

Elżbieta Jartych

Oddziaływania nadsubtelne
w materiałach nanokrystalicznych

Lublin 2003

Opiniodawca:
Prof. dr hab. Kazimierz Łątka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2003

Zabrania się reprodukcji w każdej formie
i za pomocą jakichkolwiek środków technicznych
oraz rozpowszechniania całości lub fragmentów niniejszej pracy
bez zgody wydawcy

ISBN 83-89246-70-8

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
20-109 Lublin, ul. Bernardyńska 13
E-mail: wvdawn@rekt.pol.lublin.pl

Druk: WSCHÓD Agencja Usługowa
e-mail: filas@wschod.lublin.pl

„Plenty of room at the bottom”

Richard P. Feynman, 1959

*Pamięci mojego Teścia
oraz
Krzysztofowi*

Podziękowania

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do dr inż. Dariusza Oleszaka z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej za pomoc w poznaniu procesu syntezy mechanicznej oraz wieloletnią i owocną współpracę.

Serdecznie dziękuję osobom, które koleżeńską pomocą, życzliwymi uwagami, wskazówkami i dyskusjami przyczyniły się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności: dr Janowi K. Żurawiczowi z Instytutu Fizyki Politechniki Lubelskiej, dr hab. Markowi Pękale z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Mieczysławowi Jałochowskiemu oraz prof. dr hab. Mieczysławowi Budzyńskiemu z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Elżbieta Jartych

Oddziaływania nadsubtelne w materiałach nanokrystalicznych

Streszczenie

Praca jest przeglądem wyników eksperymentalnych dotyczących struktury i niektórych właściwości magnetycznych materiałów nanokrystalicznych otrzymywanych poprzez syntezę mechaniczną i osadzanie elektrolityczne. Głównym przedmiotem zainteresowania są oddziaływania nadsubtelne w stopach żelaza z Al, Ni, W, Mo i Nb oraz w materiale kompozytowym $\text{Fe(Al)}+\text{Al}_2\text{O}_3$ uzyskanych w procesie syntezy mechanicznej. Badania tych oddziaływań przeprowadzono przy użyciu spektroskopii efektu Mössbauera z wykorzystaniem źródła ^{57}Co w matrycy Rh. Wyniki pomiarów mössbauerowskich dla roztworów stałych dyskutowane są w oparciu o model lokalnego otoczenia i parametry uporządkowania bliskiego zasięgu Warrena-Cowleya. Ponadto ukazane są różnice pomiędzy oddziaływaniami nadsubtelnymi w materiałach nanokrystalicznych i analogicznych materiałach posiadających ziarna o rozmiarach kilku lub kilkudziesięciu mikrometrów. Proces osadzania elektrolitycznego przedstawiony jest jako metoda wytwarzania struktur warstwowych jednowymiarowych, tj. takich obiektów, których długość i szerokość są znacznie większe od grubości warstwy, mającej kilkadziesiąt nanometrów. Oddziaływania nadsubtelne w osadzonych elektrolitycznie cienkich warstwach żelaza zbadano za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji wewnętrznej (CEMS). Ponadto analizowany jest wpływ parametrów elektrolizy na morfologię powierzchni tych warstw zaobserwowaną dzięki skaningowej mikroskopii tunelowej (STM).

Elżbieta Jartych

Hyperfine interactions in nanocrystalline materials

Summary

The paper reviews experimental work on structure and some magnetic properties of nanocrystalline materials prepared by mechanical alloying and electrolytic deposition. The main object of interest are hyperfine interactions in iron alloys with Al, Ni, W, Mo and Nb and composite material Fe(Al)+Al₂O₃ obtained during mechanosynthesis. The experiments have been performed using Mössbauer effect spectroscopy with ⁵⁷Co as a source in a Rh matrix. The results of measurements for solid solutions are discussed on the basis of the local environment model in terms of Warren-Cowley parameters. Moreover, differences between hyperfine interactions in nanocrystalline materials and analogous materials with grain sizes of the order of micrometers, are shown. Electrodeposition is presented as a method of producing of one-dimensional layered structures in which the magnitudes of length and width are much greater than the thickness that is some tens of nanometers in size. Hyperfine interactions in electrodeposited thin iron layers were studied using conversion electron Mössbauer spectroscopy method (CEMS). The influence of the electrodeposition parameters on surface morphology of these layers seen by scanning tunnelling microscopy (STM), is analysed.

Spis treści

1. Wstęp	9
2. Przedmiot badań i tezy rozprawy	14
3. Metody otrzymywania materiałów nanokrystalicznych	16
3.1. Synteza mechaniczna	16
3.1.1. Parametry procesu syntezy mechanicznej	16
3.1.2. Mechanizm powstawania stopu	17
3.1.3. Szczegóły przygotowania próbek	19
3.2. Osadzanie elektrolityczne	21
3.2.1. Parametry procesu osadzania elektrolitycznego	21
3.2.2. Mechanizm tworzenia się powłoki metalicznej	23
3.2.3. Szczegóły przygotowania cienkich warstw żelaza	24
4. Oddziaływania nadsurowe	27
4.1. Oddziaływanie elektrostatyczne jądra z powłoką elektronową	27
4.1.1. Przesunięcie izomeryczne poziomów jądrowych	27
4.1.2. Rozszczepienie kwadrupolowe poziomów jądrowych	29
4.2. Oddziaływanie momentu magnetycznego jądra z wewnętrznym polem magnetycznym	30
4.3. Model lokalnego otoczenia i współczynniki Warrena-Cowleya	32
5. Metody badawcze	36
5.1. Spektroskopia efektu Mössbauera	36
5.2. Dyfrakcja promieniowania X	37
5.3. Magnetometria	37
5.4. Scanningowa kalorymetria różnicowa	37
5.5. Mikroskopia	38
6. Wyniki badań	39
6.1. Materiały nanokrystaliczne otrzymane poprzez syntezę mechaniczną	39
6.1.1. Roztwory stałe	39
6.1.2. Materiały amorficzne	81
6.1.3. Materiał kompozytowy	92
6.2. Cienkie warstwy żelaza osadzone elektrolitycznie	97
7. Podsumowanie	114
8. Literatura	119
Dodatek A	127

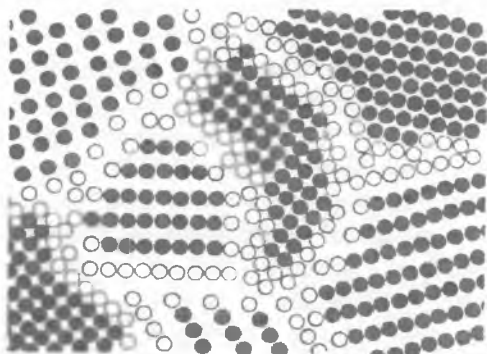
1. Wstęp

Nazwą materiały nanokrystaliczne określane są polikrystaliczne ciała stałe, których rozmiary ziaren wynoszą kilka nanometrów, maksymalnie do 100 nm. Mogą być nimi: metale, ceramiki, polimery, kompozyty, itp. Materiały te charakteryzują się dużą gęstością granic ziaren. Z tego względu ich właściwości fizyczne mogą różnić się od właściwości analogicznych materiałów polikrystalicznych o rozmiarach ziarna rzędu mikrometrów. W latach osiemdziesiątych XX w. nastąpił gwałtowny rozwój badań materiałów nanokrystalicznych, w które zaangażowali się nie tylko fizycy, ale także chemicy, inżynierowie, biolodzy, materiałoznawcy. Mianem materiały nanokrystaliczne określa się obecnie w literaturze wiele różnych obiektów, które właściwie są obiektami mezoskopowymi. Mogą to być np. nanorurki, nanodrut, kropki kwantowe, materiały katalityczne, liposomy, cienkie warstwy, układy wielowarstwowe, nanoproszki, itp. Wspólną cechą tych wszystkich obiektów jest ich podobny rozmiar – rzędu nanometrów. Materiały nanokrystaliczne można podzielić na: 1) struktury warstwowe jednowymiarowe – 1D, których długość i szerokość są znacznie większe od grubości warstwy, mającej kilka nanometrów; 2) struktury włókniste dwuwymiarowe – 2D, np. w postaci prętów, w których długość jest znacznie większa od szerokości i grubości (lub średnicy pręta) oraz 3) struktury krystaliczne trójwymiarowe – 3D, w których wszystkie trzy wymiary są rzędu nanometrów. Większość badań dotyczy wytwarzania i właściwości struktur 1D i 3D, nieco mniej obiektów 2D.

Metod wytwarzania materiałów nanokrystalicznych jest bardzo wiele, m. in. naparowanie i rozpylanie, epitaksja z wiązki molekularnej, szybkie chłodzenie, osadzanie elektrolityczne i synteza mechaniczna. Według Mihaila C. Roco każdą metodę można uznać za nanotechnologię, jeśli tylko spełnione są trzy warunki: po pierwsze – badane struktury powinny mieć przynajmniej jeden wymiar nie większy niż 100 nm, po drugie – w procesie ich wytwarzania właściwości fizyczne i chemiczne powinny dać się kontrolować, po trzecie – musi istnieć możliwość budowania z nich większych obiektów [1]. Każda z technologii pozwalających otrzymywać materiały nanokrystaliczne posiada zalety i wady, a wybór metody zależy od możliwości kontrolowania najważniejszej cechy tych materiałów – rozmiaru, czy to ziarna, czy grubości warstwy, itp. Bez względu na metodę wytwarzania i rodzaj materiału nanokrystalicznego, należy zauważyć, że prawa fizyki rządzące w „nanoświecie” są ciągle poznawane a szczegółowa wiedza, która leżnie u podstaw nanotechnologii jest dopiero gromadzona.

Poznanie właściwości jakiegokolwiek materiału zaczynamy zazwyczaj od określenia jego struktury. Wyobraźmy sobie model 2-wymiarowy nanokrystalicznego metalu (Rys.1). Możemy tu wyróżnić dwa typy atomów:

1) atomy wbudowane w sieć krystaliczną – ● oraz 2) atomy znajdujące się na granicy ziaren – ○. W metalu o rozmiarach ziaren rzędu 10 nm liczba granic sięga $6 \cdot 10^{25}$ na m^3 . Orientacja krystalograficzna ziaren jest przypadkowa i w konsekwencji duża część atomów danego materiału znajduje się na granicy ziaren.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie dwuwymiarowego metalu nanokrystalicznego;
● – atomy wbudowane w sieć krystaliczną, ○ – atomy znajdujące się na granicy ziaren

W modelu 3-wymiarowym objęściowy udział ziaren f_g można określić korzystając z następującej formuły [2]:

$$f_g = \frac{(D-d)^3}{D^3}, \quad (1.1)$$

gdzie D oznacza średni rozmiar ziarna natomiast d średnią grubość granicy ziaren. Wartość d zależy od rodzaju materiału według autorów pracy [3] i wynosi od 0,5 nm do 1,5 nm. Można też przyjąć, że średnia grubość granic ziaren wynosi 1 nm dla wszystkich materiałów [4, 5]. Tak więc w materiale, w którym rozmiary ziaren są rzędu 5 nm, około 50 % atomów znajduje się na granicy ziaren. Gdy rozmiar ziaren wynosi 10 nm, udział atomów leżących na granicy ziaren jest już mniejszy i sięga 30%, zaś przy rozmiarach ziaren 100 nm – około 3%. Dla porównania, w gruboziarnistym materiale (rozmiary ziaren rzędu 1 μm) udział atomów leżących na granicy ziaren jest zanedbywalnie mały [6].

Zainteresowanie materiałami nanokrystalicznymi wynika z tego, że mogą one mieć korzystniejsze w porównaniu z materiałami gruboziarnistymi właściwości elektryczne, chemiczne, mechaniczne, optyczne lub magnetyczne. Właściwości te zdeterminowane są w głównej mierze rodzajem struktury oraz jej cechami. Według powyższych modeli w nanokrystalicznych metalach lub stopach wyróżniamy dwie składowe strukturalne: pierwszą – pochodzącą od krystalitów (ziaren), w których istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu i drugą – pochodzącą od granic ziaren, w których odległości między atomami są różne,

brak w nich uporządkowania dalekiego zasięgu a średnia gęstość atomowa jest w nich mniejsza niż wewnątrz ziaren. Zazwyczaj struktura krystaliczna ziaren danego materiału będącego w „stanie” nanokrystalicznym jest taka sama jak w analogicznym materiale gruboziarnistym. Jednak objętość komórki elementarnej materiału nanokrystalicznego może być większa w porównaniu z objętością komórki elementarnej materiału gruboziarnistego. Na przykład w próbkach Ni otrzymanych w wyniku rozpylania próżniowego, mających rozmiary kryształitów 6,4 nm objętość komórki elementarnej była o 2,3 % większa w porównaniu z objętością komórki elementarnej materiału litego [7]. Jeśli chodzi o atomową strukturę granic ziaren, to pytanie czy owa struktura w materiałach nanokrystalicznych zasadniczo różni się od struktury granic ziaren w materiałach gruboziarnistych, pozostaje nierozstrzygnięte. Należy dodać, że w materiałach nanokrystalicznych występuje wysoki poziom odkształceń sieci krystalicznej, który rośnie wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren. Odkształcenia sieci oraz inne defekty strukturalne obok rozmiarów ziaren są ważnym czynnikiem determinującym właściwości fizyczne danego materiału.

Jak już wspomniano, z powodu bardzo małych rozmiarów ziaren i dużej gęstości granic ziaren wiele właściwości materiałów nanokrystalicznych różni się znacznie od analogicznych właściwości materiałów grubokrystalicznych. Należy tu wymienić zwiększoną twardość i wytrzymałość na rozciąganie, zwiększoną szybkość dyfuzji, zwiększony opór elektryczny i ciepło właściwe, większy współczynnik rozszerzalności termicznej oraz bardzo wąskie pętle histerezy niektórych stopów. Ze względu na te odmienne właściwości materiały nanokrystaliczne znalazły liczne zastosowania. Kompozyty powstające w wyniku połączenia nanoproszków krystalicznych z innymi materiałami stosowane są do produkcji twardych materiałów ceramicznych, wytrzymałych narzędzi tnących czy przezroczystych filtrów słonecznych zatrzymujących promieniowanie podczerwone i nadfioletowe. Warstwy niemagnetyczne o grubości mniejszej niż 1 nm umieszczone pomiędzy warstwami materiałów magnetycznych służą do produkcji głowic dysków twardych o bardzo dużej czułości, dzięki czemu na powierzchni dysku można zapisać więcej danych. Stopy amorficzne Fe-Cu-Nb-Si-B (tzw. FINEMET) otrzymywane metodą szybkiego chłodzenia są następnie wygrzewane w temperaturze pomiędzy 770 – 800 K w celu krystalizacji ziaren Fe-Si o rozmiarach 10 – 15 nm. Szczególna kombinacja właściwości magnetycznych tych stopów, tj. mała koercja (5 – 10 A/cm), duża przenikalność względna (rzędu 100 000) i prawie zerowa magnetostrykcja ($0 - 2 \cdot 10^{-6}$) pozwala na zastosowanie ich w transformatorach wysokiej częstotliwości i głowicach magnetycznych [6]. Porowate materiały, np. zeolity, w których rozmiary porów są mniejsze niż 1 nm wykorzystywane są jako katalizatory reakcji rozrywania dużych cząsteczek węglowodorów w celu wytworzenia benzyny.

W niniejszej pracy do wytworzenia materiałów nanokrystalicznych zastosowano syntezę mechaniczną oraz osadzanie elektrolityczne.

Synteza mechaniczna jest metodą polegającą na tym, że sproszkowane materiały różnych pierwiastków w odpowiednich proporcjach umieszcza się w specjalnych młynkach wraz z kulami i poddaje mieleniu przez określony okres czasu. W wyniku takiego procesu powstaje nowy materiał nazywany w ogólności stopem (nazwa procesu syntezy mechanicznej w wersji anglojęzycznej brzmi *mechanical alloying*). Metoda ta po raz pierwszy została zastosowana na początku lat 60-tych XX w. przez Johna S. Benjamina i współpracowników w laboratorium badawczym Paul D. Merica firmy International Nickel Company do produkcji stopów na bazie Ni, Fe lub Al, umacnianych dyspersyjnie cząstkami tlenków, odpornych na korozję w wysokich temperaturach i wykorzystanych w przemyśle lotniczym [8]. W latach 80-tych nastąpił gwałtowny rozwój badań laboratoryjnych poświęconych syntezie mechanicznej. Okazało się, że dzięki tej metodzie można otrzymywać materiały, których produkcja w konwencjonalny sposób (np. poprzez topienie składników) nie jest możliwa. Mianowicie zsyntetyzowano stopy ze składników, które nie są mieszalne w fazie ciekłej (np. Ge-Sn, Ge-Pb, Cu-Pb, Cu-V, Ag-Fe) lub są nierozpuszczalne w stanie stałym (Cu-Fe). Dzięki syntezie mechanicznej wytworzono krystaliczne fazy wysokotopliwe (Ti_2B , VC, V_3Ga) i stopy ze składników znacznie różniących się temperaturą topnienia (Nb-Sn). Zaletą metody jest także możliwość otrzymywania stopów o strukturze przesyconego roztworu stałego ze znacznie rozszerzonym w stosunku do warunków równowagowych zakresem rozpuszczalności składników w stanie stałym (np. w układach Ti-Ni, Ni-Nb, Al-Nb, Al-Ni, Fe-Al, Ni-W, Ni-Cr [9]). Syntezę mechaniczną stosuje się również do produkcji materiałów kompozytowych (np. kompozyt aluminiowy umacniany dyspersyjnie cząstkami tlenków (Al_2O_3 , TiO_2) lub węglików (Al_4C_3 , TiC, SiC)) oraz do wytwarzania materiałów amorficznych, quasi-krystalicznych i nanokrystalicznych.

Materiały otrzymane w wyniku syntezy mechanicznej znalazły liczne zastosowania przemysłowe. Produkowanie elementów użytkowych z materiałów zsyntetyzowanych mechanicznie jest możliwe dzięki zastosowaniu różnych metod. Wśród nich można wymienić: a) prasowanie na zimno (jednoosiowe lub izostatyczne) a następnie spiekanie w określonej temperaturze, b) prasowanie na gorąco (jednoosiowe lub izostatyczne), c) prasowanie wybuchowe (ang. *shock compression* lub *explosive compaction*) oraz d) spiekanie impulsami prądowymi. Umacniane dyspersyjnie tlenkami stopy na bazie niklu (nazwa handlowa INCONEL) stosowane są m. in. do wyrobu łopatek turbin gazowych, wirników pracujących w wysokotemperaturowych (ponad 1380 K) nagrzewnicach i blach używanych w środowiskach wywołujących korozję. Stopy na bazie żelaza (INCOLOY) charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością na wysokie temperatury oraz odpornością na utlenianie, nawęglenie i korozję. Wyprodukowane z nich elementy na stałe przytwierdzone wewnątrz pieców próżniowych są bardzo trwałe a pod względem gęstości (mniejsza waga

i związana z tym oszczędność materiału) i prężności par konkurują z elementami wykonanymi z kutego molibdenu. Ze stopów INCOLOY wykonywane są także różnego rodzaju koszycki, tace i blachy umieszczane w piecach wysoko-temperaturowych.

Zastosowania elektrolizy są powszechnie znane. Tę prostą metodę zastosowano w ostatnich latach do wytworzenia nanostruktur, takich jak: metaliczne kropki osadzone regularnie na podłożu krzemowym [10] czy nanodruły [11, 12]. Ze względu na potencjalne zastosowania przemysłowe najbardziej intensywnie rozwijane są badania właściwości fizycznych cienkich warstw osadzanych elektrolitycznie. Uzyskanie tą metodą cienkich warstw permaloju $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ pozwoliło w 1979 r. firmie IBM na zastosowanie ich w głowicach indukcyjnych do zapisu magnetycznego [13]. Materiały stosowane jako głowice zapisujące powinny charakteryzować się dużą wartością nasycenia namagnesowania B_s i oporności właściwej ρ , małą wartością pola koercji H_c oraz bardzo małą wartością magnetostrykcji nasycenia λ_s [14]. Dzięki procesowi osadzania elektrolitycznego wytworzono ostatnio cienkie warstwy stopów Co-Fe-Ni posiadające pożądane miękkie właściwości magnetyczne połączone z dużą opornością i prawie zerową magnetostrykcją, a mianowicie uzyskano stopy $\text{Co}_{52}\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{22}$ posiadające: $B_s = 2 \text{ T}$, $H_c = 1 \text{ Oe}$, $\rho = 22 \mu\Omega\text{cm}$ oraz $\lambda_s = 0,9 \cdot 10^{-6}$ [15].

2. Przedmiot badań i tezy rozprawy

Przedmiotem badań w niniejszej pracy są różne materiały nanokrystaliczne otrzymane poprzez syntezę mechaniczną i osadzanie elektrolityczne. Obydwie metody można uznać za nanotechnologie wg. definicji M.C. Roco. Należy stwierdzić, że materiały nanokrystaliczne wytwarzane za pomocą tych metod najpierw znalazły zastosowania przemysłowe, a potem nastąpił rozwój badań podstawowych mających na celu wytłumaczenie ich ciekawych właściwości fizycznych.

W przypadku syntezy mechanicznej większość doniesień literaturowych dotyczy badań struktury różnych układów dwuskładnikowych, (mniej prac ukazało się dla układów trój- i czteroskładnikowych), prowadzonych głównie przy wykorzystaniu dyfrakcji promieniowania X, skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz mikroskopii elektronowej. Można znaleźć prace przeglądowe podające gotowe „przepisy”, przy jakich parametrach procesu mielenia otrzymuje się np. roztwór stały, stop amorficzny czy materiał kompozytowy [16, 17]. Syntezie mechanicznej poddano większość pierwiastków układu okresowego. Podczas gdy struktura materiałów nanokrystalicznych otrzymywanych tą metodą jest stosunkowo dobrze poznana, to badania właściwości magnetycznych wspomnianych materiałów dopiero rozwijają się. Jednak dostępne w literaturze wyniki są nieraz sprzeczne, np. dane dotyczące namagnesowania nanokrystalicznych próbek Fe i Ni (poz. [18] i prace tam cytowane). W publikacjach dotyczących badań za pomocą spektroskopii efektu Mössbauera stopów zsyntetyzowanych mechanicznie podawane są przeważnie tylko wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych bez prób głębszej interpretacji fizycznej. Dlatego potrzebne są systematyczne pomiary wielkości charakteryzujących właściwości magnetyczne materiałów otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną oraz ich analiza w oparciu o znane modele teoretyczne.

Osadzanie elektrolityczne jest dużo tańszym sposobem otrzymywania cienkich warstw w porównaniu z metodami wysokopróżniowymi. Z tego względu technologia osadzania elektrolitycznego może być zastosowana do produkcji materiałów cienkowarstwowych w skali przemysłowej. W ukazujących się publikacjach zaobserwować można dążenie autorów do otrzymania tą metodą próbek posiadających pożądane właściwości fizyczne. Modyfikowany jest skład kąpeli elektrolitycznej i parametry procesu osadzania, często w sposób przypadkowy. Mało natomiast prac dotyczy problemu dokładnego pomiaru naprężeń wewnętrznych, które wpływają na właściwości magnetyczne warstw osadzanych elektrolitycznie.

Tezy rozprawy:

- 1) Istnieją różnice pomiędzy parametrami oddziaływań nadsubtelnych w materiałach nanokrystalicznych a parametrami w analogicznych materiałach, w których rozmiary ziaren wynoszą kilka lub kilkadziesiąt mikrometrów.
- 2) Fluktuacje składu chemicznego w roztworach stałych można ilościowo opisać za pomocą parametrów atomowego uporządkowania bliskiego zasięgu, znanych jako parametry Warrena-Cowleya.

W niniejszej pracy zbadano oddziaływania nadsubtelne w zsyntetyzowanych mechanicznie: roztworach stałych Fe-Al, Fe-Ni, Fe-W i Fe-Mo, w stopach amorficznych Fe-Al i Fe-Nb oraz kompozycie Fe(Al)+Al₂O₃, a następnie, w oparciu o literaturę, porównano je z analogicznymi wielkościami zmierzonymi w materiałach mikrokystalicznych. Parametry oddziaływań nadsubtelnych w cienkich warstwach żelaza osadzanych elektrolitycznie porównano z danymi literaturowymi dla analogicznych warstw otrzymanych przy wykorzystaniu technologii wysokopóżniowej.

Dokładna analiza widm mössbauerowskich roztworów stałych zsyntetyzowanych mechanicznie pozwoliła uzyskać informacje o lokalnym uporządkowaniu atomów w badanych układach.

Ponadto określono jakościowo wpływ parametrów osadzania elektrolitycznego na morfologię powierzchni i oddziaływania nadsubtelne cienkich warstw żelaza oraz zmierzono naprężenia wewnętrzne w tych warstwach.

Kolejny rozdział 3 zawiera szczegółowy opis metod otrzymywania badanych próbek, ukazujący wielość parametrów wpływających na różne właściwości wytworzonego materiału. W rozdziale 4 podano niezbędne informacje dotyczące oddziaływań nadsubtelnych, których badania stanowią trzon niniejszej monografii. W skrócie opisano także teoretyczny model lokalnego otoczenia oraz parametry Warrena-Cowleya, na podstawie których dyskutowane są wyniki badań otrzymanych przy użyciu spektroskopii efektu Mössbauera. W rozdziale 5 podano szczegóły doświadczalne dotyczące metod zastosowanych do badań struktury i niektórych właściwości magnetycznych próbek przygotowanych metodą syntezy mechanicznej i osadzania elektrolitycznego. Rozdział 6 zawiera wyniki badań, które zostały opublikowane w pracach [19 – 41], natomiast rozdział 7 podsumowuje niniejszą rozprawę.

3. Metody otrzymywania materiałów nanokrystalicznych

3.1. Synteza mechaniczna

3.1.1. Parametry procesu syntezy mechanicznej

Wiele parametrów procesu syntezy mechanicznej może wpłynąć na końcowy produkt mielenia. Oprócz rodzaju młynka oraz materiału, z którego jest wykonany pojemnik i kule, są to: szybkość mielenia, czas mielenia, stosunek wagowy masy kul do masy proszku, atmosfera ochronna, substancje powierzchniowo czynne dodawane do proszków oraz temperatura mielenia [16]. Parametry procesu syntezy mechanicznej nie są niezależne od siebie. Na przykład optymalny czas mielenia zależy od rodzaju młynka, rozmiaru kul, temperatury i stosunku masy kul do masy proszku. Ze względu na wielość czynników mogących wpłynąć na ostateczny produkt mielenia, niektóre parametry procesu syntezy mechanicznej są ustalone tak, aby wyniki doświadczeń z różnych laboratoriów można było porównać.

W skali laboratoryjnej syntezę mechaniczną przeprowadza się w różnego rodzaju młynkach kulowych niskoenergetycznych lub wysokoenergetycznych. Różnią się one między sobą pojemnością, wydajnością procesu mielenia lub dodatkowym oprzyrządowaniem np. do chłodzenia, grzania czy prowadzenia syntezy w polu magnetycznym. Młynki oraz kule wykonane są fabrycznie ze stali utwardzonej lub stali nierdzewnej, cyrkonu, agatu, węgla wolframu, azotku krzemu i wielu innych materiałów w zależności od potrzeb laboratorium. Podczas mielenia w wyniku zderzeń kul z przetwarzanym materiałem następuje cykliczne rozdrabnianie cząsteczek proszku, ich splaszczanie, zespalanie, pękanie i rozłączanie. Mielenie powoduje wzrost gęstości defektów sieci krystalicznej, co ułatwia dyfuzję atomów różnych składników mielonego materiału pomiędzy sobą. W efekcie, po pewnym czasie mielenia, uzyskuje się materiał, który w zależności od celu badań może być przesyconym roztworem stałym, materiałem amorficznym lub quasi-krystalicznym, kompozytem, itp.

W zależności od rodzaju młynka szybkość mielenia powinna być odpowiednio dobrana. Na przykład w młynkach grawitacyjnych przekroczenie pewnej szybkości krytycznej spowoduje przyleganie kul i proszku do ścianek pojemnika i w konsekwencji dojdzie do przerwania procesu syntezy mechanicznej. Innym ważnym ograniczeniem jest wzrost temperatury młynka. W niektórych przypadkach jest on zaletą, ponieważ może przyspieszyć proces homogenizacji próbki. Jednak w większości przypadków niepotrzebny wzrost temperatury może spowodować rozpad utworzonej fazy lub powstanie niepożądanych faz. Dodatkowo, przy źle dobranych szybkościach mielenia może nastąpić wzrost zanieczyszczeń.

Jednym z ważniejszych parametrów procesu syntezy mechanicznej jest czas mielenia. Praktycznie proces mielenia jest przerywany w momencie, kiedy badany materiał jest stabilny pod względem strukturalnym. W zależności od rodzaju młynka proces syntezy może trwać od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu godzin w młynkach wysokoenergetycznych oraz kilkaset godzin w młynkach niskoenergetycznych. Zbyt długie mielenie powoduje powstanie niepożądanych faz i zanieczyszczeń.

Zazwyczaj używa się kul o jednakowych rozmiarach i wykonanych z tego samego materiału co pojemnik młynka. Średnica kul jest rzędu od kilku do 25 mm. Stosunek masy kul do masy proszku jest ważnym czynnikiem wpływającym na czas mielenia. Im większy jest stosunek masy kul do masy proszku, tym krótszy czas jest potrzebny do zsyntetyzowania pożądanego materiału.

Proces syntezy mechanicznej przeprowadza się w atmosferze ochronnej gazu obojętnego, zwykle argonu lub helu, w celu uniknięcia utlenienia syntetyzowanego materiału. Wkładanie proszku do pojemników i pobieranie niewielkich ilości proszku do badań odbywa się w specjalnych torbach rękawicowych, które są opróżnione z powietrza i napełnione argonem.

W przypadku niektórych materiałów poddanych syntezie mechanicznej mielony proszek przykleja się do ścianek młynka i kul. Istnieje wtedy konieczność stosowania pewnych dodatków w postaci płynnych, stałych lub gazowych substancji chemicznych, które temu zapobiegają działając na zasadzie smaru. Ilość dodawanych odczynników chemicznych stanowi od 1 do 5 % całkowitej masy mielonego proszku, co zasadniczo nie wpływa na zmiany strukturalne przetwarzanego materiału. Zazwyczaj używa się etanolu, metanolu, benzenu, heksanu lub kwasu stearynowego.

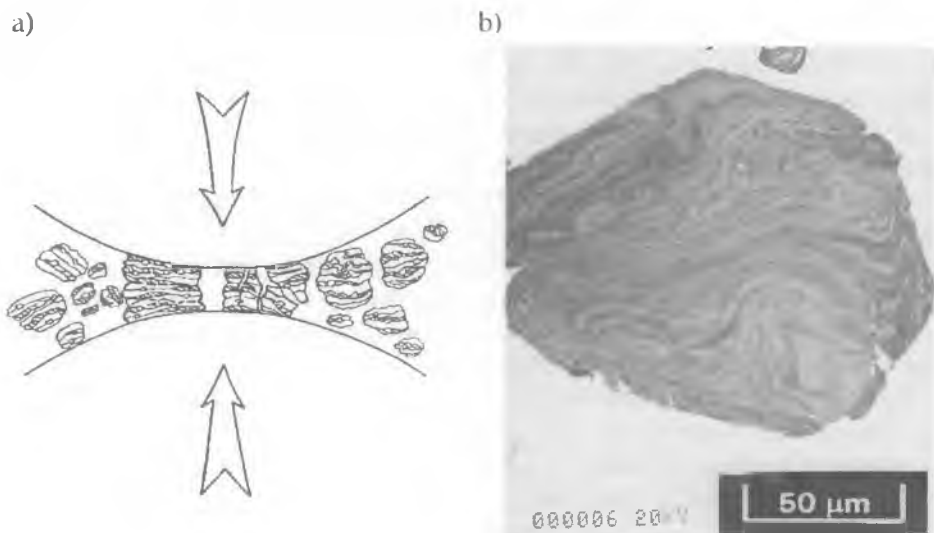
Ponieważ podczas procesu mielenia zachodzi dyfuzja, można spodziewać się, że temperatura mielenia ma decydujący wpływ na to, jaka faza ostatecznie powstanie. Niestety dokładne określenie temperatury danej cząsteczki proszku ulegającej zderzeniu z kulami młynka nie jest możliwe. Można przypuszczać, że temperatura lokalna podczas zderzeń jest bardzo wysoka, może przekraczać nawet temperatury topnienia składników proszku. Podczas mielenia proszek i młynek ogrzewają się zarówno wskutek zderzeń, jak i procesów egzotermicznych zachodzących w materiale. Można określić średnią temperaturę wewnątrz młynka doświadczalnie, stosując termoparę, lub oszacować ją teoretycznie ze znajomości temperatur tworzenia się różnych faz. Zazwyczaj proszek i młynek ogrzewa się do 370 – 390 K.

3.1.2. Mechanizm powstawania stopu

Mechanizm tworzenia się stopu podczas mielenia sproszkowanych składników w danym młynku nie jest dokładnie poznany. W oparciu o dostępne modele

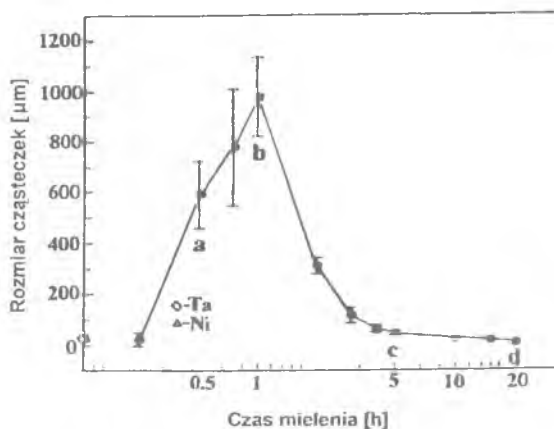
i doświadczenia proces powstawania stopu w wyniku syntezy mechanicznej można podzielić na trzy etapy [16, 17, 42]:

- (1) plastyczna deformacja cząsteczek proszku w wyniku zderzeń z kulami; spłaszczone cząsteczki mają odkształcone powierzchnie, co stwarza możliwość ich połączenia (Rys. 2a) (następuje tzw. zgrzewanie na zimno); w wyniku tego połączenia rozmiar cząsteczek rośnie nawet trzykrotnie w porównaniu z rozmiarami początkowymi cząsteczek proszku (Rys. 3, część a-b wykresu); na tym etapie cząsteczki przetwarzanego materiału mają strukturę warstwową (Rys. 2b), co potwierdzają badania przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego;
- (2) kruszenie i rozdrabnianie; w wyniku zderzeń z kulami powstałe w pierwszym etapie cząsteczki pękają a proces kruszenia dominuje nad procesem zimnego zgrzewania; na tym etapie rozmiar cząsteczek proszku maleje (Rys. 3, część b-c wykresu);



Rys. 2. a) Zderzenie kul młynka z cząsteczkami proszku; b) obraz struktury warstwowej cząsteczki stopu Ag-Cu uzyskany w skaningowym mikroskopie elektronowym [16]

- (3) równowaga pomiędzy rozdrabnianiem a zimnym zgrzewaniem; dalsze mielenie powoduje, że mniejsze cząsteczki proszku dążą do zwiększenia swego rozmiaru poprzez proces zimnego zgrzewania. natomiast większe cząsteczki proszku ulegają rozdrobnieniu; po pewnym czasie ustala się pewien graniczny rozmiar cząsteczek proszku (Rys. 3, część c-d wykresu); na tym etapie każda cząsteczka powinna składać się z mieszaniny pierwiastków wyjściowych z zachowaniem początkowych proporcji.



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstekek mieszaniny Ta i Ni podczas mielenia [16]

Trudno powiedzieć, w którym momencie zachodzi proces tworzenia się stopu. Zależy to w głównej mierze od właściwości składników stopu, który chcemy otrzymać. Składniki mogą być plastyczne (zwane także ciągliwymi) lub kruche. Według J. S. Benjamina, aby stop utworzył się poprzez syntezę mechaniczną, potrzeba co najmniej 15 % składnika plastycznego [43]. Gdy obydwa składniki stopu są plastyczne proces jego tworzenia zaczyna się już w pierwszym etapie, gdy odległości między warstwami są bardzo małe, a defekty strukturalne powstałe w wyniku deformacji cząstekek proszku ułatwiają dyfuzję atomów składowych pierwiastków pomiędzy sobą. Ma tu także wpływ lokalny wzrost temperatury podczas zderzeń. Jeśli jeden ze składników stopu jest plastyczny a drugi kruchy, w początkowym etapie mielenia składnik plastyczny ulega spłaszczeniu a kruchy rozdrobieniu. Cząsteczki kruchego składnika są otaczane przez składnik plastyczny. To, czy nastąpi proces utworzenia się stopu zależy od tego, czy kruchy materiał jest rozpuszczalny w plastycznym. W przypadku, gdy obydwa składniki stopu są kruche, proces jego tworzenia się w wyniku syntezy mechanicznej w zasadzie nie zachodzi. Udało się jednak otrzymać np. stopy Si-Ge i Mn-Bi, w których obydwa składniki są kruche [44, 45]. W tym przypadku podczas mielenia zachodzi tylko rozdrabnianie. Przy dostatecznie małych rozmiarach cząstekek może zdarzyć się, że któryś ze składników stanie się plastyczny i nastąpi proces tworzenia się stopu.

3.1.3. Szczegóły przygotowania próbek

W niniejszej pracy dzięki syntezie mechanicznej uzyskano próbki materiałów będących roztworami stałymi, materiałami amorficznymi i kompozytowymi. Szczegóły przygotowania próbek przedstawia Tabela 1. We wszystkich przypadkach materiał wyjściowy stanowiły proszki o czystości 99,8 – 99,9%.

Wszystkie użyte do syntezy składniki są plastyczne, najbardziej Al, natomiast hematyt Fe_2O_3 jest kruchy. Proszki danych materiałów w odpowiednich proporcjach umieszczano w młynkach ze stali nierdzewnej. Kule wykonane także ze stali nierdzewnej miały średnicę 10 mm w przypadku młynka grawitacyjnego i Fritscha, natomiast w młynku Spex użyto trzech kul o średnicy 10 mm i trzech o średnicy 7 mm. Wszystkie eksperymenty syntezy mechanicznej przeprowadzono w temperaturze pokojowej w atmosferze ochronnej argonu. W przypadku układu Fe-Al z powodu bardzo dużej plastyczności aluminium do mieszaniny dodano alkoholu etylowego w ilości 0,2 g na 20 g proszku. W innych przypadkach nie stosowano dodatków substancji powierzchniowo czynnych.

Tabela 1. Parametry procesów syntezy mechanicznej badanych materiałów

Skład chemiczny	Rozmiary początkowe ziaren [μm]		Rodzaj młynka	Szybkość mielenia [obroty/min.]	Stosunek masy kul do masy proszku	Ilość mielnego proszku [g]	Czas mielenia [h]
	Fe	Drugi składnik					
ROZTWORY STAŁE							
Fe ₇₀ Al ₃₀	100	40	Grawitacyjny	90	50:1	20	800
Fe ₆₀ Al ₄₀	100	40	Grawitacyjny	120	50:1	20	800
Fe ₅₀ Al ₅₀	100	40	Grawitacyjny	120	50:1	20	800
Fe ₈₀ Ni ₂₀	<100	<100	Grawitacyjny	90	50:1	20	600
Fe ₆₅ Ni ₃₅	<100	<100	Grawitacyjny	90	50:1	20	600
Fe ₅₀ Ni ₅₀	<100	<100	Grawitacyjny	90	50:1	20	600
Fe ₈₀ Ni ₂₀	<100	<100	Fritsch	300	10:1	10	56
Fe ₆₅ Ni ₃₅	<100	<100	Fritsch	300	10:1	10	50
Fe ₅₀ Ni ₅₀	<100	<100	Fritsch	300	10:1	10	50
Fe ₆₇ W ₃₃	<70	<70	Fritsch	300	10:1	10	150
Fe ₈₀ W ₂₀	<70	<70	Grawitacyjny	90	50:1	20	400
Fe ₈₀ W ₂₀	<70	<70	Spex	875*	5:1	10	10
Fe ₈₀ Mo ₂₀	<50	<20	Fritsch	250	10:1	10	80
Fe ₅₀ Mo ₅₀	<50	<20	Fritsch	250	10:1	10	80
MATERIAŁY AMORFICZNE							
Fe ₂₅ Al ₇₅	<100	<100	Grawitacyjny	90	50:1	20	1000
Fe ₅₂ Nb ₄₈	<50	<20	Fritsch	250	10:1	10	70
Fe ₃₆ Nb ₆₄	<50	<20	Fritsch	250	10:1	10	70
MATERIAŁ KOMPOZYTOWY							
	Fe ₂ O ₃	Al					
Fe ₂ O ₃ + Al	20	20	Spex	875*	5:1	10	10

* w przypadku młynka Spex podana wartość oznacza liczbę „ósemek”, jakie kreśli w przestrzeni młynek w ciągu minuty

W większości badanych materiałów przeprowadzono analizę składu chemicznego ostatecznego produktu mielenia. W przypadku stopu $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ emisyjna analiza spektralna (metoda ICP – ang. *Inductively Coupled Plasma*)

wykazała, że po 800 h mielenia skład chemiczny mieszaniny nieznacznie się zmienił. Zawartość żelaza wzrosła do 25,2 % at., natomiast aluminium zmalała do 74,5 % at. Ponadto mieszanina zanieczyściła się bardzo małą ilością Cr i Ni (poniżej 0,2 % at.) pochodzącą z młynka i kul. W przypadku stopów Fe₇₀Al₃₀, Fe₆₀Al₄₀, Fe₅₀Al₅₀ oraz badanych stopów z układu Fe-Ni i Fe-W analiza chemiczna przeprowadzona została metodą absorpcji atomowej AAS. W granicach błędu pomiaru skład chemiczny ostatecznego produktu mielenia nie zmienił się w porównaniu ze składem początkowym, a zanieczyszczenia zsyntetyzowanego materiału przez Cr i Ni były poniżej 0,1 % at.

Wyniki badań struktury i niektórych właściwości magnetycznych materiałów otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną zostaną szczegółowo opisane w rozdziale 6.

3.2. Osadzanie elektrolityczne

3.2.1. Parametry procesu osadzania elektrolitycznego

Powłoki metaliczne lub stopowe osadzane elektrolitycznie posiadają przeważnie strukturę krystaliczną. Dzięki tej metodzie można także uzyskać materiały amorficzne, np. stopy Fe-Ni-Cr [46], Ni-W, Fe-W, Fe-Ni-W [47] lub Co-W-Fe [48]. Postać zewnętrzna (wygląd, przyczepność) zależą głównie od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków krystalizacji. Ważniejszymi parametrami procesu osadzania elektrolitycznego są: średnia katodowa gęstość prądu, stężenie pH elektrolitu, temperatura, obecność substancji powierzchniowo czynnych, mieszanie kąpeli i rodzaj podłoża [49].

Dla każdego materiału istnieje pewien przedział gęstości prądu, dla którego otrzymuje się dobre jakościowo powłoki. Jeśli zastosujemy gęstości prądu mniejsze niż wymagane, osadzają się powłoki grubokrystaliczne (grubozłarniste), ponieważ szybkość powstawania nowych zarodków krystalizacji jest mniejsza niż szybkość wzrostu już powstałych kryształów. Z kolei przy bardzo dużych gęstościach prądu maleje stężenie jonów w pobliżu katody i kryształy wykazują tendencję wzrostu w kierunku obszarów większego stężenia jonów tworząc tzw. dendryty. Ponadto może dojść do współwydzielania się wodoru w powłoce, wskutek czego mogą być one nieszczelne, porowate i gąbczaste.

Zmiany pH mają wpływ na morfologię powierzchni osadzonych powłok. W przypadku kwaśnego odczynu kąpeli elektrolitycznej, na katodzie wydzielą się dużo wodoru. Wydzielający się wodór częściowo uchodzi do atmosfery, a częściowo wnika do osadzającego się metalu, zwiększając jego twardość i powodując naprężenia wewnętrzne. Wartość pH może też wpłynąć na właściwości magnetyczne osadzonej powłoki stopowej. Na przykład w pracy [50] wykazano wpływ wartości pH elektrolitu na wielkość koercji magnetycznej

warstw Co-Ni-P. Trzeba dodać, że proces osadzania elektrolitycznego należy prowadzić przy stałym stężeniu jonów wodorowych. Podczas elektrolizy następują samorzutne zmiany pH, które można skompensować przez dodanie do kąpeli odpowiedniej ilości kwasu lub zasady.

Podwyższenie temperatury, przy zachowaniu pozostałych parametrów bez zmian, powoduje m.in. wzrost przewodności elektrycznej roztworu, zmianę aktywności jonów i zmniejszenie różnicy stężeń pomiędzy warstwą przykatodową a pozostałą częścią kąpeli (zmniejszenie tzw. polaryzacji stężeniowej). Osadzanie elektrolityczne prowadzi się w temperaturze z charakterystycznego dla danego materiału przedziału temperatur. Ciepła kąpiel (temperatury rzędu 298 — 370 K) sprzyja dyfuzji jonów i zmniejsza polaryzację stężeniową, co powoduje osadzanie się powłok gruboziarnistych. Wyższa temperatura kąpeli pozwala zastosować większe gęstości prądu i przyspieszyć proces osadzania powłoki o pożądanej grubości.

