

УДК 669.3:536.4:543.429.3

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ ПОСЛЕ ОТЖИГА

*А.В. Пятаев, Р.А. Мананов, Р.А. Назипов,
Д.З. Гайфуллина, Н.С. Атжасов*

Аннотация

Исследована трансформация локального атомного окружения железа в квазибинарном сплаве $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ при кратковременной ($\sim 10^{-4}$ с) обработке некогерентным излучением от мощного электроразряда в воздухе. Облучение вызывает значительное изменение в соотношении количества различных кластеров в сторону увеличения атомов железа и никеля в ближайшем окружении атомов железа без образования заметного количества окислов на поверхности металла. При температурах ниже 80 К сплав переходит в магнитоупорядоченное состояние с быстрой по сравнению с временем жизни возбужденного состояния ядра ^{57}Fe динамикой в магнитной подсистеме. При дальнейшем понижении температуры в спектрах находит отражение перколяционный процесс с переходом в состояние макроспинового стекла.

Ключевые слова: медные сплавы, отжиг, мономеры, димеры, тримеры, мёссбауэровская спектроскопия.

Введение

Сплавы типа Cu–Ni–Fe являются основой для создания композитных материалов с прогнозируемыми свойствами [1]. Возможность создания коррозионно-стойких как магнитомягких, так и магнито жестких материалов, обуславливает необходимость дальнейшего изучения этих систем в прикладном аспекте [2, 3]. Процессу распада перенасыщенных твердых растворов уделяется значительное внимание исследователей [1–7]. Предметом исследований подобных метастабильных систем, полученных различными методами, является определение фазового состава, морфологии, размеров образующихся при распаде сплава частиц, скорости распада, электрических и магнитных свойств. При этом обычные времена термической обработки таких сплавов с целью направленной модификации свойств составляют минуты, часы, сутки. В настоящей работе представлены первые результаты исследования изменений в тройной системе $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ в результате мощного кратковременного воздействия на систему некогерентного излучения и некоторые особенности магнитного упорядочения в сплаве.

1. Исследуемые образцы

Состав сплава ($\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$) был выбран с таким расчетом, чтобы исходный твердый раствор не обладал магнетизмом [5, 6]. Следуя методике, описанной в работе [7], исследуемые образцы $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ были изготовлены в дуговой печи в атмосфере аргона. Исходный образец подвергли холодной прокатке до толщины 30 мкм. Для высокотемпературной гомогенизации, устраняющей концентрационную неоднородность и, как результат этого, снижающей скорость распада твердого

