

# Autoreferat

---

Badania fazy sigma w układach zawierających  
żelazo

dr inż. Jakub Cieślak

2013-09-25



## Wprowadzenie

Moje zainteresowanie twardą choć kruchą substancją, która w tajemniczy sposób powstaje z plastycznego stopu żelaza z chromem po jego wygrzaniu, zostało zainspirowane przez prof. Stanisława M. Dubiela w Laboratorium Mossbauerowskim Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH około roku 1996. Substancja ta okazała się fazą sigma-FeCr która powstaje w tym układzie, najszybciej w temperaturze 700°C. Drastyczna zmiana widma mossbauerowskiego, z rozszczipionego magnetycznie układu sekstetów, typowego dla nieuporządkowanego stopu w fazie *bcc*, do pojedynczej, asymetrycznej linii odpowiadającej nowej fazie odpowiadała silnej zmianie własności magnetycznych (temperatura uporządkowania magnetycznego fazy sigma jest o rząd wielkości mniejsza, niż odpowiadającej jej fazy alfa) oraz znacznej komplikacji struktury krystalograficznej. Nasze badania tej fazy koncentrowały się na dwóch aspektach: technologicznym i poznawczym. Jako faza krucha, pojawiająca się w stalach w trakcie eksploatacji w wysokich temperaturach, pogarsza ona ich własności użytkowe. Należało więc szczegółowo określić w jakich układach można się jej spodziewać, jakie czynniki mają wpływ na szybkość jej powstawania oraz jakie środki przedsięwziąć, aby jej uniknąć. Włączając się w ten nurt badań, w ramach Polsko-Austriackiego Projektu Bilateralnego, we współpracy z dr Bogdanem Sepiołem z Politechniki Wiedeńskiej zaproponowałem nową metodę pomiaru kinetyki powstawania fazy sigma *in-situ*, co znacznie przyspieszyło analizy<sup>1</sup>. Zainicjowałem także szczegółowe badania wpływu domieszek Ti<sup>2</sup> oraz Al<sup>3</sup> na kinetykę transformacji alfa-sigma, co wraz z nową metodą stało się później podstawą rozprawy doktorskiej dr Artura Błachowskiego. Zapoczątkowałem również badania kinetyki transformacji odwrotnej, czyli rozpuszczania fazy sigma przez jej wygrzewanie w temperaturze powyżej 830°C. We współpracy z dr B. Sepiołem zaowocowały one wyznaczeniem energii aktywacji dla tego procesu<sup>4</sup>. W ramach Polsko-Portugalskiego Projektu Bilateralnego, we współpracy z dr Benilde Costa z Uniwersytetu w Coimbra (Portugalia) oraz prof. G. Le Caerem z Uniwersytetu w Rennes (Francja) analizowana była także kinetyka przemiany fazy sigma w fazę alfa za pomocą mielenia<sup>5</sup>.

Równie wiele uwagi poświęcone zostało wspomnianemu aspektowi poznawczemu. Włączyłem się w zapoczątkowany przez prof. Dubiela nurt badań związanych z magnetycznymi własnościami fazy sigma, w układach Fe-Cr, Fe-V oraz Co-Cr. We współpracy z prof. W. Steinerem oraz dr M. Reissnerem z Technicznego Uniwersytetu Wiedeńskiego, wykonałem szczegółowe pomiary własności strukturalnych<sup>6</sup> a także namagnesowania różnych faz sigma<sup>7</sup>, tak

<sup>1</sup> J. Cieslak, S. M. Dubiel and B. Sepiol, In situ Moessbauer-effect study of the kinetics of the sigma-phase formation, *Sol. Stat. Commun.*, **111** (1999) 613; J. Cieslak, S. M. Dubiel and B. Sepiol, New approach in the study of the alpha-sigma phase transformation, *Hyperf. Inter.*, **126** (2000) 187