Do kąpeli elektrolitycznej dodaje się substancje powierzchniowo czynne, których zadaniem jest obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu, co ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody. Przypuszczalnie substancje tego typu ulegają adsorpcji na zarodkach kryształów hamując ich dalszy wzrost. Nowe jony docierające do katody muszą więc tworzyć nowe zarodki krystalizacji, co prowadzi do powstania powłok drobnoziarnistych. W ogólności dodatki substancji powierzchniowo czynnych powodują obniżenie naprężeń wewnętrznych w powłokach i polepszają ich wygląd zewnętrzny. Jednak stosowanie takich substancji może również wpłynąć niekorzystnie na niektóre właściwości fizyczne powłoki. Na przykład w pracy [51], przedstawiającej wyniki badań zjawiska GMR (ang. *Giant Magnetoresistivity*) w osadzanych elektrolitycznie układach wielowarstwowych Co/Cu pokazano, że dodanie do kąpeli substancji powierzchniowo czynnej spowodowało, że w ogóle nie utworzyła się struktura wielowarstwowa. Ponadto otrzymane z dodatkami próbki prawie nie wykazywały zjawiska GMR.

Mieszanie elektrolitu wyrównuje stężenie elektrolitu (zmniejsza polaryzację stężeniową), co sprzyja tworzeniu powłok grubokrystalicznych. Ponadto wpływa na podwyższenie gęstości prądu, a tym samym na szybkość osadzania. Jeśli do kąpeli elektrolitycznej dodawane są substancje powodujące osadzenie powłok błyszczących, a są to związki najczęściej elektrycznie obojętne, mieszanie polepsza transport tych substancji w kierunku katody. Mieszanie odbywa się za pomocą mieszadła magnetycznego lub fal ultradźwiękowych.

Bardzo ważnym elementem jest podłoże, na którym osadzane są materiały. W wielu przypadkach stwierdzono, że orientacja kryształów w pierwszych warstwach powłoki jest przedłużeniem struktury materiału podłoża. Stosuje się m.in.: a) szkło z naparowaną na nie warstwą metalu przewodzącą prąd elektryczny, np. Cu, Cr [52], b) płytki krzemowe z naparowaną na nie warstwą Cu lub Au [51], c) zorientowane krystalograficznie podłoża półprzewodnikowe, np. GaAs(100) domieszkowany Si [53], d) monokryształy, np. Pt(111) [54],

e) folie polikrystaliczne [55]. W zależności od rodzaju podłoża otrzymuje się struktury polikrystaliczne, epitaksjalne lub amorficzne.

Podobnie jak w przypadku syntezy mechanicznej wszystkie parametry procesu osadzania elektrolitycznego są ze sobą ściśle powiązane.

3.2.2. Mechanizm tworzenia się powłoki metalicznej

W wodnym roztworze soli metalu Me znajdują się m. in. jony Me^{n+} . Jeżeli w tym roztworze zostaną umieszczone dwie elektrody spolaryzowane prądem stałym z zewnętrznego źródła, to po osiągnięciu tzw. napięcia rozkładowego, na katodzie może przebiegać proces:



Mechanizm tworzenia się powłoki metalicznej jest złożony. Jon metalu w roztworze wodnym ulega hydratacji. Dzięki dyfuzji, migracji lub konwekcji naturalnej bądź sztucznej (mieszanie elektrolitu) zapewniony jest transport zhydratyzowanych jonów w kierunku katody. W warstwie przykatodowej następuje częściowa dehydratacja jonów metalu i w takiej postaci może się on lokować w sieci krystalicznej tworzącej się powłoki. Mechanizm elektrokryształizacji nie jest do końca wyjaśniony. Istnieją dwie hipotezy tłumaczące jego przebieg. Według pierwszej z nich najpierw następuje wyładowanie jonów metalu w roztworze, w warstwie przykatodowej zgodnie z reakcją (3.1). Następnie atomy metalu Me rozmieszczają się w węzłach sieci krystalicznej, co powoduje wzrost kryształów. Według drugiej hipotezy jony metalu są przyciągane elektrostatycznie do tych miejsc katody, w których występuje nadmiar elektronów (wierzchołki i krawędzie kryształów). Po zajęciu odpowiedniej pozycji w sieci krystalicznej następuje reakcja wyładowania. Panuje też trzeci pogląd, że zarówno wyładowanie jonów metalu, jaki i ich rozlokowanie w węzłach sieci krystalicznej osadzającej się powłoki zachodzi jednocześnie.

Wzrost ścian kryształu następuje w wyniku okresowego nakładania się kolejnych warstw atomów, co związane jest z koniecznością wykształcenia się dwuwymiarowego zarodka. Jego wymiary zależą od wartości nadnapięcia na elektrodzie (nadenapięcie jest odpowiednikiem przechłodzenia lub przesylenia w innych rodzajach krystalizacji). Atomy (lub jony) danego metalu przyłączają się do miejsc aktywnych, którymi są krawędzie i wierzchołki kryształu, gdzie gęstość ładunku elektrycznego jest większa w porównaniu ze ścianami kryształu.

W procesie elektrokryształizacji istotną rolę odgrywa zjawisko polaryzacji stężeniowej. Jest to różnica stężeń jonów w warstwie przyelektrodowej oraz w pozostałej części roztworu, która wynika z różnicy szybkości procesów elektrodowych a także prędkości przepływu jonów. Na ogół szybkość wy-

równywania stężeń w warstwach przyelektrodowych jest mniejsza od szybkości wyładowania jonów. Polaryzacja stężeniowa jest czynnikiem mającym duży wpływ na strukturę i jakość osadzonej powłoki. Wzrostowi kryształów towarzyszy rosnąca polaryzacja stężeniowa, największa przy wierzchołkach kryształów a najmniejsza przy ich ścianach. Im większa jest natomiast polaryzacja stężeniowa, tym uboższa w jony metalu jest warstwa przykatodowa, która stwarza tym samym dodatkowy opór dla przepływu prądu elektrycznego. Powoduje to zahamowanie wzrostu kryształów oraz tworzenie się nowych zarodków krystalizacji, dzięki czemu osadzona powłoka jest drobnokrystaliczna, zwarta i szczelna. Tak więc w celu otrzymania dobrych jakościowo powłok należy utrzymywać niską polaryzację stężeniową poprzez takie czynniki, jak: podwyższona temperatura kąpieli, odpowiednio niska gęstość prądu oraz mieszanie elektrolitu.

3.2.3. Szczegóły przygotowania cienkich warstw żelaza

Żelazowanie elektrolityczne stosuje się do celów specjalnych, np. w galwanoplastyce przy regeneracji części stalowych oraz do pokrywania miedzianych grotów lutownic, aby zapobiec wzajemnej dyfuzji lutowia i miedzi. W wielu badanych materiałach osadzanych elektrolitycznie jednym ze składników jest żelazo. Stopy żelaza osadzone są zarówno w formie grubszych powłok [56, 57], jak i cienkich warstw [58-60]. Do nakładania powłok żelaznych stosuje się kąpiele chlorkowe, siarczanowe i fluoroboranowe. Ze względu na możliwość wykorzystania dużych gęstości prądu, a więc dużej szybkości osadzania powłok oraz uzyskiwania ich dobrych właściwości mechanicznych (plastyczności, gładkości, wytrzymałości), najczęściej stosowanymi kąpielami są kąpiele chlorkowe. W niniejszej pracy użyta do osadzania cienkich warstw żelaza kąpiel chlorkowa została zmodyfikowana. Mianowicie nie dodano do kąpieli chlorku wapniowego CaCl_2 , który polepsza przewodnictwo elektrolitu, oraz żadnych dodatków substancji powierzchniowo czynnych. Szczegółowo skład kąpieli oraz parametry osadzania elektrolitycznego przedstawiają Tabele 2 i 3. Poszczególne symbole oznaczają odpowiednio: ρ – średnią gęstość prądu, T – temperaturę kąpieli, t – czas osadzania. Dodatkowo w tabelach umieszczono grubość powłok żelaza – l , która została zmierzona przy użyciu profilomierza „Form TalySurf” Series 2 50i firmy Taylor Hobson z Anglii, z dokładnością ok. 10 nm.

Tabela 2. Składniki i parametry pracy zmodyfikowanej kąpieli chlorkowej

Skład kąpieli I	Numer próbki	ρ [A/dm ²]	pH	T [K]	t [s]	l [nm]
FeCl ₂ · 4H ₂ O 99,4 g	1	1	2,2	295	900	300
H ₂ O dopełnienie do 1 l	2	1	2,2	295	450	170
Zelazo ARMCO 5,5 g	3	1	2,2	295	225	120
	4	1	2,2	295	2100	1500

Tabela 3. Składniki i parametry pracy zmodyfikowanej kąpieli chlorkowej wzbogaconej ⁵⁷Fe

Skład kąpieli II	Numer próbki	ρ [A/dm ²]	pH	T [K]	t [s]	l [nm]
FeCl ₂ · 4H ₂ O 49,7 g	5	0,8	2,4	362	60	100
H ₂ O dopełnienie do 0,5 l	6	0,8	1,9	362	120	150
Izotop ⁵⁷ Fe 170 mg	7	0,8	1,9	295	120	70
	8	1,6	1,9	362	90	200

Po zmieszaniu chlorku żelazawego z wodą destylowaną do kąpieli I wrzucono 5,5 g żelaza ARMCO natomiast do kąpieli II – 170 mg izotopu ⁵⁷Fe. W obydwu przypadkach umieszczenie w roztworze żelaza metalicznego spełnia podobną rolę: redukuje jony Fe³⁺ do jonów Fe²⁺ według reakcji:



Ponadto dodanie ⁵⁷Fe do kąpieli II miało na celu jej wzbogacenie w izotop, który pełni rolę sondy w spektroskopii mössbauerowskiej. Dzięki temu podwyższono dokładność pomiarów oddziaływań nadsubtelnych w cienkich warstwach żelaza osadzanych elektrolitycznie. Wartość początkowa pH sporządzonych elektrolitów wynosiła pH = 3. Następnie przeprowadzono elektrolizę roboczą, która trwała 2 h. Po przefiltrowaniu kąpieli zmniejszono pH elektrolitu do odpowiedniej wartości przez dodanie bardzo małej ilości stężonego kwasu solnego (w przypadku próbek 1 – 4). W przypadku próbek 5 – 8 dodawano niewielką ilość roztworu 60 mg izotopu ⁵⁷Fe w stężonym HCl. Oszacowano, że poprzez dodanie 0,5 ml tego roztworu wzbogacono kąpiel w izotop ⁵⁷Fe o ok. 0.14%. Wszystkie badane warstwy żelaza były osadzane na płytkach Si(111) pokrytych warstwą Cu. Procedura przygotowania podłoża wyglądała następująco: 1) z krążków krzemu o średnicy 5 cm i grubości 0,2 mm wycięto prostokąty o wymiarach 15 mm × 20 mm (próbki 1 – 4) oraz 15 mm × 40 mm (próbki 5 – 8); 2) podkładki zostały umyte w acetonie w płucze ultradźwiękowej; 3) następnie wytrawiono podkładki w 10 % roztworze kwasu fluorowodorowego HF przez okres 90 s; 4) po opłukaniu w acetonie podłoża

umieszczono w specjalnym uchwycie napyłarki próżniowej, w której na każdą płytkę napyłono warstwę miedzi o grubości ok. 80 nm przy ciśnieniu 10^{-3} Pa; 5) przed osadzaniem elektrolitycznym, podkładki zanurzano na okres 1 minuty w 10 % roztworze kwasu H_2SO_4 w celu usunięcia powierzchniowych tlenków i opłukano w wodzie destylowanej (próbki 1 – 4). Najlepszą jakość osadzonych warstw żelaza uzyskano przy zastosowaniu mieszania za pomocą ultradźwięków, co potwierdziły badania mikroskopowe.

Dla opisanych wyżej cienkich warstw żelaza przeprowadzono badania ich struktury i występujących w nich oddziaływań nadsubtelnych. Wyniki tych badań zostaną szczegółowo opisane w rozdziale 6.

4. Oddziaływania nadsubtelne

Oddziaływania nadsubtelne definiuje się jako oddziaływania momentów elektromagnetycznych jąder atomowych z poza jądrowymi polami: elektrycznym i magnetycznym. Energia oddziaływań nadsubtelnych jest bardzo mała, rzędu $10^{-9} - 10^{-6}$ eV, jednak możliwe jest zmierzenie tych wielkości z dokładnością 10^{-10} eV dzięki spektroskopii efektu Mössbauera. Znajomość oddziaływań nadsubtelnych dostarcza wielu informacji o materiale, m.in. o wielkości wewnętrznych pól magnetycznych, których wartości bezwzględne dochodzą do 1000 T [61], a także o strukturze elektronowej badanego materiału. Oddziaływania nadsubtelne są szczegółowo opisane w wielu monografiach, np. [62 – 65]. Ze względu na to, że przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań uzyskano stosując w pomiarach mössbauerowskich izotop ^{57}Fe , w skrócie omówione zostaną trzy najważniejsze oddziaływania tego jądra z powłoką elektronową.

4.1. Oddziaływanie elektrostatyczne jądra z powłoką elektronową

Zgodnie z teorią oddziaływań nadsubtelnych [65] pola elektryczne i magnetyczne wokół jądra atomowego opisane są potencjałem skalarnym i wektorowym, które z kolei rozwijane są w odpowiednie szeregi. W tzw. rozwinięciu multipolowym potencjału skalarnego kolejne człony opisują oddziaływanie elektrostatyczne momentów elektrycznych jądra z powłoką elektronową. Ze względu na symetrię stanów jądrowych o określonej parzystości moment dipolowy i dalsze nieparzyste momenty elektryczne jądra są równe zeru. Ostatecznie pozostają dwa najbardziej znaczące rodzaje oddziaływania elektrostatycznego: monopolowe i kwadrupolowe. Oddziaływanie monopolowe prowadzi do przesunięcia, natomiast oddziaływanie kwadrupolowe do rozszczepienia poziomów jądrowych.

4.1.1. Przesunięcie izomeryczne poziomów jądrowych

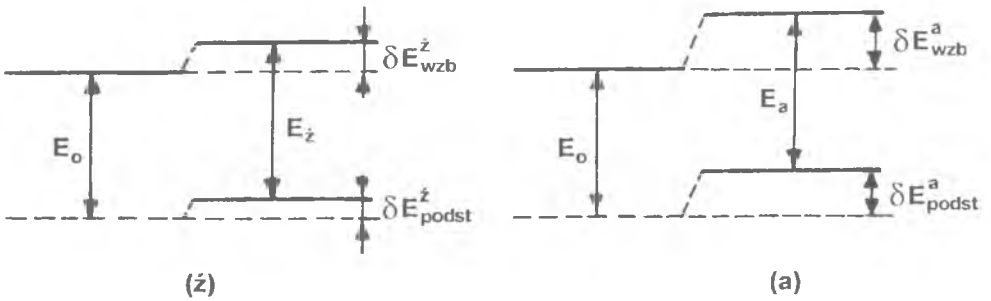
Poziom podstawowy realnego jądra sferycznego o średnim promieniu kwadratowym $\langle R^2 \rangle$ i liczbie atomowej Z w wyniku jego oddziaływania z elektronami typu s jest przesunięty (w skali energii) względem poziomu hipotetycznego punktowego jądra atomowego o wartość δE , która wynosi:

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} Ze\rho\langle R^2 \rangle = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle, \quad (4.1)$$

gdzie $\rho = -e|\Psi(0)|^2$ oznacza gęstość ładunku elektrycznego elektronów typu s w obszarze jądra atomowego. W przybliżeniu, jądra w różnych stanach energetycznych posiadają różne promienie i zgodnie z (4.1) można określić różnicę energii δE pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym jako:

$$\delta E = \delta E_{wzb} - \delta E_{podst} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 (\langle R_{wzb}^2 \rangle - \langle R_{podst}^2 \rangle), \quad (4.2)$$

gdzie $\langle R_{wzb}^2 \rangle$ oznacza średni promień kwadratowy jądra w stanie wzbudzonym, $\langle R_{podst}^2 \rangle$ – średni promień kwadratowy jądra w stanie podstawowym. Przesunięcie energetyczne δE jest bardzo małe (rzędu 10^{-9} eV) i bezpośrednio nie można zmierzyć takiej wielkości. Można natomiast zarejestrować zmiany energii promieniowania γ emitowanego podczas przejścia jądra z jednego stanu energetycznego do drugiego w absorbcencie i wzorcowym źródle (Rys. 4). Spektroskopia efektu Mössbauera umożliwia pomiar δE z dokładnością 10^{-10} eV.



Rys. 4. Przesunięcie poziomów jądrowych w źródle (z) i absorbcencie (a)

Zgodnie z Rys. 4 można napisać:

$$E_z = E_0 + (\delta E_z^{wzb} - \delta E_z^{podst}) = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi_z(0)|^2 (\langle R_{wzb}^2 \rangle - \langle R_{podst}^2 \rangle) \quad (4.3)$$

oraz

$$E_a = E_0 + (\delta E_a^{wzb} - \delta E_a^{podst}) = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi_a(0)|^2 (\langle R_{wzb}^2 \rangle - \langle R_{podst}^2 \rangle), \quad (4.4)$$

przy czym $|\Psi_z(0)|^2$ i $|\Psi_u(0)|^2$ oznaczają odpowiednio gęstość prawdopodobieństwa znalezienia się elektronów typu s w obszarze jądra źródła i absorbenta. W rzeczywistości wybrane jądro w próbce ma najbliższe otoczenie chemiczne zawsze inne niż analogiczne jądro we wzorcowym źródle. Dlatego też $E_a \neq E_z$ i otrzymujemy tzw. przesunięcie izomeryczne δ :

$$\delta = E_a - E_z = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left[|\Psi_u(0)|^2 - |\Psi_z(0)|^2 \right] (\langle R_{wzb}^2 \rangle - \langle R_{podst}^2 \rangle). \quad (4.5)$$

Czynnik związany z promieniami jądra w stanie wzbudzonym i podstawowym jest dla danego izotopu wielkością stałą i dla ^{57}Fe ma wartość $\cong -14,3 \cdot 10^{-4} \text{ fm}^2$. Dlatego znajomość przesunięcia izomerycznego dostarcza bezpośredniej informacji o gęstości elektronów typu s w obszarze jądra znajdującego się w danym otoczeniu chemicznym.

4.1.2. Rozszczepienie kwadrupolowe poziomów jądrowych

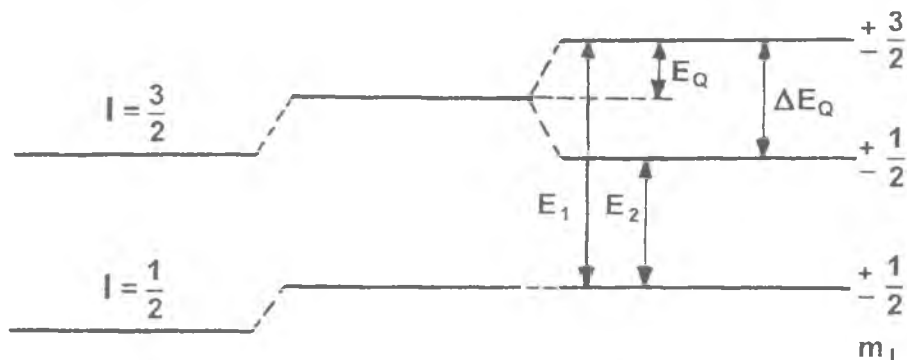
Elektryczny moment kwadrupolowy jądra eQ oddziałuje z gradientem pola elektrycznego a w wyniku tego oddziaływania poziomy energetyczne jądra ulegają rozszczepieniu. Gradient pola elektrycznego natomiast, pochodzi od asymetrii rozkładu elektronów walencyjnych danego atomu, bądź też wytworzony jest przez ładunki ligandów. W przypadku ligandów odgrywa rolę zarówno ich rozmieszczenie w przestrzeni, jak i konfiguracja elektronowa w ligandach. W przypadku izotopu ^{57}Fe rozszczepieniu ulega poziom wzbudzony o spinie $I = 3/2$ (Rys. 5). Powstałe podpoziomy są zdegenerowane ze względu na magnetyczną liczbę kwantową m_I . Zgodnie z regułami wyboru $\Delta m_I = 0, \pm 1$, możliwe są dwa przejścia E_1 i E_2 . Różnica energii tych przejść, zwana także rozszczepieniem kwadrupolowym, wyraża się wzorem:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}, \quad (4.6)$$

gdzie $V_{zz} = eq$ oznacza składową „ z ” zdiagonalizowanego tensora gradientu pola elektrycznego, eQ – wewnętrzny moment kwadrupolowy jądra, η - parametr asymetrii zdefiniowany jako:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (4.7)$$

przy czym V_{xx} i V_{yy} oznaczają odpowiednio składowe „x” i „y” gradientu pola elektrycznego.



Rys. 5. Rozszczepienie kwadrupolowe poziomów jądrowych w ^{57}Fe dla $\eta = 0$

Należy podkreślić, że w przypadku występowania w próbce wewnętrznego pola magnetycznego, rozszczepienie kwadrupolowe traktuje się jako małe zaburzenie. W materiałach o strukturze regularnej dla próbników jądrowych ułożonych w węzłach sieci krystalicznej wielkość rozszczepienia kwadrupolowego praktycznie wynosi zero. Jednak większość materiałów nie posiada idealnej struktury, a w silnie zdeformowanych próbkach wielkość rozszczepienia kwadrupolowego może osiągnąć znaczące wartości.

4.2. Oddziaływanie momentu magnetycznego jądra z wewnętrznym polem magnetycznym

W wyniku rozwinięcia w szereg potęgowy potencjału wektorowego, związanego z prądami jądrowymi, otrzymuje się dipolowy moment magnetyczny jądra $\vec{\mu}_I$, który oddziałuje z polem magnetycznym o natężeniu $\vec{H}$ występującym w obszarze jądra atomowego. Hamiltonian tego oddziaływania opisuje równanie:

$$H_M = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H} = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}, \quad (4.8)$$

gdzie g_N oznacza jądrowy czynnik giromagnetyczny, μ_N – magneton jądrowy, $\vec{I}$ – spin jądra.

Wewnętrzne pole magnetyczne $\vec{H}$, zwane także nadsubtelnym polem magnetycznym, występujące w obszarze jądra atomowego w przybliżeniu jednoelektronowym można przedstawić w postaci:

$$\bar{H} = \bar{H}_F + \bar{H}_L + \bar{H}_D + \bar{H}_{lok} \quad (4.9)$$

Poszczególne wyrazy oznaczają odpowiednio:

$\bar{H}_F$ – pole pochodzące od tzw. oddziaływania kontaktowego Fermiego, tj. oddziaływania momentu magnetycznego jądra z momentem magnetycznym elektronów typu s ;

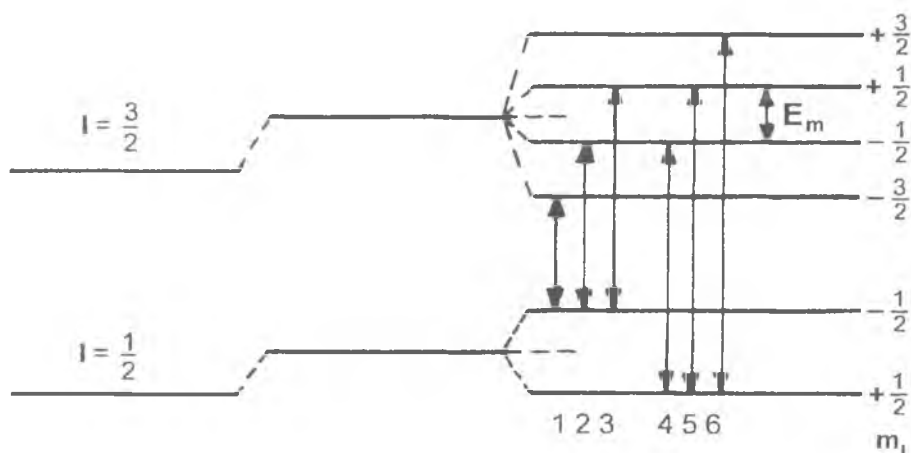
$\bar{H}_L$ – pole pochodzące od ruchu orbitalnego elektronów walencyjnych;

$\bar{H}_D$ – pole związane z dipolowym oddziaływaniem spinowym, tj. oddziaływaniem momentu magnetycznego jądra z polem dipolowym wytworzonym przez moment spinowy powłoki walencyjnej atomu; w przypadku symetrii kubicznej układu w nieobecności sprzężenia spin-orbita, $\bar{H}_D = 0$;

$\bar{H}_{lok}$ – pole lokalne, na które składa się pole magnetyczne zewnętrzne, pole demagnetyzacji oraz pole Lorentza.

Ilościowa analiza każdego z przyczynków wpływających na powstanie wewnętrznego pola magnetycznego jest bardzo skomplikowana i zależy od badanej próbki. W przypadku próbki ferromagnetycznej, np. żelaza, znika przyczynok orbitalny i dipolowy do nadsubtelnego pola magnetycznego. Najbardziej znaczące jest oddziaływanie kontaktowe Fermiego, w wyniku którego powstaje wewnątrz jądra ^{57}Fe pole magnetyczne o wartości indukcji ok. 33 T.

W wyniku oddziaływania momentu magnetycznego jądra z wewnętrznym polem magnetycznym poziomy energetyczne jądra ulegają rozszczepieniu na $2I + 1$ podpoziomów, zachodzi tzw. jądrowy efekt Zeemana (Rys. 6). W przypadku ^{57}Fe poziom podstawowy rozszczepia się na dwa podpoziomy, poziom wzbudzony zaś na cztery podpoziomy. Zgodnie z regułami wyboru $\Delta m_I = 0, \pm 1$ zachodzi sześć przejść jądrowych.



Rys. 6. Nadsubtelne rozszczepienie magnetyczne poziomu podstawowego i pierwszego wzbudzonego w ^{57}Fe

W ogólności w badanym materiale mogą wystąpić wszystkie rodzaje oddziaływań. Możliwe przesunięcia i rozszczepienia poziomów jądrowych mają swoje odzwierciedlenie w rejestrowanych przez aparaturę widmach mössbauerowskich.

4.3. Model lokalnego otoczenia i współczynniki Warrena-Cowleya

Analizę parametrów oddziaływań nadsubtelnych uzyskanych w doświadczeniach prowadzi się w oparciu o różne modele teoretyczne, wśród których znaczącą pozycję ma tzw. model lokalnego otoczenia. Na podstawie badań mössbauerowskich, neutronograficznych oraz przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [66 – 68] stwierdzono, że pojawienie się w matrycy żelaza obcego atomu sprawia, że próbники jądrowe ^{57}Fe znajdujące się w jego sąsiedztwie rejestrują zmianę wielkości indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego B o wartość ΔB_i , gdzie i oznacza numer strefy koordynacyjnej próbника, w której znajduje się domieszka. Ponadto ustalono, że zmiany wartości B wywołane obecnością domieszki są addytywne. Zależność wielkości pola nadsubtelnego $B(n)$ od liczby n atomów domieszki w i -tych strefach koordynacyjnych próbника jądrowego ^{57}Fe można zapisać w następujący sposób:

$$B(n) = B^{Fe} + \sum_i n_i \Delta B_i, \quad (4.10)$$

gdzie B^{Fc} oznacza indukcję pola nadsubtelnego w dużej odległości od domieszki zaś $n = (n_1, n_2, \dots, n_i)$. Wzór (4.10) można stosować nie tylko dla rozcieńczonych stopów na bazie żelaza, ale także dla uporządkowanych i nieuporządkowanych stopów w szerokim zakresie stężenia składników [69 – 73]. Ponadto obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla stopów Fe-Ni, Fe-Cr i Fe-Co [74, 75] potwierdziły słusność modelu addytywnego, przy założeniu, że w obliczeniach uwzględniono odpowiednio dużą liczbę stref koordynacyjnych. Wkład ΔB , od pojedynczego atomu w i -tej strefie koordynacyjnej maleje wraz ze wzrostem odległości od wybranego próbnika jądrowego ^{57}Fe i dla atomów ze stref o numerach $i \geq 3$ jest zanedbywalnie mały. Zdolność rozdzielcza spektroskopii mössbauerowskiej pozwala wyznaczyć parametry oddziaływań nadsubtelnych w obrębie pierwszych trzech stref koordynacyjnych. W praktyce najczęściej uwzględnia się pierwszą i drugą strefę koordynacyjną stosując wzór (4.10), który dla $i = 2$ przybiera postać:

$$B(m, n) = B(0, 0) + m\Delta B_1 + n\Delta B_2, \quad (4.11)$$

gdzie $B(0, 0)$ oznacza indukcję pola działającego na próbnik jądrowy ^{57}Fe , który jest otoczony w pierwszej (I) i w drugiej (II) strefie koordynacyjnej wyłącznie atomami żelaza, m – liczbę atomów domieszki w strefie I, n – liczbę atomów domieszki w strefie II, ΔB_1 , ΔB_2 – zmiany wielkości indukcji pola magnetycznego spowodowane obecnością domieszki odpowiednio w I i II strefie, przy czym mogą być one dodatnie lub ujemne.

W przypadku stopów nieuporządkowanych prawdopodobieństwo wystąpienia danej konfiguracji atomów w pierwszych dwóch strefach koordynacyjnych, $P(m, n)$, można obliczyć stosując rozkład dwumianowy:

$$P(m, n) = C_{Z_1}^m C_{Z_2}^n x^{m+n} (1-x)^{Z_1+Z_2-m-n}, \quad (4.12)$$

gdzie Z_1 i Z_2 oznaczają liczby koordynacyjne I i II strefy, x – stężenie domieszki, m i n – liczbę atomów domieszki w I i II strefie, $C_{Z_1}^m$ i $C_{Z_2}^n$ – symbole Newtona.

Zazwyczaj w realnym stopie rozkład atomów domieszki jest inny niż rozkład statystyczny przewidziany wg. relacji (4.12). Lokalnie skład chemiczny stopu może ulegać fluktuacjom dochodzącym nawet do kilku procent. Atomy domieszki mogą tworzyć klastery lub podlegać tzw. efektowi uporządkowania bliskiego zasięgu SRO (ang. *short range order*). Ilościowo zjawiska te opisują parametry atomowego uporządkowania bliskiego zasięgu zwane także parametrami Warrena-Cowleya (poz. [76] i prace tam cytowane oraz [77]). Można je wyznaczyć z pomiarów widm mössbauerowskich, gdyż w tym przypadku parametry spektralne, a zwłaszcza wielkość nadsubtelnego pola magnetycznego, są funkcją liczby atomów domieszkowych znajdujących się w ko-

lejszych strefach koordynacyjnych. W stopach Fe-X, gdzie X oznacza domieszkę o koncentracji x , średnia liczba atomów domieszki w i -tej strefie koordynacyjnej k_i wyrażona poprzez parametry uporządkowania bliskiego zasięgu, α_i ma postać [76, 77]:

$$k_i = \frac{n_i}{Z_i} = x + \alpha_i(1 - x), \quad (4.13)$$

gdzie n_i oznacza aktualną liczbę atomów domieszki wśród Z_i najbliższych sąsiadów. Następnie przyjmujemy, że $n_1 = \langle m \rangle$ oraz $n_2 = \langle n \rangle$ zaś wartości $\langle m \rangle$ oraz $\langle n \rangle$ wyznaczamy według relacji:

$$\langle m \rangle = \sum m P_d(m, n) \quad (4.14)$$

$$\text{oraz} \quad \langle n \rangle = \sum n P_d(m, n), \quad (4.15)$$

gdzie $P_d(m, n)$ oznacza prawdopodobieństwo wystąpienia konfiguracji (m, n) atomów domieszki uzyskane z analizy doświadczalnych widm mössbauerowskich. Po przekształceniu wzoru (4.13) z uwzględnieniem (4.14) i (4.15) oraz odpowiednich liczb koordynacyjnych Z_i dla sieci regularnej centrowanej przestrzennie (bcc) i powierzchniowo (fcc) otrzymujemy współczynniki Warrena-Cowleya dla pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej w postaci:

$$\alpha_1 = \frac{\langle m \rangle - 8x}{8(1 - x)}, \quad (4.16a)$$

$$\alpha_2 = \frac{\langle n \rangle - 6x}{6(1 - x)}, \quad (4.16b)$$

dla sieci bcc oraz

$$\alpha_1 = \frac{\langle m \rangle - 12x}{12(1 - x)}, \quad (4.17a)$$

$$\alpha_2 = \frac{\langle n \rangle - 6x}{6(1 - x)}, \quad (4.17b)$$

dla sieci fcc.

Porównując obliczone teoretycznie prawdopodobieństwo wystąpienia danej konfiguracji atomów domieszki w najbliższym otoczeniu próbnika jądrowego ^{57}Fe z prawdopodobieństwem wystąpienia odpowiednich wartości pól nadsubtel-

nych w widmach doświadczalnych, można uzyskać informacje o jednorodności stopu. Rozkład atomów domieszki jest niejednorodny, jeśli średnia ich liczba w pierwszych dwóch strefach koordynacyjnych $\langle N \rangle$ obliczona według relacji:

$$\langle N \rangle = \sum (m+n) P_d(m,n) \quad (4.18)$$

jest większa lub mniejsza od odpowiednika statystycznego. Interpretacja wielkości parametrów α_i , jest natomiast następująca: jeśli $\alpha_i \approx 0$, to atomy domieszki rozmieszczone są zgodnie z rozkładem statystycznym; jeżeli $\alpha_i < 0$, wtedy atomy domieszki tworzą klaster, czyli skupiają się wokół siebie; dodatnie wartości parametrów α_i świadczą o tym, że atomy domieszki podlegają efektowi uporządkowania bliskiego zasięgu, tzn. skupiają się wokół atomów Fe.

W oparciu o model lokalnego otoczenia i dane literaturowe w dalszej części pracy wyznaczono parametry Warrena-Cowleya dla roztworów stałych Fe-Al, Fe-Ni, Fe-W oraz Fe-Mo.

5. Metody badawcze

W badaniach materiałów nanokrystalicznych otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną zastosowano następujące metody: spektroskopię mössbauerowską promieniowania γ , dyfrakcję promieniowania X, magnetometrię oraz skaningową kalorymetrię różnicową. W przypadku cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie do badań zastosowano: spektroskopię mössbauerowską elektronów konwersji wewnętrznej, dyfrakcję promieniowania X, mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię tunelową.

W przypadku materiałów syntetyzowanych mechanicznie proces badawczy składał się z następujących etapów:

- (1) sporządzenie odpowiedniej mieszaniny z wysokiej czystości materiałów składowych, umieszczenie jej w danym młynku i poddanie procesowi syntezy mechanicznej;
- (2) pobieranie co pewien okres czasu trwania syntezy niewielkich ilości próbek, jednocześnie do badań dyfrakcyjnych i mössbauerowskich, a dla niektórych materiałów także do pomiarów namagnesowania i kalorymetrycznych;
- (3) prowadzenie na bieżąco badań dyfrakcyjnych w celu stwierdzenia, w którym momencie przerwać proces syntezy mechanicznej.

5.1. Spektroskopia efektu Mössbauera

Jedną z metod badania oddziaływań nadsubtelnych jest spektroskopia efektu Mössbauera. Po rezonansowej absorpcji promieniowania γ jądro ^{57}Fe znajdujące się w absorbencie powraca do stanu podstawowego emitując przy tym kwanty promieniowania γ lub elektrony konwersji wewnętrznej wraz z towarzyszącymi im elektronami Augera i kwantami promieniowania X. W zależności od przedmiotu badań stosowana jest spektroskopia mössbauerowska promieniowania γ lub spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji wewnętrznej CEMS (ang. *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*).

Pomiary widm mössbauerowskich próbek materiałów uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną przeprowadzono na standardowym spektrometrze POLON, pracującym w układzie stałego przyspieszenia w temperaturze pokojowej. Użyto źródła ^{57}Co w matrycy Rh o aktywności początkowej 50 mCi. Próbkę w postaci proszkowej umieszczono w folii samoprzylepnej i zmierzono w geometrii transmisyjnej.

Pomiary widm CEMS próbek cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Bezpośrednio po otrzymaniu próbki były umieszczane wewnątrz licznika elektronów konwersji

wewnętrznej typu LEK 2. Podczas pomiarów utrzymywano stały przepływ mieszanki helu z metanem w proporcji He – 10 % CH₄.

Przed i po zakończeniu pomiarów widm mössbauerowskich badanych próbek przeprowadzono pomiary widm cechowania spektrometru przy użyciu folii α -Fe o grubości ok. 25 μ m.

5.2. Dyfrakcja promieniowania X

Badania dyfraktometryczne typu θ – 2θ dla próbek syntetyzowanych mechanicznie zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze Philips PW 1830 z użyciem linii Cu K α (długość fali λ = 0,154 nm) bądź linii Co K α (λ = 0,179 nm). W celu dokładnego wyznaczenia parametru sieci z położenia linii tzw. wysokokątowych przeprowadzono dodatkowe pomiary widm dyfrakcyjnych w odpowiednich zakresach kątów 2θ z krokiem 0,005° z czasem zliczeń 10 s. Z poszerzenia linii dyfrakcyjnych wyznaczono wielkość rozmiarów ziaren i odkształceń sieci stosując w większości przypadków metodę Williamsona–Halla [78]. Dla układu Fe-Mo analiza widm dyfrakcyjnych została przeprowadzona metodą Rietvelda [79].

Pomiary dyfraktometryczne w geometrii θ – 2θ dla próbek cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej na wysokiej rozdzielczości dyfraktometrze X’pert Philips przy użyciu linii Cu K α . W celu wyznaczenia poziomu odkształceń sieci przeprowadzono pomiary typu ω – 2θ i zastosowano metodę „sin² Ψ ” [80].

5.3. Magnetometria

Dla niektórych próbek materiałów uzyskanych w procesie syntezy mechanicznej (Fe-Al, Fe-Ni oraz Fe-W) przeprowadzono pomiary namagnesowania w funkcji temperatury. W tym celu użyto wagi magnetycznej Faradaya stosując pole o indukcji 1,5 T. Masa próbek wynosiła od 1 do 2 mg. Pomiary przeprowadzono w piecu wysokotemperaturowym przy szybkości grzania 3 lub 4 K/min. ze stabilizacją temperatury $\pm$ 0,5 K. Względna dokładność pomiarów magnetycznych wynosiła 1 %.

5.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Niektóre próbki materiałów uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną (Fe-Al i Fe-Ni) zostały poddane badaniom kalorymetrycznym. Zastosowano kalorymetr Perkin Elmer DSC 7. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 320 – 1000 K przy szybkości grzania 20 K/min.

5.5. Mikroskopia

Obserwacji powierzchni próbek cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie dokonano za pomocą mikroskopu optycznego „Axiotech” oraz skaningowego mikroskopu tunelowego „Omicron VT STM” z ostrzem wolframowym. W przypadku mikroskopu STM próbki zostały umieszczone w komorze wysokopróżniowej. Podczas pomiarów utrzymywano ciśnienie $8 \cdot 10^{-11}$ Tr. Obrazy powierzchni próbek zarejestrowano przy napięciu ostrza pomiędzy $-2,58$ i $-2,32$ V oraz prądzie tunelowym o natężeniu 1 nA.

6. Wyniki badań

6.1. Materiały nanokrystaliczne otrzymane poprzez syntezę mechaniczną

W wyniku syntezy mechanicznej otrzymano następujące rodzaje materiałów: roztwory stałe (Fe-Al, Fe-Ni, Fe-W, Fe-Mo), materiały amorficzne (Fe-Al, Fe-Nb) oraz materiał kompozytowy hematytu z aluminium. Podczas tworzenia się roztworu stałego pozostaje zachowana sieć przestrzenna jednego ze składników – rozpuszczalnika. Atomy pierwiastka rozpuszczonego lokują się w sieci rozpuszczalnika (w węzłach sieci lub w wolnych przestrzeniach między atomami rozpuszczalnika). W przypadku $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ i $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ materiały są „rentgenowsko amorficzne”, to znaczy w widmach dyfrakcyjnych obserwuje się tzw. „halo amorficzne”. Rozdzielczość metody dyfrakcji promieniowania X nie pozwala ostatecznie rozstrzygnąć czy struktura materiału jest amorficzna, czy nanokrystaliczna. W materiałach kompozytowych w sieć krystaliczną macierzy wbudowane są wtrącenia innej fazy, których zadaniem jest mechaniczne zablokowanie ruchu dyslokacji. Dzięki temu materiały kompozytowe wykazują zwiększoną wytrzymałość na naprężenia oraz wysoką odporność na ścieranie.

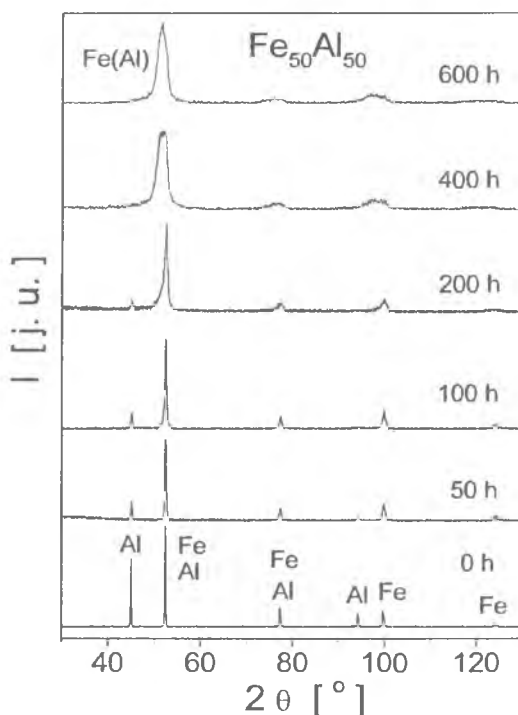
6.1.1. Roztwory stałe

Fe-Al

Struktura i właściwości magnetyczne stopów Fe-Al uzyskiwanych różnymi metodami są dosyć dokładnie zbadane i opisane w literaturze (np. [81 – 84]). Zgodnie z diagramem równowagi fazowej tzw. granica rozpuszczalności w stanie stałym aluminium w sieci żelaza wynosi 23,3 % at. [85]. Stosując metodę syntezy mechanicznej granicę tę można rozszerzyć do 50 % at. Al [86]. Z drugiej strony rozpuszczalność żelaza w sieci aluminium wynosi tylko 0,03 % at. Fe. Dzięki syntezie mechanicznej rozszerzono tę granicę do 10 % at. Fe [87].

Badania przeprowadzono dla wybranych koncentracji aluminium charakterystycznych dla układu Fe-Al, mianowicie dla 30, 40 i 50 % at. Al. Przy 30 % at. Al w zależności wielkości stałej sieci od koncentracji aluminium w stopie obserwuje się odchylenie od charakteru liniowego [88]. W przedziale koncentracji 30 – 50 % at. Al następuje zmniejszenie do zera wartości średniego momentu magnetycznego przypadającego na atom żelaza oraz wartości średniego pola nadsubtelnego stopu Fe-Al [81].

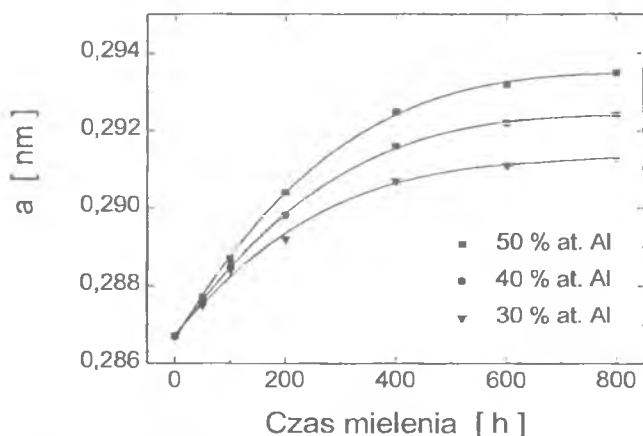
Z pomiarów dyfraktometrycznych uzyskano szereg widm, które zestawiono na jednym wykresie w zależności od czasu mielenia danej próbki. Przykładowy wykres dla $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ przedstawiono na Rys. 7. Dzięki takiemu zestawieniu można prześledzić proces tworzenia się stopu.



Rys. 7. Zestaw widm dyfrakcyjnych dla $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ syntetyzowanych mechanicznie: I – natężenie względne w jednostkach umiownych.