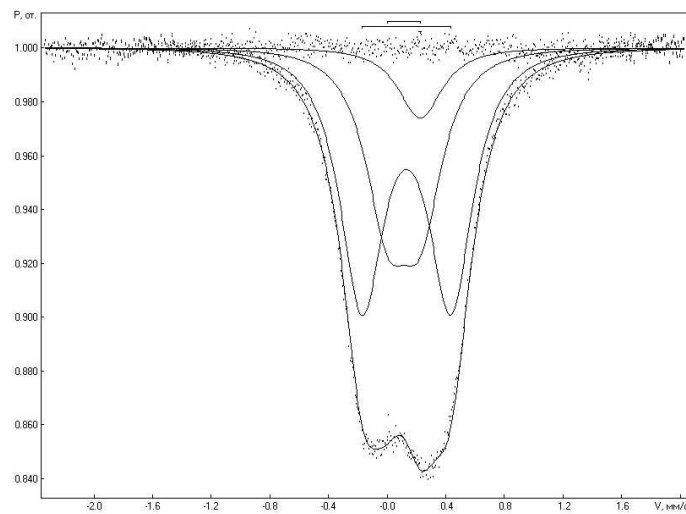


Рис. 1. Спектр пропускания образца Б, полученный при $T = 300$ К

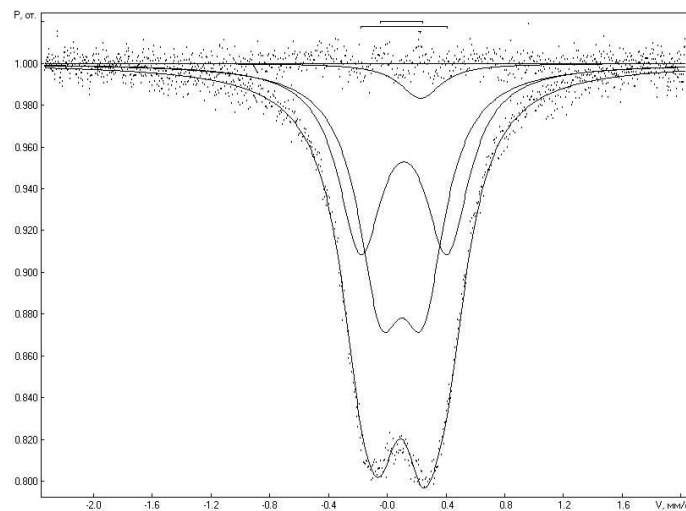


Рис. 2. Спектр пропускания образца С, полученный при $T = 300$ К

раствора [3], была выбрана температура 1050 °С (температура спинодали тройной системы Cu–Ni–Fe ~ 825 °С [6]). Время гомогенизации составляло 1 ч с последующей закалкой в воде (исходное состояние образца – образец А). Далее образец был подвергнут длительному старению при комнатной температуре [7] (образец Б). Образец С – образец Б, обработанный некогерентным излучением от электроразряда в воздухе [8] с подводимой электрической энергией 1150 Дж (расстояние от сильноточной искры составляло 15 мм).

2. Эксперимент

Мёссбауэровские спектры образцов сплава получены на стандартном спектрометре в режиме постоянного ускорения с использованием источника МИКХ-3 (^{57}Co в матрице хрома). Калибровка спектрометра проводилась по спектру стан-

Табл. 1

Компонента	S, % (образец Б)	S, % (образец С)
Синглет (мономер)	4.44	4.11
Дублет 1 (тримеры)	35.79	51.68
Дублет 2 (димеры)	59.77	44.22

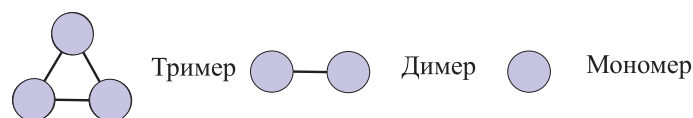
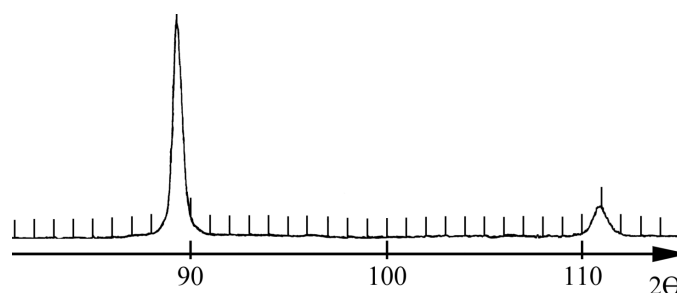


Рис. 3. Условное изображение элементарных кластеров Fe и/или Ni

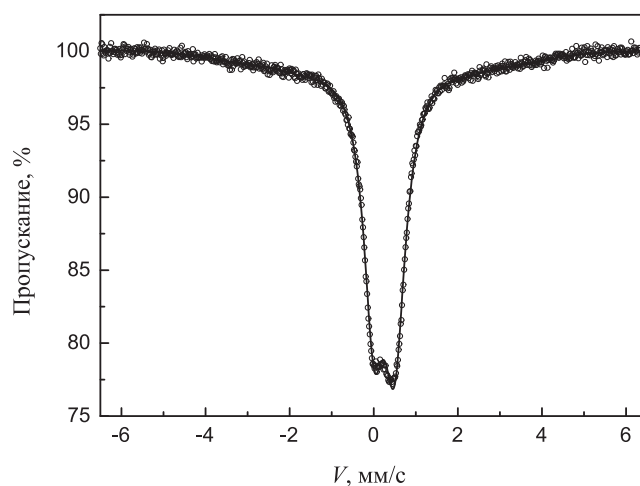
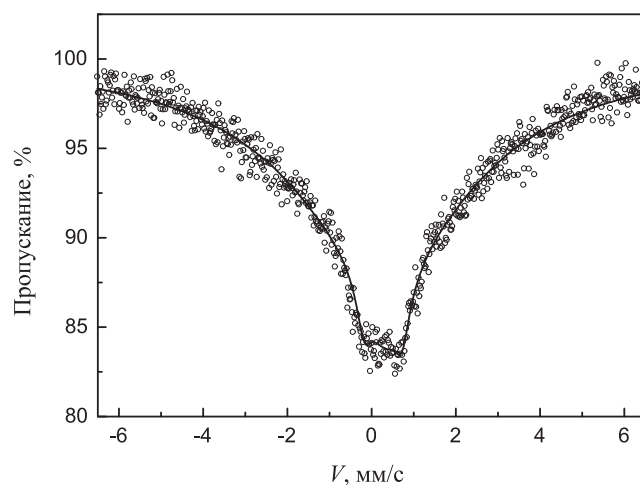
Рис. 4. Дифрактограмма образца сплава $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ (образец А)

дартного образца $\alpha\text{-Fe}$ (№ 15410 NBS USA). Изомерные сдвиги указываются далее относительно центра тяжести этого спектра.

