnick J.i., Zhang J.D et al. *Mossbauer study of the local atomic environments in metastable crystalline Fe-B alloys*//Phys. Review B 1986. V.34 N7. P.4738-4741.
12. Новакова А.А., Киселева Т.Ю. *Кристаллизация аморфных сплавов системы Fe-W-B*// Кристаллография 1997 с.