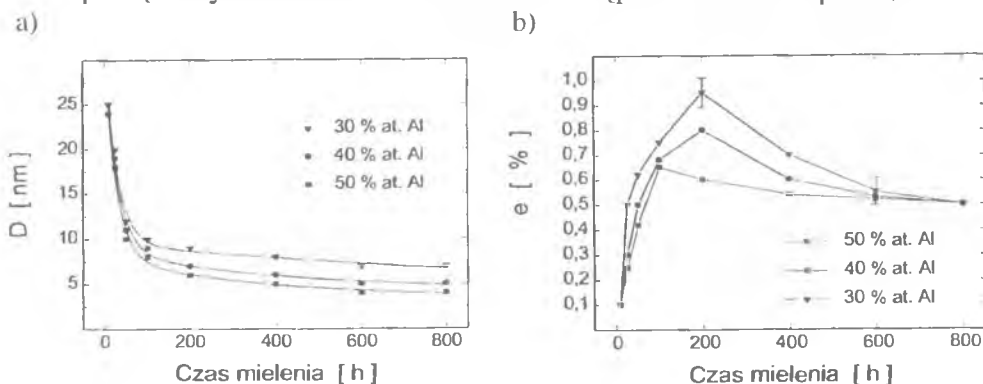
Na rys. 7 można zauważyć, że wierzchołki pochodzące od aluminium stopniowo zanikają w widmach dla coraz to dłuższych okresów mielenia, natomiast pozycje kątowe wierzchołków pochodzących od żelaza ulegają przesunięciu w stronę niższych kątów 2θ . Zaobserwowane efekty świadczą o tym, że w przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ utworzył się roztwór stały aluminium w sieci żelaza. Dokładna analiza widm dyfrakcyjnych badanych próbek $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ i $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ wykazała, że we wszystkich przypadkach w wyniku syntezy mechanicznej utworzył się roztwór stały aluminium w żelazie o sieci regularnej przestrzennie centrowanej (bcc). Ponadto nie zaobserwowano w widmach wierzchołków pochodzących od związków międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl . Stałą sieci a wyznaczono z położenia linii $\text{Fe}(211)$ z dokładnością 0,2 %. Na Rys. 8 przedstawiono jak zmienia się wielkość stałej sieci tworzącego się roztworu stałego wraz z czasem mielenia. Stała sieci wzrasta monotonicznie od wartości 0,2867 nm do 0,2915 nm dla $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, 0,2925 nm dla $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ oraz 0,2935 nm dla $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$. W porównaniu z wartością stałej sieci żelaza względne zmiany stałych sieci wynoszą odpowiednio 1,7 %, 2,0 % oraz 2,4 %. Odpowiedzialne za ten proces są atomy aluminium, które posiadają promień

atomowy większy (0,143 nm) niż promień atomu żelaza (0,124 nm) i wbudowując się w sieć krystaliczną żelaza powodują wzrost objętości komórki elementarnej. Otrzymane wartości stałych sieci są zgodne z danymi literaturowymi dla analogicznych stopów przygotowanych poprzez topienie w piecu łukowym lub indukcyjnym [81, 82, 88].



Rys. 8. Zmiana stałej sieci stopów Fe-Al w funkcji czasu mielenia

Z poszerzenia wierzchołków dyfrakcyjnych wyznaczono średnie rozmiary ziaren D oraz średni poziom odkształceń sieci e stosując metodę Williamson-Halla [78]. Dokładność wyznaczenia parametrów D i e wynosiła odpowiednio $\Delta D = \pm 1$ nm oraz $\Delta e = \pm 0,05$ %. Na Rys. 9 można zaobserwować, że wartości parametrów D i e słabo zależą od składu chemicznego, natomiast zależność od czasu mielenia jest wyraźna. Wraz ze wzrostem czasu mielenia średnie rozmiary ziaren maleją monotonicznie osiągając pewien graniczny poziom. Towarzyszy temu początkowy wzrost odkształceń sieci a następnie niewielki spadek, także



Rys. 9. Zależność średnich rozmiarów ziaren – a) oraz średniego poziomu odkształceń sieci – b) stopów Fe-Al od czasu mielenia

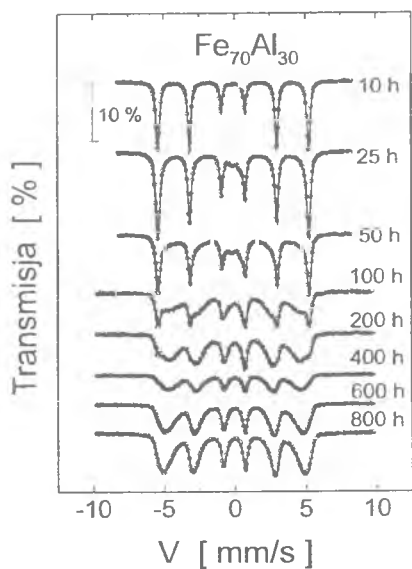
do pewnego poziomu nasycenia. Wydaje się, że 200 h mielenia jest przełomowym okresem czasu w procesie syntezy mechanicznej badanych stopów Fe-Al, po którym nie ma istotnych zmian w widmach dyfrakcyjnych badanych próbek.

Końcowe produkty mielenia zostały poddane badaniom kalorymetrycznym a następnie przeprowadzono pomiary dyfraktometryczne. W przypadku $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ oraz $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ proces wygrzewania próbek do temperatury 1000 K spowodował rozrost ziaren, odpowiednio do 15 nm i 18 nm. W tym samym czasie nastąpił znaczny spadek poziomu odkształceń sieci, natomiast rodzaj sieci krystalicznej stopów nie uległ zmianie. W przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ po wygrzewaniu utworzył się uporządkowany związek międzymetaliczny FeAl, w którym rozmiary ziaren wynoszą 10 nm [89].

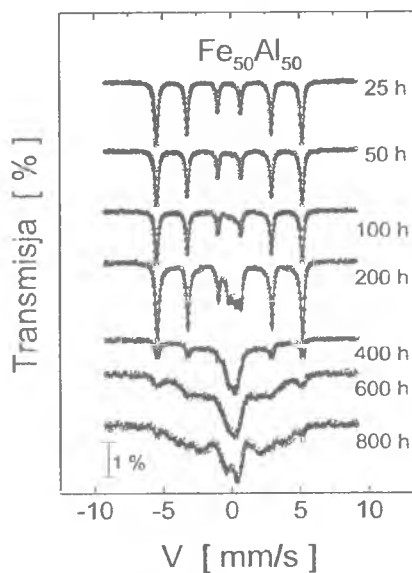
Obserwacja widm móssbauerowskich zmierzonych dla próbek mielonych przez odpowiednie okresy czasu pozwoliła nie tylko prześledzić proces tworzenia się roztworu stałego, ale również określić uporządkowanie magnetyczne materiału na każdym etapie syntezy. Rys. 10 przedstawia zestaw widm móssbauerowskich dla $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$. Widma zmierzone dla próbek mielonych przez najkrótsze okresy czasu są charakterystyczne dla widm czystego żelaza. Następnie w widmach pojawiają się dodatkowe składowe a linie widmowe ulegają poszerzeniu. Dopasowanie numeryczne widm doświadczalnych pozwoliło wyznaczyć rozkłady indukcji nadsubtelnych pól magnetycznych metodą Hesse-Rübartscha [90], które przedstawiono na Rys. 11.

W przypadku $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ (Rys. 10 a) widma są superpozycją wielu składowych sekstetów, z których każdy odzwierciedla inne najbliższe otoczenie jądra ^{57}Fe . Składowa pochodząca od $\alpha\text{-Fe}$ dominuje w rozkładzie pól dla próbki mielonej przez 10 h, ale wraz z czasem mielenia jej udział w widmie (i rozkładzie Rys. 11 a) stopniowo zanika. Można zauważyć, że po 400 h mielenia kształt widm praktycznie nie zmienia się, natomiast maksimum rozkładu przesuwają się nieznacznie w stronę większych wartości indukcji pól nadsubtelnych. Średnie wartości indukcji pól nadsubtelnych obliczone z rozkładów wynoszą $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 27,8(1)$ T, $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 28,8(1)$ T oraz $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 29,6(1)$ T dla próbek mielonych odpowiednio przez 400, 600 i 800 h. Na podstawie badań móssbauerowskich można stwierdzić, że cała ilość żelaza przereagowała z aluminium a utworzony podczas syntezy mechanicznej stop $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ jest ferromagnetyczny. Kształt widm (poszerzone linie względem linii $\alpha\text{-Fe}$) świadczy o nieuporządkowanym charakterze stopu, tzn. miejsca w sieci krystalicznej roztworu stałego są przypadkowo obsadzone przez atomy aluminium i żelaza.

a)

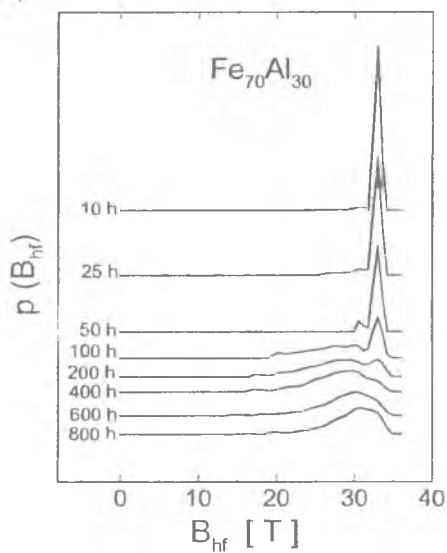


b)

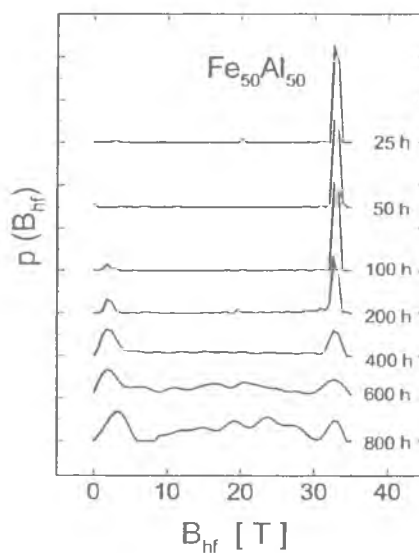


Rys. 10. Widma mössbaucrowskie w temperaturze pokojowej stopów a) $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ oraz b) $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ uzyskane w kolejnych etapach syntezy mechanicznej

a)



b)



Rys. 11. Rozkłady nadsubtelnych pól magnetycznych dla a) $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ oraz b) $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ uzyskane metodą Hesse-Rübarscha [90]

W przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ (Rys. 10 b) w widmach mössbauerowskich można zaobserwować następujące efekty: tworzenie się składowej paramagnetycznej po 50 h mielenia, brak zaniku składowej pochodzącej od $\alpha\text{-Fe}$ nawet dla najdłuższego czasu mielenia oraz utworzenie się ferromagnetycznej fazy, która pochodzi od roztworu stałego aluminium w sieci żelaza. Udział fazy $\alpha\text{-Fe}$, widoczny w rozkładach pól nadsubtelnych (Rys. 11 b) w postaci wierzchołka dla $B_{\text{hf}} = 33$ T, maleje wraz z czasem mielenia, lecz nawet dla najdłuższego okresu mielenia jest jeszcze znaczący. Nie cała ilość żelaza w mieszaninie przereagowała z aluminium. Na podstawie rozkładu $p(B_{\text{hf}})$ dla stopu mielonego przez 800 h można oszacować skład chemiczny fazy ferromagnetycznej. Wartość średnia B_{hf} wyznaczona dla przedziału 10 – 30 T (Rys. 11 b) wynosi $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 22$ T, co zgodnie z zależnością indukcji pola nadsubtelnego od zawartości aluminium w stopach Fe-Al [88] odpowiada w przybliżeniu składowi $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$.

W przypadku $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ sytuacja jest podobna jak w stopie $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$. Duża ilość żelaza nie przereagowała z aluminium. W rozkładzie pól nadsubtelnych poza wierzchołkiem pochodzącym od $\alpha\text{-Fe}$, można wyodrębnić co najmniej trzy różne obszary o średnich wartościach indukcji 26, 11 i 3 T.

Uzyskane wyniki badań strukturalnych i mössbauerowskich stopów Fe-Al otrzymanych metodą syntezy mechanicznej należałoby porównać z wynikami literaturowymi dla analogicznych stopów przygotowanych tą samą metodą, przy takich samych warunkach prowadzenia procesu syntezy mechanicznej. Można znaleźć kilka prac dotyczących stopów $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną (np. [86, 91 – 93]). W doświadczeniach opisanych w [91 – 93] proces syntezy mechanicznej prowadzony był jednak przy innych parametrach (inne początkowe rozmiary ziaren, inne rodzaje młynków, czasy mielenia). W eksperymentach [91, 92] w wyniku syntezy po 500 h utworzył się przesycony roztwór stały, a w widmach mössbauerowskich zaobserwowano szeroki asymetryczny dublet kwadrupolowy. W pracy [93] natomiast, po 720 h syntezy $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ utworzył się stop amorficzny a widmo mössbauerowskie stanowił także szeroki dublet, a raczej rozkład dubletów kwadrupolowych. Mielenie $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ w młynku wysokoenergetycznym [86] spowodowało utworzenie się roztworu stałego aluminium w żelazie o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, a po 32 h syntezy widmo mössbauerowskie próbki składało się, oprócz sekstetu $\alpha\text{-Fe}$, z paramagnetycznego dubletu, który przypisano utworzonemu roztworowi stałemu. W stopie $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ opisanym w niniejszej pracy występują dwie fazy: para- i ferromagnetyczna. Tak więc parametry prowadzenia procesu syntezy mechanicznej mają znaczny wpływ na niektóre właściwości magnetyczne otrzymywanych materiałów.

Dla stopu $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ zsyntetyzowanego mechanicznie, ale w młynku wysokoenergetycznym można znaleźć wyniki badań mössbauerowskich w publikacji [94]. Podobnie jak w niniejszej pracy w widmie zaobserwowano linie pochodzące od żelaza, które nie przereagowało w całości z aluminium. Jednak

przeprowadzenie syntezy mechanicznej przez ten sam okres czasu, ale przy większych szybkościach mielenia pozwoliło autorom pracy [94] na uzyskanie jednorodnej mieszaniny.

Wyniki badań otrzymane w niniejszej pracy można także porównać z danymi literaturowymi dla analogicznych stopów uzyskanych innymi metodami nierównowagowymi, np. poprzez rozpylanie [95, 96]. Analiza widm dyfrakcyjnych wykazała, że w przedziale koncentracji 0 – 55 % at. Al stopy Fe-Al miały strukturę nieuporządkowanych roztworów stałych o sieci bcc [95, 96]. Kształt widm mössbauerowskich jest podobny do widm próbek stopów uzyskanych w niniejszej pracy poprzez syntezę mechaniczną tylko w przypadku $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ (w przybliżeniu, ponieważ w [95, 96] przedstawiono widma dla $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$). Dla koncentracji 50 % at. Al w publikacji [95] widmo mössbauerowskie jest szerokim asymetrycznym dubletem. Porównując parametry oddziaływań nadsubtelnych można stwierdzić, że wartość średnia indukcji pola nadsubtelnego zsyntetyzowanego mechanicznie stopu $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ ($\langle B_{hf} \rangle = 29,6(1) \text{ T}$) jest większa od wartości B_{hf} otrzymanej dla stopów o analogicznym składzie chemicznym przygotowanych poprzez rozpylanie ($B_{hf} = 26 \text{ T}$ [95]). Jest ona także większa od wielkości pola nadsubtelnego zmierzonego w próbkach stopów $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ otrzymanych konwencjonalnie poprzez topienie w piecu łukowym ($B_{hf} = 22,3 \text{ T}$ [81]). Szczególnie interesujące są jednak stopy $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, których widmo mössbauerowskie zazwyczaj stanowi dublet paramagnetyczny. W niniejszych eksperymentach podczas syntezy utworzył się jednak dwufazowy stop paramagnetyczno-ferromagnetyczny. Wyodrębniona faza paramagnetyczna posiada rozszczepienie kwadrupolowe $\Delta = 0,32(1) \text{ mm/s}$, a wartość ta zbliżona jest do danych literaturowych (np. $\Delta = 0,35 \text{ mm/s}$ dla stopu $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ otrzymanego poprzez rozpylanie [95]). Zaobserwowane różnice spowodowane są tym, że w zsyntetyzowanych mechanicznie stopach Fe-Al występuje duży udział objętościowy granic ziaren. Wyznaczony na podstawie formuły (1.1) udział granic ziaren wynosi: 37 % dla stopu $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, 49 % dla $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ oraz 57 % dla $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$.

Interpretację wyników pomiarów mössbauerowskich prowadzi się najczęściej w oparciu o model lokalnego otoczenia. Na przykład w pracy [96] autorzy stwierdzili, że w każdym nieuporządkowanym stopie Fe-Al o zawartości aluminium z przedziału 20 – 80 % at. atomy żelaza występują w różnych stanach magnetycznych. Mianowicie, atomy Fe posiadające moment magnetyczny $2,2 \mu_B$ są otoczone przez 5 i więcej atomów Fe w strefie najbliższego otoczenia próbników jądrowych ^{57}Fe (czyli mają co najwyżej 3 atomy Al w I strefie koordynacyjnej). Atomy Fe mające moment magnetyczny $1,6 \mu_B$ są otoczone przez 4 atomy Al, natomiast atomy Fe posiadające w najbliższym otoczeniu więcej niż 4 atomy Al nie posiadają momentu magnetycznego. Dla

danej koncentracji aluminium w stopie występują wszystkie trzy stany magnetyczne atomów Fe z różnym prawdopodobieństwem [96].

W przypadku próbek uzyskanych w niniejszej pracy poprzez syntezę mechaniczną, opis zmierzonych widm mössbauerowskich przy założeniu ciągłego rozkładu pól nadsubtelnych pozwolił ustalić zakresy zmienności indukcji pól nadsubtelnych. Korzystając z danych literaturowych opracowano następnie widma doświadczalne w sposób dyskretny w celu obliczenia parametrów atomowego uporządkowania bliskiego zasięgu. Procedura postępowania wyglądała następująco:

- (1) najpierw obliczono wszystkie możliwe wartości indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego dla różnych konfiguracji atomów (m, n) domieszki zgodnie z relacją (4.11) i w oparciu o dane z prac [88, 97, 98]; przyjęto, że dla pierwszych trzech atomów Al w strefie najbliższego otoczenia próbników ^{57}Fe jeden atom Al w I strefie koordynacyjnej zmniejsza wartość indukcji pola nadsubtelnego o 2,54 T, zaś w II strefie odpowiednio o 0,89 T; natomiast dla czterech i więcej atomów Al w najbliższym otoczeniu ^{57}Fe wartość indukcji pola nadsubtelnego zmniejsza się o 4,7 T i o 0,89 T, gdy każdy kolejny atom Al znajdzie się odpowiednio w I i II strefie koordynacyjnej; tak więc relacja (4.11) przyjmuje postać:

$$B(m, n) = B(0, 0) - m \cdot 2,54 - n \cdot 0,89 \quad (6.1)$$

dla $m \leq 3$ oraz

$$B(m, n) = B(0, 0) - m \cdot 4,7 - n \cdot 0,89 \quad (6.2)$$

dla $m \geq 4$; ponadto przyjęto $B(0, 0) = -33$ T;

- (2) następnie do widm doświadczalnych wpasowano odpowiednią liczbę sekstetów z ustalonymi wartościami szerokości linii widmowych oraz indukcji pól nadsubtelnych przy założeniu liniowej korelacji pomiędzy nadsubtelnym polem magnetycznym a przesunięciem izomerycznym; liczba sekstetów wynikała z rozkładu dwumianowego (4.12) obliczonego dla odpowiedniej koncentracji aluminium w stopie, przy czym uwzględniono tylko te konfiguracje, które występują ze znaczącym prawdopodobieństwem; wolnymi parametrami w procedurze dopasowania było przesunięcie izomeryczne, rozszczepienie kwadrupolowe i stosunek natężeń linii widmowych;

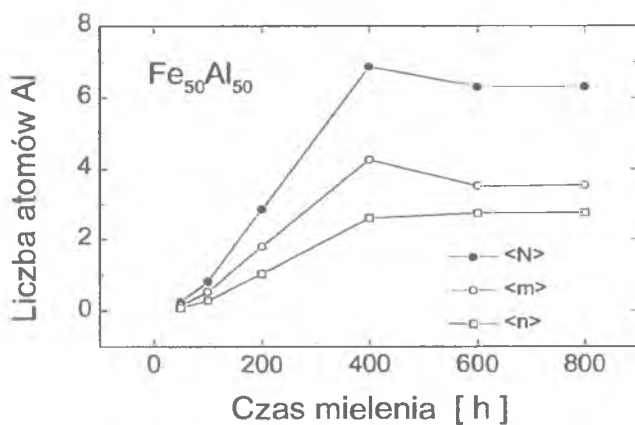
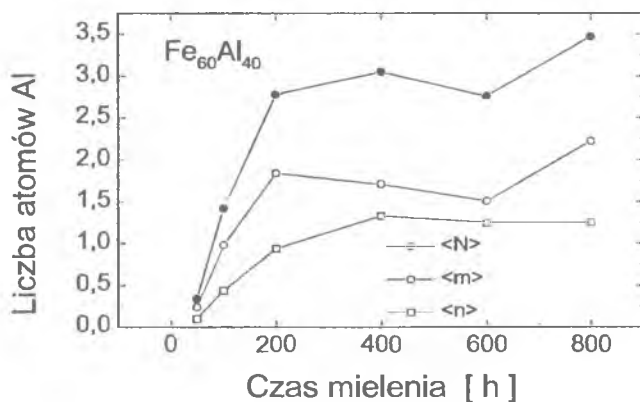
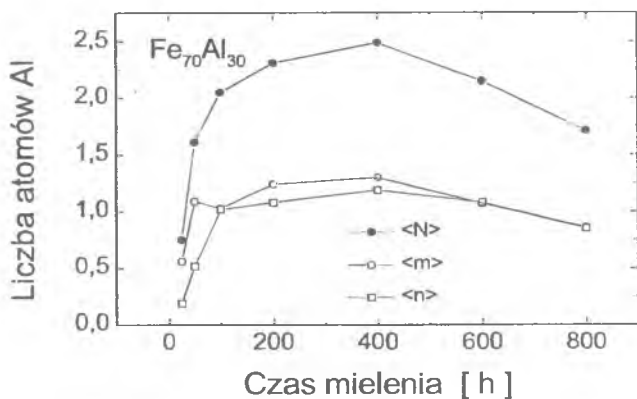
- (3) z opracowania numerycznego obliczono udział poszczególnych składowych w widmie otrzymując doświadczalne prawdopodobieństwo $P_d(m,n)$ wystąpienia danej konfiguracji (m,n) atomów domieszki;
- (4) następnie obliczono $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 korzystając z relacji (4.18), (4.14), (4.15) oraz (4.16).

Dzięki opisanej powyżej procedurze dla badanych stopów żelaza z aluminium zsyntetyzowanych mechanicznie otrzymano zależności parametrów $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 od czasu mielenia a wyniki przedstawione są na Rys. 12 i Rys.13.

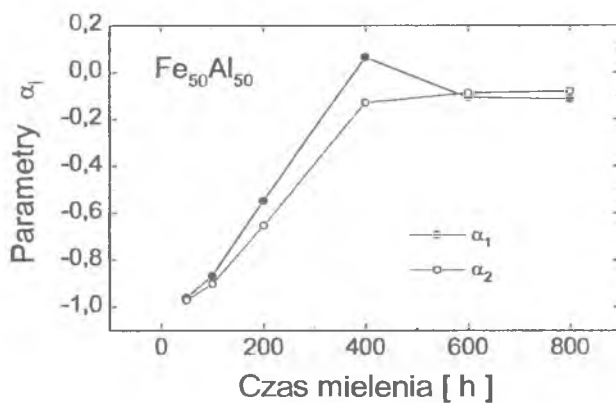
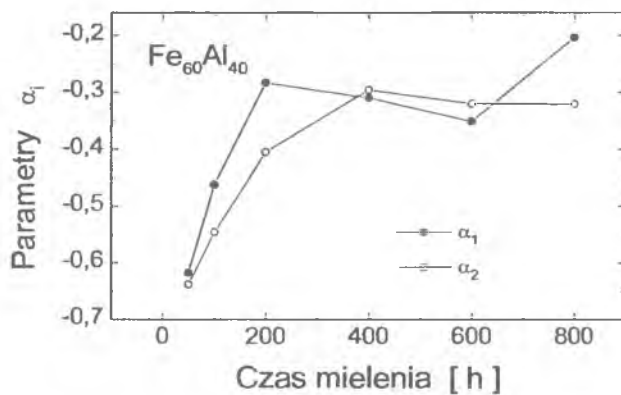
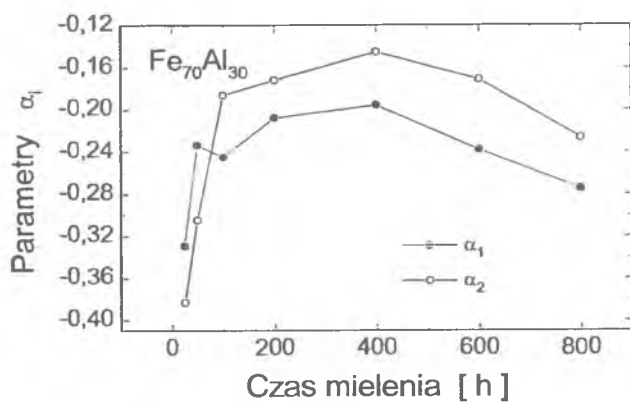
Biorąc pod uwagę ostateczny produkt syntezy można stwierdzić, że w przypadku gdy zawartość Al w stopie wynosi 30 i 40 % at. średnia liczba atomów domieszki w objętości I i II strefy koordynacyjnej $\langle N \rangle$ jest mniejsza od statystycznej N_s , która wynosi: $N_s = 4,2$ dla $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ i $N_s = 5,6$ dla $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$. Oznacza to, że rozkład atomów Al wokół próbników jądrowych ^{57}Fe nie jest jednorodny. Rozkład atomów Al w przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ jest zaś w przybliżeniu jednorodny ponieważ średnia liczba atomów domieszki w objętości I i II strefy koordynacyjnej jest zbliżona do wartości statystycznej $N_s = 7$.

Dla wszystkich badanych stopów Fe-Al parametry Warrena-Cowleya dla I i II strefy koordynacyjnej są ujemne co oznacza, że atomy domieszki Al tworzą klastery. Atomy domieszkowe Al niechętnie przebywają w otoczeniu atomów Fe, więc oddziaływanie między nimi jest odpychające. Znacznie różniące się od zera wartości parametrów α_i dla krótszych czasów mielenia świadczą o dużym stopniu klasteryzacji stopów poddawanych syntezie mechanicznej. W przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ wartości parametrów α_i dla ostatecznego produktu syntezy są zbliżone do zera co oznacza, że rozkład atomów Al w matrycy żelaza jest prawie statystyczny. Ogólnie można stwierdzić, że stopień klasteryzacji maleje wraz ze wzrostem czasu trwania syntezy mechanicznej.

Porównując obliczone teoretycznie prawdopodobieństwa $P(m,n)$ indywidualnych konfiguracji atomów z otrzymanymi doświadczalnie wartościami $P_d(m,n)$ nie stwierdzono żadnych korelacji między nimi. Tablice prawdopodobieństw $P(m,n)$ i $P_d(m,n)$ dla ostatecznych produktów syntezy umieszczono w dodatku A.



Rys.12. Zależność średniej liczby atomów Al w pierwszej – $\langle m \rangle$, w drugiej – $\langle n \rangle$ i obydwu razem – $\langle N \rangle$ strefach koordynacyjnych ^{57}Fe od czasu mielenia dla stopów Fe-Al



Rys. 13. Zależność parametrów Warrena-Cowleya od czasu mielenia dla stopów Fe-Al

Właściwości fizyczne stopów Fe-Ni są szeroko i dokładnie opisane w literaturze (np. [99-106]). Stopy te posiadają ciekawe właściwości magnetyczne. Duża wartość przenikalności magnetycznej i małe pole koercji w tzw. permalojach (stopy $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$, $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{68}$, $\text{Fe}_{21.5}\text{Ni}_{78.5}$) stwarza możliwości ich zastosowania jako rdzeni o małych gabarytach w urządzeniach elektromagnetycznych (np. w transformatorach, wzmacniaczach magnetycznych, itp.). Mała oporność elektryczna tych stopów ogranicza ich zastosowanie w urządzeniach wysokiej częstotliwości. Ostatnie badania wykazały, że bardzo małe cząsteczki stopów Fe-Ni, o rozmiarach rzędu 20 nm, charakteryzują się dużą wartością namagnesowania nasycenia oraz opornością elektryczną większą w porównaniu z materiałem litym, co pozwala na zastosowanie ich w urządzeniach elektromagnetycznych wysokiej częstotliwości [107]. Jedną z najciekawszych właściwości tych stopów jest efekt Invar, który charakteryzuje się tym, że wartość współczynnika liniowej rozszerzalności termicznej, w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej, spada prawie do zera [108]. W stopach Fe-Ni efekt Invar występuje w zakresie stężenia domieszki Ni 30 — 40 % at. [109]. Anomalie właściwości magnetycznych stopów w tym obszarze tłumaczy m.in. model Weissa, który przewiduje istnienie dwóch stanów spinowych atomów Fe w wysokotemperaturowej fazie γ (sieć regularna powierzchniowo centrowana) [110]. Moment magnetyczny atomu Fe w stanie nisko-spinowym wynosi $\mu = 0,5 \mu_B$, natomiast w stanie wysoko-spinowym $\mu = 2,8 \mu_B$. Istnienie w.w. stanów zostało eksperymentalnie potwierdzone w małych cząsteczkach Fe (rozmiary rzędu 50 nm) oraz Fe-Ni (rozmiary rzędu 10 — 15 nm) otrzymanych poprzez kondensację par metalu [111, 112].

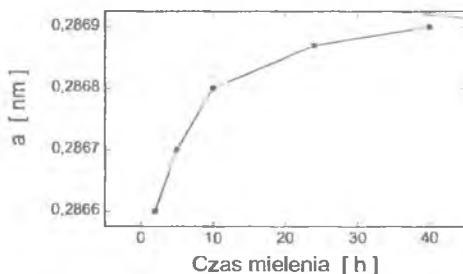
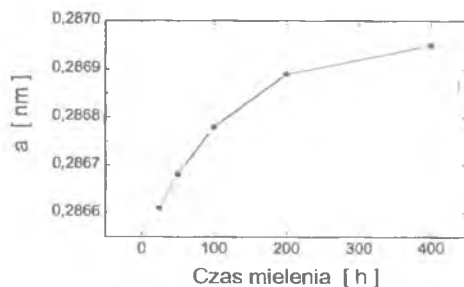
Stopy Fe-Ni posiadają dobre właściwości antykorozyjne i mechaniczne. Ostatnie badania nanokrystalicznych (rozmiary ziarna 36 — 37 nm) stopów Fe-Ni otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną a następnie sprasowanych pod wysokim ciśnieniem (~900 MPa) wykazały, że posiadają one wysoką wytrzymałość na naprężenia, która wzrasta wraz z szybkością odkształcenia w temperaturze pokojowej [113].

W niniejszej pracy syntezę mechaniczną stopów Fe-Ni przeprowadzono dla następujących składów chemicznych: $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. Badania dyfrakcyjne wykazały, że w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ w wyniku mielenia zarówno w młynku niskoenergetycznym jak i wysokoenergetycznym utworzył się roztwór stały Ni w żelazie, którego sieć krystalograficzna jest regularna przestrzennie centrowana (bcc). Wzrost stałej sieci w funkcji czasu mielenia zaobserwowany w obydwu przypadkach (Rys. 14) jest bardzo mały (o 0,12%). Wynika to z małej różnicy pomiędzy promieniami atomów Fe i Ni (odpowiednio 0,1240 nm i 0,1243 nm). Wyznaczone wartości stałych sieci dla stopów $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ wynoszące odpowiednio $a = 0,28695(5)$ nm w przypadku mielenia nisko-

energetycznego oraz $a = 0,28690(5)$ nm w mieleniu wysokoenergetycznym są zgodne z wynikami literaturowymi (np. $a = 0,2863$ nm w stopach $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ osadzanych elektrolitycznie [59]).

a)

b)

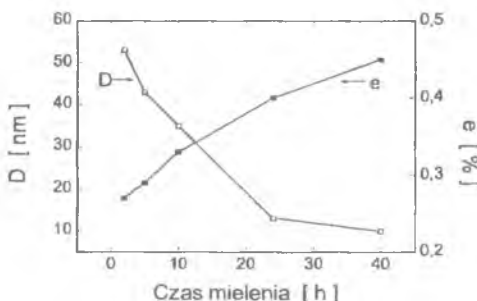
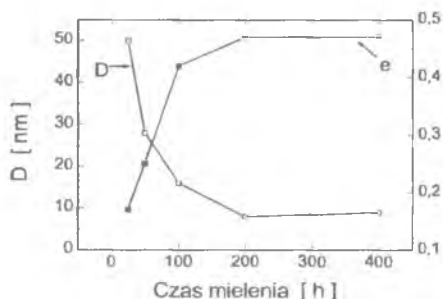


Rys. 14. Zmiana stałej sieci $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ w funkcji czasu mielenia w młynku: a) niskoenergetycznym; b) wysokoenergetycznym

Zależności średnich rozmiarów ziaren oraz średniego poziomu odkształceń sieci w funkcji czasu mielenia przedstawione są na Rys. 15. Rozmiary ziaren osiągnęły poziom 10 nm po 400 h mielenia w młynku niskoenergetycznym i po 40 h mielenia w młynku wysokoenergetycznym.

a)

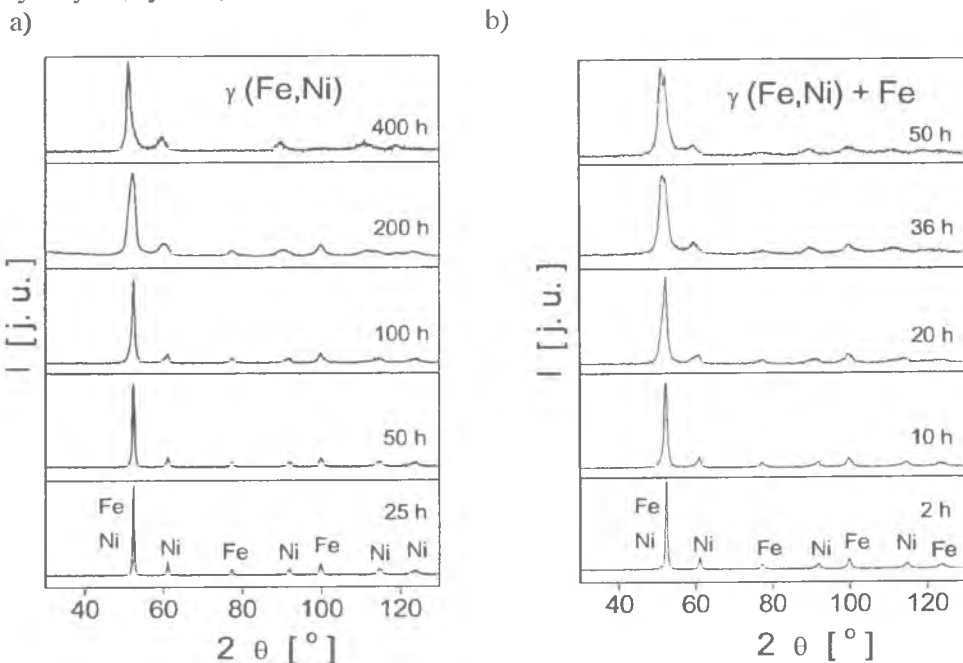
b)



Rys. 15. Zmiany średniej wielkości ziaren i średniego poziomu odkształceń sieci stopów $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ w funkcji czasu mielenia w młynku: a) niskoenergetycznym; b) wysokoenergetycznym

W przypadku mielenia niskoenergetycznego przełomowym okresem czasu, po którym następuje nasycenie w zależnościach $D(t)$ i $e(t)$ jest 200 h. Tak wyraźnego nasycenia nie zaobserwowano w analogicznych zależnościach dla mielenia wysokoenergetycznego. Wierzchołki Ni w widmach dyfrakcyjnych $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ mielonych w młynku wysokoenergetycznym zanikły po 24 h syntezy. Tak więc czas potrzebny na utworzenie stopu $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ poprzez syntezę mechaniczną jest prawie 10 razy krótszy w przypadku mielenia wysokoenergetycznego w porównaniu z procesem niskoenergetycznym.

W przypadku $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ zaobserwowano pewne różnice w widmach dyfrakcyjnych próbek mielonych w młynku niskoenergetycznym i wysokoenergetycznym (Rys. 16).

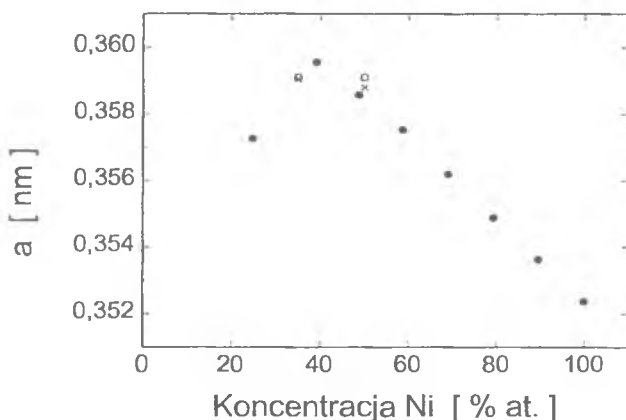


Rys. 16. Zestaw widm dyfrakcyjnych dla $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ zsyntetyzowanych mechanicznie w młynku: a) niskoenergetycznym; b) wysokoenergetycznym

Po 36 h mielenia w młynku wysokoenergetycznym utworzył się roztwór stały $\gamma (\text{Fe, Ni})$ tzw. taenit, przy czym nie cała ilość żelaza przereagowała z niklem. W widmie dyfrakcyjnym (Rys. 16 b) można zaobserwować dla kąta $2\theta \approx 52^\circ$ podwójną linię, złożoną z linii pochodzącej od taenitu i linii pochodzącej od żelaza. Poza tym stwierdzono, że roztwór stały powstał poprzez rozpuszczenie się żelaza w niklu, zaś jego sieć jest regularna powierzchniowo centrowana (fcc). Stałą sieci taenitu wyznaczono z położenia wysokokątowej linii (220) (przy ok. 90°). Wynosi ona $a = 0,35911(5)$ nm i jest zgodna z danymi tablicowymi dla taenitu (Rys. 17) [114]. Mielenie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ w młynku niskoenergetycznym także spowodowało utworzenie się taenitu, którego stała sieci wynosi $a = 0,35906(5)$ nm. W tym przypadku żelazo całkowicie rozpuściło się w sieci niklu. Średnie rozmiary ziaren utworzonego stopu wynoszą w tym przypadku 10 nm, zaś średni poziom odkształceń sieci 0,66 %.

Synteza mechaniczna $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ doprowadziła do utworzenia się taenitu po okresie 200 h mielenia w młynku niskoenergetycznym i po 22 h mielenia w młynku wysokoenergetycznym. Stałe sieci wynoszą odpowiednio:

$a = 0,35881(5)$ nm w przypadku mielenia niskoenergetycznego oraz $a = 0,35911(5)$ nm w przypadku mielenia wysokoenergetycznego (Rys. 17). W obydwu procesach syntezy utworzył się roztwór stały γ (Fe, Ni) ze średnimi rozmiarami ziaren 14 nm i średnim poziomem odkształceń sieci 0,50 %.

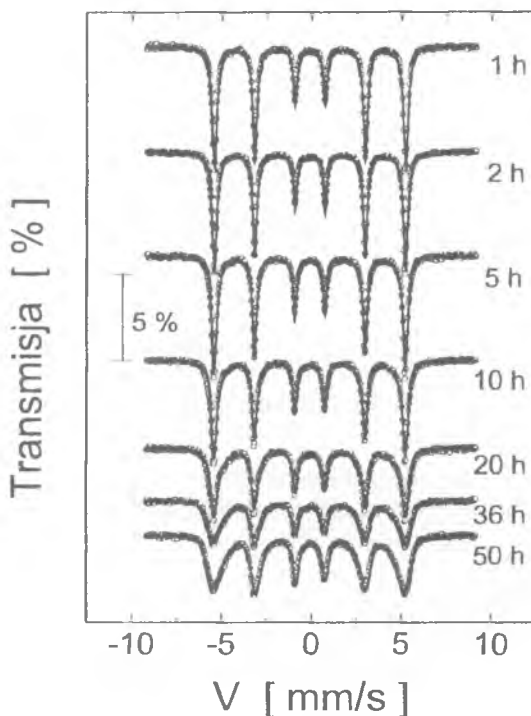


Rys. 17. Stała sieci taenitu w zależności od koncentracji niklu: • – stała sieci dla stopów Fe₆₅Ni₃₅ i Fe₅₀Ni₅₀ zsyntetyzowanych w młynku niskoenergetycznym, ° – w młynku wysokoenergetycznym, * – dane z tablic [114]

W krzywych kalorymetrycznych taenitu nie uwidoczniły się żadne efekty cieplne a w widmach dyfrakcyjnych próbek Fe₆₅Ni₃₅ oraz Fe₅₀Ni₅₀ po wygrzaniu nie pojawiły się żadne inne dodatkowe linie. Efekty te świadczą o stabilności termicznej taenitu utworzonego poprzez syntezę mechaniczną. Ponadto badania dyfraktometryczne wykazały, że w końcowych produktach mielenia wygrzanych do temperatury 1000 K nastąpił rozrost ziaren i spadek poziomu odkształceń sieci. Średnie rozmiary ziaren wynosiły odpowiednio 15, 25 i 70 nm dla Fe₈₀Ni₂₀, Fe₆₅Ni₃₅ oraz Fe₅₀Ni₅₀.

W oparciu o wyniki analizy dyfrakcyjnej można stwierdzić, że intensywność procesu syntezy mechanicznej ma niewielki wpływ na strukturę stopów Fe₈₀Ni₂₀, Fe₆₅Ni₃₅ oraz Fe₅₀Ni₅₀. W przypadku Fe₈₀Ni₂₀ nieco inny jest charakter zmian średniej wielkości ziaren i średniego poziomu odkształceń sieci w funkcji czasu mielenia w młynku niskoenergetycznym i wysokoenergetycznym, jednak stałe sieci utworzonego roztworu stałego są praktycznie takie same. W procesie mielenia Fe₆₅Ni₃₅ jednorodny stop uzyskano w młynku niskoenergetycznym, ale wartości stałych sieci taenitu zsyntetyzowanego w obu użytych młynkach nie różnią się znacząco. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi można stwierdzić pełną zgodność rodzaju i stałych sieci z analogicznymi wielkościami uzyskanymi dla stopów osadzanych elektrolitycznie [59], otrzymanych przez naparowanie [107] lub syntezę mechaniczną [115]. Ważniejszym jednak wynikiem jest to, że synteza mechaniczna pozwoliła

rozszerzyć granice rozpuszczalności w stanie stałym, zarówno niklu w sieci żelaza do 20 % at. Ni (w warunkach równowagowych granica ta wynosi ok. 6 % at. Ni [85]), jak i żelaza w sieci niklu do 65 % at. Fe (w warunkach równowagi granica ta wynosi 5 % at. Fe [85]).

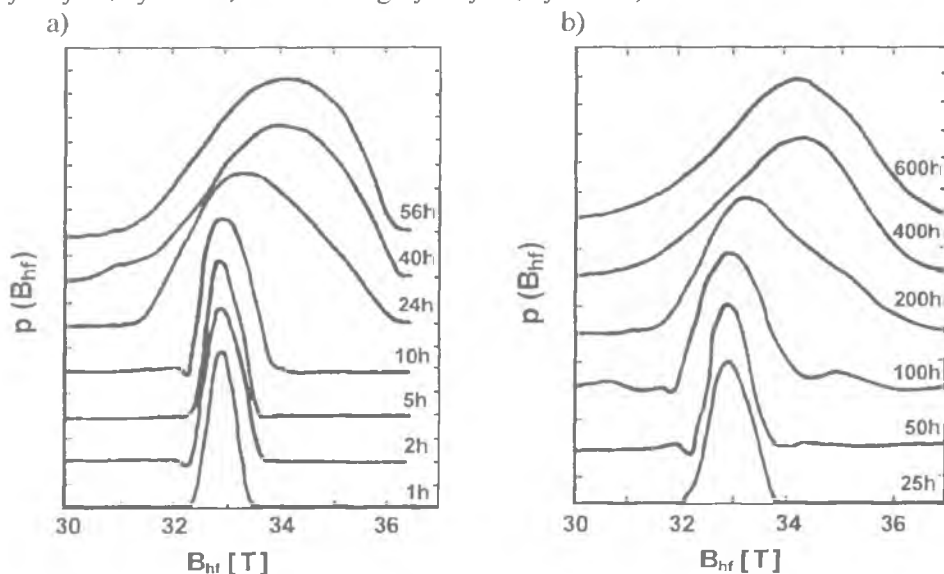


Rys. 18. Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej dla $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ zsyntetyzowanego w młynku wysokoenergetycznym

Pomiary widm mössbauerowskich pozwoliły prześledzić procesy tworzenia się stopów Fe-Ni i określić panujące w nich uporządkowanie magnetyczne. Przykładowy zestaw widm dla stopów $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ otrzymanych poprzez syntezę w młynku wysokoenergetycznym przedstawia Rys. 18.