Спектр пропускания образца А представляет собой сильно уширенную одиночную линию, соответствующую изолированным атомам Fe в парамагнитной матрице меди – мономерам (рис. 3) с изомерным сдвигом 0.227 мм/с [9–11].

Этот синглет присутствует с различной парциальной площадью в спектрах пропускания образцов Б и С. Спектры пропускания этих образцов приведены на рис. 1 и 2 соответственно, результаты математической обработки частично сведены в табл. 1. Спектры представляют собой, в первом приближении, суперпозицию двух симметричных квадрупольных дублетов и синглета, о котором говорилось выше. Величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений, полученные в результате математической обработки, для образцов Б и С одинаковы с точностью до погрешности эксперимента.

Качественная и количественная схожесть параметров сверхтонких взаимодействий при кластеризации (например, в сплавах $\text{Cu}_{94}\text{Au}_5\text{Fe}_1$, $\text{Cu}_{94}\text{Ni}_5\text{Fe}_1$ [12]) позволяет сделать вывод, что природа дублетных компонент в спектре пропускания образцов Б и С, по-видимому, близка к обнаруженной в бинарной системе $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.01, 0.05$ и 0.15) авторами [11]. Дублет 1 с меньшей величиной квадрупольного расщепления – тримеры (два атома Fe и/или Ni в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe , см. рис. 3). Дублет 2 соответствует димерному состоянию (пары Fe–Fe или Fe–Ni, см. рис. 3). Спектры образца С, то есть после обработки некогерентным излучением от электрического разряда в воздухе, демонстрируют изменение парциальных площадей относительно образца Б в сторону увеличения атомов Fe и/или Ni в ближайшем окружении атомов ^{57}Fe .

Рис. 5. Спектр пропускания образца Б, полученный при $T = 80$ КРис. 6. Спектр пропускания образца Б, полученный при $T = 21$ К

Рентгено-дифракционные исследования образцов проведены на дифрактометре ДРОН 2.0 ($\text{Co-K}\alpha$) с фокусировкой по схеме Брега – Брентано при комнатной температуре. Типичная дифрактограмма для всех образцов в области больших углов представлена на рис. 4. Основные различия дифрактограмм образцов заключались в изменении относительных амплитуд, что соответствует различной текстуре образцов, и изменении ширины линий дифракционных максимумов. В образцах после обработки не обнаруживаются новые кристаллические фазы, что свидетельствует о рентгеноаморфности выпавших кластеров. Спектр образца Б, полученный при температуре 80 К (рис. 5), кроме синглетной и дублетной компонент с изменениями в параметрах, связанных только с изменением температуры, демонстрирует неразрешенную сверхтонкую структуру. Для примесных 3d-атомов характерные времена парапроцесса из-за взаимодействия спина примеси с электронами проводимости попадают в «мёссбауэровское временное окно» только при сверхнизких температурах или во внешних магнитных полях в связи с поляризацией магнитных моментов примеси. В частности, медленная электронная релаксация наблюдалась

для сильно разбавленных сплавов Pt(Fe) и в отсутствии внешнего поля в диапазоне температур 0.1–0.2 К [13]. В нашем случае, по-видимому, образец переходит в магнитоупорядоченное состояние с быстрой, по сравнению со временем жизни ядра в возбужденном состоянии ($\tau_n = 98.1$ нс), суперпарамагнитной динамикой в магнитной подсистеме. При дальнейшем понижении температуры до 21 К наблюдается (рис. 6) стабилизация сверхтонкой структуры спектров, аналогично наблюдаемой авторами [14] в бинарной системе Au–Fe (~ 16 ат. % Fe) при 152 К (огигающие, представленные сплошными линиями на рис. 5 и 6, не были параметризованы).

Заключение

Длительная термостимулированная диффузия при температуре 300 К приводит к образованию в квазибинарном сплаве $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ элементарных кластеров, состоящих из не более чем двух атомов Fe и/или Ni в ближайшем окружении ядер ^{57}Fe . Кратковременная обработка некогерентным излучением от мощного электро-разряда в воздухе приводит к продолжению кластеринга в материале. В системе происходит значительное изменение в соотношении количества различных кластеров в сторону увеличения атомов Fe и Ni в ближайшем окружении без образования заметного количества окислов на поверхности материала.