<sup>2</sup> A. Błachowski, J. Cieslak, S. M. Dubiel and B. Sepiol, On the kinetics of the sigma-phase formation in an Fe-Cr-0.1 at%Ti alloy, *Phil. Mag. Lett.*, **79** (1999) 87; A. Błachowski, J. Cieslak, S. M. Dubiel and B. Sepiol, Influence of titanium on the kinetics of the sigma-phase formation in a coarse-grained Fe-Cr alloys, *Intermetallics*, **8** (2000) 963; A. Błachowski, J. Cieslak, S. M. Dubiel and J. Zukrowski, Influence of titanium on the kinetics of the sigma-phase formation in a small grain Fe-Cr alloy, *J. Alloy. Comp.*, **308** (2000) 189

<sup>3</sup> A. Błachowski, S. M. Dubiel, J. Zukrowski, J. Cieslak and B. Sepiol, Influence of Al. on the alpha-sigma phase transformation in an Fe-Cr alloy, *J. Alloy. Comp.*, **313** (2000) 182

<sup>4</sup> A. Mikikits-Leitner, B. Sepiol, M. Leitner, J. Cieslak and S. M. Dubiel, Nucleation mechanism of the  $\sigma$ -phase transition in Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>, *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 100101

<sup>5</sup> J. Cieslak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel and G. LeCaer, Kinetics of the sigma-to-alpha phase transformation caused by ball milling in near equiatomic Fe-Cr alloy, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 184123-1

<sup>6</sup> J. Cieslak, S.M. Dubiel, M. Reissner, Site occupancy and lattice parameters in sigma-phase CoCr alloys, *Acta Crystal. B*, **68** (2012) 123-127

w funkcji temperatury jak i zewnętrznego pola magnetycznego. Zaowocowało to precyzyjnym wyznaczeniem średniego momentu magnetycznego oraz temperatury uporządkowania magnetycznego dla różnych składów.

Niestety, stopień złożoności układu przy równoczesnym występowaniu nieporządku chemicznego prowadzi do niemożności jednoznacznego opisu badanych zjawisk i uzyskanych wyników pomiarowych, bez dodatkowych informacji. Przykładowo pomiary widm mossbauerowskich w silnym zewnętrznym polu magnetycznym, które w założeniach miały dostarczyć informacji na temat magnetycznych własności poszczególnych podsieci nie przyniosły spodziewanych rezultatów<sup>8</sup>. Aby przełamać stagnację w badaniach nad tym skomplikowanym układem, podjąłem próbę wyjaśnienia analizowanych zjawisk na gruncie kwantowym, przez przeprowadzenie obliczeń struktury elektronowej fazy sigma, z uwzględnieniem nieporządku na poszczególnych podsieciach. Możliwość przeprowadzenia takich obliczeń pojawiła się niedawno, wraz ze wzrostem mocy obliczeniowej komputerów oraz rozwojem i implementacją odpowiednich metod numerycznych. W obliczeniach opartych na analizie funkcji Grena wykorzystałem programy przygotowane przez prof. S. Kaprzyka, szczególnie owocna okazała się także współpraca z prof. J. Tobiłą, zwłaszcza w kwestii interpretacji niektórych wyników. Zapoczątkowałem serię obliczeń struktury elektronowej fazy sigma z wykorzystaniem oryginalnej metody, w której nieporządek zostaje uwzględniony poprzez szczegółową analizę kilkudziesięciu wybranych układów a wyniki interpretuje się z uwzględnieniem rozkładu i ilości najbliższych sąsiadów. Podejście takie okazało się bardzo skuteczne i umożliwiło opis własności fazy sigma w czterech układach binarnych zawierających żelazo, jak to zostanie szczegółowo przedstawione w dalszej części.