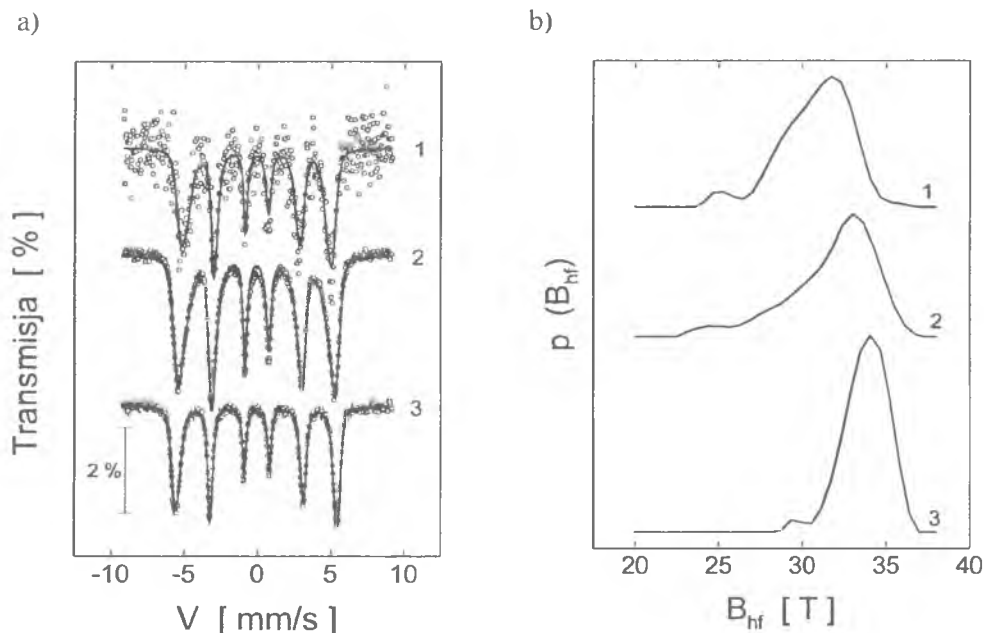
Można zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu mielenia linie widmowe ulegają poszerzeniu. Szerokość połówkowa linii Γ dla próbki mielonej przez 1 h wynosi $\Gamma = 0,125(5)$ mm/s. Kolejne widma składają się z kilku składowych sekstetów. W widmie próbki stopu $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ mielonego przez 50 h szerokość połówkowa linii składowego sekstetu wynosi $\Gamma = 0,200(5)$ mm/s. W przypadku stopów $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ linie widmowe uległy poszerzeniu odpowiednio do $\Gamma = 0,170(5)$ i $\Gamma = 0,230(5)$ mm/s. Poszerzenie linii widmowych wynika z następujących przyczyn: rozdrobnienia materiału i wzrostu odkształceń sieci oraz tworzenia się stopu.

Widma mössbauerowskie opracowano metodą rozkładu pól nadsubtelnych [90]. Rys. 19 przedstawia rozkłady pól nadsubtelnych otrzymane dla stopów $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ mielonych przez kolejne okresy czasu w młynku wysokoenergetycznym (Rys. 19 a) i niskoenergetycznym (Rys. 19 b).



Rys. 19. Rozkłady nadsubtelnych pól magnetycznych w stopach $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ zsyntetyzowanych mechanicznie w młynku: a) wysokoenergetycznym; b) niskoenergetycznym

Można zaobserwować, że maksimum rozkładów przesuwają się w stronę wyższych wartości indukcji pól nadsubtelnych wraz z czasem mielenia. Po 24 h mielenia wysokoenergetycznego i 200 h mielenia niskoenergetycznego rozkłady ulegają znacznemu poszerzeniu. Oznacza to, że w utworzonym stopie występuje wiele różnych konfiguracji atomów Ni wokół próbników jądrowych ^{57}Fe . Na poszerzenie rozkładów ma także wpływ zmniejszenie się rozmiarów ziaren oraz duża liczba defektów w mielonych próbkach. Średnie wartości indukcji pola nadsubtelnego wyznaczone z rozkładów wynoszą $\langle B_{hf} \rangle = 33,8(1)$ T oraz $\langle B_{hf} \rangle = 33,9(1)$ T dla stopu $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ zsyntetyzowanego odpowiednio w młynku niskoenergetycznym i wysokoenergetycznym, a więc intensywność mielenia nie wpływa zasadniczo na wielkość oddziaływań nadsubtelnych. Rys. 20 przedstawia widma mössbauerowskie i rozkłady pól nadsubtelnych dla końcowych produktów syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ w młynku wysokoenergetycznym. Średnie wartości indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego wynoszą odpowiednio: $\langle B_{hf} \rangle = 33,8(1)$ T dla $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\langle B_{hf} \rangle = 29,5(4)$ T dla $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oraz $\langle B_{hf} \rangle = 30,5(1)$ T dla $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$.



Rys. 20. a) Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej, b) rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych dla końcowych produktów syntezy mechanicznej: 1 – $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, 2 – $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ i 3 – $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ w młynku wysokoenergetycznym

Otrzymane wyniki można porównać z dostępnymi danymi literaturowymi. Podobne wartości średnich indukcji pól nadsubtelnych otrzymano dla stopów o analogicznym składzie chemicznym przygotowanych poprzez syntezę mechaniczną w młynku planetarnym, tj. 33,9, 26,6 oraz 30,6 T dla zawartości niklu odpowiednio 20, 35 i 50 % at. [116]. Dla zbliżonego pod względem składu chemicznego stopu $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ również zsyntetyzowanego mechanicznie, średnia wartość indukcji pola nadsubtelnego wynosiła 31 T [117]. Można ponadto stwierdzić, że w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ i $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ otrzymane średnie wartości indukcji pól nadsubtelnych są nieco mniejsze niż dla analogicznych stopów przygotowanych konwencjonalnie, tj. poprzez stapianie składników i sproszkowanie do rozmiarów ziarna rzędu kilkudziesięciu μm ($\langle B_{hf} \rangle = 34,2$ T dla $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ [100], zaś $\langle B_{hf} \rangle = 31,2$ T dla $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ [102]). W przypadku $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ odwrotnie, otrzymana wartość $\langle B_{hf} \rangle$ jest większa niż dla stopów otrzymanych poprzez stapianie ($\langle B_{hf} \rangle = 27$ T [99]). Wynik ten nie jest jednak zaskoczeniem, ponieważ w obszarze Invar mogą występować różne anomalie. Dla koncentracji ok. 30 % at. Ni wartość indukcji pola nadsubtelnego zanika do zera, a w stopach Fe-Ni o zawartości niklu 30 – 40 % at. następuje przejście fazowe bcc $\rightarrow$ fcc [99, 101]. W próbkach stopów otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną, gdzie granice rozpuszczalności składników są poprzysuwane, również obszar Invar może

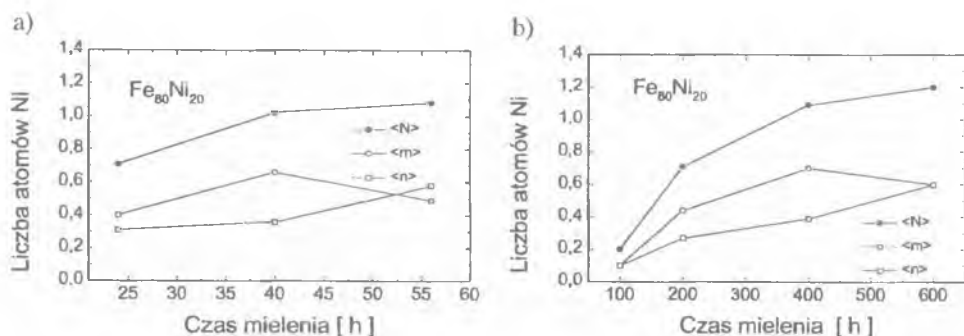
wystąpić w innym zakresie koncentracji niklu. Ostatnie badania wykazały, że w stopach zsyntetyzowanych mechanicznie obszar przejściowy leży w granicach 22 – 28 % at. Ni [118]. Lecz Invarowe anomalie zanikają w stopach, w których można zwiększyć dyfuzję poszczególnych składników, jak np. w próbkach Fe-Ni poddanych napromieniowaniu [119]. Podczas procesu syntezy mechanicznej powstają liczne defekty strukturalne, a więc dyfuzja składników stopu jest ułatwiona i nie tworzy się stop z anomalną wielkością pola nadsubtelnego. Wyższą wartość średnią indukcji pola nadsubtelnego w badanym w niniejszej pracy stopie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ można powiązać z wysokim poziomem odkształceń sieci (0,66 %). Podobny efekt został zaobserwowany dla mielonego żelaza, w którym po 100 h mielenia w młynku wysokoenergetycznym wartość indukcji pola nadsubtelnego wzrosła o około 0,4 T [120]. Różnice w wielkościach pól nadsubtelnych stopów Fe-Ni zsyntetyzowanych mechanicznie w porównaniu z polami w analogicznych stopach posiadających ziarna o większych rozmiarach (rzędu mikrometrów) mogą też wynikać z dużego udziału objętościowego granic ziaren. Udział ten wyznaczony na podstawie formuły (1.1) wynosi: 30 % dla $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, 27 % dla $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oraz 20 % dla $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Interpretację wyników badań mössbauerowskich dla stopów Fe-Ni zsyntetyzowanych mechanicznie przeprowadzono według procedury opisanej dla układu Fe-Al. Jednak w tym przypadku pojawiły się pewne trudności. Po pierwsze w układzie występują dwie fazy (bcc i fcc) a zależność indukcji pola nadsubtelnego od zawartości Ni jest dużo bardziej skomplikowana niż dla Fe-Al. Początkowo pole nadsubtelne wzrasta i osiąga maksymalną wartość ok. 35 T dla 20 % at. Ni. W przedziale koncentracji 25 – 30 % at. następuje gwałtowny spadek wartości pola nadsubtelnego aż do zera, a następnie pole wzrasta do ok. 30 T dla 40 % at. Ni i maleje do 26 T dla zawartości niklu bliskiej 100 % at. [99, 107].

W oparciu o prace [121 – 123] dla fazy bcc przyjęto, że jeden atom niklu w I strefie koordynacyjnej zwiększa wartość indukcji pola nadsubtelnego w obszarze jądra ^{57}Fe o 0,94 T, zaś w II strefie o 0,7 T. Tak więc relacja (4.11) przybiera postać:

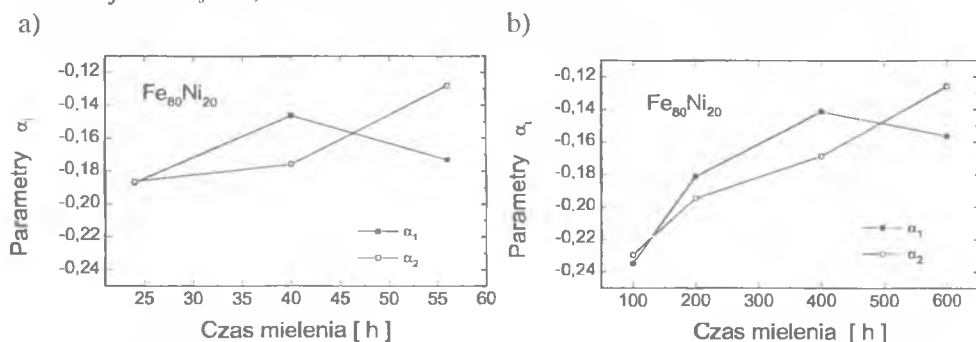
$$B(m, n) = B(0, 0) + m \cdot 0,94 + n \cdot 0,70, \quad (6.3)$$

przy czym $B(0, 0) = -33,3$ T zgodnie z [123]. Korzystając z relacji (4.18), (4.14), (4.15) oraz (4.16) obliczono $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 i otrzymano zależności tych parametrów od czasu mielenia, które przedstawiają Rys. 21 i 22.



Rys. 21. Zależność średniej liczby atomów Ni w pierwszej – $\langle m \rangle$, w drugiej – $\langle n \rangle$ i obydwu razem – $\langle N \rangle$ strefach koordynacyjnych ^{57}Fe od czasu mielenia dla stopu $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ zsyntetyzowanego w młynku: a) wysokoenergetycznym; b) niskoenergetycznym

Można stwierdzić podobne zależności $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$ i $\langle n \rangle$ od czasu mielenia jak w układzie Fe-Al. W obydwu przypadkach syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ w młynku niskoenergetycznym i wysokoenergetycznym średnia liczba atomów Ni w objętości I i II strefy koordynacyjnej – $\langle N \rangle$ jest mniejsza od statystycznej, która wynosi $N_s = 2,8$.



Rys. 22. Zależność parametrów Warrena-Cowleya od czasu mielenia dla stopu $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ zsyntetyzowanego w młynku: a) wysokoenergetycznym; b) niskoenergetycznym

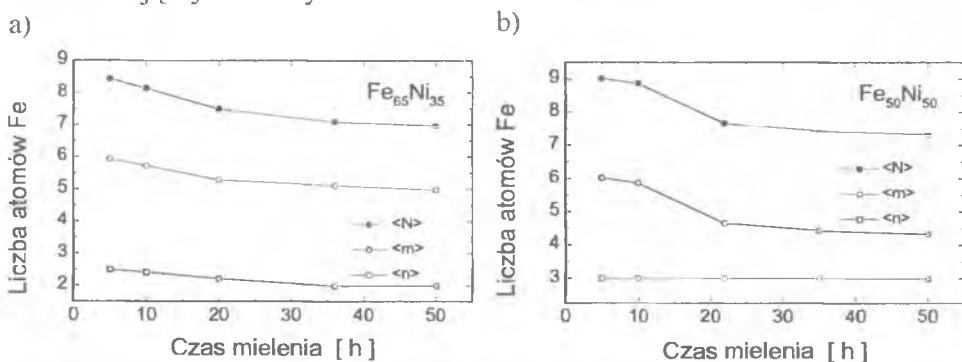
Parametry Warrena-Cowleya są ujemne, a więc domieszki Ni tworzą klaster. Dużość wartości parametrów α_i świadczą o znacznym stopniu klasteryzacji w początkowych etapach mielenia.

Dla stopów $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ i $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ podobne obliczenia przeprowadzono w nieco inny sposób. Mianowicie, w tym przypadku wygodniej jest jako domieszkę potraktować żelazo, które rozpuszcza się w sieci niklu. Tak też sugerują wyniki analizy dyfrakcyjnej oraz dane w pracach [74, 102, 124, 125]. W niniejszych obliczeniach przyjęto, że wartość zmiany indukcji pola nadsubtelnego w obszarze jądra ^{57}Fe spowodowana zastąpieniem atomu Ni przez atom Fe w I

strefie koordynacyjnej wynosi $\Delta B_I = 1,08$ T, zaś w II strefie $\Delta B_2 = -0,34$ T [74]. Tak więc relacja (4.11) przybiera następującą postać:

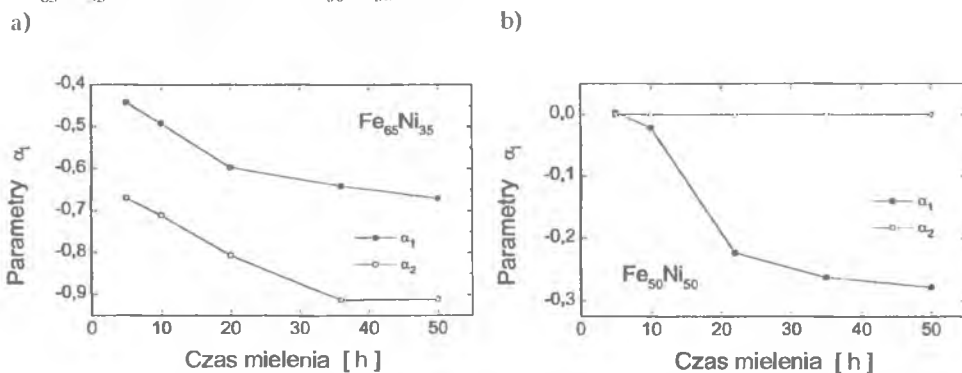
$$B(m, n) = B(0, 0) + m \cdot 1,08 - n \cdot 0,34, \quad (6.4)$$

przy czym $B(0, 0) = -27,5$ T oznacza wartość indukcji pola nadsubtelnego w obszarze jądra ^{57}Fe , które posiada w najbliższym otoczeniu tylko atomy niklu. Ponieważ odwrócono role – domieszką jest teraz żelazo, zależności parametrów $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 od czasu mielenia będą miały teraz inny przebieg, co uwidaczniają Rys. 23 i Rys. 24.



Rys. 23. Zależność średniej liczby atomów Fe w pierwszej – $\langle m \rangle$, w drugiej – $\langle n \rangle$ i obydwu razem – $\langle N \rangle$ strefach koordynacyjnych ^{57}Fe od czasu mielenia dla stopów: a) Fe₆₅Ni₃₅; b) Fe₅₀Ni₅₀ zsyntetyzowanych w młynku wysokoenergetycznym

Także w tym przypadku średnia liczba atomów Fe w objętości I i II strefy koordynacyjnej $\langle N \rangle$ jest mniejsza od statystycznej, która wynosi: $N_s = 11,7$ dla Fe₆₅Ni₃₅ oraz $N_s = 9$ dla Fe₅₀Ni₅₀.



Rys. 24. Zależność parametrów Warrena-Cowleya od czasu mielenia dla stopów: a) Fe₆₅Ni₃₅; b) Fe₅₀Ni₅₀ zsyntetyzowanych w młynku wysokoenergetycznym

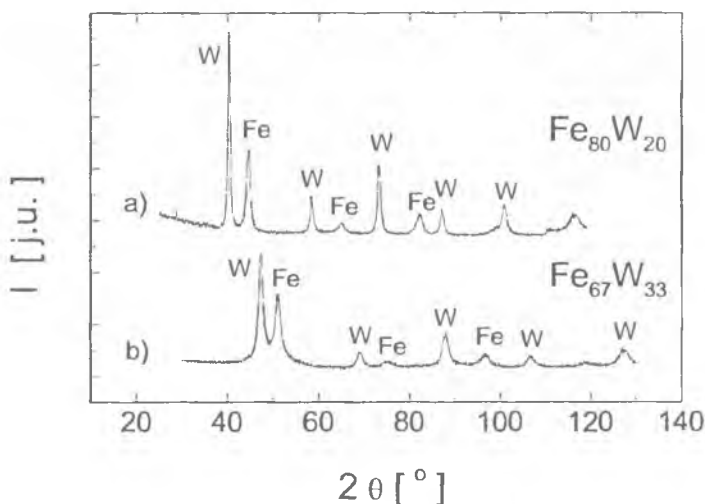
Można zauważyć, że wartości parametrów Warrena-Cowleya dla I strefy koordynacyjnej, α_1 , znacznie różnią się od zera i są ujemne, a więc atomy żelaza z najbliższego otoczenia próbników jądrowych ^{57}Fe w badanych stopach zsyntetyzowanych mechanicznie także tworzą klastery. W przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ wyniki obliczeń wskazują na statystyczny rozkład atomów żelaza w II strefie koordynacyjnej ponieważ $\alpha_2 = 0$. Tablice prawdopodobieństw $P(m,n)$ i $P_d(m,n)$ dla ostatecznych produktów syntezy żelaza z niklem umieszczono w dodatku A. Podobnie jak w przypadku układu Fe-Al wielkości prawdopodobieństw indywidualnych konfiguracji atomów uzyskane doświadczalnie są albo większe, albo mniejsze od obliczonych teoretycznie i nie stwierdzono żadnych korelacji między nimi.

Fe-W

W diagramie równowagi fazowej układu Fe-W można zauważyć, że granica rozpuszczalności w stanie stałym żelaza w wolframie wynosi ok. 2,5 % at. Fe, wolfram natomiast praktycznie nie rozpuszcza się w sieci żelaza [85]. Metale te różnią się znacznie temperaturą topnienia, która dla żelaza wynosi 1812 K, zaś dla wolframu 3683 K. Dzięki syntezie mechanicznej można otrzymać stopy Fe-W ze znacznie rozszerzonymi w porównaniu z warunkami równowagowymi granicami rozpuszczalności żelaza w sieci wolframu i wolframu w sieci żelaza (do 20 % at. [126]). Pod względem właściwości magnetycznych stopy Fe-W charakteryzują się tym, że temperatura Curie nie zależy od zawartości wolframu w przedziale 0 — 33 % at. W [85].

Jedną z zalet syntezy mechanicznej jest możliwość uzyskania tą metodą stopów amorficznych. Pierwsze badania nad procesem amorfizacji poprzez syntezę mechaniczną przeprowadzono dla układu Ni-Nb [127]. W układach dwuskładnikowych proces amorfizacji zachodzi, gdy tzw. ciepło mieszania jest ujemne i posiada dużą wartość [128]. Ostatnie badania przeprowadzone dla układów Cu-Ag, Cu-Ta, Cu-Cr i Cu-W wykazały, że możliwa jest reakcja przejścia w stan amorficzny również w układach wykazujących dodatnie ciepło mieszania [129 – 132]. Obliczono i sprawdzono doświadczalnie, że również w stopach Fe-W możliwy jest proces amorfizacji, pomimo dodatniego ciepła mieszania wynoszącego 15 kJ/g-atom dla składu równoatomowego w temperaturze 500°C [126]. Korzystając z diagramów równowagi fazowej, dostępnych danych termodynamicznych oraz wielkości ciepła przejść fazowych określonych doświadczalnie metodami kalorymetrii, w pracy [126] pokazano, że w przedziale koncentracji 18 — 43 % at. W, energia Gibbsa fazy amorficznej jest niższa od energii tworzenia roztworu stałego. Jednakże, ponieważ ta różnica jest niewielka, roztwór stały z fazą amorficzną często współistnieją ze sobą. W eksperymentach nad Fe-W mielonymi mechanicznie w młynku planetarnym stan amorficzny uzyskano w stopach $\text{Fe}_{70}\text{W}_{30}$ oraz $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ po 1700 h syntezy [126].

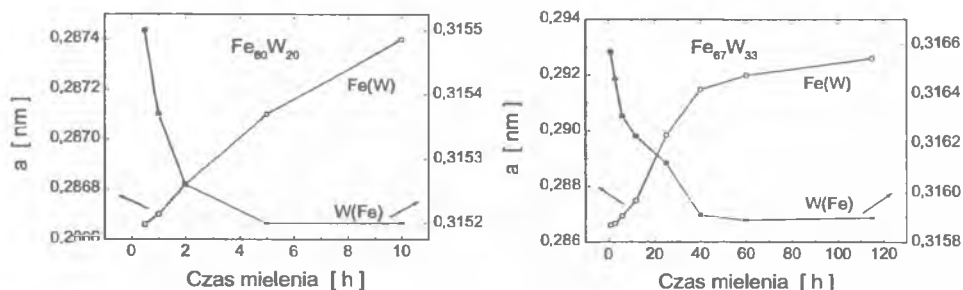
W procesach syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ przeprowadzonych w niniejszej pracy w młynku niskoenergetycznym i wysokoenergetycznym oraz $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ w młynku wysokoenergetycznym powstały dwa roztwory stałe, tj. roztwór stały wolframu w sieci żelaza $\text{Fe}(\text{W})$ oraz roztwór stały żelaza w sieci wolframu $\text{W}(\text{Fe})$. Świadczą o tym widma dyfrakcyjne próbek pobranych po kolejnych okresach mielenia, w których zaobserwowano przesunięcia wierzchołków Bragga pochodzących od Fe w stronę mniejszych kątów 2θ oraz przesunięcia wierzchołków pochodzących od wolframu w stronę większych kątów 2θ . Rys. 25 przedstawia widma dyfrakcyjne stopów $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ i $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ uzyskanych odpowiednio po 10 i 115 h mielenia w młynkach wysokoenergetycznych. Utworzone roztwory stałe posiadają sieć regularną przestrzennie centrowaną. Ponadto we wszystkich przypadkach nie zaobserwowano w widmach typowego dla fazy amorficznej „halo”. Nie powstała także faza międzymetaliczna $\lambda(\text{Fe}_2\text{W})$ występująca w układzie równowagi fazowej dla ok. 33 % at. W [85].



Rys. 25. Widma dyfrakcyjne dla końcowych produktów syntezy mechanicznej: a) $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$; (pomiar z użyciem linii $\text{CuK}\alpha$); b) $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$; (pomiar z użyciem linii $\text{CoK}\alpha$)

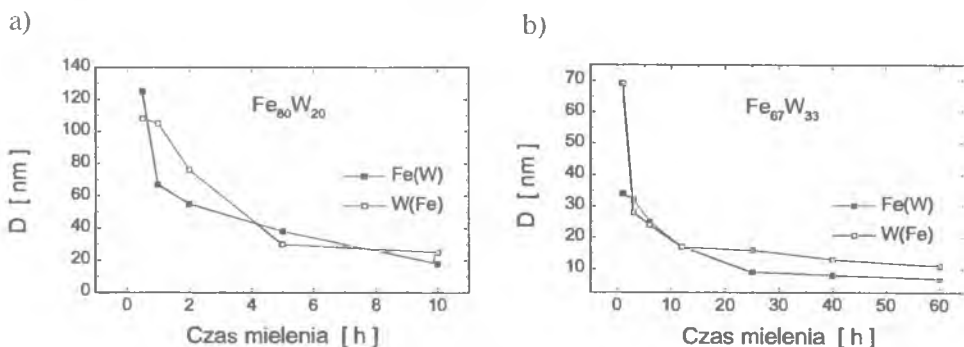
Z położenia wysokokątowych linii dyfrakcyjnych $\text{Fe}(211)$ oraz $\text{W}(211)$ wyznaczono stałe sieci (Rys. 26 a i b). Można zauważyć, że wielkość stałej sieci roztworu $\text{Fe}(\text{W})$ wzrasta, natomiast roztworu $\text{W}(\text{Fe})$ maleje wraz ze wzrostem czasu mielenia. Względna zmiana stałej sieci roztworu $\text{Fe}(\text{W})$ wynosi ok. 2,1 % w przypadku $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ oraz ok. 0,3 % w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$. W roztworze $\text{W}(\text{Fe})$ względna zmiana stałej sieci jest dużo mniejsza i wynosi odpowiednio 0,21 % oraz 0,09 %. Zmiany wielkości stałych sieci wynikają z różnicy promieni atomowych Fe (0,124 nm) i W (0,137 nm) i są bezpośrednim dowodem na to, że

w procesie syntezy mechanicznej powstał stop. Wykresy zależności stałej sieci od czasu mielenia sugerują, że skład chemiczny roztworów stałych Fe(W) oraz



Rys. 26. Zmiany wielkości stałej sieci roztworów stałych Fe(W) i W(Fe) w funkcji czasu mielenia w stopach: a) $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$; b) $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$

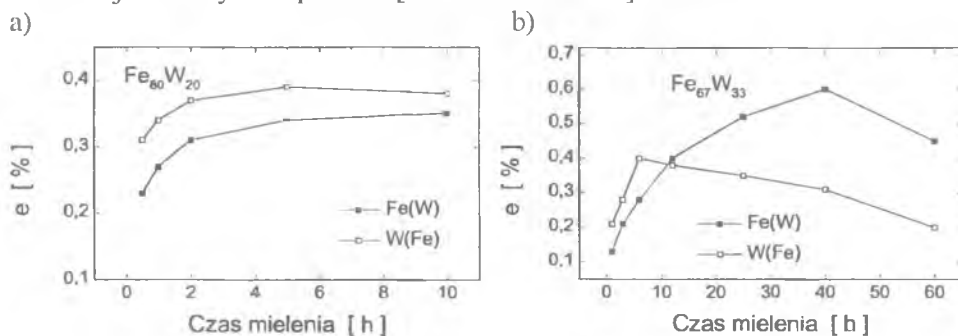
W(Fe) zmienia się podczas procesu syntezy mechanicznej. Dokładne określenie tego składu na każdym etapie procesu syntezy jest skomplikowane. Na podstawie prawa Vegarda, które jest w przybliżeniu spełnione dla układu Fe-W [133, 134] oraz uzyskanych w niniejszej pracy wartości stałych sieci oszacowano skład chemiczny końcowych produktów mielenia. W przypadku syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ utworzone roztwory stałe mają następujący skład chemiczny: roztwór wolframu w żelazie – Fe_{97}W_3 , natomiast roztwór żelaza w wolfranie – W_{95}Fe_5 . Skład chemiczny roztworów Fe(W) i W(Fe) uzyskanych podczas syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ jest następujący: $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ oraz W_{97}Fe_3 . To oszacowanie pozwala stwierdzić, że podczas procesów syntezy mechanicznej opisanych w niniejszej pracy granica rozpuszczalności wolframu w sieci żelaza została przesunięta do 20 % at. W (w warunkach równowagowych granica ta wynosi praktycznie zero), natomiast zakres rozpuszczalności żelaza w sieci wolframu został rozszerzony z 2,5 % at. do 5 % at. Fe.



Rys. 27. Zmiany średnich wielkości ziaren roztworów stałych Fe(W) i W(Fe) w funkcji czasu mielenia w stopach: a) $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$; b) $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$

Z poszerzenia wierzchołków dyfrakcyjnych wyznaczono także średnie wielkości ziaren i średni poziom odkształceń sieci w funkcji czasu mielenia (Rys. 27 a i b oraz Rys. 28 a i b). Otrzymane zależności mają podobny przebieg jak w przypadku syntezy stopów Fe-Al i Fe-Ni. Można zaobserwować charakterystyczne nasycenie rozmiaru ziaren po ok. 10 h mielenia w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ i ok. 40 h mielenia w stopach $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$.

Wyniki badań strukturalnych można porównać z danymi literaturowymi. Tworzenie się mieszaniny dwóch roztworów stałych zaobserwowano we wczesnych etapach procesu syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{50}\text{W}_{50}$ prowadzonej w młynku planetarnym [135] a także po 21 h mielenia $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ [136]. Występują małe rozbieżności w wartościach stałych sieci, ale mogą one być spowodowane różnicami w parametrach procesów syntezy mechanicznej. Na podstawie informacji zawartych w pracach [126, 135, 137, 138] można stwierdzić, że



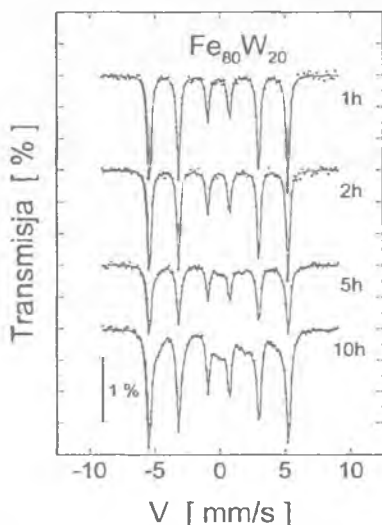
Rys. 28. Zmiany średniego poziomu odkształceń sieci roztworów stałych Fe(W) i W(Fe) w funkcji czasu mielenia w stopach: a) $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$; b) $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$

proces amorfizacji w stopach Fe-W syntetyzowanych mechanicznie zachodzi po długich okresach mielenia. W niniejszej pracy stopy $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ i $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ uzyskane po dosyć krótkich okresach mielenia nie są amorficzne i w tym względzie uzyskane wyniki nie są zgodne z obliczeniami teoretycznymi w pracy [126]. Jednakże nie można powiedzieć, że dłuższe mielenie tych stopów doprowadzi do zamorfizowania się próbek. Na przykład w pracy [139] dłuższe prowadzenie procesu syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ doprowadziło do utworzenia się mieszaniny aż trzech faz: roztworów stałych Fe(W) i W(Fe) oraz Fe_2W .

Widma mössbauerowskie dla próbek stopów $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ i $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ otrzymanych w wyniku syntezy mechanicznej przedstawione są na Rys. 29 i Rys. 30. W przypadku $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ kolejne widma opracowano numerycznie poprzez dopasowanie składowych dyskretnych. Parametry oddziaływań nadsubtelnych poszczególnych składowych przedstawiono w Tabeli 4.

Analiza widm doświadczalnych wykazała, że w procesie syntezy mechanicznej stopu $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ nie cała ilość żelaza przereagowała z wolframem.

Udział składowej α -Fe w widmie próbki mielonej przez 10 h jest znaczny i wynosi 67 %. Również proces syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ prowadzony w młynku niskoenergetycznym nie doprowadził do całkowitego rozpuszczenia się żelaza. Parametry oddziaływań nadsubtelnych dla próbki $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ mielonej przez okres 400 h (patrz Tabela 4) są podobne do parametrów uzyskanych dla analogicznej próbki mielonej w młynku wysokoenergetycznym, a udział składowej α -Fe w widmie jest nieco mniejszy i wynosi 60 %.



Rys. 29. Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej stopu $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ syntetyzowanego mechanicznie w młynku wysokoenergetycznym

Na podstawie opisanych wyżej wyników analizy widm dyfrakcyjnych, widm mössbauerowskich oraz danych literaturowych można określić uporządkowanie magnetyczne występujące w roztworach stałych, które utworzyły się podczas syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$. W pracy [140] dla konwencjonalnych stopów Fe-W zawierających maksymalnie 9 % at. wolframu wyznaczono średnie zmiany wartości indukcji pola nadsubtelnego w obszarze jądra ^{57}Fe spowodowane domieszkami W znajdującymi się w pierwszych dwóch strefach koordynacyjnych. Jeden atom wolframu znajdujący się w strefie najbliższego otoczenia jądra ^{57}Fe powoduje zmniejszenie wartości indukcji pola nadsubtelnego średnio o $4,10 \pm 0,42$ T, natomiast atom W znajdujący się w drugiej strefie koordynacyjnej zmniejsza pole średnio o $2,60 \pm 0,14$ T. Przy założeniu, że tzw. model prostego rozcieńczania jest spełniony dla $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ zsyntetyzowanego mechanicznie obliczono wartości indukcji pola nadsubtelnego dla różnych kombinacji atomów wolframu (m , n) w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej i porównano z wartościami indukcji wyznaczonymi z dopasowania widm doświadczalnych (patrz Tabela 4). Podobnie obliczono

Tabela 4. Parametry oddziaływań nadsubtelnych stopów $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ syntetyzowanych w młynku wysokoenergetycznym i niskoenergetycznym; t – czas mielenia, δ – przesunięcie izomeryczne względem $\alpha\text{-Fe}$, Δ – rozszczepienie kwadrupolowe, B_{hf} – indukcja nadsubtelnego pola magnetycznego, k – względny udział składowych w widmie, B_{hf}^* , δ^* – magnetyczne pole nadsubtelne i przesunięcie izomeryczne dla stopów Fe_{1-x}W , konwencjonalnych o $x = 2,95$ (obliczone na podstawie pracy [140]) dla różnych konfiguracji (m,n) atomów W w otoczeniu ^{57}Fe

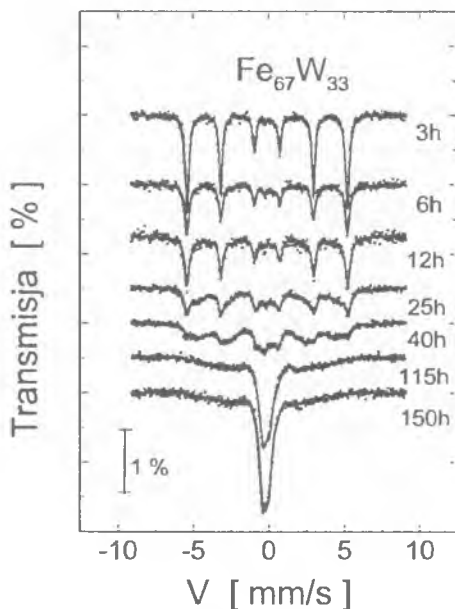
t [h]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	B_{hf} [T]	k [%]	B_{hf}^* [T]	δ^* [mm/s]	(m,n)	Składowe
1	-0,02(1)	0,00(1)	33,0(1)	100				$\alpha\text{-Fe}$
2	-0,02(1)	-0,00(1)	33,0(1)	100				$\alpha\text{-Fe}$
5	0,25(2)	0,24(2)		6				$\alpha\text{-Fe}$
	0,47(1)	1,27(9)		5				
	-0,02(1)	-0,00(1)	33,1(1)	81				
	0,04(2)	0,01(1)	29,7(3)	8				
10	0,35(5)	0,40(1)		10				W_{95}Fe_5
	0,57(1)	1,33(3)		6				Fe-W-O
	-0,02(1)	-0,00(1)	33,2(1)	67				$\alpha\text{-Fe}$
	-0,20(2)	-0,02(1)	25,3(2)	4	25,1(8)	-0,15(1)	(2,0)	Fe_{97}W_3
	-0,11(4)	0,00(1)	27,8(3)	6	26,6(6)	-0,13(1)	(1,1)	Fe_{97}W_3
	-0,02(5)	0,02(1)	30,2(5)	7	29,2(4)	-0,12(1)	(1,0)	Fe_{97}W_3
400	0,43(1)	0,42(1)		13				W_{95}Fe_5
	0,57(1)	1,25(1)		9				Fe-W-O
	-0,02(1)	-0,00(1)	33,2(1)	60				$\alpha\text{-Fe}$
	-0,26(2)	0,01(1)	24,7(2)	5	25,1(8)	-0,15(1)	(2,0)	Fe_{97}W_3
	-0,19(2)	0,00(1)	27,3(2)	5	26,6(6)	-0,13(1)	(1,1)	Fe_{97}W_3
	-0,12(3)	-0,00(1)	29,8(3)	8	29,2(4)	-0,12(1)	(1,0)	Fe_{97}W_3

także wartości przesunięć izomerycznych. Można zauważyć, że wartości pól nadsubtelnych wyznaczone z widm doświadczalnych dla $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ zsyntetyzowanego mechanicznie dobrze zgadzają się, z wartościami obliczonymi na podstawie pracy [140]. Występujące rozbieżności w wartościach przesunięć izomerycznych mogą być spowodowane różnicami w sposobie przygotowania próbek. Powyższe porównanie wartości indukcji pól nadsubtelnych pozwala przypisać roztworowi stałemu Fe(W) (o składzie chemicznym Fe_{97}W_3) właściwości ferromagnetyczne, przy czym w najbliższym otoczeniu ^{57}Fe w tym roztworze mogą wystąpić trzy różne kombinacje atomów W.

Oprócz sekstetów w widmach próbek $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ występują także dublety paramagnetyczne. Wartości rozszczepienia kwadrupolowego i przesunięcia izomerycznego dubletów przedstawione są w Tabeli 4. Pochodzenie tych składowych można zinterpretować na podstawie pracy [141]. Autorzy zbadali oddziaływania nadsubtelne jąder ^{57}Fe rozpuszczonych w niemagnetycznej matrycy wolframu poprzez mielenie mechaniczne w młynku wysokoenergetycznym. Otrzymane widma mössbauerowskie opracowano rozkładem dubletów kwadrupolowych o wartościach Δ od 0 do 2 mm/s. Z kolei w rozkłady te wpasowano funkcje Gaussa otrzymując pięć charakterystycznych obszarów.

Obszar pierwszy obejmujący dublety z rozszczepieniem kwadrupolowym od $\Delta = 0$ do 0,4 mm/s przypisany został atomom Fe obsadzającym miejsca w sieci wolframu. Obszar drugi, w którym wartości Δ zmieniają się od 0,1 do 0,6 mm/s posiada maksimum funkcji Gaussa przypadające dla $\Delta = 0,35$ mm/s. Te wartości Δ pochodzą od granic ziaren. W oparciu o wyniki analizy dyfrakcyjnej dla próbek $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ opisanych w niniejszej pracy można przypuszczać, że dublet kwadrupolowy o wartości Δ około 0,4 mm/s (patrz Tabela 4) zaobserwowany w widmie próbek mielonych przez 10 i 400 h raczej należy przypisać atomom Fe, które wbudowały się w sieć roztworu stałego W_{95}Fe_5 . Wniosek ten potwierdza fakt, że objętościowy udział granic ziaren w roztworze W_{95}Fe_5 wyznaczony za pomocą formuły (1.1) jest w tym przypadku niewielki i wynosi 11 %. Różnice w wartościach przesunięć izomerycznych wyznaczonych w niniejszych badaniach i w pracy [141] wynikają z nieco różnego składu chemicznego próbek (w [141] badano $\text{W}_{95,9}({}^{57}\text{Fe}, \text{Co})_{4,1}$ oraz $\text{W}_{95,7}({}^{57}\text{Fe}, \text{Co})_{4,3}$). Drugi dublet zaobserwowany w widmach zsyntetyzowanych mechanicznie $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$, posiadający $\Delta > 1,2$ mm/s, może pochodzić od tlenku Fe-W-O, który mógł się utworzyć pomimo prowadzenia procesu syntezy mechanicznej w atmosferze ochronnej argonu. Podobny efekt zaobserwowano dla $\text{Fe}_{50}\text{W}_{50}$ mielonego przez 16 h w młynku planetarnym [137].

Kształt widm Mössbauerowskich uzyskanych dla $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ (Rys. 30) jest nieco bardziej skomplikowany niż w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$.



Rys. 30. Widma Mössbauerowskie w temperaturze pokojowej stopu $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ syntetyzowanego ..mechanicznie w młynku wysokoenergetycznym

Kolejne widma są superpozycją coraz to większej liczby widm składowych. Można zauważyć, że próbki są pod względem magnetycznym mieszaniną faz: ferro- i paramagnetycznej. Udział fazy paramagnetycznej, reprezentowany w widmie przez dwa dublety kwadrupolowe zwiększa się wraz z czasem mielenia i po 115 h jest składową dominującą (udział ok. 75 %). Parametry oddziaływań nadsubtelnych określone z dopasowania numerycznego widma wynoszą: $\delta_1 = -0,18(1)$ mm/s i $\Delta_1 = 0,20(1)$ mm/s dla pierwszego dubletu oraz $\delta_2 = 0,16(1)$ mm/s i $\Delta_2 = 0,54(1)$ mm/s dla drugiego dubletu. W oparciu o dane z pracy [141] można stwierdzić, że pierwszy dublet pochodzi od atomów Fe wbudowanych w sieć krystaliczną roztworu stałego $W_{97}Fe_3$, który powstał w wyniku syntezy mechanicznej. Drugi dublet natomiast jest odzwierciedleniem oddziaływań atomów Fe umieszczonych na granicy ziaren. Wniosek ten potwierdza dosyć duży udział objętościowy granic ziaren, który przypadku $W_{97}Fe_3$ wynosi 25 %.

Obserwując zestaw widm dla $Fe_{67}W_{33}$ można zauważyć, że udział składowej α -Fe w widmie maleje wraz z czasem mielenia i całkowicie zanika po 115 h. Świadczy to o całkowitym przereagowaniu żelaza z wolframem. Oprócz dominującej składowej paramagnetycznej w widmach próbek mielonych przez 115 i 150 h można zauważyć występowanie fazy ferromagnetycznej, która jest związana z występowaniem w próbkach roztworu stałego Fe(W), którego skład chemiczny oszacowany wcześniej na podstawie wielkości stałych sieci jest następujący: $Fe_{80}W_{20}$. Tę fazę można opisać rozkładem pól nadsubtelnych, którego udział w widmie wynosi ok. 25 %. Wartości indukcji pola nadsubtelnego leżą w przedziale 17 – 32 T a wyznaczona z rozkładu wartość średnia wynosi ok. 22 T. Można stwierdzić, że rozkład ten jest bardzo szeroki. Ma na to wpływ struktura próbek otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną, a mianowicie duży udział objętościowy granic ziaren – 37 % oraz wysoki poziom odkształceń sieci występujący w roztworze stałym Fe(W) (patrz Rys. 28 b).

W literaturze ukazało się zaledwie kilka prac poświęconych stopom Fe-W przygotowanym metodą syntezy mechanicznej [120, 126, 135-139, 141]. Większość badań dotyczy struktury krystalicznej tych stopów. Badania oddziaływań nadsubtelnych przeprowadzono dla zsyntetyzowanych mechanicznie $Fe_{50}W_{50}$ [120, 137] oraz dla nanokrystalicznej matrycy W, do której wprowadzono próbki jądrowe ^{57}Fe [141]. Dla stopów o innych składach chemicznych uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną nie znaleziono danych.

Trudność w interpretacji otrzymanych wyników badań mössbauerowskich dla stopów $Fe_{80}W_{20}$ i $Fe_{67}W_{33}$ stanowi ich niejednorodność; to, że podczas syntezy powstała mieszanina dwóch roztworów stałych. Dlatego analizę wielkości parametrów $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, a_1 oraz a_2 przeprowadzono tylko dla roztworu wolframu w sieci żelaza o składzie chemicznym $Fe_{97}W_3$ oszacowanym na podstawie badań dyfraktometrycznych. Wielkości zmian indukcji pola nadsubtelnego przyjęto zgodnie z pracą [140], a więc $\Delta B_1 = -4,1$ T oraz $\Delta B_2 = -2,6$ T.