Summary

A.V. Pyataev, R.A. Manapov, R.A. Nazipov, D.Z. Gaifullina, N.S. Atkasov. Short-Range Order in Quasi-Binary System $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ after Annealing.

This article investigates transformation of the local environment of iron atoms in quasi-binary system $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ after a short-term treatment ($\sim 10^{-4}$ s) of the material by incoherent radiation from a powerful electric discharge in air. Irradiation causes a significant change in the ratio of the number of elementary clusters towards the increase of iron and nickel atoms in the nearest neighborhood of iron atoms without formation of appreciable quantities of oxides on the metal surface. At temperatures below 80 K, the alloy becomes magnetically ordered with the fast (compared to the excited-state lifetime of ^{57}Fe) dynamics of the magnetic subsystem. As the temperature lowers, the spectra show percolation process with the transition to a macro-spin glass state.

Key words: copper alloys, annealing, monomers, dimers, trimers, Mössbauer spectroscopy.

Литература

1. *Lebrun N., Perrot P., Turchanin M., Serbruyns A.* Copper–Iron–Nickel // Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data / Ed. by G. Effenberg and S. Pyenko. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – P. 352–378.
2. *Mondal B.N., Basumallick A., Chattopadhyay P.P.* Effect of isothermal treatments on the magnetic behavior of nanocrystalline Cu–Ni–Fe alloy prepared by mechanical alloying // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 309, No 2. – P. 290–294.
3. *Розенберг В.М., Дзущев В.Т.* Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди: Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 326 с.
4. *Chen L.H., Jin S., Tiefel T.H., Chang S.H., Eibschutz M., Ramesh R.* Magnetoresistance in a spinodally decomposed Cu–Ni–Fe alloy consisting of two ferromagnetic phases // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, No 13. – P. 9194–9197.
5. *Кокорин В.В., Перекос А.Е., Чуистов К.В.* Магнитостатическое взаимодействие между частицами ферромагнитной фазы в неферромагнитной матрице // *Физ. мет. и металловед.* – 1977. – Т. 43, № 5. – С. 966–971.
6. *Butler E.P., Tomas G.* Structure and properties of spinodally decomposed Cu–Ni–Fe alloys // *Acta. Metall.* – 1970. – V. 18. – P. 347–365.

7. *Пятаев А.В., Манапов Р.А.* Мёссбауэровское исследование процесса старения сплава $\text{Cu}_{79}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_7$ при комнатной температуре // *Физ. мет. и металловед.* – 2011. – Т. 111, № 1. – С. 40–46.
8. *Запечельнюк Э.Ф., Тагиров Р.Б., Михайлов Б.С., Сайткулов И.Г.* Агрегаты питания некоторых импульсных источников света большой мощности. – М., 1981. – 28 с. – Деп. в ВИНТИИ, № 304-81.
9. *Chien C.L., Liou S.H., Kofalt D., Yu Wu, Egami T., McGuire T. R.* Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ solid solutions // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33, No 5. – P. 3247–3250.
10. *Bennett L.H., Swartzendruber L.J., Watson R.E.* Magnetic clusters associated with isolated Fe atoms in paramagnetic Cu–Ni alloys // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V. 23, No 20. – P. 1171–1174.
11. *Yoshida Y., Langmayr F., Fratzl P., Vogl G.* Short-range order in Au–Fe alloys studied by high-temperature Mössbauer spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, No 10. – P. 6395–6402.
12. *Window B.* Mössbauer studies of iron in copper alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1971. – V. 1, No 4. – P. 533–538.
13. *Scherg M., Seidel E.R., Litterst F.J., Giersch W., Kalvius G.M.* Mössbauer study of a very dilute Pt(Fe) alloy at very low temperatures // *J. Phys. Colloques.* – 1974. – Т. 35, No C6. – P. C6-527–C6-531.
14. *Lauer J., Keune W.* Magnetic double transition in Au–Fe near the percolation threshold // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 48, No 26. – P. 1850–1853.

Поступила в редакцию
21.12.10

Пятаев Андрей Васильевич – ассистент кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *151Eu@mail.ru*

Манапов Рафиль Абдуллович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *manapov@mail.ru*

Назипов Руслан Айратович – старший преподаватель кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *rusnazipov@gmail.com*

Гайфуллина Диана Зуфаровна – студент Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Diana.Gajfullina@ksu.ru*

Аткасов Николай Сергеевич – студент Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Aik911@mail.ru*