Podobne wartości można znaleźć także w pracy [121]. Relacja (4.11) przybiera następującą postać:

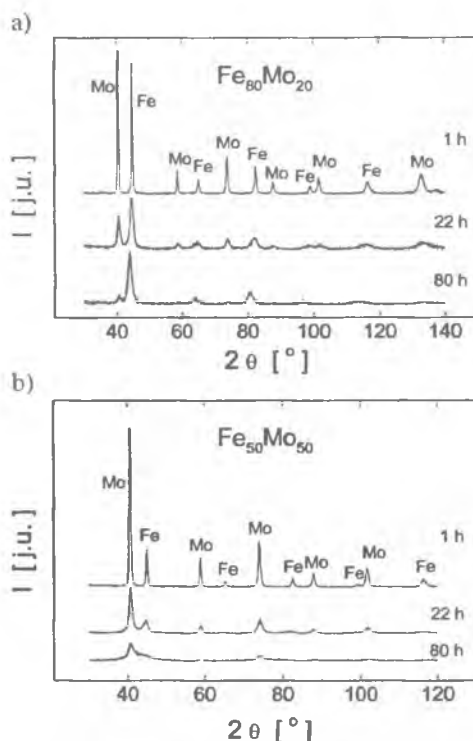
$$B(m, n) = B(0, 0) - m \cdot 4,1 - n \cdot 2,6, \quad (6.5)$$

przy czym $B(0, 0) = -33,1$ T. Uwzględniając tylko składowe pochodzące od fazy ferromagnetycznej w $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ zsyntetyzowanym w młynku wysokoenergetycznym obliczono prawdopodobieństwo wystąpienia poszczególnych konfiguracji atomów domieszki W wokół próbników jądrowych ^{57}Fe w roztworze Fe(W) (odpowiednia tabela w Dodatku A). Następnie zgodnie z relacjami (4.18), (4.14), (4.15) oraz (4.16) otrzymano wartości współczynników: $\langle N \rangle = 0,33$, $\langle m \rangle = 0,25$, $\langle n \rangle = 0,07$, $\alpha_1 = 0,0016$ oraz $\alpha_2 = -0,0184$. Podobne wielkości otrzymano w przypadku stopu poddanego syntezie w młynku niskoenergetycznym przez okres 400 h. Wynoszą one odpowiednio: $\langle N \rangle = 0,36$, $\langle m \rangle = 0,28$, $\langle n \rangle = 0,07$, $\alpha_1 = 0,0058$ oraz $\alpha_2 = -0,0188$. Można stwierdzić, że wartości liczby $\langle N \rangle$ są o obydwu przypadkach mniejsze od odpowiedniej wielkości statystycznej, która wynosi $N_s = 0,42$. Jednak różnica ta nie jest taka duża jak w układach Fe-Al czy Fe-Ni . Ponadto parametry α_1 i α_2 nieznacznie tylko odbiegają od zera, tak więc można przypuszczać, że w utworzonym podczas syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ roztworze stałym Fe(W) o składzie chemicznym Fe_{97}W_3 rozkład atomów domieszki jest w przybliżeniu statystyczny.

Fe-Mo

W układzie równowagi fazowej dla Fe-Mo podobnie jak w przypadku Fe-W można zaobserwować bardzo wąskie przedziały rozpuszczalności wzajemnej składników w stanie stałym [85]. W temperaturze 973 K ok. 2,5 % at. molibdenu rozpuszcza się w żelazie tworząc roztwór stały Fe(Mo) o sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Z kolei tylko 0,5 % at. żelaza rozpuszcza się w molibdenie tworząc roztwór stały Mo(Fe) [85]. Żelazo i molibden posiadają także znacznie różniące się temperatury topnienia (1812 K dla żelaza, 2893 K dla molibdenu). Obydwie wyżej wymienione cechy nie pozwalają w sposób konwencjonalny uzyskiwać stopów Fe-Mo o różnych składach chemicznych w całym zakresie koncentracji. Dzięki syntezie mechanicznej przeprowadzonej w młynku niskoenergetycznym uzyskano stopy Fe-Mo w szerokim zakresie koncentracji Mo [142]. Badania dyfrakcyjne wykazały, że w przedziałach koncentracji 10 – 20 % at. oraz 60 – 90 % at. Mo otrzymane stopy miały strukturę roztworów stałych o sieci regularnej przestrzennie centrowanej, natomiast w przedziale stężenia 30 – 50 % at. powstały stopy o strukturze amorficznej [142]. Właściwości magnetyczne stopów Fe-Mo , szczególnie tych otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną, są słabo poznane.

Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych przeprowadzonych w niniejszej pracy dla próbek $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ i $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ przedstawia Rys. 31. Szczegółowej analizy widm

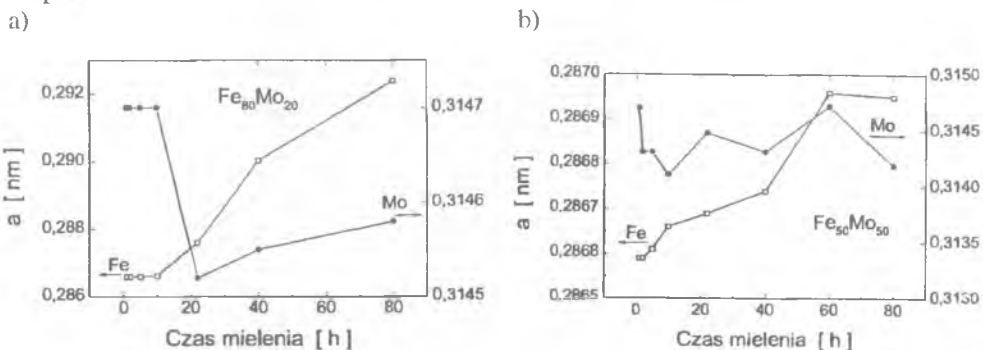


Rys. 31. Zestaw widm dyfrakcyjnych dla a) $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ oraz b) $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zsyntetyzowanych mechanicznie w młynku wysokoenergetycznym

doświadczalnych dokonano używając metody Rietvela [79] oraz programu Toraya [143], które pozwalają dokładnie określić m. in. stałe sieci, rozmiary krystalitów i odkształcenia sieci dzięki obliczeniom uwzględniającym całe widmo dyfrakcyjne.

W przypadku $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ po ok. 10 h syntezy mechanicznej zaczyna się tworzyć stop. Dowodem tego jest wzrost stałej sieci żelaza do 0,29240(1) nm po 80 h mielenia, co przedstawiono na Rys. 32 a. Jednakże w widmie dyfrakcyjnym próbki $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ mielonej przez 80 h zaobserwowano także wierzchołki pochodzące od molibdenu, co świadczy o tym, że nie cała ilość Mo przereagowała z Fe. Względna zmiana stałej sieci wolframu jest bardzo mała (wynosi 0,04%) i w zasadzie można uznać, że wartość stałej sieci nie zmienia się (na Rys. 32 a – skalę a dla Mo dobrano przesadnie dużą w celu zobrazowania zmian stałej sieci). Jeśli uznać jednak, że stała sieci Mo w próbce mielonej przez 80 h jest mniejsza od wartości początkowej, to można przypuszczać, że niewielka ilość żelaza mogła rozpuścić się w sieci molibdenu tworząc roztwór stały $\text{Mo}(\text{Fe})$. Niezauważalny spadek stałej sieci Mo może być spowodowany dużą różnicą w rozmiarach atomów Mo i Fe (odpowiednio 0,136 nm i 0,124 nm).

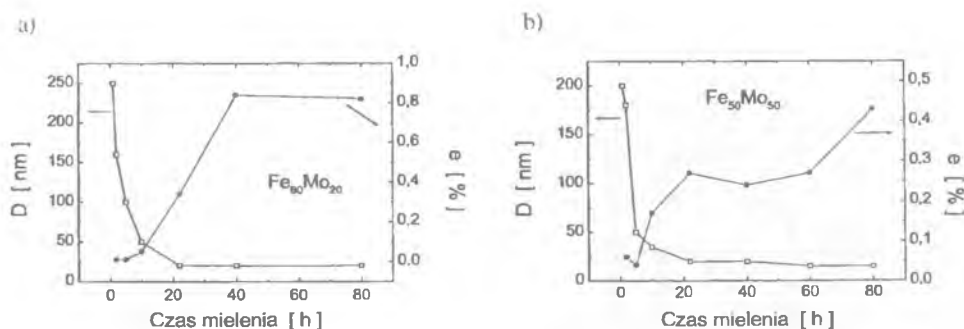
W przypadku $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ wyznaczone stałe sieci przedstawia Rys. 32 b. Wartość stałej sieci żelaza wzrasta wraz z czasem mielenia (względna zmiana wynosi 0,1 %), natomiast stała sieci molibdenu maleje wraz z czasem mielenia (względna zmiana wynosi 0,2 %). Ponieważ względne zmiany stałych sieci są bardzo małe, można przypuszczać, że następuje tylko rozdrobnienie składników stopu.



Rys. 32. Zmiany stałych sieci zsyntetyzowanych mechanicznie stopów: a) $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$; b) $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ w funkcji czasu mielenia

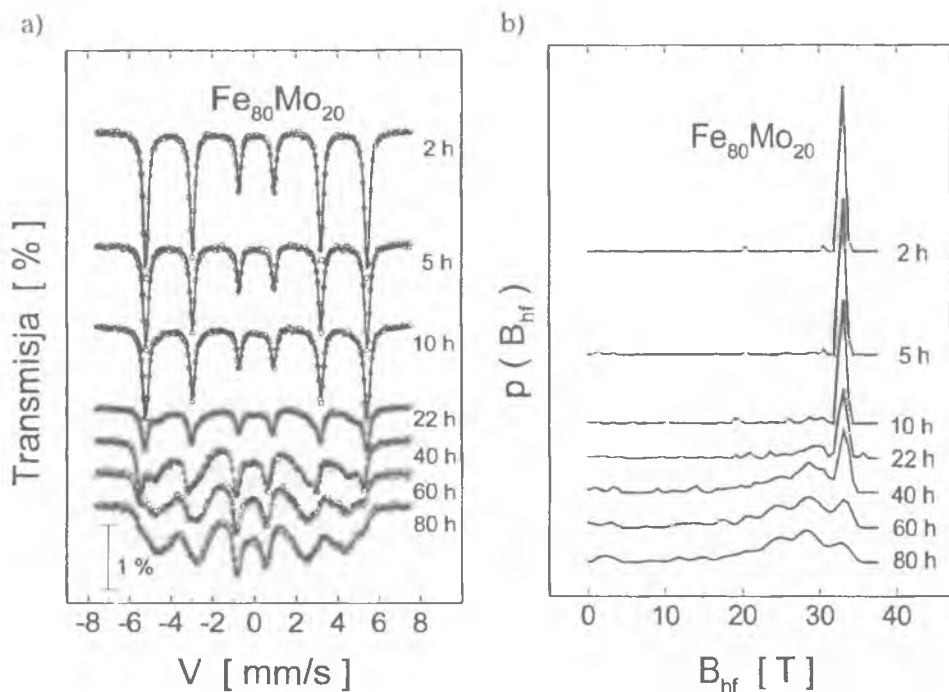
Jednak nie można stwierdzić, że nastąpiła amorfizacja, ponieważ w widmie dyfrakcyjnym próbki $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ mielonej przez okres 80 h ciągle widoczne są (choć bardzo rozmyte) wierzchołki dyfrakcyjne. W tym względzie wyniki badań uzyskane w niniejszej pracy różnią się od danych literaturowych [120, 142, 144] dla stopów $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zsyntetyzowanych mechanicznie. Jednak autorzy [120] i [142] oprócz amorficznego „halo” zaobserwowali w widmach dyfrakcyjnych dla $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ szczątkowe wierzchołki pochodzące od Mo, a także od fazy $\sigma\text{-FeMo}$. W oparciu o badania dyfrakcyjne próbek $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ mielonych przez 1000 h w młynkuiskoenergetycznym autorzy pracy [142] stwierdzili, że próbki są amorficzne. Jednakże badania tych stopów przy pomocy mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielczości (HREM – ang. *High Resolution Electron Microscopy*) oraz ilościowa analiza składu chemicznego wykazały, że w amorficznej matrycy znajdują się ziarna o rozmiarach rzędu kilku nanometrów wzbogacone w molibden [142]. W świetle tych badań można zatem przypuszczać, że w procesie syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ przeprowadzonej w niniejszej pracy nastąpiło rozpuszczenie żelaza w sieci molibdenu.

Średnie rozmiary krystalitów D i średni poziom odkształceń e wyznaczone z dokładnością $\Delta D = \pm 1 \text{ nm}$ i $\Delta e = \pm 0,05 \%$ przedstawiono na Rys. 33 a i b. Można zaobserwować, że po 20 h mielenia średnie rozmiary ziaren osiągają poziom 15 – 20 nm. Ponadto średni poziom odkształceń sieci w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ jest dwa razy większy niż w $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$.



Rys. 33. Średnie rozmiary ziaren i średni poziom odkształceń sieci w stopach a) Fe₈₀Mo₂₀ oraz b) Fe₅₀Mo₅₀ w funkcji czasu mielenia

Zestaw widm mössbauerowskich dla Fe₈₀Mo₂₀ przedstawiony jest na Rys. 34 a. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem czasu mielenia kształt widm zmienia się. Po 10 h oprócz składowej pochodzącej od α -Fe. w środku widma pojawia się niewielka składowa (pojedyncza linia o szerokości $\Gamma = 0,19(1)$ mm/s i przesunięciu izomerycznym $\delta = 0,14(1)$ mm/s względem α -Fe). Ponadto występuje także drugi sekstet o parametrach $B_{hf} = 29,0(1)$ T, $\delta = 0,04(1)$ mm/s i $\Gamma = 0,15(1)$ mm/s. Pojedyncza linia i drugi sekstet pochodzą od zaczynających się tworzyć podczas syntezy mechanicznej roztworów stałych, o czym może świadczyć poszerzenie linii widmowych. Dalsze widma potwierdzają to stwierdzenie. Wyniki opracowania numerycznego wszystkich widm przy pomocy rozkładu pól nadsubtelnych przedstawione są na Rys. 34 b. Można zauważyć, że do 10 h mielenia w widmach i rozkładach pól nadsubtelnych dominuje pole o wartości indukcji $B_{hf} = 33$ T, które pochodzi od α -Fe. Po około 20 h mielenia udział składowej α -Fe maleje systematycznie, ale nie znika całkowicie. Oznacza to, że mała ilość żelaza jednak nie przereagowała z molibdenem. Podobnie jak w przypadku stopów opisanych poprzednio rozkłady pól nadsubtelnych są szerokie. Ma na to wpływ dosyć duży objętościowy udział granic ziaren wynoszący 14 % oraz wysoki poziom odkształceń sieci występujący w próbkach zsyntetyzowanego mechanicznie stopu Fe₈₀Mo₂₀. W rozkładzie dla próbki mielonej przez 80 h można zauważyć dwa obszary: o małych polach (wierzchołek pomiędzy 0 i 5 T) oraz o dużych wartościach pól nadsubtelnych (od ok. 15 do 30 T). Małe wartości indukcji pól nadsubtelnych można przypisać tym jądrom ⁵⁷Fe, które w swym otoczeniu posiadają tylko lub większość atomów molibdenu.

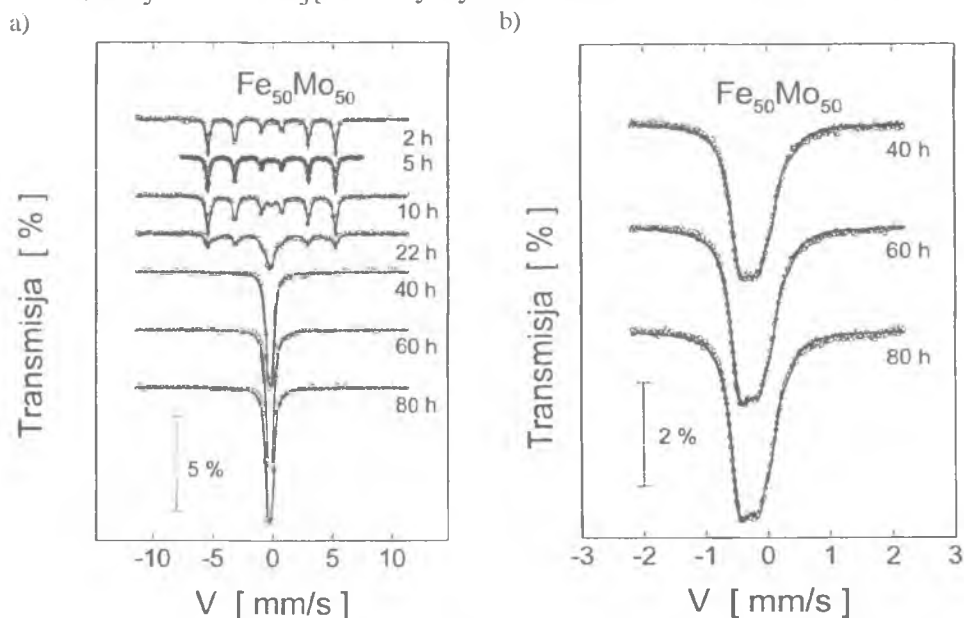


Rys. 34. a) Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej oraz b) rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych stopów $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ zsyntetyzowanych mechanicznie

Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenie oparte na wynikach badań dyfrakcyjnych, że w wyniku syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ oprócz $\text{Fe}(\text{Mo})$ utworzył się roztwór stały $\text{Mo}(\text{Fe})$. Natomiast pola nadsubtelne o większych wartościach indukcji świadczą o występowaniu w otoczeniu jąder ^{57}Fe zarówno atomów molibdenu jak i żelaza. Wartości te pochodzą od roztworu stałego molibdenu w sieci żelaza $\text{Fe}(\text{Mo})$.

Widma mössbauerowskie uzyskane dla $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ przedstawia Rys. 35. Widmo dla próbki mielonej przez 5 h (Rys. 35 a) opracowano numerycznie za pomocą sekstetu $\alpha\text{-Fe}$ oraz dubletu o następujących parametrach: $\delta = 0,10(1)$ mm/s, $\Delta = -0,18(1)$ mm/s oraz $\Gamma = 0,16(1)$ mm/s. Można zaobserwować, że wraz z czasem mielenia udział składowej $\alpha\text{-Fe}$ maleje, natomiast rośnie systematycznie udział dubletu. Po 40 h mielenia próbki $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ są paramagnetyczne. Widma próbek mielonych przez 40, 60 i 80 godzin zostały dodatkowo zmierzone na mniejszym zakresie prędkości ruchu głowicy spektrometru mössbauerowskiego. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na Rys. 35 b. Jeśli potraktować widma jako pojedynczy dublet linii, to ujawnia się tu pewna asymetria. Wiadomo, że średni kwadrat amplitudy drgań atomu sieci może mieć różne wartości w zależności od kierunku krystalograficznego.

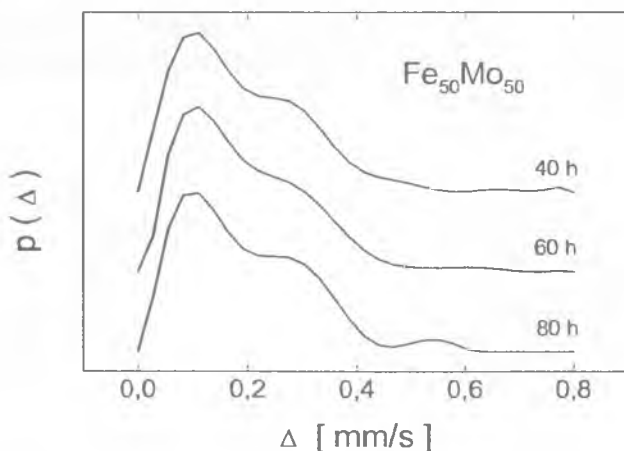
W widmach substancji polikrystalicznych natężenie składowych dubletu może być różne ponieważ czynnik Debye'a-Wallera zależy od kąta pomiędzy kierunkiem padającego promieniowania γ a osią gradientu pola elektrycznego. Szczególnie wyraźnie efekt asymetrii, zwany też efektem Goldanskiego-Karyagina, występuje w monokryształach dla atomów znajdujących się na powierzchni kryształu, gdzie średni kwadrat amplitudy drgań w kierunku prostopadłym do powierzchni może nawet o rząd wielkości przewyższać amplitudę drgań w kierunku równoległym. W badanych w niniejszej pracy próbkach $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zsyntetyzowanych mechanicznie asymetrię dubletu można wytłumaczyć słabym efektem Goldanskiego-Karyagina, ponieważ orientacja krystalograficzna ziaren jest różna a ponadto pewną rolę mogą odgrywać granice ziaren, których udział objętościowy wynosi 18 %.



Rys. 35. a) Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej stopów $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zsyntetyzowanych mechanicznie oraz b) widma mössbauerowskie dla próbek mielonych przez 40, 60 i 80 h zmierzzone na mniejszym zakresie prędkości

Jednak opracowanie numeryczne można przeprowadzić także innymi sposobami: 1) dyskretnym dopasowaniem do widma doświadczalnego trzech dubletów oraz 2) rozkładem dubletów kwadrupolowych. W przypadku dopasowania dyskretnego, parametry oddziaływań nadsubtelnych wynoszą odpowiednio: $\delta_1 = -0,22(1)$ mm/s, $\Delta_1 = 0,16(1)$ mm/s, $\Gamma_1 = 0,15(1)$ mm/s dla pierwszego dubletu, $\delta_2 = -0,04(1)$ mm/s, $\Delta_2 = 0,18(1)$ mm/s, $\Gamma_2 = 0,15(1)$ mm/s dla drugiego dubletu oraz $\delta_3 = 0,03(2)$ mm/s, $\Delta_3 = 0,41(4)$ mm/s, $\Gamma_3 = 0,15(1)$ mm/s dla dubletu trzeciego. Jednak opracowanie przy pomocy rozkładów

dubletów kwadrupolowych widm próbek stopów $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zsyntetyzowanych mechanicznie wydaje się najbardziej odpowiednie. Rozkłady obliczone numerycznie przedstawia Rys. 36. Kształt rozkładów we wszystkich przypadkach jest podobny, a średnie wartości rozszczępienia kwadrupolowego wynoszą ok. $\langle \Delta \rangle = 0,20$ mm/s. Na podstawie opisanych wcześniej wyników badań dyfraktometrycznych i mössbauerowskich można ostatecznie stwierdzić, że podczas syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ utworzył się roztwór stały żelaza w sieci molibdenu $\text{Mo}(\text{Fe})$.



Rys. 36. Rozkłady rozszczępienia kwadrupolowego w stopach $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ mielonych przez 40, 60 i 80 h otrzymane z dopasowania widm doświadczalnych metodą Hesse-Rübartscha [90]

Niewiele prac poświęconych stopom Fe-Mo zsyntetyzowanym mechanicznie ukazało się w literaturze [120, 142, 144]. Wyniki przedstawione w tych pracach dla $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ są zgodne co to tego, że stopy te są amorficzne, ale jest to wniosek wyciągnięty tylko na podstawie badań dyfrakcyjnych. Dokładniejsze pomiary przeprowadzone na elektronowym mikroskopie wysokiej rozdzielczości wykazały bowiem istnienie nanokrystalicznych ziaren molibdenu [142]. Wyniki badań otrzymanych w niniejszej pracy mogą różnić się od danych literaturowych z powodu różnic w preparatyce próbek. Ponadto, granice występowania fazy amorficznej w stopach Fe-Mo wyznaczone w różnych eksperymentach są nieco inne [145]. Proces tworzenia się roztworów stałych $\text{Mo}(\text{Fe})$ i $\text{Fe}(\text{Mo})$ podczas syntezy mechanicznej jest możliwy ponieważ ciepło mieszania w obydwu przypadkach jest ujemne i bardzo małe, a jak wiadomo prawdopodobieństwo zamorfizowania się stopu jest większe w układach o dużym ujemnym cieple mieszania. Ciepło mieszania dla roztworu stałego $\text{Mo}(\text{Fe})$ wynosi: -7 kJ/mol, zaś w przypadku roztworu stałego $\text{Fe}(\text{Mo})$: -9 kJ/mol [146].

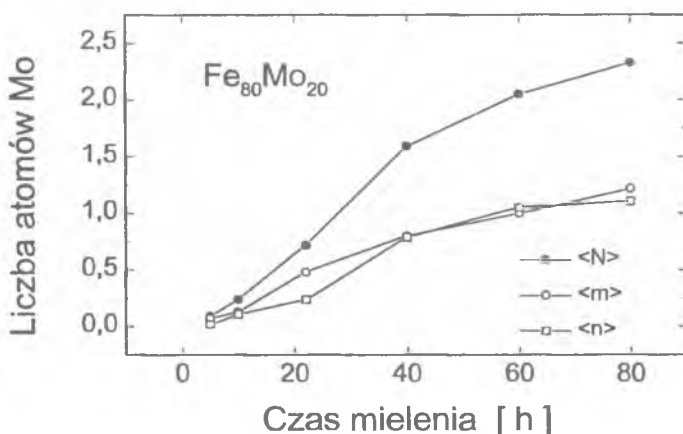
Przejście w stan paramagnetyczny próbek stopów $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$, których rozmiary ziaren osiągnęły ok. 15 nm może sugerować, że w uzyskanym materiale

występuje zjawisko tzw. superparamagnetyzmu. Hipoteza ta została sprawdzona doświadczalnie i zostanie opisana w dalszej części pracy.

Obliczenia parametrów $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 przeprowadzono dla $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ postępując według procedury opisanej dla układu Fe-Al. Zgodnie z pracą [121] przyjęto, że jeden atom Mo znajdujący się w I strefie koordynacyjnej ^{57}Fe zmniejsza wartość indukcji pola nadsubtelnego o 3,87 T, zaś umieszczony w II strefie – o 3,16 T. Relacja (4.11) przybiera obecnie następującą postać:

$$B(m, n) = B(0,0) - m \cdot 3,87 - n \cdot 3,16, \quad (6.6)$$

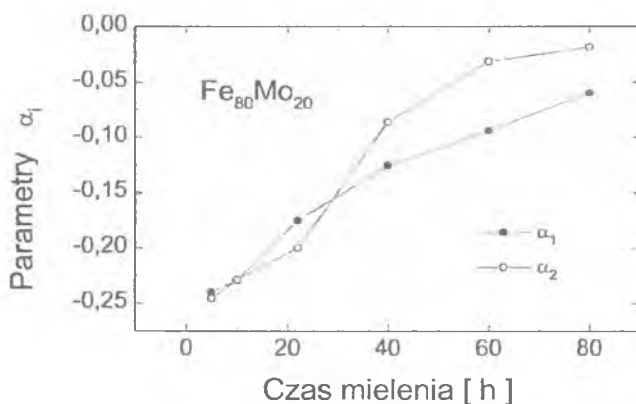
przy czym $B(0,0) = -33\text{T}$. Wyniki obliczeń parametrów $\langle N \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle n \rangle$, α_1 oraz α_2 przedstawiają Rys. 37 i Rys. 38.



Rys. 37. Zależność średniej liczby atomów Mo w pierwszej – $\langle m \rangle$, w drugiej – $\langle n \rangle$ i obydwu razem – $\langle N \rangle$ strefach koordynacyjnych ^{57}Fe od czasu mielenia dla stopów $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$

Również w przypadku $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ średnia liczba atomów Mo w objętości I i II strefy koordynacyjnej jest mniejsza niż obliczona według rozkładu dwumianowego (4.12), a która wynosi $N_c = 2,8$. Rozkład atomów domieszki wokół próbników ^{57}Fe jest więc niejednorodny także w tym przypadku.

Ujemne wartości parametrów Warrena-Cowleya świadczą o tym, że atomy domieszki Mo tworzą klaster. Dla próbek mielonych przez krótsze okresy czasu stopień klasteryzacji jest znaczny, jednak dłuższe mielenie powoduje, że układ dąży do tego, aby rozkład atomów domieszki był statystyczny. Tablice prawdopodobieństw indywidualnych konfiguracji atomów obliczone teoretycznie i uzyskane z opracowania widm doświadczalnych umieszczono w Dodatku A.

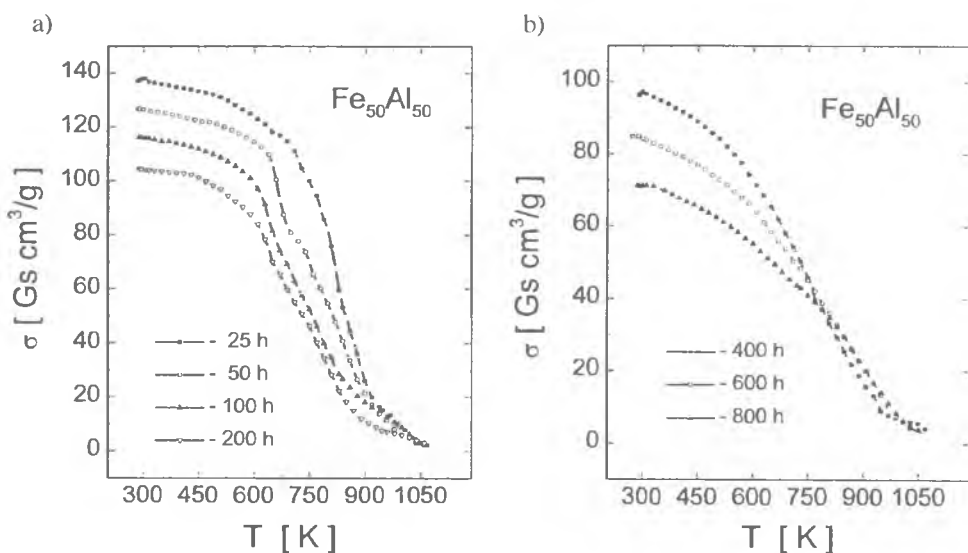


Rys. 38. Zależność parametrów Warrena-Cowleya od czasu mielenia dla stopów Fe₈₀Mo₂₀

Makroskopowe badania magnetyczne

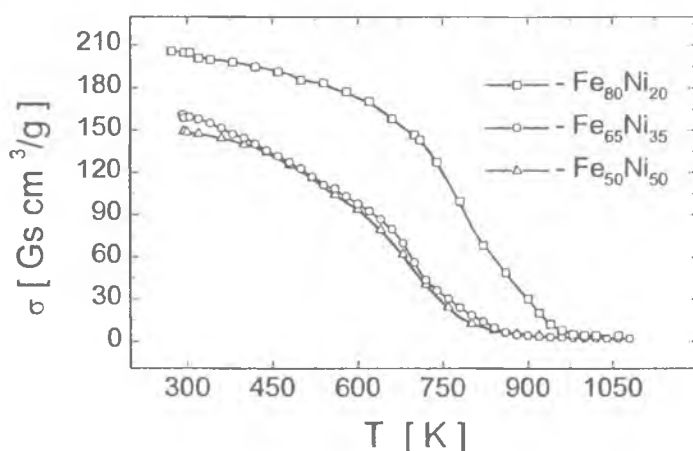
Dla układów Fe-Al, Fe-Ni i Fe-W przeprowadzono badania namagnesowania σ próbek w funkcji temperatury. Krzywe namagnesowania przedstawiono na Rys. 39 dla Fe₅₀Al₅₀, na Rys. 40 dla układu Fe-Ni oraz na Rys. 41 dla Fe₆₇W₃₃.

Zależność $\sigma(T)$ w rozważanych tu materiałach posiada charakterystyczne długie końce w krzywych namagnesowania ciągnące się do temperatur ponad 1000 K. Podobny kształt krzywych namagnesowania zaobserwowano dla amorficznych stopów Fe_{80-x}TM_xB₂₀ (TM = Ti, Cr) i Fe_{80-x}Mn_xSi₁₂B₈ [147].



Rys. 39. Krzywe namagnesowania stopów Fe₅₀Al₅₀ zsyntetyzowanych mechanicznie

Można zauważyć, że nachylenie krzywych namagnesowania próbek mielonych przez kolejne okresy czasu zmienia się. Świadczy to o występowaniu w tych próbkach faz pośrednich, których temperatury Curie można wyznaczyć z punktów przegięcia krzywej $\sigma(T)$. Na przykład w stopach $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ w próbkach mielonych przez okres 200 h (Rys. 39 a) występują fazy przejściowe, posiadające T_c ok. 650 – 700 K. Podobnie w stopach $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ i $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ występują fazy pośrednie o temperaturach Curie odpowiednio 630 – 640 K oraz 750 – 850 K. Po dłuższych okresach mielenia krzywe namagnesowania stają się bardziej gładkie. Temperatury Curie końcowych produktów syntezy mechanicznej układu Fe-Al wynoszą ponad 1000 K i nie zależą od składu chemicznego. Jest to wynik inny niż dla stopów Fe-Al otrzymanych konwencjonalnie, w których wartość T_c maleje wraz ze wzrostem zawartości Al [85]. Ponadto otrzymane wyniki różnią się od uzyskanych w pracy [88] temperatur Curie dla nieuporządkowanych polikrystalicznych stopów Fe-Al o rozmiarach ziaren rzędu 1 – 2 μm ($T_c = 650$ K dla $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, $T_c = 390$ K dla $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ oraz $T_c = 200$ K dla $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$).

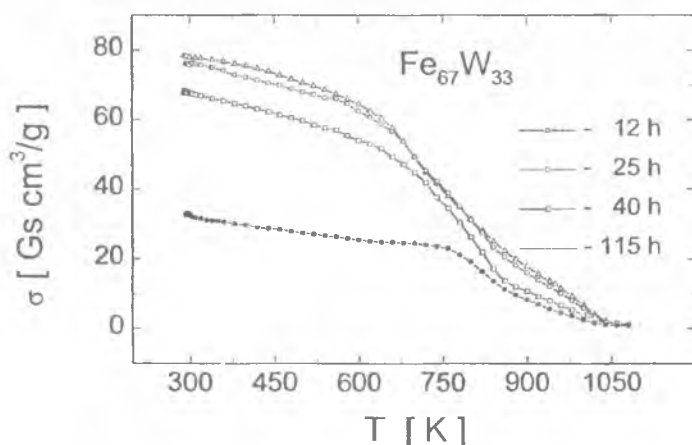


Rys. 40. Krzywe namagnesowania końcowych produktów syntezy mechanicznej Fe-Ni

W przypadku stopów Fe-Ni (Rys. 40) krzywe namagnesowania mają gładki przebieg. Wartość temperatury Curie maleje wraz ze wzrostem czasu mielenia od $T_c = 1020$ K do 930 K w próbkach $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ oraz od $T_c = 1040$ K do 840 K w próbkach $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ zsyntetyzowanych w młynku wysokoenergetycznym. Temperatura Curie w próbkach $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ nie zmienia się wraz z czasem mielenia i wynosi 840 K. W procesie syntezy mechanicznej przeprowadzonym w młynku niskoenergetycznym zaobserwowano podobne zależności. Podobnie jak w przypadku stopów Fe-Al temperatura Curie końcowych produktów syntezy mechanicznej w układzie Fe-Ni jest wyższa niż temperatury określone dla

stopów o analogicznym składzie chemicznym przygotowanych konwencjonalnie [85].

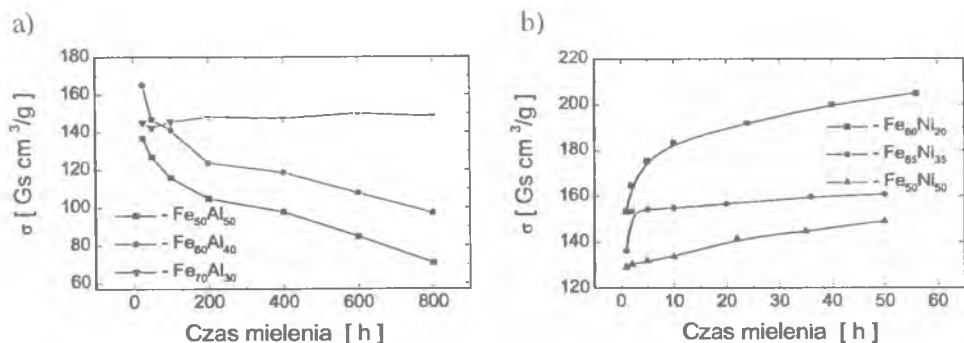
W przypadku stopów Fe-W (Rys. 41) kształt krzywych namagnesowania świadczy o występowaniu w próbkach dwóch faz ferromagnetycznych, z tym, że jedna z nich pochodzi od roztworu stałego Fe(W), natomiast druga od żelaza, które nie przereagowało z wolframem. Temperatury Curie wyznaczone z krzywych dla roztworu stałego Fe(W) wynoszą ok. 900 K dla obydwu badanych stopów $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ oraz $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$. Ponieważ w wyniku syntezy mechanicznej utworzony materiał jest niejednorodny, nie można porównać otrzymanych wartości T_c z danymi dotyczącymi stopów Fe-W otrzymanych w konwencjonalny sposób (w ich przypadku temperatura Curie nie zależy od składu chemicznego i wynosi 1043 K [85]).



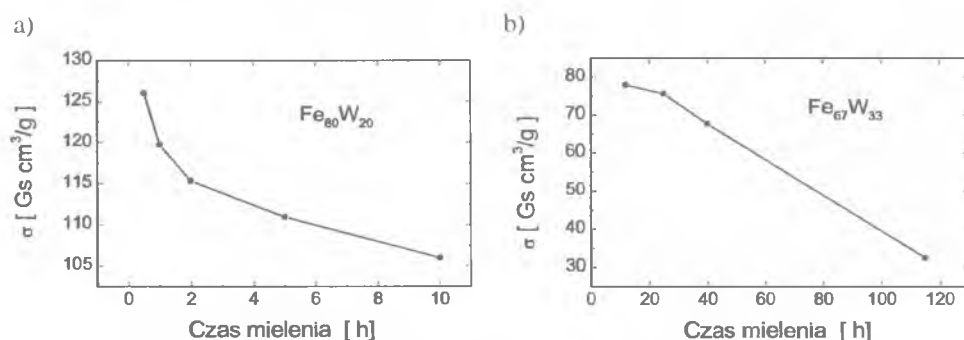
Rys. 41. Krzywe namagnesowania stopów $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ zsyntetyzowanych mechanicznie

Można przypuszczać, że wartość temperatury uporządkowania magnetycznego zależy od rozmiaru ziaren. Uzyskane końcowe produkty syntezy mechanicznej opisane w niniejszej pracy posiadają rozmiary ziaren rzędu kilku nm. Można przyjąć, że w tak rozdrobnionym materiale każde ziarno stanowi pojedynczą domenę magnetyczną. Aby zmienić spontaniczne namagnesowanie materiału nanokrystalicznego potrzebna jest większa energia w porównaniu z materiałem o większych rozmiarach ziaren, zwłaszcza że w nanokrystalicznej próbce może zachodzić tzw. efekt „pinningu”, czyli zakotwiczenia się momentów magnetycznych atomów na granicach ziaren.

Makroskopowe pomiary magnetyczne pozwoliły wyznaczyć także zależności namagnesowania w temperaturze pokojowej w funkcji czasu mielenia, które zostały przedstawione na Rys. 42 dla układów Fe-Al i Fe-Ni oraz na Rys. 43 dla stopów Fe-W.



Rys. 42. Zależność namagnesowania w temperaturze pokojowej od czasu mielenia zsyntetyzowanych mechanicznie stopów a) Fe-Al oraz b) Fe-Ni



Rys. 43. Zależność namagnesowania w temperaturze pokojowej od czasu mielenia stopów: a) $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ oraz b) $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ zsyntetyzowanych mechanicznie

Można zauważyć następujące zachowanie się namagnesowania próbek w funkcji czasu mielenia. W materiale, w którym występują dwie fazy: ferro- i paramagnetyczna ($\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$, $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ i $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$) namagnesowanie w temperaturze pokojowej maleje wraz ze wzrostem czasu mielenia, a więc wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren. Natomiast w próbkach ferromagnetycznych ($\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, wszystkie stopy Fe-Ni) namagnesowanie rośnie wraz ze wzrostem czasu mielenia lub nie zmienia się. Porównując wartości namagnesowania w temperaturze pokojowej zmierzone dla próbek stopów zsyntetyzowanych mechanicznie z dostępnymi danymi literaturowymi dla stopów otrzymanych konwencjonalnie można stwierdzić pewne różnice. Mianowicie, w stopach $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ oraz $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ wartości namagnesowania w temperaturze pokojowej są o ok. 10 % mniejsze w stosunku do stopów o większych rozmiarach ziaren (1 – 2 μm w pracy [88] lub 44 – 72 μm w pracy [91]). Z kolei namagnesowanie stopów $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ jest prawie 3 razy większe od namagnesowania w analogicznych stopach o strukturze mikrokryształicznej [82].

W przypadku stopów Fe-Ni wyznaczone w niniejszej pracy wartości namagnesowania próbek zsyntetyzowanych mechanicznie są bardzo zbliżone do wartości σ otrzymanych dla podobnych stopów otrzymanych tą metodą w młynku planetarnym [148] oraz dla małych cząstek stopów Fe-Ni otrzymanych metodą naparowania [107].

W przypadku stopów żelaza z pierwiastkami niemagnetycznymi (Al i W) można z powyższych pomiarów krzywych namagnesowania wyznaczyć także średni moment magnetyczny przypadający na atom żelaza. Średnie wartości momentów magnetycznych w stopach Fe-Al zsyntetyzowanych mechanicznie wynoszą odpowiednio $1,79 \mu_B$, $1,29 \mu_B$ oraz $1,05 \mu_B$ dla zawartości aluminium 30, 40 i 50 % at. Można zauważyć różnice w porównaniu z danymi literaturowymi ($2,0 \mu_B$, $1,42 \mu_B$ i $0,32 \mu_B$ w pracy [82]). Mogą one wynikać z różnic w sposobie przygotowania oraz w wielkościach ziaren. Średnie wartości momentu magnetycznego przypadającego na atom Fe w stopach $Fe_{80}W_{20}$ i $Fe_{33}W_{67}$ wynoszą odpowiednio $1,94 \mu_B$ i $0,72 \mu_B$ i są większe w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla analogicznych stopów otrzymanych metodą rozpylania ($1,6 \mu_B$ oraz $0,0 \mu_B$ w temperaturze 4,2 K) [133].

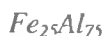
W stopach żelaza z metalem magnetycznym jakim jest Ni, atomy domieszki wnoszą własny wkład do zmierzonej makroskopowej wartości momentu magnetycznego. Można obliczyć tzw. efektywny moment magnetyczny. Dla końcowych produktów syntezy mechanicznej żelaza z niklem w młynku wysokoenergetycznym wartości efektywnego momentu magnetycznego wynoszą $\mu_{ef} = 2,08 \mu_B$, $\mu_{ef} = 1,64 \mu_B$, oraz $\mu_{ef} = 1,52 \mu_B$, odpowiednio dla 20, 35 i 50 % at. Ni i nieco odbiegają od znanego kształtu krzywej Slater-Paulinga dla stopów Fe-Ni [148]. Dla $Fe_{65}Ni_{35}$ wartość μ_{ef} powinna być mniejsza, ale w procesie syntezy, jak pamiętamy nie cała ilość żelaza przereagowała z niklem, a więc żelazo wnosi dodatkowy wkład do momentu efektywnego. Wartości efektywnego momentu magnetycznego dla próbek stopów Fe-Ni zsyntetyzowanych w młynku niskoenergetycznym wynoszą $\mu_{ef} = 2,04 \mu_B$, $\mu_{ef} = 1,35 \mu_B$, oraz $\mu_{ef} = 1,50 \mu_B$, odpowiednio dla 20, 35 i 50 % at. Ni, a więc są zgodne z przebiegiem krzywej Slater-Paulinga [148].

Podsumowując można stwierdzić, że w stopach nanokrystalicznych wielkości namagnesowania, momentów magnetycznych czy temperatury Curie różnią się od analogicznych wielkości dla materiałów polikrystalicznych o rozmiarach ziaren rzędu μm . Za różnice te prawdopodobnie odpowiedzialna jest duża gęstość granic ziaren. Ostatnie badania wykazały także wpływ utleniania powierzchni ziaren w materiałach nanokrystalicznych na wielkość namagnesowania w próbkach żelaza i niklu [18].

6.1.2. Materiały amorficzne

Definicja struktury amorficznej nie jest dokładna. Według J. Diximiera materiał amorficzny jest materiałem, w którym występuje gęste upakowanie a odległości międzyatomowe są inne w porównaniu z odległościami w strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej oraz heksagonalnej (oprócz odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami) [149]. Jeśli przyjąć, że struktura amorficzna to taka struktura, w której występuje uporządkowanie atomowe bliskiego zasięgu, a nie obserwuje się uporządkowania atomowego dalekiego zasięgu, to według takiej definicji materiał nanokrystaliczny może być sklasyfikowany jako materiał amorficzny. Natężenie promieniowania rentgenowskiego rozproszonego na materiałach nanokrystalicznych (o wielkości ziaren rzędu 10 nm), ze względu na rozmycie linii dyfrakcyjnych i ich nakładanie się, posiada fluktuacyjny charakter a materiały takie przyjęto nazywać rentgenowsko amorficznymi lub rentgenowsko bezpostaciowymi. Dokładne stwierdzenie amorficzności próbki można uzyskać w oparciu o funkcję rozkładu radialnego gęstości atomowej (ang. *Radial Distribution Function* – RDF), której analiza dostarcza informacji o prawdopodobieństwie znalezienia atomu w pewnej odległości od atomu wyróżnionego [150]. Zastosowanie metody Rietvelda wykorzystującej wyniki analizy RDF pozwala udokładnić parametry przestrzennego rozmieszczenia atomów w badanym materiale [151, 152]. Nie ma wyraźnego podziału między materiałami nanokrystalicznymi i amorficznymi, granica ta zależy od rozdzielczości stosowanej techniki eksperymentalnej i jest umowna.

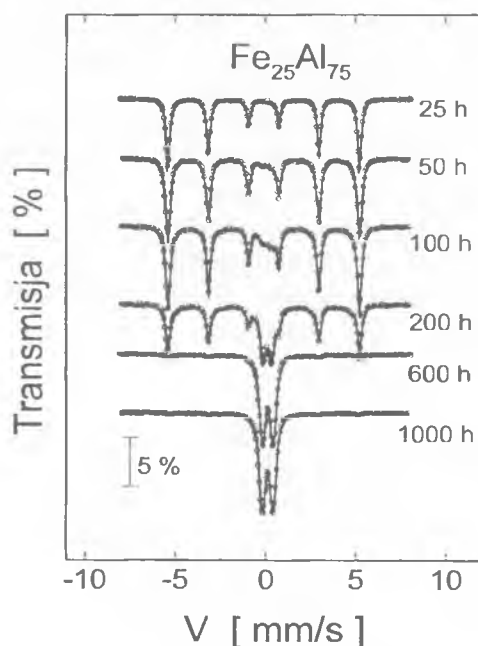
Amorficzne układy metaliczne odkryto przypadkowo podczas badań nad wpływem defektów sieci krystalicznej na nadprzewodnictwo. Pierwsza praca dotyczyła utworzenia się niekrystalicznego metalicznego ciała stałego poprzez kondensację par metalu na ochłodzonym podłożu [153]. Gwałtowny rozwój badań nastąpił po odkryciu materiałów amorficznych otrzymywanych metodą szybkiego chłodzenia [154]. Większość materiałów amorficznych produkowana jest w postaci taśm o grubości kilkudziesięciu μm lub prętów o średnicy kilkunastu mm. Jak wiadomo, synteza mechaniczna także pozwala wytwarzać materiały amorficzne, lecz w postaci proszkowej. Przy pomocy specjalnych metod można z nich otrzymać próbki lite o większych rozmiarach.



Analiza widm dyfrakcyjnych próbek $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ badanych w niniejszej pracy pozwoliła stwierdzić, że po 400 h syntezy mechanicznej zaczyna się proces amorfizacji tego materiału. We wcześniejszych etapach syntezy nie tworzą się żadne związki międzymetaliczne (dla tego składu chemicznego w diagramie

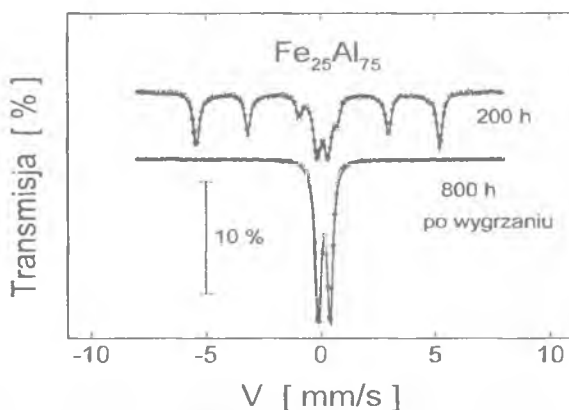
równowagi fazowej występuje faza FeAl_3) ani roztwory stałe. Średnie rozmiary ziaren obliczone na podstawie formuły Scherrera maleją wraz z czasem mielenia i po 200 h wynoszą ok. 10 nm dla Fe i Al.

Pomiary kalorymetryczne wykazały, że po wygrzewaniu następuje krystalizacja amorficznego $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ w temperaturze ok. 700 K. Jednak w wyniku krystalizacji utworzył się związek międzymetaliczny Fe_2Al_5 zamiast FeAl_3 . Ponieważ aluminium jest bardzo plastycznym metalem i osadza się na ściankach młynka, podczas długotrwałego procesu syntezy mechanicznej nastąpił niewielki ubytek Al w mieszaninie. Jak wykazała analiza chemiczna zawartość aluminium w próbce mielonej przez okres 800 h wynosiła 74,5 % at. Mogło to spowodować utworzenie się fazy Fe_2Al_5 po wygrzaniu, zwłaszcza że w diagramie równowagi fazowej znajduje się ona bardzo blisko fazy FeAl_3 [85].



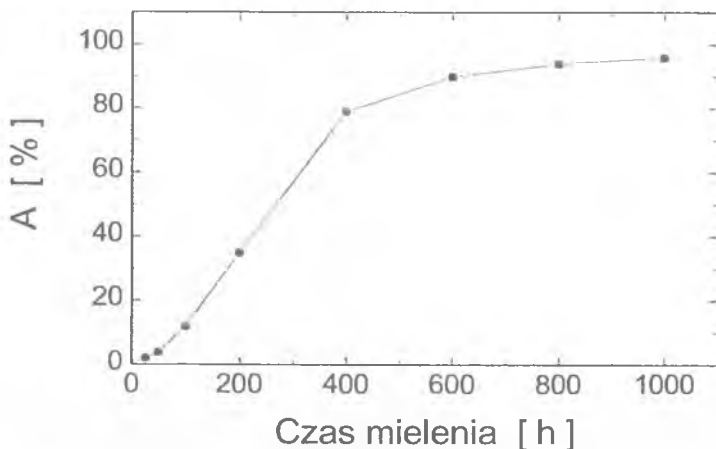
Rys. 44. Widma mössbauerowskie w temperaturze pokojowej stopów $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ zsyntetyzowanych mechanicznie

Wyniki pomiarów mössbauerowskich przedstawia Rys. 44. Można zaobserwować, że kształt widm zmienia się od sekstetu linii, poprzez kombinację sekstetów z dubletem kwadrupolowym do dubletu. Jednak mimo długotrwałego mielenia, mała ilość żelaza nie przereagowała z aluminium i w widmie próbki mielonej przez 1000 h widać szczątkowy sekstet pochodzący od żelaza.



Rys. 45. Widma móssbauerowskie w temperaturze pokojowej stopu $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ mielonego przez 200 h oraz mielonego przez 800 h i wygrzanego w temperaturze 1000 K

Opracowanie numeryczne widm doświadczalnych dla próbek mielonych od 1 do 400 h przeprowadzono wpasowując dyskretne składowe. W próbkach mielonych przez okres 25 i 50 h występuje składowa charakterystyczna dla $\alpha\text{-Fe}$ oraz dublet paramagnetyczny pochodzący od tworzącego się stopu żelaza z aluminium. W widmach próbek mielonych przez 100, 200 i 400 h oprócz składowej $\alpha\text{-Fe}$ i dubletu można zaobserwować dwie składowe, których wartości pól nadsubtelnych wynoszą ok. 30,2 i 26,0 T (na Rys. 45 przedstawiono przykładowo widmo próbki mielonej przez 200 h). Udział tych składowych w widmie jest największy dla próbki mielonej przez 200 h i wynosi odpowiednio 12 i 7 %. Zaobserwowane składowe pochodzą najprawdopodobniej od faz przejściowych tworzących się podczas procesu syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$. Fazy te nie zostały wcześniej wykryte w widmach dyfrakcyjnych ponieważ ich zawartość w próbkach jest zbyt mała i możliwe wierzchołki dyfrakcyjne mogą ukrywać się w tle. Kolejne widma próbek mielonych powyżej 600 h opracowano przy pomocy rozkładu dubletów kwadrupolowych. Wartości rozszczepienia kwadrupolowego zmieniają się od 0,10 do 0,55 mm/s, natomiast obliczone z rozkładów wartości średnie wynoszą: $\langle\Delta\rangle = 0,29(2)$ mm/s, $\langle\Delta\rangle = 0,30(1)$ mm/s oraz $\langle\Delta\rangle = 0,30(1)$ mm/s dla próbek mielonych odpowiednio przez 600, 800 i 1000 h. Tak więc podczas procesu syntezy mechanicznej $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ utworzył się paramagnetyczny stop amorficzny. Przesunięcie izomeryczne tego stopu wynosi $\delta = 0,21(3)$ mm/s. Jeśli założymy, że powierzchnia widma składowych dubletów jest proporcjonalna do zawartości fazy amorficznej w mielonej mieszaninie, można zobrazować tempo powstawania stopu amorficznego jak na Rys. 46.

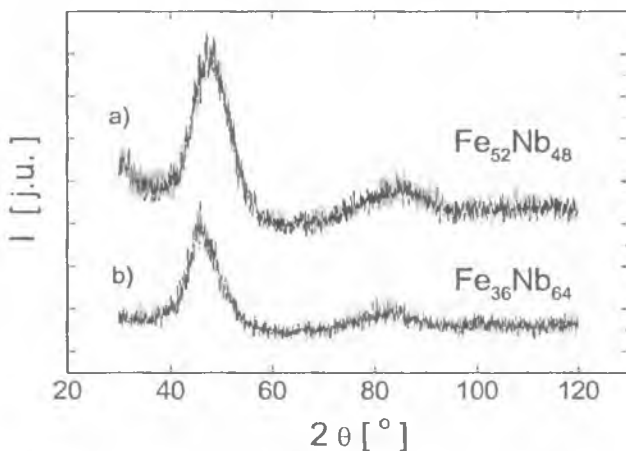


Rys. 46. Udział fazy amorficznej A w stopach $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ w funkcji czasu mielenia

Parametry oddziaływań nadsubtelnych otrzymane z dopasowania widma próbki mielonej przez 800 h i wygrzanej w kalorymtrze (widmo mössbauerowskie na Rys. 45) wynoszące odpowiednio $\delta = 0,24(3)$ mm/s oraz $\Delta = 0,26(2)$ mm/s są zgodne z danymi literaturowymi dla Fe_2Al_5 [155]. Potwierdza to wnioski uzyskane z analizy dyfrakcyjnej o wykrystalizowaniu tej fazy po wygrzaniu końcowego produktu syntezy w kalorymtrze.

Wracając do faz przejściowych utworzonych podczas opisanego wyżej procesu syntezy, można w oparciu o dane literaturowe określić konfigurację atomów występujące w najbliższym otoczeniu jądra ^{57}Fe w tych fazach. Wartość pola nadsubtelnego ok. 30,2 T jest spowodowana tym, że w pierwszej strefie koordynacyjnej jądra ^{57}Fe znajduje się jeden atom aluminium. natomiast pole o indukcji 26,0 T wynika z występowania trzech atomów Al w strefie najbliższego otoczenia jądra ^{57}Fe [81]. Wielkości oddziaływań nadsubtelnych otrzymane dla najdłużej mielonych próbek $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ można porównać z danymi w pracy [156]. Autorzy uzyskali stopy amorficzne $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ po 180 h syntezy mechanicznej. Wielkość przesunięcia izomerycznego fazy amorficznej $\delta = 0,22$ mm/s w pracy [156] jest praktycznie taka sama jak w niniejszych badaniach, natomiast wartość rozszczepienia kwadrupolowego ($\Delta = 0,5$ mm/s) prawie dwukrotnie większa w porównaniu z wielkością Δ dla amorficznych próbek $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$. Rozbieżność ta wynika z różnicy składu chemicznego i parametrów procesu syntezy mechanicznej.

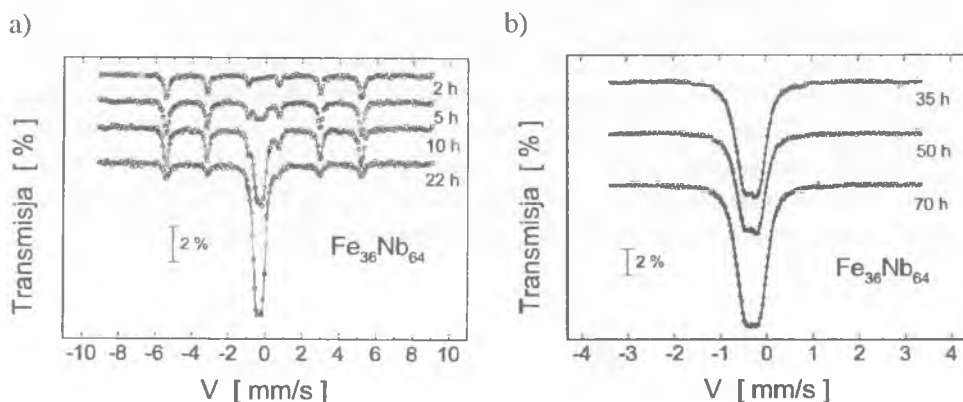
Zarówno sieć krystalograficzna żelaza jak i niobu jest regularna przestrzennie centrowana, jednak granice rozpuszczalności wzajemnej pierwiastków w stanie stałym są bardzo małe. Nawet w wyższych temperaturach maksymalna rozpuszczalność żelaza w sieci niobu wynosi 7,6 % at. Fe w 1673 K, natomiast tylko 0,33 % at. Nb rozpuszcza się w sieci żelaza w temperaturze 1173 K [85]. Ograniczona rozpuszczalność oraz znacznie różniące się temperatury topnienia (dla Fe 1812 K, dla Nb 2742 K) nie pozwalają na wytwarzanie stopów Fe-Nb w szerokim zakresie koncentracji składników. W układzie równowagi fazowej Fe-Nb występują fazy międzymetaliczne μ (w przedziale 47 – 49 % at. Nb) oraz ϵ (w przedziale 27 – 38 % at. Nb). Ostatnie badania wykazały, że w układach wielowarstwowych Fe z Nb otrzymywanych poprzez naparowanie w warunkach ultrawysokiej próżni dla zawartości Nb od 15 do 83 % at. możliwe jest wystąpienie metastabilnej fazy o sieci regularnej powierzchniowo centrowanej [157, 158]. Ponadto grubość warstw żelaza ma bardzo duży wpływ na właściwości nadprzewodzące układów wielowarstwowych Fe/Nb [159, 160].



Rys. 47. Widma dyfrakcyjne końcowych produktów syntezy mechanicznej a) $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz b) $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$

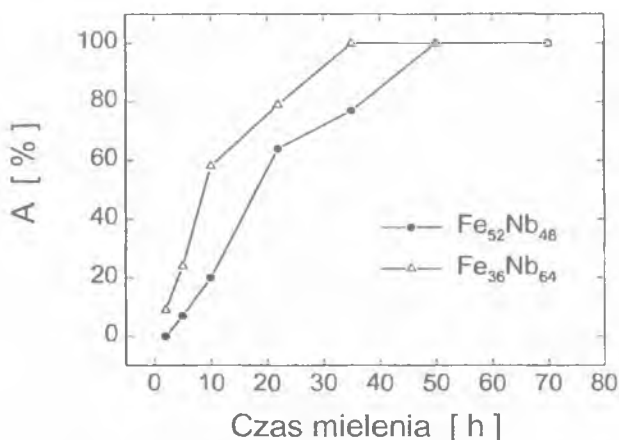
Ciepło mieszania w układzie Fe-Nb jest ujemne i posiada dużą wartość (– 23 kJ/mol dla $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz –18 kJ/mol dla $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ [146, 157]). Obliczenia teoretyczne wykazały, że w przedziale koncentracji 30 – 70 % at. Nb fazy krystaliczne i faza amorficzna mogą współistnieć ze sobą (entalpie tworzenia się tych faz mają bardzo podobne wartości) [161, 162]. W niniejszych badaniach synteza mechaniczna stopów $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ i $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ doprowadziła do utworzenia się materiału amorficznego zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi. Analiza widm dyfrakcyjnych próbek mielonych przez kolejne okresy czasu pozwoliła

stwierdzić, że wierzchołki Bragga pochodzące od Fe i Nb nie przesuwają się a ponadto nie zaobserwowano żadnych faz międzymetalicznych. Charakterystyczne dla fazy amorficznej „halo” występuje w przypadku $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ po 50 h syntezy, natomiast dla $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ po 35 h (Rys. 47). Średnie rozmiary ziaren wyznaczono na podstawie formuły Scherrera. Tuż przed amorfizacją próbek rozmiary ziaren wynosiły odpowiednio 10(2) nm dla Fe i 9(1) nm dla Nb w stopie $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$, natomiast w przypadku stopu $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ ziarna Fe miały średnio 24(3) nm a ziarna Nb 10(2) nm. Objętościowy udział granic ziaren wynosi 27 – 30 % dla stopu $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz 12 – 27 % w stopie $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$.



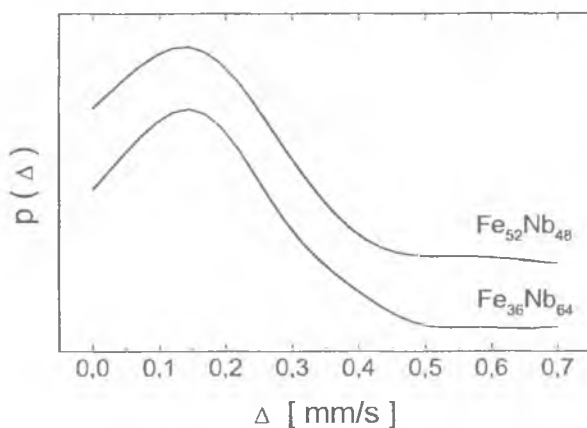
Rys. 48. Widma móssbauerowskie w temperaturze pokojowej zsyntetyzowanego mechanicznie stopu $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$

Wyniki badań móssbauerowskich przedstawia Rys. 48 dla stopów $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$. Dla $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ otrzymano podobny zestaw widm. Widma próbek mielonych przez kolejne okresy czasu składają się z sekstetu charakterystycznego dla α -Fe oraz dubletu, którego udział w widmie systematycznie wzrasta. Po 50 h mielenia próbki stały się amorficzne, a dublet w widmie świadczy o stanie paramagnetycznym próbki. Opracowanie numeryczne widm doświadczalnych pozwoliło określić procentowy udział fazy amorficznej w próbce (pole dubletu w widmie). Rys. 49 obrazuje tempo tworzenia się amorficznego stopu dla obydwu badanych serii próbek. Można zauważyć, że szybkość tworzenia się fazy amorficznej jest w przypadku $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ większa niż w $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$.



Rys. 49. Udział fazy amorficznej w widmach mössbauerowskich stopów Fe-Nb syntetyzowanych mechanicznie w funkcji czasu mielenia

W stanie amorficznym próbki są paramagnetyczne. Niewielka asymetria dubletów przedstawionych na Rys. 48 b może świadczyć o występowaniu w tych próbkach słabego efektu Goldanskiego-Karyagina. Z opracowania numerycznego widm otrzymano rozkłady dubletów kwadrupolowych przedstawione na Rys. 50. W obydwu przypadkach kształt rozkładów jest podobny. Średnie wartości rozszczepienia kwadrupolowego w próbkach najdłużej mielonych wynoszą odpowiednio $\langle \Delta \rangle = 0,19(1)$ mm/s dla $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\langle \Delta \rangle = 0,18(1)$ mm/s dla $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$.



Rys. 50. Rozkład rozszczepień kwadrupolowych uzyskany metodą Hesse-Rubartscha [90] dla $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ i $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ mielonych przez 70 h

W ogólności wyniki otrzymane w niniejszej pracy są bardzo zbliżone do danych literaturowych dla stopu $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ także otrzymanego przy pomocy syntezy mechanicznej [163]. Natomiast w porównaniu z danymi dla stopu o zbliżonym składzie chemicznym lecz uzyskanym poprzez stapianie można stwierdzić różnicę [164]. Podobnie jak w niniejszych próbkach stop jest paramagnetyczny, lecz widmo mössbauerowskie stanowi pojedyncza linia o przesunięciu izomerycznym $\delta = -0,224 \text{ mm/s}$ [164].

W celu utworzenia litych materiałów amorficznych stosuje się różne metody, m.in. spiekanie impulsami prądowymi lub prasowanie wybuchowe [136]. W metodach tych uzyskany z syntezy mechanicznej proszek prasuje się na zimno. Następnie przez sprasowany materiał przepuszcza się kilkaset krótkotrwałych impulsów prądu o natężeniu kilkuset amperów. W metodzie wybuchowej przez sprasowaną próbkę przechodzi fala detonacyjna przy ciśnieniu rzędu kilku GPa. Celem takich metod jest uzyskanie litych materiałów amorficznych bez rekrytalizacji czy segregacji [136]. Ponieważ końcowy produkt mielenia stopów $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ i $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ opisanych w niniejszej pracy jest pod względem magnetycznym taki sam ale tempo tworzenia się fazy amorficznej jest inne, to z punktu widzenia zastosowań wytwarzanie stopów amorficznych $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ jest procesem bardziej wydajnym w porównaniu z syntezą amorficznych stopów $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$.

Superparamagnetyzm materiałów nanokrystalicznych

Sproszkowane ferromagnetyczne ciała stałe, w których wielkości ziaren są bardzo małe posiadają inne właściwości magnetyczne niż materiały lite. Charakteryzują się między innymi dużą wartością koercji magnetycznej (materiały magnetycznie twarde), która wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do rozmiaru ziaren [18, 165 –167]. Jednak dalsze zmniejszenie rozmiarów ziaren poniżej 20 – 30 nm powoduje zmianę właściwości magnetycznych z twardych na miękkie. Zjawisko to tłumaczy tzw. model przypadkowej anizotropii (ang. *random anisotropy model*) [168]. W materiałach nanokrystalicznych pomiędzy sąsiadującymi ziarnami istnieje sprzężenie wymienne, które może przewyższać energię anizotropii każdego ziarna. Dla przypadkowej orientacji ziaren efektywna anizotropia maleje o czynnik $1/\sqrt{N}$, gdzie N oznacza liczbę skorelowanych magnetycznie ziaren. W konsekwencji wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren wartość koercji magnetycznej maleje.

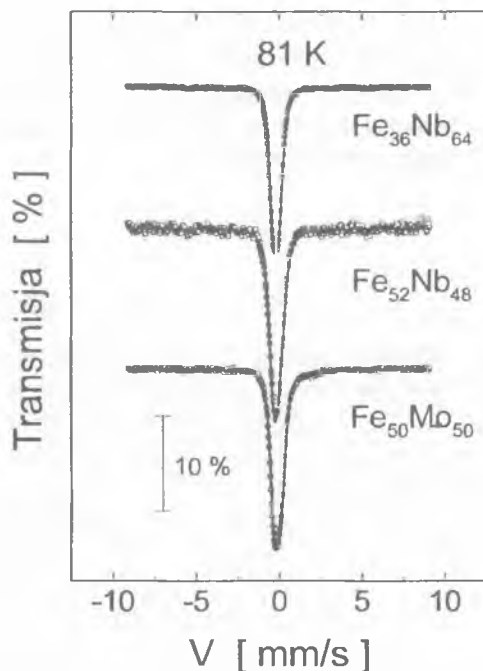
Inną ciekawą właściwością magnetycznych małych cząstek (ziaren) jest relaksacja superparamagnetyczna. Jest to zjawisko zachodzące w izolowanych i nie oddziałujących ze sobą cząstkach magnetycznych. Mogą nimi być np. cząstki rozdrobnionego magnetyka zaadsorbowane przez żele krzemowe lub uwięzione w masach organicznych. Przypuszcza się, że cząstki magnetyczne są jednodomenowe i w odpowiednio niskich temperaturach wektor namagne-

sowania utrzymywany jest w kierunku osi łatwego namagnesowania przez anizotropowe pole krystaliczne. Jeśli energia drgań cieplnych kT przekroczy energię anizotropii KV wektor namagnesowania zmienia swe położenie względem osi łatwego namagnesowania a szybkość tych zmian opisywana jest tzw. czasem relaksacji superparamagnetycznej:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / kT), \quad (6.7)$$

gdzie τ_0 oznacza stałą czasową charakterystyczną dla danego materiału, K – stałą anizotropii, V – objętość cząstki, k – stałą Boltzmanna, T – temperaturę. Zjawisko superparamagnetyzmu można doświadczalnie zaobserwować przy użyciu różnych technik, np. rozpraszania neutronów, pomiary magnetyczne lub spektroskopię efektu Mössbauera. Każda z metod charakteryzuje się swoim czasem obserwacji, który jest rzędu od 10^{-14} – 10^{-12} s dla rozpraszania neutronów do 10^{-5} s w przypadku magnetometrii SQUID (ang. *Superconducting Quantum Interference Device*) [169]. W przypadku spektroskopii mössbauerowskiej relaksacja superparamagnetyczna szybsza od jądrowej precesji Larmora ($\sim 10^{-8}$ s) prowadzi do zaniku sekstetu linii widmowych charakterystycznych dla próbki ferromagnetycznej do pojedynczej linii lub dubletu kwadrupolowego, w zależności od występujących w próbce oddziaływań nadsubtelnych.

Może powstać problem, czy w materiałach nanokrystalicznych uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną występuje zjawisko superparamagnetyzmu. Badania dyfrakcyjne i bezpośrednie obserwacje przy użyciu skaningowych mikroskopów elektronowych dostarczają informacji o bardzo małych rozmiarach ziaren w takich materiałach. W widmach mössbauerowskich tych materiałów zaobserwowano pojedynczą linię lub dublet kwadrupolowy (np. [120], [163]). W niniejszej pracy w widmach mössbauerowskich próbek $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$, $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zaobserwowano zanik sekstetu linii do dubletu kwadrupolowego. Trudno jest wykluczyć superparamagnetyzm tych materiałów bez dodatkowych badań, które zwykle przeprowadza się w niskich temperaturach lub zewnętrznych polach magnetycznych.

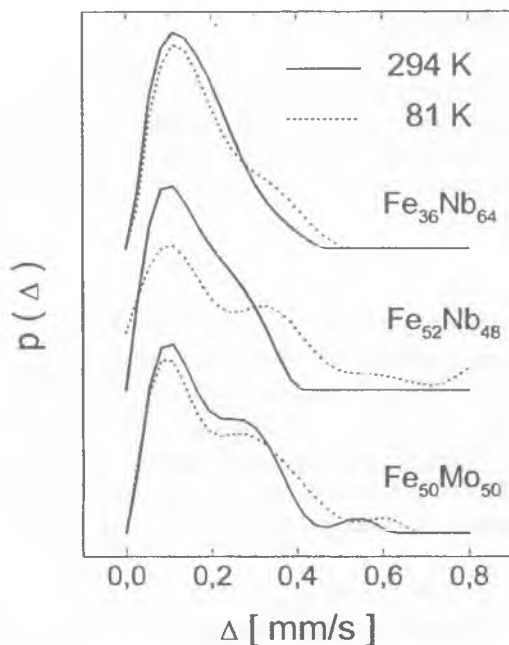


Rys. 51. Widma mössbauerowskie końcowych produktów mielenia $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$, $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zmierzone w temperaturze 81 K

W przypadku $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$, $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zostały przeprowadzone pomiary widm mössbauerowskich w temperaturze ok. 81 K (Rys. 51). Można stwierdzić jednoznacznie, że w badanych materiałach nanokrystalicznych uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną nie występuje zjawisko superparamagnetyzmu. Wniosek ten mogą potwierdzić dane literaturowe dla stopów żelaza z niobem i molibdenem o podobnym składzie chemicznym, w których rozmiary ziaren są rzędu μm [164]. Badania mössbauerowskie tych stopów wykazały, że są one paramagnetyczne.

Średnie wartości rozszczepienia kwadrupolowego wyznaczone z rozkładów dubletów kwadrupolowych (Rys. 52) dla próbek zmierzonych w temperaturze 81 K są nieznacznie większe niż uzyskane w temperaturze pokojowej i wynoszą odpowiednio $\langle\Delta\rangle = 0,19 \text{ mm/s}$ dla $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$, $\langle\Delta\rangle = 0,23 \text{ mm/s}$ dla $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\langle\Delta\rangle = 0,22 \text{ mm/s}$ dla $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$.

W przypadku $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ nie przeprowadzono pomiarów mössbauerowskich w niskich temperaturach. Możliwości wystąpienia superparamagnetyzmu w podobnych stopach $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ zsyntetyzowanych mechanicznie zostały jednak wykluczone poprzez pomiary w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 0,85 T [156]. W niniejszej pracy otrzymano natomiast ciekawe wyniki pomiarów mag-



Rys. 52. Rozkłady rozszczepień kwadrupolowych uzyskane z dopasowania widm mössbauerowskich $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$, $\text{Fe}_{52}\text{Nb}_{48}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ metodą Hesse-Rübartscha [90]

netycznych. Wartość średniego momentu magnetycznego przypadającego na atom żelaza już w początkowej mieszaninie $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ jest mniejsza od średniej wartości momentu magnetycznego czystego żelaza i wynosi $\mu = 0,87 \mu_B$. Dalsze mielenie powoduje zmniejszenie rozmiarów ziaren do ok. 10 nm po 200 h syntezy a średni moment magnetyczny wzrasta do wartości $\mu = 1,12 \mu_B$. Może być to związane z występowaniem w tym materiale ferromagnetycznych faz przejściowych opisanych w pkt. 6.1.2. Długotrwałe mielenie doprowadziło w przypadku $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ do powstania amorficznego stopu paramagnetycznego, o czym świadczą pomiary dyfrakcyjne i mössbauerowskie. Jednak pomiary magnetyczne wykazały, że nawet po 1000 h mielenia wartość momentu magnetycznego przypadającego na atom żelaza nie jest zerowa i wynosi $\mu = 0,12 \mu_B$. Ponadto temperatura Curie wyznaczona z krzywych namagnesowania próbek $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ maleje od 960 K dla mieszaniny początkowej do 570 K dla próbki mielonej przez 1000 h. Wyniki te mogą świadczyć o występowaniu w próbce krótkozasięgowego oddziaływania magnetycznego, jest to jednak raczej spowodowane występowaniem bardzo małej ilości żelaza, które nie przereagowało z aluminium.

6.1.3. Materiał kompozytowy

Synteza mechaniczna może być używana do przeprowadzenia różnych reakcji chemicznych, przy czym materiały podlegające tym reakcjom mogą być zarówno w stanie stałym jak i ciekłym. Typowe przemiany w stanie stałym polegają na redukcji tlenku metalu do czystego metalu według reakcji:



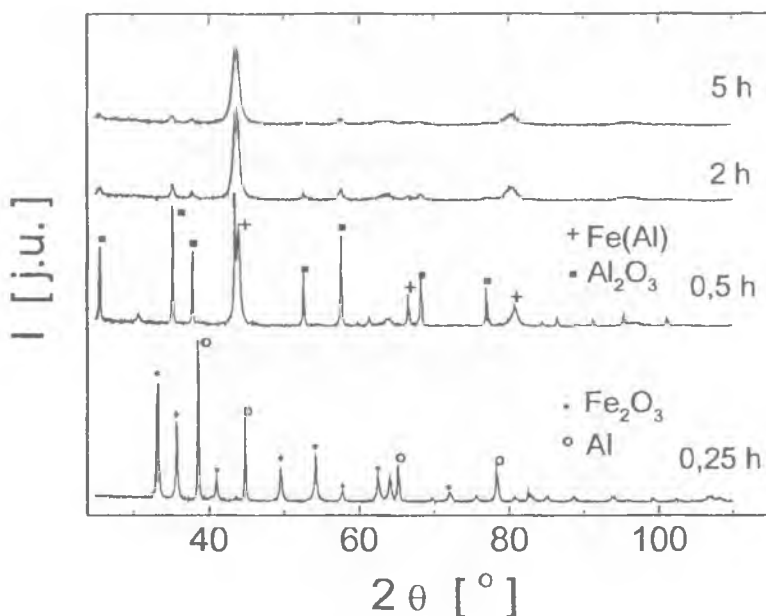
gdzie MO oznacza tlenek metalu, R – metal bardziej aktywny niż M (tzw. reduktant), M – metal. Podobnym reakcjom podlegają także chlorki i siarczki metali. Zwykle reakcje w stanie stałym mogą zachodzić tylko w podwyższonej temperaturze, która powoduje zwiększenie szybkości wzajemnej dyfuzji materiałów reakcji. Dzięki syntezie mechanicznej dyfuzja wzmocniona jest wskutek mechanicznej deformacji materiału, tak więc reakcje normalnie zachodzące w wysokich temperaturach mogą przebiegać w temperaturze pokojowej.

Na podobnych reakcjach chemicznych oparte jest powstawanie materiałów kompozytowych. Przykładem takiego materiału jest osnowa w postaci związku międzymetalicznego FeAl umacniana dyspersyjnie cząsteczkami Al_2O_3 . Cechą charakterystyczną tego kompozytu jest struktura nanokrystaliczna zarówno osnowy jak i wytrąceń, co powoduje, że materiał posiada bardzo dobre właściwości mechaniczne, tj. zwiększoną twardość i odporność na ścieranie także w wysokich temperaturach.

W niniejszej pracy materiał kompozytowy otrzymano w wyniku reakcji:



Rys. 53 przedstawia widma dyfrakcyjne zarejestrowane dla próbek pobranych po kolejnych etapach procesu syntezy, od 0,25 do 5 h. Można zauważyć, że w widmie próbki mielonej przez 0,25 h występują wierzchołki Bragga charakterystyczne dla Fe_2O_3 oraz Al. Ale już po 0,5 h syntezy układ wierzchołków się zmienia, pojawiają się wierzchołki dla Al_2O_3 oraz dla roztworu stałego aluminium w sieci żelaza Fe (Al). Dalsze mielenie nie zmienia położenia katowych wierzchołków, ale powoduje ich poszerzenie wskutek zmniejszania się rozmiarów ziaren i wzrostu odkształceń sieci. Stała sieci roztworu stałego Fe(Al) wyznaczona z położenia linii (211) wynosi 0,2930(5) nm i jest w przybliżeniu równa stałej sieci równoatomowego nieuporządkowanego roztworu stałego FeAl [88, 96, 170]. Korzystając z formuły Scherrera obliczono także średnie rozmiary ziaren w otrzymanym materiale kompozytowym, które zarówno dla osnowy Fe(Al) jak i wytrąceń Al_2O_3 wynoszą 10(2) nm.

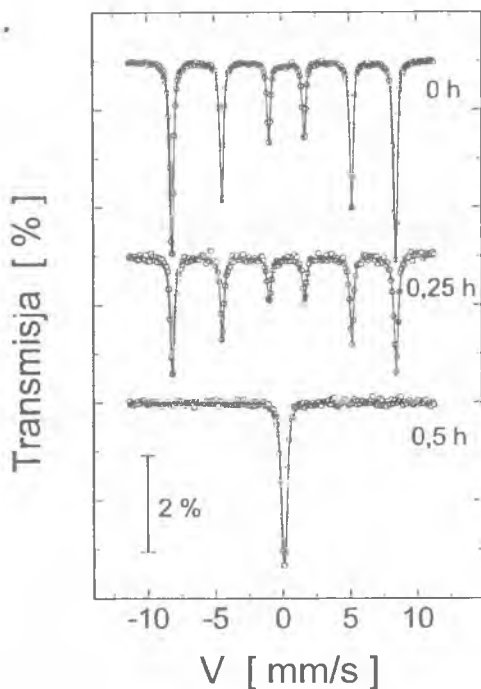


Rys. 53. Widma dyfrakcyjne mieszaniny hematytu z aluminium mielonej przez 0,25 h oraz materiału kompozytowego Fe(Al) umacnianego Al₂O₃ mielonego przez 0,5; 2 i 5 h

Na podstawie wyników badań dyfrakcyjnych można stwierdzić, że reakcja w stanie stałym hematytu z aluminium zaszła po pewnym okresie czasu prowadzenia syntezy mechanicznej, który jest dłuższy od 0,25 h a krótszy od 0,5 h. Czas potrzebny do zajścia reakcji w stanie stałym, tzw. czas inkubacji zależy od parametrów procesu syntezy mechanicznej. Dla podobnej reakcji $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Fe(Al)} + \text{Al}_2\text{O}_3$ przeprowadzonej w młynku wysokoenergetycznym przy stosunku masy kul do masy proszku 40:1 materiał kompozytowy utworzył się po 3 h, zaś przy stosunku 11:1 dopiero po 11 h [171]. Czas inkubacji zależy także od ilości aluminium użytego w reakcji [172].

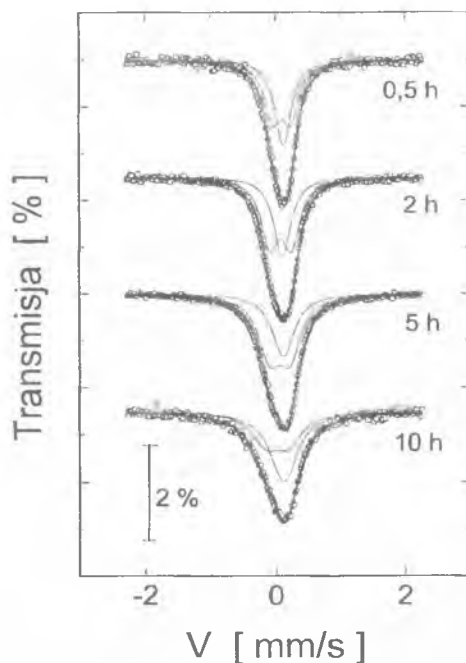
Badania mössbauerowskie nie tylko potwierdziły wyniki pomiarów dyfrakcyjnych, ale pozwoliły określić stan magnetyczny otrzymanego materiału kompozytowego. Widmo zarejestrowane dla mieszaniny początkowej hematytu z aluminium oraz próbki mielonej przez 0,25 h pochodzi od hematytu (Rys. 54). Parametry oddziaływań nadsubtelnych wyznaczone z widm doświadczalnych dla obydwu próbek są następujące: $B_{\text{Hf}} = 51,7 \pm 0,1 \text{ T}$, przesunięcie izomeryczne względem $\alpha\text{-Fe} - \delta = 0,34 \pm 0,01 \text{ mm/s}$ i rozszczepienie kwadrupolowe $\Delta = 0,09 \pm 0,01 \text{ mm/s}$. Parametry te dobrze zgadzają się z danymi literaturowymi dla hematytu (np. $B_{\text{Hf}} = 51,8 \text{ T}$; $\delta = 0,39 \text{ mm/s}$ oraz $\Delta = 0,10 \text{ mm/s}$ [173] lub $B_{\text{Hf}} = 51,9 \text{ T}$; $\delta = 0,38 \text{ mm/s}$ i $\Delta = -0,09 \text{ mm/s}$ [174]). Trzecie z kolei

widmo jest dowodem na to, że w próbce zaszło przejście od uporządkowania ferromagnetycznego do paramagnetycznego.



Rys. 54. Widma mössbauerowskie mieszaniny hematytu z aluminium: wyjściowej oraz mielonej przez 0,25 h i materiału kompozytowego Fe(Al) umacnianego Al_2O_3 mielonego przez 0,5 h

W oparciu o wyniki pomiarów dyfrakcyjnych stwierdzono, że pojedyncza linia zaobserwowana w widmie pochodzi od roztworu stałego Fe(Al) stanowiącego podstawę materiału kompozytowego. Wszystkie kolejne widma próbek mielonych do 10 h są pojedynczą linią. Dla tych próbek pomiary widm mössbauerowskich przeprowadzone przy mniejszym zakresie prędkości wykazały niewielkie zmiany parametrów oddziaływań nadsubtelnych (Rys. 55). Widma zostały opracowane numerycznie poprzez dopasowanie dwóch składowych: pojedynczej linii i dubletu kwadrupolowego. Wiadomo, że w stanie uporządkowanym stop równoatomowy FeAl posiada strukturę typu CsCl , w której atomy Fe i Al tworzą wzajemnie przenikające się sieci regularne. W widmie mössbauerowskim obserwuje się wtedy pojedynczą linię. W stanie nieuporządkowanym atomy Fe i Al przypadkowo obsadzają miejsca w sieci regularnej, lecz symetria otoczenia próbników jądrowych ^{57}Fe jest zaburzona, co w widmie objawia się dubлетem kwadrupolowym. W literaturze można spotkać różne sposoby opracowania



Rys. 55. Widma mössbauerowskie materiału kompozytowego Fe(Al) umacnianego Al₂O₃ w zależności od czasu mielenia

widm mössbauerowskich nieuporządkowanych stopów FeAl ponieważ ich kształt jest nieco inny w zależności od metody przygotowania próbek. Na przykład widmo dla Fe₅₀Al₅₀ otrzymanego poprzez syntezę mechaniczną w młynku wysokoenergetycznym po 32 h zostało dopasowane dubletem kwadrupolowym o następujących parametrach: $\delta = 0,20$ mm/s, $\Delta = 0,48$ mm/s i $\Gamma = 0,50$ mm/s [86]. W widmach stopów Fe₅₀Al₅₀ zsyntetyzowanych mechanicznie w młynku niskoenergetycznym po 500 h mielenia zaobserwowano z kolei dwa dublety kwadrupolowe o parametrach: $\delta_1 = 0,19$ mm/s i $\Delta_1 = 0,49$ mm/s i oraz $\delta_2 = 0,22$ mm/s i $\Delta_2 = 0,21$ mm/s [92]. W pracy [175] opisano konwencjonalnie przygotowany nieuporządkowany stop FeAl, który posiada widmo będące w zasadzie pojedynczą linią. Jednak autorzy pracy [175] dopasowali do widma dwie składowe: pojedynczą linię o przesunięciu izomerycznym $\delta = 0,39$ mm/s i $\Gamma = 0,42$ mm/s oraz dublet o parametrach: $\delta = 0,197(17)$ mm/s, $\Delta = 0,137(33)$ mm/s i $\Gamma = 0,324(12)$ mm/s.

Tabela 5 Parametry oddziaływań nadsubtelnych w materiale kompozytowym Fe(Al) umacnianym Al_2O_3 ; t – czas mielenia, δ – przesunięcie izomeryczne względem $\alpha\text{-Fe}$, Δ – rozszczepienie kwadrupolowe, Γ – szerokość połówkowa linii, k – względny udział składowych w widnie; błąd wszystkich parametrów wynosi 0,01 mm/s

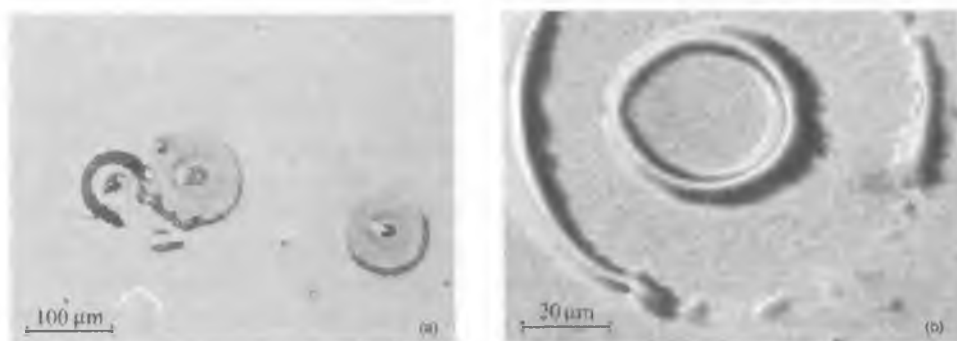
t [h]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	k [%]	Składowe
0,5	0,21	–	0,15	60	linia
	0,18	0,14	0,15	40	dublet
2	0,19	–	0,16	55	linia
	0,17	0,16	0,16	45	dublet
5	0,21	–	0,20	52	linia
	0,15	0,15	0,20	48	dublet
10	0,21	–	0,26	70	linia
	0,11	0,18	0,26	30	dublet

Wyniki opracowania numerycznego widm próbek materiału kompozytowego badanego w niniejszej pracy przedstawia Tabela 5. Można stwierdzić, że wartość przesunięcia izomerycznego pojedynczej linii nie zależy od czasu mielenia. W przypadku dubletu wartość przesunięcia izomerycznego monotonicznie zmniejsza się, natomiast wartość rozszczepienia kwadrupolowego zwiększa się wraz ze wzrostem czasu mielenia. Podobną tendencję zmian zaobserwowano w pracy [175], gdzie widma nieuporządkowanych stopów Fe-Al w przedziale koncentracji 50 – 60 % at. Al składały się z pojedynczej linii i dubletu kwadrupolowego. Można przypuszczać, że zaobserwowane w niniejszych badaniach niewielkie zmiany parametrów oddziaływań nadsubtelnych osnowy Fe(Al) materiału kompozytowego zachodzące podczas mielenia są spowodowane fluktuacjami składu chemicznego. Wartość szerokości połówkowej linii widmowych wzrosła z $\Gamma = 0,15(1)$ mm/s dla próbki mielonej przez 0,5 h do $\Gamma = 0,26(1)$ mm/s po 10 h mielenia. Wynika to ze zmniejszenia się rozmiarów ziaren w materiale jak również potwierdza nieuporządkowany charakter osnowy Fe(Al).

6.2. Cienkie warstwy żelaza osadzone elektrolitycznie

Cienkie warstwy magnetyczne są bardzo interesującym przedmiotem badań, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych. Szczególną własność posiadają ultra-cienkie warstwy, w których przewidziano i zaobserwowano przejście od trzy- do dwuwymiarowego magnetyzmu, gdy grubość warstw wynosi kilka monowarstw atomowych [176]. W układach wielowarstwowych zawierających warstwy magnetyczne ważną wielkością jest energia anizotropii magnetycznej, tj. różnica energii anizotropii w przypadku uporządkowania ferromagnetycznego momentów magnetycznych w płaszczyźnie i prostopadle do płaszczyzny warstwy. Układy takie znajdują zastosowanie w magneto-optycznych urządzeniach nagrywających, gdzie preferowane jest uporządkowanie momentów magnetycznych prostopadle do płaszczyzny [177]. Zwykle jednak z powodu geometrii cienkich warstw i zerwanej symetrii translacyjnej, zależna od kształtu energia demagnetyzacji utrzymuje momenty magnetyczne w płaszczyźnie warstwy.

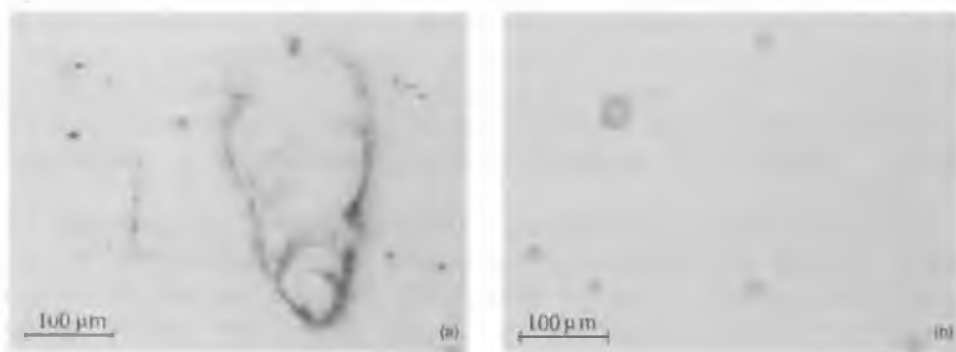
Badanych w niniejszej pracy warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie nie należy zaliczać do ultra-cienkich (najmniejsza grubość wynosiła ok. 70 nm, czyli ponad trzysta monowarstw atomowych). Poznanie ich struktury można zacząć od badań mikroskopowych. Jakość powierzchni warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie zależy w znacznym stopniu od mieszania kąpieli. Na Fot. 1 przedstawiono obraz powierzchni Fe osadzanego bez mieszania.



Fot. 1. Obraz z mikroskopu optycznego powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie bez mieszania: a) wygląd ogólny (powiększenie 100 razy), b) powiększenie 1000 razy

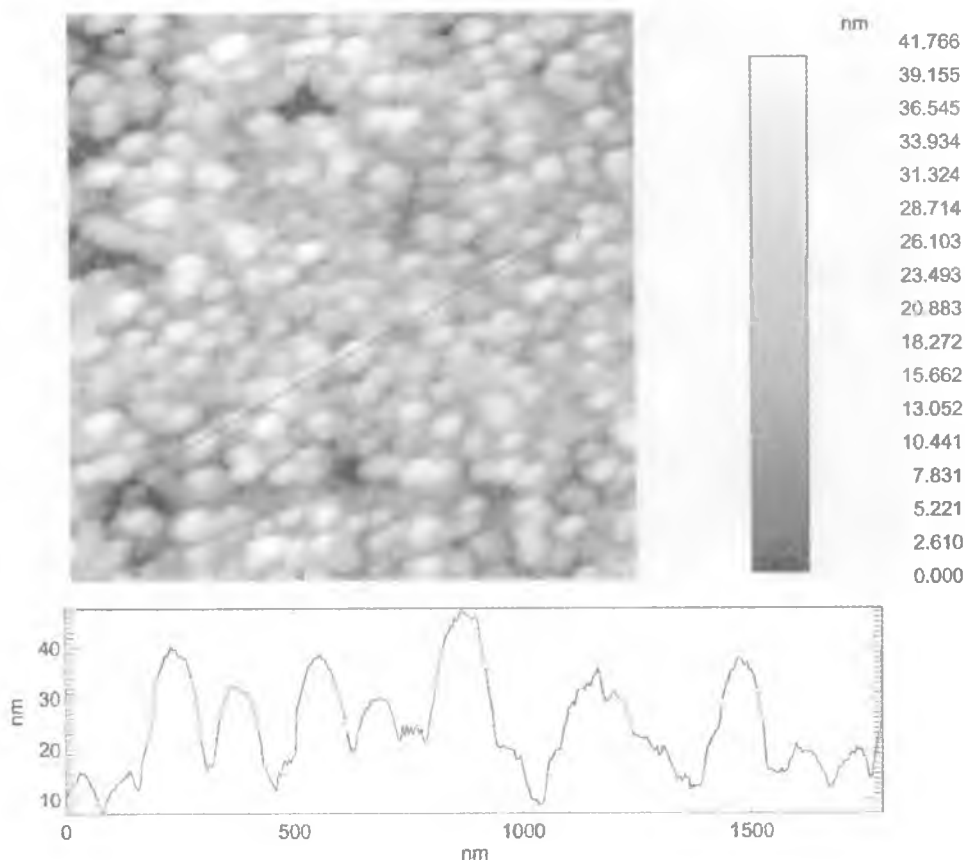
Ponieważ wartość pH jest mała, na katodzie, która jest zarazem podłożem dla osadzanej warstwy, wydziela się dużo wodoru w postaci pęcherzyków. Pęcherzyki powstają najprawdopodobniej w miejscach, gdzie znajdują się jamki trawienia podkładki krzemowej powstałe podczas przygotowywania jej do nakładania warstwy Cu w napylarce. W miejscach tych potencjał elektryczny posiada lokalnie inną wartość. Pęcherzyki wodoru utrzymują się przy powierzchni dosyć długi czas i blokują osadzanie się żelaza w środku pę-

cherzyka, w wyniku czego powstaje tzw. powierzchnia satynowa z pierścieniami o średnicy ok. 100 μm (Fot. 1). Mieszanie przy pomocy mieszadła magnetycznego nie poprawia znacznie jakości powierzchni (Fot. 2 a). Dopiero przy użyciu ultradźwięków (naczynie z elektrolitem znajdowało się w wanience płuczki) otrzymano jakościowo dobre powłoki (Fot. 2 b). W tym przypadku pęcherzyki wodoru nadal wydzielające się na katodzie szybko zostały usunięte. W obrazie uzyskanym z mikroskopu optycznego można jednak zauważyć pewne miejsca, mające okrągły kształt o średnicy ok. 30 μm , w których wydzielał się wodór (Fot. 2 b).



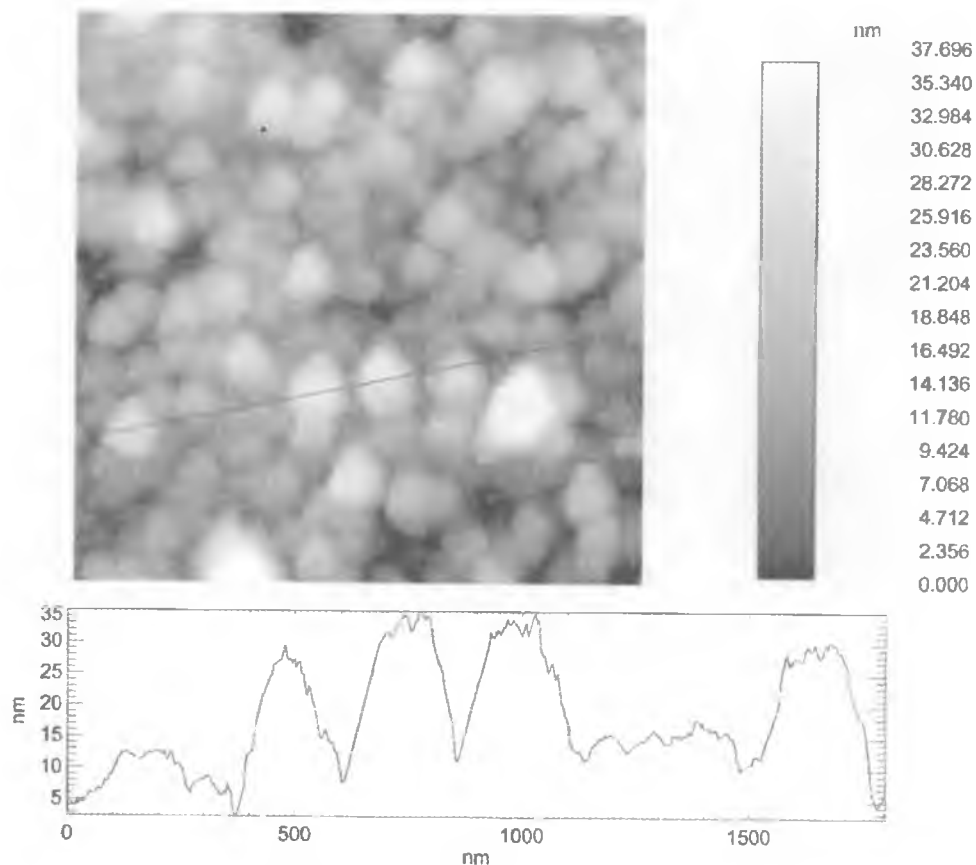
Fot. 2. Obraz z mikroskopu optycznego powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie a) z kąpielą mieszanej mieszadłem magnetycznym oraz b) przy pomocy ultradźwięków

Obrazy powierzchni warstw Fe osadzanych elektrolitycznie uzyskane przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) ujawniły strukturę granularną (Fot. 3 i 4). Na obrazach zarejestrowanych w dwóch różnych miejscach tej samej próbki (Nr 1) można zaobserwować granule o różnych rozmiarach, średnio 100 nm (Fot. 3) i 200 nm (Fot. 4). Świadczy to o niejednorodności warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie, które wynikają z natury procesu elektrolizy oraz warunków brzegowych. Potencjał elektryczny w pobliżu brzegów podkładki jest inny niż w części środkowej. Ponadto na brzegach może powstawać mniej zarodków krystalizacji, co powoduje rozrost granул do większych rozmiarów.



Fot. 3. Obraz STM powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie (Próbka 1); rozmiary powierzchni $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$

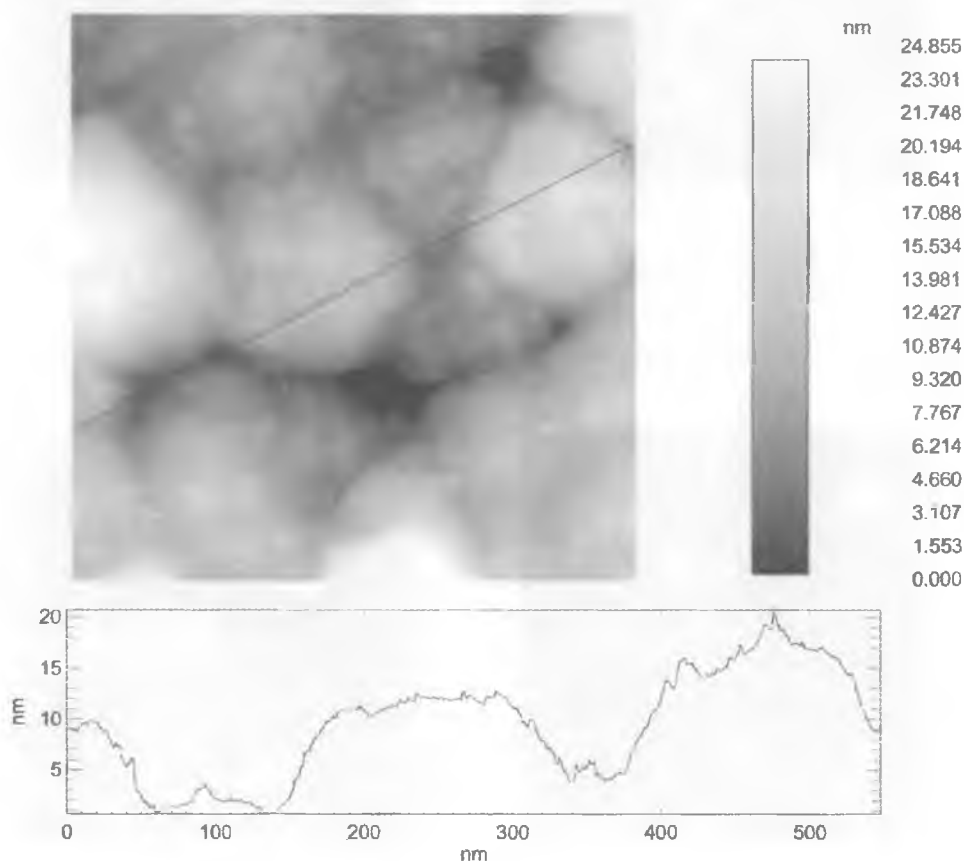
Każda granula jest złożona z pewnej liczby krystalitów. Świadczy o tym obraz STM zarejestrowany dla próbki o rozmiarach granul rzędu 200 nm przy większym powiększeniu (Fot. 5). Na powierzchni każdej granuli można zauważyć pewne obiekty (jaśniejsze plamy), których rozmiary są rzędu 10 – 20 nm. Są to krystality wystające ponad powierzchnię całej granuli. Można więc stwierdzić, że rozmiary krystalitów żelaza w osadzonej elektrolitycznie warstwie wynoszą ok. 10 – 20 nm w kierunku równoległym do powierzchni warstwy.



Fot. 4. Obraz STM powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie w innym miejscu Próbkę 1; rozmiary powierzchni $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$

Pomiary STM umożliwiają określenie tzw. parametru chropowatości RMS (ang. *Root Mean Square*). Zgodnie z modelem Névota realna powierzchnia warstw jest niejednorodna, chropowata i anizotropowa [178]. Taka powierzchnia widziana w przekroju składa się z „pagórków” i „dolin”, których wysokości i głębokości względem wybranego poziomu odniesienia można w przybliżeniu opisać funkcją Gaussa. Średnie odchylenie standardowe tej funkcji jest miarą chropowatości powierzchni. Parametr RMS dla warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie wyznaczono biorąc pod uwagę powierzchnię $2000 \text{ nm} \times 2000 \text{ nm}$. Dla obszaru, gdzie granule posiadają rozmiary rzędu 100 nm parametr RMS wynosi $8,9 \text{ nm}$, natomiast w miejscach gdzie granule są większe (ok. 200 nm) chropowatość zmniejszyła się do $7,6 \text{ nm}$. Trudno porównywać otrzymane wielkości z danymi literaturowymi, ponieważ parametr RMS zależy od grubości warstwy oraz obszaru uwzględnionego do obliczenia jego wartości. Warto jednak w tym miejscu przytoczyć dane dotyczące cienkich warstw różnych

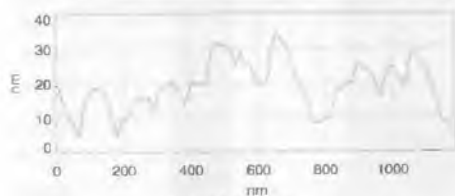
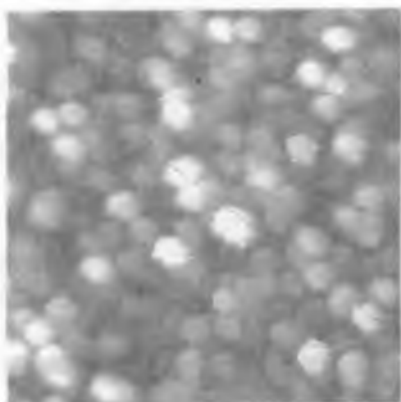
materialów otrzymanych w warunkach ultra-wysokiej próżni. Na przykład chropowatość powierzchni cienkich warstw otrzymanych przez naparowanie (Co/Ag na Si [179]) lub rozpylanie (In, Al_2O_3 , Ti, Sn Al/Ti na Si [179] albo $\text{Ag}_{75}\text{Co}_{25}$ na Si [180]) wynosi ok. 5 nm. W świetle tych danych trzeba zauważyć, że chropowatość powierzchni warstw osadzanych elektrolitycznie jest tego samego rzędu wielkości jak warstw otrzymanych w warunkach ultra-wysokiej próżni.



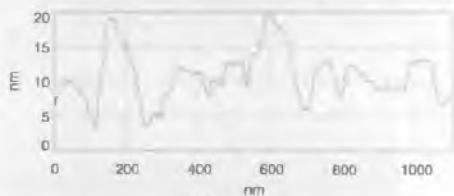
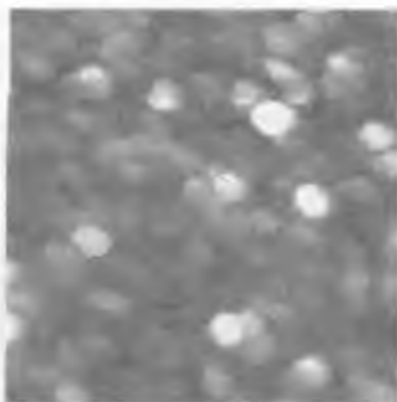
Fot. 5. Obraz STM powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie (Próbka I); rozmiary powierzchni $500 \times 500 \text{ nm}^2$

Dzięki pomiarom na mikroskopie STM można także zaobserwować jaki wpływ na morfologię powierzchni mają różne parametry procesu osadzania elektrolitycznego (próbki Nr 5 – 8, Fot. 6).

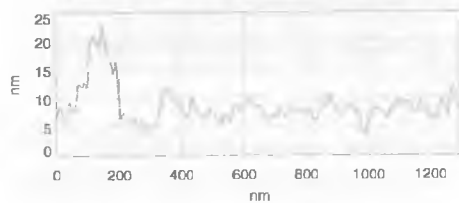
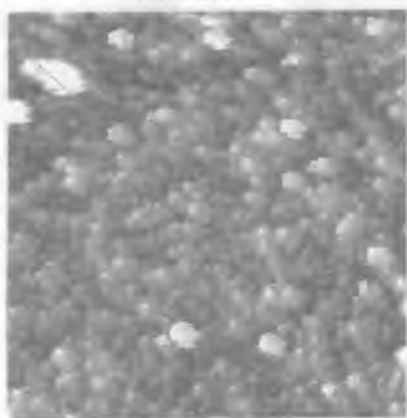
Próbka 5



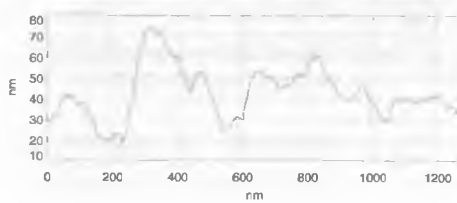
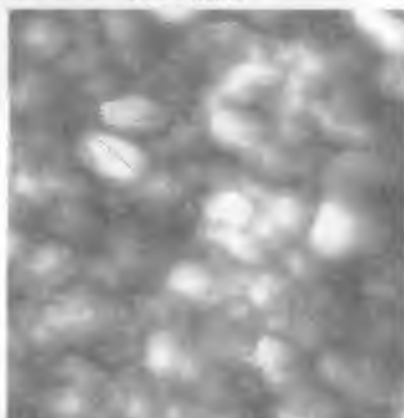
Próbka 6



Próbka 7



Próbka 8



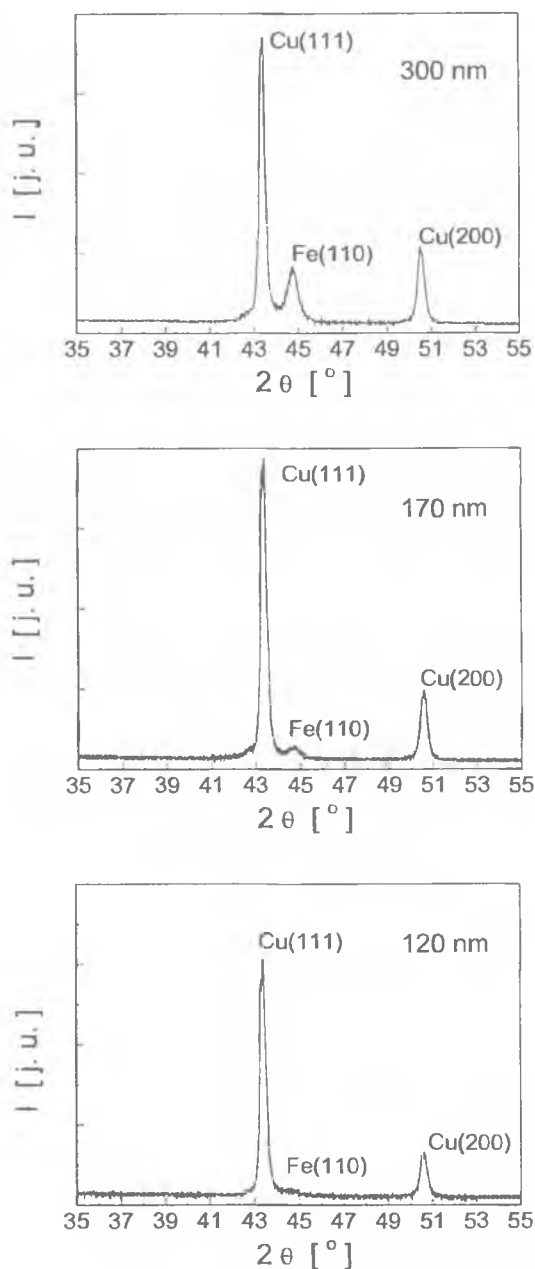
Fot. 6. Obrazy STM powierzchni żelaza osadzanego elektrolitycznie przy różnych parametrach ..elektrolizy (Próbki 5 – 8; szczegóły w Tabeli 3)

Porównując obrazy próbek Nr 5 i Nr 6, które były osadzane przy różnej wartości pH kąpieli (odpowiednio 2,4 i 1,9) nie można jednoznacznie stwierdzić wpływu tego parametru na morfologię powierzchni warstw żelaza. W obydwu przypadkach średnie rozmiary granul są podobne i wynoszą ok. 100 nm. Parametr RMS wynosi 5,3 nm dla próbki Nr 5 oraz 3,3 nm dla próbki Nr 6. Jednak w obrazie próbki Nr 5 można dopatrzeć się, że brzegi granul są bardziej poszarpane niż w przypadku próbki Nr 6. Może to wynikać z większej wartości pH, kiedy to tworzą się struktury dendrytowe. Wniosek ten jest zgodny z wynikami pracy [181], w której autorzy pokazali wpływ wartości pH na morfologię osadów żelaza na prętach grafitowych uzyskanych z kąpieli siarczanowej.

Próbki Nr 6 i Nr 7 osadzane były w innej temperaturze (odpowiednio 362 i 295 K). Wpływ na morfologię powierzchni jest wyraźny. Średnie rozmiary granul w próbce osadzonej w temperaturze 295 K wynoszą ok. 20 nm, a parametr chropowatości powierzchni wynosi 1,9 nm. Natomiast przy wyższej temperaturze kąpieli szybkość dyfuzji jonów żelaza jest zwiększona i krystalizacja rośnie szybciej zarówno w kierunku prostopadłym jak i równoległym do powierzchni warstwy.

Porównanie próbek Nr 6 i Nr 8 obrazuje wpływ gęstości prądu na morfologię powierzchni. Przy niższych wartościach gęstości prądu, zarodków krystalizacji jest mniej i tworzą się powłoki gruboziarniste (próbka Nr 6). Jeśli natomiast gęstość prądu jest za wysoka, otrzymana warstwa może być porowata i gąbczasta. W przypadku próbki Nr 8 osadzonej przy gęstości prądu dwa razy większej niż dla próbki Nr 6, można zaobserwować większą niejednorodność zarówno w kształcie jak i rozmiarach osadzonych granul żelaza. Parametr chropowatości w tym przypadku wynosi 11 nm.

Badania mikroskopowe dostarczyły przede wszystkim informacji o strukturze powierzchni osadzonych elektrolitycznie warstw żelaza. Badania dyfrakto-metryczne pozwoliły określić średnie rozmiary krystalitów w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, średnią odległość międzypłaszczyznową oraz względne odkształcenie sieci. Rys. 56 przedstawia wyniki pomiarów dyfraktometrycznych warstw żelaza (próbki Nr 1 – 3). W widmach oprócz linii pochodzących od podłoża Cu można zaobserwować tylko jeden wierzchołek dyfrakcyjny Fe(110), którego natężenie maleje wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy. Utrudnia to opracowanie numeryczne widm przy pomocy znanych metod (np. procedury Warrena-Averbacha [182]), które pozwalają na określenie średnich rozmiarów krystalitów wraz z poziomem odkształceń sieci.



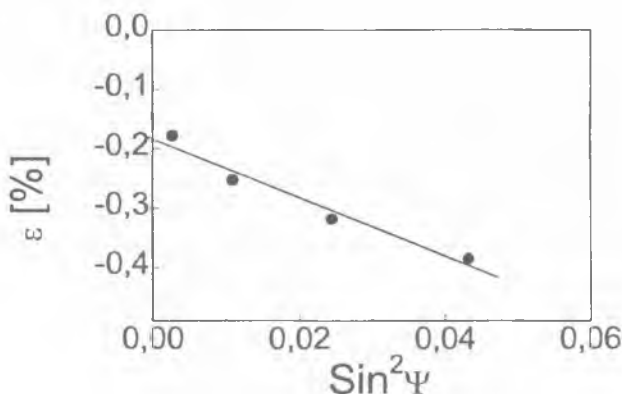
Rys. 56. Widma dyfrakcyjne osadzanych elektrolitycznie warstw żelaza o różnej grubości

Średnie rozmiary krystalitów zarówno dla naparowanego podłoża Cu jak i warstwy Fe osadzonej elektrolitycznie wyznaczono korzystając z formuły Scherrera. Warstwy Cu i Fe są polikrystaliczne, a średnie rozmiary krystalitów

w kierunku prostopadłym do powierzchni wynoszą 30(2) nm dla Cu oraz 15(2) nm dla Fe. Średnia odległość międzypłaszczyznowa w warstwie Cu wynosi 0,20860(1) nm. Analiza widm dyfrakcyjnych ujawniła przesunięcie wierzchołka Fe(110) w kierunku wyższych kątów. Średnia odległość międzypłaszczyznowa w warstwie Fe wynosi 0,20249(1) nm i jest mniejsza niż w próbce litej (0,20269 nm). Świadczy to o niewielkim odkształceniu komórki elementarnej żelaza, które wynika z naprężeń rozciągających jakim podlega osadzona warstwa. Naprężenia są spowodowane dużym niedopasowaniem stałych sieci Fe i Cu (ponad 20 %). W celu określenia wielkości odkształceń sieci przeprowadzono pomiary dyfraktometryczne typu “ $\omega - 2\theta$ ” i zastosowano tzw. metodę “ $\sin^2\Psi$ ” [80]. Wykonano pomiary dla linii Fe(110) przy różnych kątach $\Psi = 3, 6, 9$ oraz 12° , przy czym kąt Ψ jest kątem pomiędzy płaszczyzną rozpraszania i prostą prostopadłą do płaszczyzny próbki. Następnie dla każdego z kątów Ψ wyznaczono odległości międzypłaszczyznowe d_Ψ . Względne odkształcenie sieci wyznaczono z następującej formuły:

$$\varepsilon = \frac{d_\Psi - d_0}{d_0}, \quad (6.10)$$

gdzie $d_0 = 0,20269$ nm i odpowiada wartości dla materiału litego. Przykładowe wyniki zastosowania metody “ $\sin^2\Psi$ ” dla próbki Nr 2 (grubość warstwy 170 nm) przedstawia Rys. 57. Zależność ε ($\sin^2\Psi$) przybliża się następnie metodą najmniejszych kwadratów i z punktu przecięcia prostej z osią rzędnych otrzymujemy względne odkształcenie sieci w kierunku wzrostu „z”, które w przypadku tej próbki wynosiło $\varepsilon_z = -0,18(2) \%$.



Rys. 57. Względne odkształcenie sieci w funkcji $\sin^2\Psi$ dla warstwy Fe o grubości 170 nm

Ponadto określono wielkość naprężeń płaszczyznowych korzystając z formuły [183]:

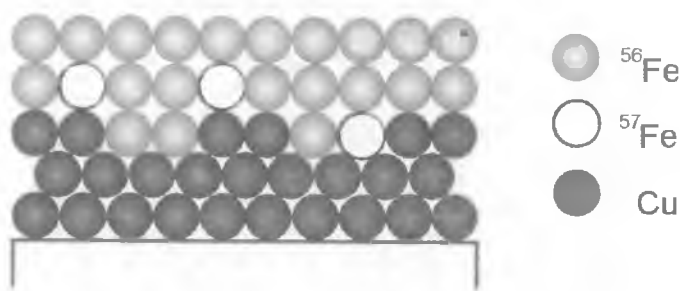
$$\sigma = -\frac{E}{2\nu}\epsilon_z, \quad (6.11)$$

gdzie E oznacza moduł Younga, zaś ν – współczynnik Poissona. Dla żelaza $E = 211,4$ GPa oraz $\nu = 0,29$ [184, 185]. Średnia wartość naprężenia płaszczyznowego w warstwie osadzonego elektrolitycznie żelaza o grubości 170 nm wynosi $\sigma = 0,65(7)$ GPa. Podobną wielkość otrzymano dla warstwy o grubości 300 nm. Dla cieńszych warstw pomiarów nie przeprowadzono ze względu na to, że natężenie wierzchołka Fe(110) jest zbyt małe.

Wielkość naprężeń występujących w warstwach Fe osadzanych elektrolitycznie można porównać z danymi dotyczącymi cienkich warstw otrzymywanych innymi metodami. Na przykład w cienkich warstwach miedzi naparowanych na Si występują naprężenia rzędu kilku MPa [186], natomiast w warstwach ZnS o grubości ok. 50 nm otrzymanych metodą SILAR (ang. *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) na podłożu GaAs zmierzono naprężenia rzędu 0.7 GPa [187]. W warstwach Mo o grubości rzędu 100 – 200 nm otrzymanych metodą rozpylania występują naprężenia rzędu 3 GPa [188]. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że w osadzonych elektrolitycznie warstwach żelaza występują naprężenia średniej wielkości.

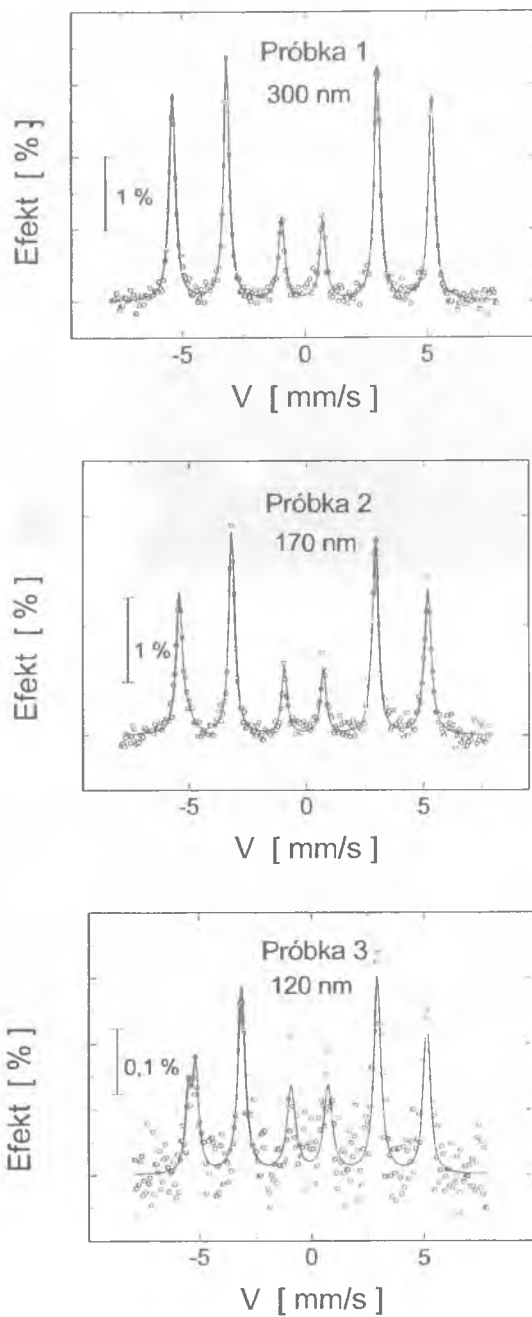
Dla badanych w niniejszej pracy cienkich warstw żelaza o grubości 300, 170 i 120 nm wyznaczono wielkości naprężeń płaszczyznowych także metodą pomiaru promienia krzywizny [189, 190]. Metoda potwierdziła wyniki pomiarów dyfrakcyjnych jeśli chodzi o charakter naprężeń; warstwy żelaza osadzone elektrolitycznie podlegają naprężeniom rozciągającym. Otrzymane wielkości naprężeń: $\sigma = 0,24(2)$ GPa dla 300 nm, $\sigma = 0,25(2)$ GPa dla 170 nm oraz $\sigma = 0,38(6)$ GPa dla 120 nm, są natomiast mniejsze niż wyznaczone na podstawie analizy dyfrakcyjnej. Różnica może wynikać z następującej przyczyny. Informacja jaką niosą widma dyfrakcyjne jest uśredniona po wszystkich ziarnach badanej próbki. Rozmiary granic ziaren są dużo mniejsze od rozmiarów ziaren, dlatego ich wpływ na wartości naprężenia wyznaczone z widm dyfrakcyjnych nie jest w tym przypadku istotny. W metodzie pomiaru promienia krzywizny, wyznaczone wartości naprężenia są mniejsze niż te otrzymane z widm dyfrakcyjnych z powodu różnej orientacji ziaren oraz faktu, że informacja o naprężeniach jest uśredniona w skali makroskopowych rozmiarów próbki. Granice ziaren mają w tym przypadku duże znaczenie ponieważ mogą redukować naprężenia [191]. Podobne efekty zaobserwowano także w badaniach cienkich warstw otrzymywanych metodami ultra-wysokiej próżni [192].

Badania mössbauerowskie dla cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie przeprowadzono metodą elektronów konwersji wewnętrznej CEMS. Ze względu na zasięg elektronów konwersji w żelazie, który jest rzędu 100 – 200 nm [193], uzyskane informacje z widm zmierzonych dla grubszych warstw pochodzą z obszaru przypowierzchniowego o ww. grubości. W przypadku cieńszych warstw można przypuszczać, że w widmach mössbauerowskich mogą pojawić się składowe pochodzące od próbników jądrowych ^{57}Fe posiadających w swoim najbliższym otoczeniu atomy Cu od podłoża (Rys. 58).



Rys. 58. Schematyczne przedstawienie próbek 1 – 3, w tym międzypowierzchni Fe/Cu

Wyniki pomiarów widm mössbauerowskich dla próbek Nr 1 – 3 przedstawia Rys. 59. Próbkę te były osadzane z kąpieli nie wzbogaconej w izotop ^{57}Fe , a przed osadzeniem warstwy żelaza podłoże było trawione w celu usunięcia tlenków z powierzchni miedzi. Po osadzeniu, warstwy Fe były płukane w wodzie destylowanej a następnie bezpośrednio umieszczone w liczniku elektronów konwersji wewnętrznej. Uzyskane widma opracowano numerycznie wpasowując sekstet charakterystyczny dla $\alpha\text{-Fe}$. Jednak w widmie próbki Nr 2 można dopatrzeć się istnienia drugiej składowej. Jej udział w widmie wynosi ok. 9%. Ponieważ próbka Nr 3 była najcieńsza, wielkość efektu mössbauerowskiego jest mniejsza w porównaniu z grubszymi próbkami, dlatego parametry oddziaływań nadsubtelnych wyznaczone z opracowania numerycznego widma są obarczone większym błędem. W widmo doświadczalne tej próbki poza składową dla $\alpha\text{-Fe}$ także wpasowano drugą składową. Wszystkie parametry wyznaczone z widm przedstawia Tabela 6.



Rys. 59. Widma CEMS w temperaturze pokojowej cienkich warstw żelaza osadzanego elektrolitycznie

Tabela 6. Parametry oddziaływań nadsubtelnych dla warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie: l – grubość warstwy, B_{hf} – indukcja nadsubtelnego pola magnetycznego, δ – przesunięcie izomeryczne (względem α -Fe), Δ – rozszczepienie kwadrupolowe, Γ – szerokość połówkowa linii widmowych, $r = I_2/I_{1,4}$ – stosunek natężeń linii w sekstecie, k – względny udział składowej w widmie

Próbka	l [nm]	B_{hf} [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	r	k [%]	Składowe
1	300	32,9(1)	- 0,016(2)	0,00(1)	0,14(1)	3,2(1)	100	α -Fe
2	170	33,0(1)	- 0,015(2)	0,00(1)	0,15(1)	3,7(1)	91	α -Fe
		31,0(3)	0,022(10)	0,07(3)	0,15(1)		9	Fe/Cu
3	120	32,6(2)	- 0,076(36)	0,05(3)	0,18(1)	4,0(2)	42	α -Fe
		32,2(1)	0,061(27)	0,04(2)	0,18(1)		58	Fe/Cu
4	1500	32,9(1)	- 0,017(3)	0,00(1)	0,14(1)	2,1(1)	100	α -Fe

Dosyć duża wartość przesunięcia izomerycznego drugiej składowej sugeruje znaczny spadek gęstości elektronów typu s w obszarze jądra ^{57}Fe , który może być spowodowany występowaniem w jego otoczeniu obcych atomów. Prawdopodobnie są nimi atomy Cu pochodzące z podłoża. Trawienie podłoża przed elektrolizą usuwające tlenki miedzi, mogło spowodować, że powierzchnia warstwy Cu stała się bardziej chropowata (Rys. 58). Część atomów osadzającego się żelaza (a także próbników jądrowych ^{57}Fe) może w swoim najbliższym sąsiedztwie posiadać atomy miedzi. Tak więc druga składowa prawdopodobnie pochodzi od próbników jądrowych znajdujących się w pobliżu atomów Cu z podłoża.

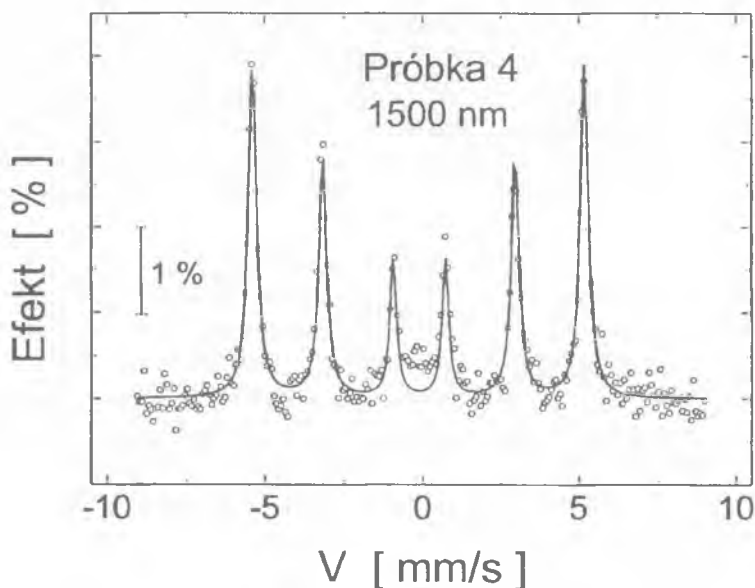
Można zauważyć, że wartość przesunięcia izomerycznego składowej α -Fe nie jest równa zeru, jak powinno być dla czystego żelaza. Największą różnicę stwierdzono dla próbki Nr 3, która ma najmniejszą grubość. Zaobserwowany efekt może być związany z naprężeniami wewnętrznymi występującymi w warstwach Fe osadzonych elektrolitycznie. Obliczenia teoretyczne wskazują, że wartość przesunięcia izomerycznego zależy od ciśnienia: żeby zmienić δ o wartość równą 0,01 mm/s w próbce żelaza należy do niej przyłożyć ciśnienie rzędu 2 GPa [194]. Wyznaczone z pomiarów dyfraktometrycznych i promienia krzywizny naprężenia w warstwach Fe osadzanych elektrolitycznie posiadają względnie dużą wartość (największą dla próbki Nr 3), co może świadczyć o dużym ciśnieniu działającym na komórki elementarne krystalitów i powodować zmianę wartości przesunięcia izomerycznego żelaza.

Występowanie naprężeń wewnętrznych w osadzanych elektrolitycznie powłokach jest naturalną właściwością procesu elektrolizy. Nawet dodawanie do kąpeli różnych substancji koloidalnych obniżających napięcie powierzchniowe nie jest w stanie całkowicie wyeliminować naprężeń wewnętrznych. Deformacja sieci wynikająca z naprężeń wewnętrznych może wpływać na strukturę domen magnetycznych [195]. Pomiary widm mössbauerowskich umożliwiają bezpośrednio określenie orientacji wektora wypadkowego namagnesowania próbki

względem jej powierzchni. Stosunek natężeń kolejnych linii widmowych w sekstecie (począwszy od linii zewnętrznych) wynosi:

$$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : r : 1, \text{ gdzie } r = \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}, \quad (6.12)$$

przy czym θ oznacza kąt pomiędzy wektorem magnetyzacji a kierunkiem padania kwantów γ (przyjmując, że ten kierunek jest zawsze prostopadły do płaszczyzny próbki). Wartość r może zmieniać się od 0 do 4. Jeśli stosunek natężeń linii widmowych wynosi 3 : 0 : 1, kierunek ustawienia domen magnetycznych jest prostopadły do powierzchni próbki (tzw. anizotropia „out-of-plane”). W przypadku gdy $r = 4$, wszystkie domeny leżą w płaszczyźnie próbki. W materiale występuje wtedy tzw. anizotropia „in-plane”. Przypadkowa orientacja domen magnetycznych w danej próbce powoduje, że stosunek linii w jej widmie mössbauerowskim wynosi 3 : 2 : 1.



Rys. 60. Widmo CEMS w temperaturze pokojowej osadzonej elektrolitycznie warstwy żelaza o grubości 1500 nm

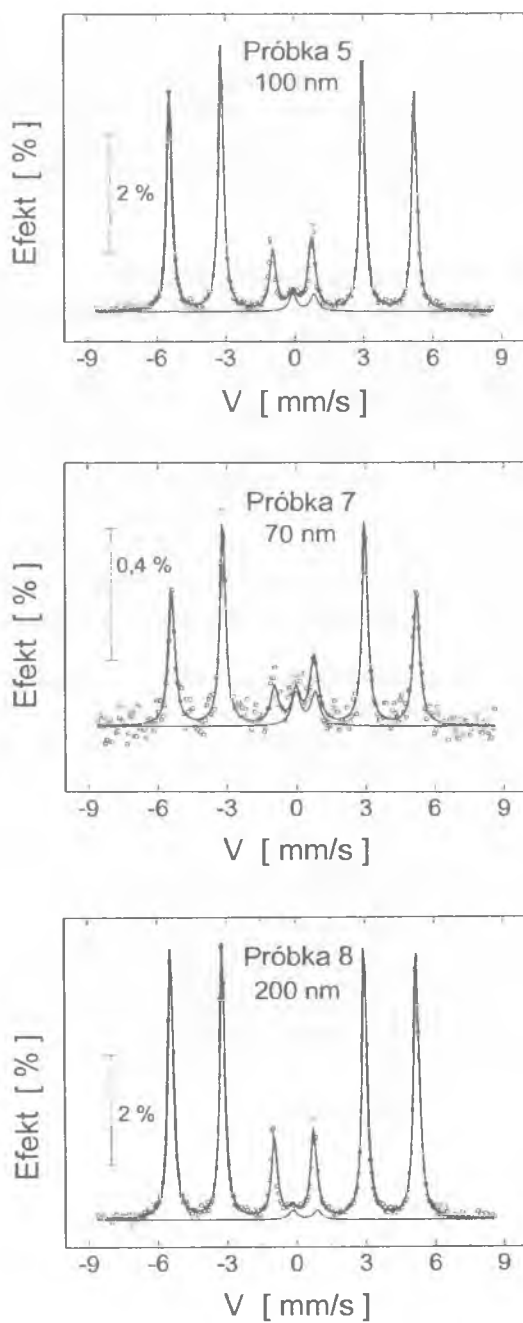
Wartości kątów θ wyznaczone wg. relacji (6.12) dla warstw żelaza o grubości 300, 170 i 120 nm wynoszą odpowiednio 70°, 79° i 90°. Można więc uznać, że w badanych warstwach żelaza osadzanych elektrolitycznie o grubości poniżej 300 nm występuje anizotropia „in-plane”. Dla porównania przygotowano warstwę

żelaza o grubości ok. 1500 nm, którą można traktować jako materiał lity z przypadkową orientacją domen magnetycznych. Widmo mössbauerowskie tej próbki (Nr 4) przedstawia Rys. 60, a parametry oddziaływań nadsubtelnych umieszczono w Tabeli 6. Stosunek natężeń linii widmowych równy 3 : 2,1 : 1 świadczy w tym przypadku o izotropowym rozkładzie namagnesowania w próbce.

Seria próbek Nr 5 – 8 była przygotowana z kąpeli wzbogaconej ^{57}Fe . Tak więc pomimo podobnych grubości warstw, wielkość efektu mössbauerowskiego jest większa w porównaniu z serią próbek Nr 1 – 3. W tym przypadku podłoża nie były trawione przed osadzaniem a próbki po elektrolizie były oplukane i osuszone. Wszystkie próbki były przygotowane jednego dnia po kolei i najpierw wykonano pomiary STM. Natomiast pomiary CEMS musiały być w takim wypadku przeprowadzone w pewnych odstępach czasu, co mogło spowodować utlenienie powierzchniowej warstwy żelaza. Rys. 61 przedstawia widma mössbauerowskie dla próbek Nr 5, 7 i 8. Widmo próbki Nr 6 było bardzo podobne do widma próbki Nr 5. W Tabeli 7 umieszczono parametry oddziaływań nadsubtelnych uzyskane z opracowania numerycznego widm doświadczalnych.

Tabela 7. Parametry oddziaływań nadsubtelnych dla warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie: l – grubość warstwy, B_{hf} – indukcja nadsubtelnego pola magnetycznego, δ – przesunięcie izomeryczne (względem $\alpha\text{-Fe}$), Δ – rozszczepienie kwadrupolowe, Γ – szerokość połówkowa linii widmowych, $r = I_{2,3,4}/I_{1,4}$ – stosunek natężeń linii w sekstecie, k – względny udział składowej w widmie

Próbka	l [nm]	B_{hf} [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	r	k [%]	Składowe
5	100	33,1(1)	-0,01(1)	0,00(1)	0,14(1)	3,49(3)	94	$\alpha\text{-Fe}$
		–	0,48(1)	0,47(1)	0,20(1)		6	$\gamma\text{-FeOOH}$
7	70	32,9(1)	-0,01(1)	0,00(1)	0,16(3)	4,05(9)	86	$\alpha\text{-Fe}$
		–	0,48(1)	0,42(1)	0,22(1)		14	$\gamma\text{-FeOOH}$
8	200	33,0(1)	-0,01(1)	0,00(1)	0,14(1)	2,93(2)	97	$\alpha\text{-Fe}$
		–	0,45(1)	0,53(1)	0,20(1)		3	$\gamma\text{-FeOOH}$



Rys. 61. Widma CEMS w temperaturze pokojowej cienkich warstw żelaza osadzanego elektrolitycznie z kąpeli wzbogaconej w ^{57}Fe

W przypadku tej serii próbek w widmach nie zaobserwowano dodatkowej składowej, która mogłaby pochodzić od próbników jądrowych posiadających w swym otoczeniu atomy Cu z podłoża. Ponieważ podkładki nie były trawione, ich powierzchnia może być bardziej gładka niż w przypadku pierwszej serii próbek. W widmach natomiast pojawiła się składowa paramagnetyczna. Jej udział jest największy w widmie próbki najcieńszej. Składowa ta jest związana z utlenieniem powierzchni warstwy żelaza. Określenie rodzaju tlenku można oprzeć o dane literaturowe. Paramagnetyczny dublet zaobserwowano w wustycie Fe_{1-x}O [196], a także w superparamagnetycznych cząstkach $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 [197]. Jednakże parametry oddziaływań nadsubtelnych δ i Δ dla wustytu ($\delta = 0,98$; $0,88$ mm/s oraz $\Delta = 0,35$; $0,76$ mm/s [196]) oraz dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\delta = 0,30$ mm/s, $\Delta = 0,68$ mm/s) i Fe_3O_4 ($\delta = 0,41$ mm/s, $\Delta = 0,02$ mm/s [197]) są inne niż otrzymane w niniejszej pracy. Ponadto obecność wustytu jest mało prawdopodobna ponieważ FeO jest niestabilny w powietrzu i łatwo reaguje z tlenem [198]. Ponieważ po osadzeniu warstwy były płukane w wodzie destylowanej a przed pomiarami CEMS wystawione były na działanie atmosfery przez pewien okres czasu, na powierzchni mogły wytworzyć się wodorotlenki żelaza. Wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych $\delta = 0,4(1)$ mm/s i $\Delta = 0,45(5)$ mm/s otrzymane dla wodorotlenku $\gamma\text{-FeOOH}$ zwanego lepidokrokitem [199, 200] są bardzo zbliżone do otrzymanych w niniejszej pracy. Hipoteza powstania lepidokrokitu na powierzchni warstw żelaza osadzanego elektrolitycznie została potwierdzona doświadczalnie przy użyciu spektroskopii rozpraszania ramanowskiego. Dla wszystkich badanych próbek Nr 5 – 8 w widmach ramanowskich zaobserwowano cztery wierzchołki o liczbach falowych: 253, 378, 528 oraz 651 $1/\text{cm}$, które są charakterystyczne dla $\gamma\text{-FeOOH}$ [201 – 203].

W przypadku tej serii próbek idealne uporządkowanie domen magnetycznych w płaszczyźnie występuje w warstwie Fe o grubości ok. 70 nm (próbka Nr 7). W warstwach grubszych wartość r odbiega od $r = 4$, jednak w przybliżeniu można przyjąć, że występuje w nich anizotropia „*in-plane*”.

Przedstawione wyniki badań mössbauerowskich jakościowo zgadzają się z danymi literaturowymi dla cienkich warstw żelaza otrzymanych w warunkach ultra-wysokiej próżni [204].

7. Podsumowanie

Przeprowadzone w pracy badania materiałów nanokrystalicznych otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną i osadzanie elektrolityczne pozwoliły uzyskać wiele nowych informacji na temat ich struktury oraz właściwości magnetycznych. Główne wyniki pracy można podsumować następująco:

- 1) Podczas syntezy mechanicznej Fe z Al rozszerzono granicę rozpuszczalności w stanie stałym aluminium w sieci żelaza do 50 % at. Al (z 23,3 % at. Al w warunkach równowagowych). W stopach $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ stwierdzono występowanie znacznie większego nadsubtelnego pola magnetycznego niż w analogicznych stopach otrzymanych konwencjonalnie, co jest związane z wysokim poziomem odkształceń sieci (0,50 %) i dużym objętościowym udziałem granic ziaren (37 %). W zsyntetyzowanych mechanicznie stopach $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ i $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ stwierdzono współistnienie uporządkowania paramagnetycznego i ferromagnetycznego. Analiza doświadczalnych widm mössbauerowskich w oparciu o model lokalnego otoczenia i parametry Warrena-Cowleya pozwoliła stwierdzić, że atomy Al tworzą klastery w obrębie dwóch pierwszych stref koordynacyjnych próbników jądrowych ^{57}Fe . Najciekawszym wynikiem jest możliwość uzyskania poprzez syntezę mechaniczną stopu $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, w którym występuje prawie statystyczny rozkład atomów Al w matrycy żelaza, czego nie można osiągnąć stosując metody równowagowe. Ponadto badane stopy Fe-Al posiadają temperaturę Curie znacznie wyższą od analogicznych stopów przygotowanych konwencjonalnie.
- 2) Synteza mechaniczna Fe z Ni pozwoliła rozszerzyć granice rozpuszczalności w stanie stałym niklu w sieci żelaza do 20 % at. Ni (z 6 % at. Ni w warunkach równowagowych) oraz żelaza w sieci niklu do 65 % at. Fe (z 5 % at. Fe w warunkach równowagowych). Ułatwiona poprzez proces mielenia dyfuzja wzajemna składników stopu spowodowała, że stop $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ z obszaru Invar nie posiada anomalnej wielkości pola nadsubtelnego. Stwierdzono, że wartość indukcji pola nadsubtelnego w stopie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ jest większa niż w analogicznym materiale przygotowanym konwencjonalnie, co ma związek z wysokim poziomem odkształceń sieci (0,66 %) oraz dużym objętościowym udziałem granic ziaren (27 %). Analiza parametrów Warrena-Cowleya wykazała, że w stopie $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ atomy niklu tworzą klastery w obrębie dwóch pierwszych stref koordynacyjnych próbników jądrowych ^{57}Fe . W przypadku stopów $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oraz $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ zaproponowano, aby potraktować atomy Fe jako domieszki w matrycy niklu. Takie podejście pozwoliło stwierdzić, że atomy żelaza również tworzą klastery, przy czym w stopie $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ zjawisko to zachodzi w dwóch pierwszych strefach koordynacyjnych próbników jądrowych ^{57}Fe , natomiast w stopie $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ tylko w pierwszej strefie. Makroskopowe badania magnetyczne wykazały, że temperatura Curie stopów Fe-Ni zsyntetyzowanych me-

chanicznie jest wyższa w porównaniu z analogicznymi stopami otrzymanymi konwencjonalnie.

- 3) W procesie mielenia Fe z W granica rozpuszczalności w stanie stałym wolframu w sieci żelaza została przesunięta do 20 % at. W (praktycznie od zera w warunkach równowagi), natomiast granica rozpuszczalności żelaza w sieci wolframu została rozszerzona do 5 % at. Fe (z 2,5 % at. Fe w warunkach równowagowych). Podczas syntezy mechanicznej utworzyły się stopy dwufazowe zarówno pod względem struktury krystalicznej, jak i magnetycznej. W przypadku $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ stwierdzono, że roztwór stały Fe(W) jest ferromagnetyczny, a rozkład atomów W wokół próbników jądrowych ^{57}Fe jest w przybliżeniu statystyczny. Roztwór stały W(Fe) jest paramagnetyczny, zaś atomy Fe w sieci wolframu zajmują miejsca podstawieniowe. Natomiast w przypadku $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$ atomy Fe w roztworze stałym W(Fe) lokują się zarówno w miejscach podstawieniowych sieci wolframu, jak i na granicach ziaren, których udział objętościowy jest dosyć duży (25 %). Ważnym wynikiem jest stwierdzenie braku amorfizacji w stopach $\text{Fe}_{80}\text{W}_{20}$ oraz $\text{Fe}_{67}\text{W}_{33}$, co nie zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi.
- 4) Podczas syntezy mechanicznej stopów $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ powstała mieszanina dwóch roztworów stałych, z których roztwór Fe(Mo) jest ferromagnetyczny, zaś roztwór Mo(Fe) paramagnetyczny. Analiza parametrów Warrena-Cowleya wykazała, że atomy Mo w objętości dwóch pierwszych stref koordynacyjnych próbników jądrowych ^{57}Fe nie są rozłożone jednorodnie i tworzą klastery. W przypadku stopów $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ proces syntezy mechanicznej nie doprowadził do amorfizacji jak przewidziano teoretycznie, utworzył się paramagnetyczny roztwór stały żelaza w sieci molibdenu Mo(Fe). Ponadto w stopach $\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{50}$ zaobserwowano występowanie słabego efektu Goldanskiego-Karyagina oraz wykluczono superparamagnetyzm.
- 5) Produkty mielenia $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{Fe}_{52}\text{Fe}_{48}$ oraz $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_{64}$ są paramagnetycznymi stopami amorficznymi. W przypadku $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ badania mössbauerowskie wykazały tworzenie się faz przejściowych podczas syntezy mechanicznej. W stopach Fe-Nb amorfizacja następuje bez tworzenia się faz przejściowych, natomiast tempo procesu jest większe w przypadku $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$. Ponadto w stopach Fe-Nb nie występuje zjawisko superparamagnetyzmu.
- 6) Proces mielenia hematytu z aluminium doprowadził do utworzenia się paramagnetycznego materiału kompozytowego, w którym osnowę stanowi roztwór stały Fe(Al) natomiast wytrąceniami są nanokrystaliczne ziarna Al_2O_3 . Zaobserwowane podczas mielenia zmiany parametrów oddziaływań nadsubtelnych osnowy Fe(Al) spowodowane są fluktuacjami składu chemicznego.
- 7) Ważnym osiągnięciem w niniejszej pracy jest pokazanie, że przy pomocy osadzania elektrolitycznego można wytwarzać struktury typu 1D (warstwy o grubości poniżej 100 nm). Parametry oddziaływań nadsubtelnych warstw

żelaza otrzymanych tą metodą nie różnią się od parametrów dla analogicznych warstw przygotowanych w warunkach ultra-wysokiej próżni. Dlatego technologia osadzania elektrolitycznego jest konkurencyjna w stosunku do metod wysokopróżniowych i może być zastosowana do produkcji cienkich warstw w skali przemysłowej. Obserwacje warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie dokonane za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego pozwoliły określić wpływ parametrów elektrolizy na morfologię powierzchni i określić jej chropowatość, której wielkość jest porównywalna z chropowatością materiałów otrzymanych w warunkach ultra-wysokiej próżni. Ponadto stwierdzono, że w warstwach żelaza o grubości poniżej 300 nm występuje anizotropia magnetyczna „*in-plane*”.

Każdy badany materiał posiada swoje specyficzne właściwości. Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące ogólniejsze wnioski:

- 1) Jeśli chodzi o strukturę roztworów stałych uzyskanych poprzez syntezę mechaniczną, to informacje uzyskane z pomiarów dyfraktometrycznych prowadzą do stwierdzenia, że rodzaj sieci w tych roztworach jest taki sam jak w analogicznych stopach przygotowanych konwencjonalnie, w których rozmiary ziaren są rzędu μm . Istnieją natomiast różnice w wielkości stałych sieciowych, na co mają wpływ odkształcenia sieci powstałe w trakcie procesu syntezy. Ciekawą cechą syntezy mechanicznej jest możliwość rozszerzania granic rozpuszczalności w roztworach stałych. Dzięki temu uzyskuje się całkowicie nowe materiały, jak np. mieszaniny dwóch roztworów stałych. Tu natomiast ujawnia się inna cecha syntezy mechanicznej, mianowicie niejednorodność próbek otrzymywanych podczas mielenia. Dyfrakcja promieni X ze względu na słabą rozdzielczość nie zawsze potrafi wykryć te niejednorodności.
- 2) W opisanym we wstępie modelu materiału nanokrystalicznego w ziarnach występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu. Model ten został oparty w głównej mierze na wynikach badań metodami dyfrakcji promieni X. W niniejszej pracy dzięki spektroskopii efektu Mössbauera pokazano, że w nanokrystalicznych stopach żelaza z metalami takimi jak: Al, Ni, W i Mo występuje zjawisko atomowego uporządkowania bliskiego zasięgu. Różne od zera wartości parametrów Warrena-Cowleya oznaczają, że rozkład atomów jest niejednorodny. Pokazano, że domieszki Al, Ni, W i Mo tworzą klastery w matrycy żelaza, a więc występuje oddziaływanie odpychające pomiędzy domieszką a atomem macierzy. Prawdopodobnie wielkość tych oddziaływań wpływa na stopień klasteryzacji, który jest większy w początkowych etapach syntezy mechanicznej.
- 3) Zarówno synteza mechaniczna jak i osadzanie elektrolityczne są procesami, w których czynniki mechaniczne mają wpływ na niektóre właściwości magnetyczne otrzymanych materiałów. W przypadku pierwszej metody zaobserwowano m.in. wpływ wielkości ziaren na wartości temperatury

Curie, namagnesowania w temperaturze pokojowej, średniego bądź efektywnego momentu magnetycznego oraz pola nadsubtelnego. Duża wartość temperatury Curie zsyntetyzowanych mechanicznie stopów Fe-Al i Fe-Ni może być związana z efektem „*pinningu*”, czyli zakotwiczenia wektora namagnesowania na granicach ziaren. W materiałach jednofazowych pod względem magnetycznym stwierdzono wzrost namagnesowania wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren, natomiast w materiałach dwufazowych zmniejszenie namagnesowania wraz z czasem mielenia. Wartości indukcji magnetycznych pól nadsubtelnych w niektórych przypadkach były większe (np. w Fe₇₀Al₃₀) a w innych mniejsze (np. w Fe₈₀Ni₂₀ oraz Fe₅₀Ni₅₀) w porównaniu z danymi dla analogicznych stopów przygotowanych konwencjonalnie. Zaobserwowane różnice wynikają przede wszystkim z dużego udziału objętościowego granic ziaren (który dochodzi nawet do 57 % w stopach Fe₅₀Al₅₀) i wysokiego poziomu odkształceń sieci w materiałach nanokrystalicznych otrzymanych poprzez syntezę mechaniczną. W przypadku cienkich warstw żelaza osadzanych elektrolitycznie naprężenia wewnętrzne mają wpływ na kierunek wypadkowego namagnesowania próbki.

8. Literatura

- [1] M.C. Roco, *J. Aerosol Sci.*, 29 (1998) 749.
- [2] H.W. Song, S.R. Guo, Z.Q. Hu, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 203.
- [3] T. Mutschele, R. Kirchheim, *Scripta Metall.* 21 (1987) 1101.
- [4] J.E. Carsley, J. Ning, W.W. Milligan, S.A. Hackney, E.C. Aifantis, *Nanostruct. Mater.* 5 (1995) 441.
- [5] G. Palumbo, S.J. Thorpe, K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990) 2347.
- [6] C. Suryanarayana, C.C. Koch, *Hyp. Int.* 130 (2000) 5.
- [7] X.D. Liu, H.Y. Zhang, K. Lu, Z.Q. Hu, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) L497.
- [8] J.S. Benjamin, *Mater. Sci. Forum* 88-90 (1992) 1.
- [9] C.C. Koch, *Mater. Sci. Forum* 88-90 (1992) 243.
- [10] N. Takano, D. Niwa, T. Yamada, T. Osaka, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3263.
- [11] T. Gao, G. Meng, Y. Wang, S. Sun, L. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 355.
- [12] J.L. Duvail, S. Dubois, L. Piraux, A. Vaures, A. Fert, D. Adam, M. Champagne, F. Rousseaux, D. Decanini, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6359.
- [13] R.E. Jones Jr., *IBM Disk Storage Tech.* 3 (1990).
- [14] T. Osaka, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3311.
- [15] X. Liu, G. Zangari, L. Shen, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 5410.
- [16] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1.
- [17] G. Le Caër, T. Ziller, P. Delacroix, C. Bellouard, *Hyp. Int.* 130 (2000) 45.
- [18] J.F. Löffler, J.P. Meier, B. Doudin, J.P. Ansermet, W. Wagner, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2915.
- [19] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, J. Sarzyński, M. Budzyński, *Hyp. Int.* 99 (1996) 389.
- [20] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, J. Sarzyński, M. Budzyński, *Proc. All-Polish Seminar on Mössbauer Spectroscopy*, Lublin, Poland, 27-29.V. 1996, ed. J. Sarzyński, Zakład Poligrafii UMCS, (1996) 46.
- [21] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, J. Sarzyński, M. Budzyński, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 299.
- [22] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 4929.
- [23] D. Oleszak, M. Pękała, E. Jartych, J.K. Żurawicz, *Mater. Sci. Forum* 269-272 (1998) 643.
- [24] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, *Molecular Phys. Rep.* 22 (1998) 15.
- [25] M. Pękała, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Żurawicz, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 789.
- [26] M. Pękała, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Żurawicz, *J. Non-Cryst. Sol.* 250-252 (1999) 757.
- [27] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 927.
- [28] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, *J. Magn. Magn. Mater.* 208 (2000) 221.
- [29] M. Pękała, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Żurawicz, *Mater. Sci. Forum* 343-346 (2000) 825.

- [30] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękała, J. Magn. Magn. Mater. 218 (2000) 247.
- [31] E. Jartych, D. Oleszak, J.K. Żurawicz, Hyp. Int. 128 (2000) 495.
- [32] E. Jartych, J.K. Żurawicz, D. Chocyk, T. Pieńkos, G. Gładyszewski, Molecular Phys. Rep. 30 (2000) 73.
- [33] E. Jartych, J.K. Żurawicz, E. Mączka, J. Borc, Mat. Chem. Phys. 72 (3) (2001) 356.
- [34] E. Jartych, D. Chocyk, M. Budzyński, M. Jałochowski, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 246.
- [35] E. Jartych, D. Oleszak, J.K. Żurawicz, Hyp. Int. 136 (2001) 25.
- [36] E. Jartych, D. Oleszak, J.K. Żurawicz, Acta Phys. Pol. A 100 (2001) 731.
- [37] E. Jartych, M. Karolus, D. Oleszak, J.K. Żurawicz, J. Sarzyński, M. Budzyński, J. Alloys Comp. 337 (2002) 69.
- [38] M. Karolus, E. Jartych, D. Oleszak, Acta Phys. Pol. A 102 (2002) 253.
- [39] E. Jartych, M. Jałochowski, M. Budzyński, Appl. Surf. Sci. 193 (2002) 210.
- [40] E. Jartych, D. Oleszak, J.K. Żurawicz, Molecular Phys. Rep. 36 (2002) 95.
- [41] E. Jartych, J. Magn. Magn. Mater. – wysłano do wydawnictwa.
- [42] S. Nasu, S. Morimoto, H. Tanimoto, B. Huang, T. Tanaka, J. Kuyama, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, Hyp. Int. 67 (1991) 681.
- [43] J.S. Benjamin, Sci. Amer. 234 (1976) 40.
- [44] R.M. Davis, C.C. Koch, Scripta Metall. 21 (1987) 305.
- [45] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Metall. Trans. A19 (1988) 2867.
- [46] L. Szirák, E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, A. Vértés, Electrochem. Commun. 2 (2000) 619.
- [47] M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, Electrochim. Acta 45 (2000) 3389.
- [48] V.M. Fedosyuk, J.M. Riveiro, J. Non-Cryst. Sol. 204 (1996) 99.
- [49] R. Dylewski, W. Gnot, M. Gonet, Elektrochemia przemysłowa. Wybrane procesy i zagadnienia, Uniwersytet Śląski, Gliwice 1999.
- [50] H. Matsuda, G.A. Jones, O. Takano, P.J. Grundy, J. Magn. Magn. Mater. 120 (1993) 338.
- [51] S.K.J. Lenczowski, C. Schönenberger, M.A.M. Gijs, W.J.M de Jonge, J. Magn. Magn. Mater. 148 (1995) 455.
- [52] R. Gontarz, L. Smardz, B. Szymański, P. Juzikis, J. Magn. Magn. Mater. 120 (1993) 278.
- [53] R. Hart, P.A. Midgley, A. Wilkinson, W. Scharzacher, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1316.
- [54] Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi, J. Magn. Magn. Mater. 156 (1996) 35.
- [55] V. Georgescu, V. Mazur, O. Cheloglu, J. Magn. Magn. Mater. 156 (1996) 27.
- [56] E. Kuzmann, I. Czakó-Nagy, A. Vértés, C.U. Chisholm, A. Watson, M.K. El-Sharif, J. Kerti, G. Konczos, Hyp. Int. 45 (1989) 397.
- [57] F. Czerwiński, Electrochim. Acta 44 (1998) 667.
- [58] L.J. Gao, G.W. Anderson, P.R. Norton, Z-H. Lu, J.P. McCaffrey, M.J. Graham, J. Appl. Phys. 78 (1995) 5795.
- [59] N. Fukumuro, M. Chikazawa, T. Watanabe, Proc. 9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Bratislava, Slovakia, 25-30 August 1996, eds. P. Duhaj, P. Mrafko, P. Svec, Elsevier, Amsterdam (1997) 88.
- [60] J.M. Williams, H.J. Blythe, V.M. Fedosyuk, J. Magn. Magn. Mater. 155 (1996) 355.

- [61] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, R. Zeller, P.H. Dederichs, *J. Magn. Magn. Mater.* 45 (1984) 291.
- [62] G.K. Wertheim, Mössbauer Effect. Principles and Applications, Academic Press New York-London 1964.
- [63] B.V. Thosar, J.K. Srivastava, P.K. Iyengar, S.C. Bhargava, *Advances in Mössbauer Spectroscopy. Applications to Physics, Chemistry and Biology*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York 1983.
- [64] P. Gülich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- [65] R.M. White, *Kwantowa teoria magnetyzmu*, PWN, Warszawa 1979.
- [66] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, D.N.E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 24.
- [67] E.F. Mendis, L.W. Andersen, *Phys. Stat. Sol.*, 41 (1970) 375.
- [68] G. Gruener, K. Tompa, *J. Phys. F: Metal Phys.* 3 (1973) 189.
- [69] S.M. Dubiel, W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* 28 (1982) 261.
- [70] S.M. Dubiel, W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* 45 (1984) 298.
- [71] S.M. Dubiel, *J. Magn. Magn. Mater.* 69 (1987) 206.
- [72] S.M. Dubiel, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7284.
- [73] J.E. Frąckowiak, *Phys. Stat. Sol. (a)* 87 (1985) 109.
- [74] H. Ebert, H. Winter, B.L. Gyorffy, D.D. Johnson, F.J. Pinski, *J. Phys. F: Metal Phys.* 18 (1988) 719.
- [75] H. Ebert, H. Winter, D.D. Johnson, F.J. Pinski, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2 (1990) 443.
- [76] S.J. Campbell, T.J. Hicks, *J. Phys. F: Metal Phys.* 5 (1975) 27.
- [77] S.M. Dubiel, *J. Magn. Magn. Mater.* 69 (1987) 206.
- [78] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallogr.* 1 (1953) 22.
- [79] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [80] I. Noyan, J. Cohen, *Residual Stresses*, Springer, Stuttgart 1987.
- [81] G.A. Peraz Alcazar, E. Galvão da Silva, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17 (1987) 2323.
- [82] M.J. Besnus, A. Herr, A.J.P. Meyer, *J. Phys. F: Met. Phys.* 5 (1975) 2138.
- [83] R.A. Dunlap, J.R. Dahn, D.A. Eelman, G.R. MacKay, *Hyp. Int.* 116 (1998) 117.
- [84] H. Chacham, E. Galvão da Silva, D. Guenzburger, D.E. Ellis, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1602.
- [85] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1990.
- [86] S. Enzo, R. Frattini, R. Gupta, P.P. Macri, G. Principi, L. Schiffini, G. Scipione, *Acta Mater.* 44 (1996) 3105.
- [87] B. Huang, N. Tokizane, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, S. Nasu, *J. Non-Cryst. Sol.* 117/118 (1990) 688.
- [88] E.P. Yelsukov, E.V. Voronina, V.A. Barinov, *J. Magn. Magn. Mater.* 115 (1992) 271.
- [89] D. Oleszak, P.H. Shingu, H. Matyja, *Proc. 9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials*. Bratislava, Slovakia, 25-30 August 1996, eds. P. Duhaj, P. Mrafko, P. Svec, Amsterdam, Elsevier (1997) 18.
- [90] J. Hesse, A. Rübartsch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 7 (1974) 526.
- [91] M. Hashii, *Mater. Sci. Forum* 312-314 (1999) 139.
- [92] M. Hashii, K. Tokumitsu, *Mater. Sci. Forum* 312-314 (1999) 399.

- [93] S. Nasu, P.H. Shingu, K.N. Ishihara, F.E. Fujita, *Hyp. Int.* 55 (1990) 1043.
- [94] G. Le Caër, P. Delcroix, M.O. Kientz, B. Malaman, *Mater. Sci. Forum* 179-181 (1995) 469.
- [95] J.H. Hsu, C.L. Chjen, *Hyp. Int.* 69 (1991) 451.
- [96] S.A. Makhlof, M. Shiga, K. Sumiyama, *J. Phys. Soc. Japan*, 60 (1991) 3537.
- [97] J.E. Frąckowiak, *Badania nadstruktur typu B2 i DO₃ metodą efektu Mössbauera*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1993.
- [98] S.M. Dubiel, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 1574.
- [99] C.E. Johnson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.* 81 (1963) 1079
- [100] I. Vincze, I.A. Campbell, A.J. Meyer, *Sol. State Commun.* 15 (1974) 1495.
- [101] Q. Hong, T. Lin, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 1867.
- [102] D.G. Rancourt, J.Y. Ping, *Hyp. Int.* 69 (1991) 497.
- [103] J. Chojcan, M. Szuszkiewicz, *Hyp. Int.* 69 (1991) 525.
- [104] J.Y. Ping, D.G. Rancourt, R.A. Dunlap, *J. Magn. Magn. Mater.* 103 (1992) 285.
- [105] R. Chen, S. Yao, F. Ge, S. Zhou, *Hyp. Int.* 69 (1991) 561.
- [106] S.H. Mahmood, K.K. Rousan, A.F. Lehlooh, S.S. Mahmoud, *Sol. State Commun.* 95 (1995) 879.
- [107] B. Liu, R. Huang, J. Wang, H.M. Widatallah, X. Lu, J. Zhang, J.Liu, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1010.
- [108] Ch.E. Guillaume, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 125 (1897) 235.
- [109] H. Micklitz, M.M. Abd-Elmeguid, *Proceedings of the XXV Zakopane School on Physics*, Zakopane, Poland, 28 April – 12 May 1990. eds. J. Stanek, A.T. Pędziwiatr (1990) 88.
- [110] R.J. Weiss, *Proc. Phys. Soc. London* 82 (1963) 281.
- [111] Y.V. Baldokhin, P.Y. Kolotyarkin, Y.I. Petrov, E.A. Shafranovsky, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6496.
- [112] Y.I. Petrov, E.A. Shafranovsky, Y.V. Baldokhin, G.A. Kochetov, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 7001.
- [113] X.Y. Qin, X.G. Zhu, S. Gao, L.F. Chi, J.S. Lee, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2605.
- [114] International Centre for Diffraction Data JCPDS karta nr 47-1417.
- [115] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, E.V. Shelekhov, Y.V. Baldokhin, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 139.
- [116] Y.V. Baldokhin, G.A. Kochetov, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, *Izvestia RAN, Serya Fizicheskaya* 63 (1999) 192.
- [117] R.B. Scorzelli, *Hyp. Int.* 110 (1997) 143.
- [118] Yu.V. Baldokhin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, G.A. Kochetov, Yu.A. Pustov, *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 313.
- [119] A. Chamberod, J. Laugier, J.M. Penisson, *J. Magn. Magn. Mater.* 10 (1979) 139.
- [120] P. Schaaf, G. Rixecker, E. Yang, C.N.J. Wagner, U. Gonser, *Hyp. Int.* 94 (1994) 2239.
- [121] I. Vincze, I.A. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.* 3 (1973) 647.
- [122] S. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértés, G. Szabó, G. Konczos, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 34 (1988) 217.
- [123] I.M. Kovensky, V.V. Povetkin, *Hyp. Int.* 52 (1989) 367.
- [124] T.E. Cranshaw, *J. Phys. F: Metal Phys.* 17 (1987) 967.
- [125] J.W. Drijver, F. Van der Woude, S. Radelaar, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 985.

- [126] H.Y. Bai, C. Michaelsen, W. Sinkler, R. Bormann, *Mat. Sci. Forum* 235-238 (1997) 361.
- [127] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [128] L. Schultz, *J. Less-Common Met.* 145 (1988) 233.
- [129] T.G. Richards, G.F. Johari, *Philos. Mag.* 58B (1988) 445.
- [130] C.H. Lee, M. Mori, U. Mizutani, *J. Non-Cryst. Solids* 117/118 (1990) 733.
- [131] Y. Ogino, T. Yamasaki, S. Murayama, R. Sakai, *J. Non-Cryst. Solids* 117/118 (1990) 737.
- [132] E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin, F. Faudot, *Mater. Sci. Eng. A* 134 (1991) 1380.
- [133] K. Sumiyama, M. Hirata, W. Teshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2839.
- [134] M. Lu, C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 5787.
- [135] T.D. Shen, K.Y. Wang, M.X. Quan, J.T. Wang, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1967.
- [136] X. Huang, T. Mashimo, *J. Alloys Comp.* 296 (2000) 183.
- [137] G. Le Caër, P. Delacroix, T.D. Shen, B. Malaman, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 12775.
- [138] M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Sci. Rep. RITU A42* (1996) 31.
- [139] D. Oleszak, M. Jachimowicz, H. Matyja, *Mat. Sci. Forum* 179-181 (1995) 215.
- [140] S.M. Dubiel, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3783.
- [141] G. Rixecker, R. Birringer, U. Gonser, H. Gleiter, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (1999) 305.
- [142] J. Kuyama, K.N. Ishihara, P. H. Shingu, *Jap. J. Powders and Powder Metall.* 7 (1991) 61.
- [143] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 440.
- [144] E. Yang, C.N.J. Wagner, M.S. Boldrick, *Key Engineering Materials* 81-83 (1993) 663.
- [145] A.A. Novakova, T.Yu. Kiseleva, V.V. Lyovina, D.V. Kuznetsov, A.L. Dzidziguri, *J. Alloys Comp.* 317-318 (2001) 423.
- [146] A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Chatel, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, *Calphad* 7 (1983) 51.
- [147] W. Zych, J.J. Milczarek, *Phys. Stat. Sol. (a)* 90 (1985) K165.
- [148] C. Kuhrt, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 6588.
- [149] J. Dixmier, J.F. Sadoc, *Metallic Glasses*, ASM, 1976.
- [150] Y. Waseda, *Structure of Non-Crystalline Materials*, Mc Graw-Hill, New York, 1979.
- [151] A. Le Bail, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 39.
- [152] H. Krztoń, M. Niewiara, *Physica Scripta* 5 (1995) 98.
- [153] W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Phys.*, 138 (1954) 109.
- [154] W. Klement Jr., R.H. Willens, P. Duwez, *Nature* 187 (1960) 869.
- [155] M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Meth. A* 280 (1989) 557.
- [156] G. Wang, D. Zhang, H. Chen, B. Lin, W. Wang, Y. Dong, *Phys. Lett. A* 155 (1991) 57.
- [157] C. Lin, J.B. Liu, G.W. Yang, B.X. Liu, *J. Alloys Compd.* 283 (1999) 225.
- [158] C. Lin, G.W. Yang, B.X. Liu, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2821.
- [159] Q. Sun, Q. Wang, J.Z. Yu, Z.Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, *Phys. Lett. A* (1998) 406.

- [160] Th. Mühge, K. Theis-Bröhl, K. Westerholt, H. Zabel, N.N. Garif'yanov, Yu. V. Goryunov, I.A. Garifullin, G.G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 5071.
- [161] C. Lin, J.B. Liu, G.W. Yang, B.X. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 10805.
- [162] J.Y. Yang, T.J. Zhang, K. Cui, X.G. Li and J. Zhang, *J. Alloy Comp.* 242 (1996) 153.
- [163] M. Sherif El-Eskandarany, A.A. Bahgat, N.S. Gomaa and N.A. Eissa, *J. Alloys Comp.* 290 (1999) 181.
- [164] A.M. van der Kraan, K.H.J. Bushow, *Physica* 138 B (1986) 55.
- [165] F.E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 171 S.
- [166] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397.
- [167] G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 258.
- [168] R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1653.
- [169] Q.A. Pankhurst, R.J. Pollard, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) 8487.
- [170] M. Shiga, T. Kikawa, K. Sumiyama, Y. Nakamura, *J. Magn. Soc. Jpn.* 9 (1985) 187.
- [171] P. Matteazzi, G. Le Caër, *J. Amer. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2749.
- [172] L. Takacs, H. Dlamini, H. Pollak, *Conf. Proc., Italian Physical Society* 50 (1996) 149.
- [173] W. Kündig, H. Bömmel, G. Contabaris, R.H. Lindquist, *Phys. Rev.* 142 (1966) 327.
- [174] P. Matteazzi, G. Le Caër, *Mater. Sci. Eng., A* 149 (1991) 135.
- [175] A. Bohórquez, J.A. Tabares, G.A. Pérez Alcazar, J.R. Gancedo, *Hyp. Int.* 83 (1994) 311.
- [176] M. Przybylski, *From Threc- to Two-dimensional Magnetism of Fe*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997.
- [177] M.F. Thomas, J. Bland, G.S. Case, J.A. Hutchings, O. Nikolov, *Hyp. Int.* 126 (2000) 377.
- [178] L. Névot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 761.
- [179] O. Filies, O. Böling, K. Greuer, J. Lekki, M. Lekka, Z. Stachura, B. Cleff, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 357.
- [180] R.M. Öksüzoglu, A. Elmali, T.E. Weirich, H. Fuess, H. Hahn, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 9237.
- [181] K.-Q. Zhang, M. Wang, R.-W. Peng, Y. Xiao, N.-B Ming, *Phys. Lett. A* 278 (2001) 286.
- [182] D. Senczyk, *Rentgenowskie metody i techniki badania struktury materiałów*, Politechnika Poznańska, Poznań 1984.
- [183] J. Angilello, F. D'Heurle, S. Peterson, A. Segmüller, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 471.
- [184] A.M. James, M.P. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data*, Macmillan, London 1992.
- [185] G.W.C. Kaye, T.H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, 15th Edition, London 1993.
- [186] N. Benouattas, A. Mosser, A. Bouabellou, *Mat. Sci. Engng. A* 288 (2000) 253.
- [187] G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevičius, M. Leskelä, M. Račkaitis, *Mat. Sci. Engng. A* 288 (2000) 223.

- [188] T. Pieńkos, L. Gładyszewski, D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gładyszewski, F. Martin, C. Jaouen, *Optica Applicata* XXXII (3) (2002) 421.
- [189] P. Flinn, D. Gardner, W. Nix, *IEEE Trans. Elec. Devices* ED-34 (1987) 689.
- [190] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles, A. Marty, *Appl. Phys. Letters* 75 (1999) 914.
- [191] G. Maeder, *Chemica Scr.* 26 A (1986) 23.
- [192] T. Pieńkos, L. Gładyszewski, A. Prószyński, D. Chocyk, G. Gładyszewski, F. Martin, C. Jaouen, M. Drouet, B. Lamongie, *Vacuum* 70 (2003) 243.
- [193] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy II. The Exotic Side of the Method*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1981.
- [194] G. Su, F.S. Li, D.S. Xue, H. Liu, Ch.L. Yang, M.L. Ge, *Hyp. Int.* 68 (1991) 389.
- [195] L. Takács, A. Vertes, L. Leidheiser, *Phys. Stat. Sol. (a)* 74 (1982) K45.
- [196] G.M. da Costa, E. De Grave, P.M.A. de Bakker, R.E. Vandenberghe, *J. Solid State Chem.* 113 (1994) 405.
- [197] Y. Hsia, R. Liu, *Mössbauer Effect Data Index*, Scientific Technique Press, Jiangsu 1989.
- [198] J.C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, 1973.
- [199] V.I. Goldanskii, R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press New York and London 1968.
- [200] E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen, *Proceedings of XXIV Zakopane School on Physics, Zakopane, Poland 16-30 April 1989*, eds. J. Stanek, A.T. Pędziwiatr, (1989) 186.
- [201] N. Boucherit, P. Delicher, S. Joiret, A. Hugot – Le Goff, *Mater. Sci. Forum* 51 (1989) 44.
- [202] D. Thierry, D. Persson, C. Lycgraf, D. Delichere, S. Joiret, A. Hugot – Le Goff, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 305.
- [203] S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, *Hyp. Int.* 112 (1998) 59.
- [204] J.F. Dinhut, J.P. Eymery, *J. Magn. Magn. Mater.* 93 (1991) 252.

DODATEK A

Tablice prawdopodobieństw indywidualnych konfiguracji atomów w I i II strefie koordynacyjnej próbników jądrowych ^{57}Fe .

1) Stopy Fe-Al



Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	0,68	2,33	3,49	2,99	1,60	0,55	0,12	0,01	
1	1,74	5,98	8,97	7,69	4,12	1,41	0,30	0,04	
2	1,87	6,41	9,61	8,24	4,41	1,51	0,32	0,04	
3	1,07	3,66	5,49	4,71	2,52	0,86	0,19	0,02	
4	0,34	1,18	1,77	1,51	0,81	0,28	0,06	0,01	
5	0,06	0,20	0,30	0,26	0,14	0,05	0,01		
6		0,01	0,02	0,02	0,01				

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	22,91	15,69	10,19						
1	5,01	10,44	2,87	0,97					
2	14,54	6,86	5,39	3,23					
3			1,87						
4									
5									
6									

m – liczba atomów Al w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Al w II strefie koordynacyjnej

$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$

Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	0,08	0,42	0,98	1,30	1,08	0,58	0,19	0,04	
1	0,31	1,67	3,90	5,20	4,33	2,31	0,77	0,15	0,01
2	0,52	2,79	6,50	8,67	7,22	3,85	1,28	0,24	0,02
3	0,46	2,48	5,78	7,71	6,42	3,42	1,14	0,22	0,02
4	0,23	1,24	2,89	3,85	3,21	1,71	0,57	0,11	0,01
5	0,06	0,33	0,77	1,03	0,86	0,46	0,15	0,03	
6	0,01	0,04	0,09	0,11	0,10	0,05	0,02		

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	35,63						3,35		
1							5,31		6,59
2	14,04	10,70	6,23	2,26		3,32			
3				3,23				7,38	
4						1,93			
5									
6									

m – liczba atomów Al w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Al w II strefie koordynacyjnej

$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$

Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	0,01	0,05	0,17	0,34	0,43	0,34	0,17	0,05	0,01
1	0,04	0,29	1,03	2,05	2,56	2,05	1,03	0,29	0,04
2	0,09	0,73	2,56	5,13	6,41	5,13	2,56	0,73	0,09
3	0,12	0,98	3,42	6,84	8,54	6,84	3,42	0,98	0,12
4	0,09	0,73	2,56	5,13	6,41	5,13	2,56	0,73	0,09
5	0,04	0,29	1,03	2,05	2,56	2,05	1,03	0,29	0,04
6	0,01	0,05	0,17	0,34	0,43	0,34	0,17	0,05	0,01

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	10,40								
1	3,18		12,80			5,03			
2				6,12					
3			3,13	0,58	10,12	7,78			
4			5,38	7,61				20,35	
5									
6				7,44					

m – liczba atomów Al w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Al w II strefie koordynacyjnej

2) Stopy Fe-Ni



Prawdopodobieństwo statystyczne

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i>									
0	4,40	8,80	7,70	3,85	1,20	0,24	0,03		
1	6,60	13,19	11,54	5,77	1,80	0,36	0,05		
2	4,12	8,25	7,22	3,61	1,13	0,23	0,03		
3	1,37	2,75	2,41	1,20	0,38	0,08	0,01		
4	0,26	0,52	0,45	0,23	0,07	0,01			
5	0,03	0,05	0,05	0,02	0,01				
6									

Prawdopodobieństwo doświadczalne

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i>									
0	49,17	0,83	4,88						
1		24,94	6,81						
2	13,36								
3									
4									
5									
6									

m – liczba atomów Ni w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Ni w II strefie koordynacyjnej

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n													
0						0,01	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	
1				0,01	0,04	0,12	0,26	0,42	0,48	0,40	0,22	0,08	0,01
2			0,01	0,05	0,19	0,56	1,22	1,94	2,25	1,86	1,04	0,35	0,05
3			0,02	0,11	0,47	1,39	3,02	4,80	5,57	4,60	2,56	0,87	0,13
4			0,03	0,16	0,65	1,94	4,20	6,69	7,76	6,41	3,57	1,21	0,19
5			0,02	0,12	0,48	1,44	3,12	4,97	5,77	4,76	2,65	0,90	0,14
6			0,01	0,04	0,15	0,45	0,97	1,54	1,79	1,47	0,82	0,28	0,04

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n													
0													
1					5,91								
2		10,16	2,81	10,54	7,36	13,74	20,53	15,96	8,50				
3					0,30		4,18						
4													
5													
6													

m – liczba atomów Fe w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Fe w II strefie koordynacyjnej

$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$

Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n													
0			0,03	0,08	0,19	0,30	0,35	0,30	0,19	0,08	0,03		
1		0,03	0,15	0,50	1,13	1,81	2,11	1,81	1,13	0,50	0,15	0,03	
2	0,01	0,07	0,38	1,26	2,83	4,53	5,29	4,53	2,83	1,26	0,38	0,07	0,01
3	0,01	0,09	0,50	1,68	3,78	6,04	7,05	6,04	3,78	1,68	0,50	0,09	0,01
4	0,01	0,07	0,38	1,26	2,83	4,53	5,29	4,53	2,83	1,26	0,38	0,07	0,01
5		0,03	0,15	0,50	1,13	1,81	2,11	1,81	1,13	0,50	0,15	0,03	
6			0,03	0,08	0,19	0,30	0,35	0,30	0,19	0,08	0,03		

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n													
0													
1													
2													
3		10,61	6,81	15,18	18,55	20,17	22,42		2,17	4,07			
4													
5													
6													

m – liczba atomów Fe w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Fe w II strefie koordynacyjnej

3) Stop Fe_{97}W_3

Prawdopodobieństwo statystyczne

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i>									
0	65,28	16,15	1,75	0,11					
1	12,11	3,00	0,32	0,02					
2	0,94	0,23	0,03						
3	0,04	0,01							
4									
5									
6									

Prawdopodobieństwo doświadczalne

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i>									
0	79,41	8,62	4,66						
1		7,31							
2									
3									
4									
5									
6									

m – liczba atomów W w I strefie koordynacyjnej
n – liczba atomów W w II strefie koordynacyjnej

4) stop $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$

Prawdopodobieństwo statystyczne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	4,40	8,80	7,70	3,85	1,20	0,24	0,03		
1	6,60	13,19	11,54	5,77	1,80	0,36	0,05		
2	4,12	8,25	7,22	3,61	1,13	0,23	0,03		
3	1,37	2,75	2,41	1,20	0,38	0,08	0,01		
4	0,26	0,52	0,45	0,23	0,07	0,01			
5	0,03	0,05	0,05	0,02	0,01				
6									

Prawdopodobieństwo doświadczalne

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n									
0	16,53	17,98		7,60					
1	7,46	10,58							
2	12,59				6,34		7,50		
3	13,40								
4									
5									
6									

m – liczba atomów Mo w I strefie koordynacyjnej

n – liczba atomów Mo w II strefie koordynacyjnej