## ***Trochę historii***

Faza sigma została po raz pierwszy opisana w roku 1927 jako niemagnetyczny składnik stopu Fe-Cr-Ni<sup>9</sup>. Jej charakterystyczną cechą była duża twardość i kruchość. Identyfikacja strukturalna nowej fazy miała miejsce dopiero w roku 1954 w układzie Fe-Cr<sup>10</sup>, a w roku 1983 został rozwiązany (z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów) problem obsadzenia pięciu podsieci w tym układzie<sup>11</sup>. Przytoczone daty wskazują na znaczny stopień komplikacji struktury tej fazy, co w oczywisty sposób generuje trudności w interpretowaniu wyników pomiarów. Występowanie fazy sigma stwierdzono dotychczas w około 50 układach dwuskładnikowych<sup>12</sup> (z czego w pięciu zawierających żelazo) i bardzo wielu trójskładnikowych, podczas gdy modelowym układem do jej badania pozostaje stop Fe-Cr.

---

<sup>7</sup> J. Cieslak, M. Reissner, W. Steiner and S. M. Dubiel, Magnetic moments and Curie temperatures of sigma-phase FeCr alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276** (2004) 534; J. Cieslak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Reissner and W. Steiner, Magnetic properties of a nanocrystalline sigma-Fe-Cr alloy, *J. Phys: Condens. Matter.*, **17** (2005) 2985; J. Cieslak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Reissner and W. Steiner, Magnetic ordering above room temperature in the sigma-phase of Fe<sub>66</sub>V<sub>34</sub>, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009) 2160;

<sup>8</sup> J. Cieslak, M. Reissner, W. Steiner and S. M. Dubiel, On the magnetism of the  $\sigma$ -Fe-Cr alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **205** (2008) 179

<sup>9</sup> E. C. Bain and W. E. Griffiths, *Trans. AIMME*, **75** (1927) 166; P. Chevenard, *Travaux et memoires du Bureau International des Poids et Mesures*, **17** (1927) 70.

<sup>10</sup> G. Bergman and D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.*, **7** (1954) 857

<sup>11</sup> H. L. Yakel, *Acta Cryst.*, **B39** (1983) 20; *ibid* **B39** (1983) 28

<sup>12</sup> J. -M. Joubert, *Progress in Mat. Sci.*, **53** (2008) 528

## ***Dotychczasowy stan wiedzy***

Stan wiedzy na temat fazy sigma na początku XXI wieku można scharakteryzować następująco:

Znane są w większości przypadków zakresy stężeń i temperatur w jakich ta faza powstaje, znane są także czynniki przyspieszające jej wzrost (naprężenia i wszelkie defekty strukturalne). Z punktu widzenia zastosowań technologicznych, jako faza krucha jest ona wysoce niepożądana, gdyż pogarsza własności użytkowe materiałów, może także przyspieszać ich korozję. Z krystalograficznego punktu widzenia faza sigma została zaklasyfikowana do szerokiej grupy tzw. faz Franka-Kaspera, charakteryzujących się wysoką liczbą koordynacyjną atomów (12-16). W układach Fe-Cr i Fe-V stwierdzono występowanie własności magnetycznych fazy sigma, jednakże temperatury uporządkowania magnetycznego na ogół są niskie, za wyjątkiem bogatych w żelazo faz sigma-Fe-V<sup>13</sup>. Interpretacja wyników badań strukturalnych (XRD), mossbauerowskich czy magnetycznych (VSM) jest niejednoznaczna, z uwagi na skomplikowaną strukturę krystalograficzną (30 atomów rozłożonych na pięciu nierównoważnych podsieciach) i nieporządek chemiczny (obydwa rodzaje atomów są obecne na wszystkich podsieciach).

W tej sytuacji podjąłem systematyczne badania tej fazy w układach dwuskładnikowych zawierających żelazo, t. j. Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo i Fe-Re (Projekt KBN N202 228837). Równolegle z gromadzeniem wyników eksperymentalnych przeprowadzałem obliczenia struktury elektronowej fazy sigma w badanych układach, co ostatecznie umożliwiło w większości przypadków jednoznaczne zinterpretowanie wyników pomiarowych.

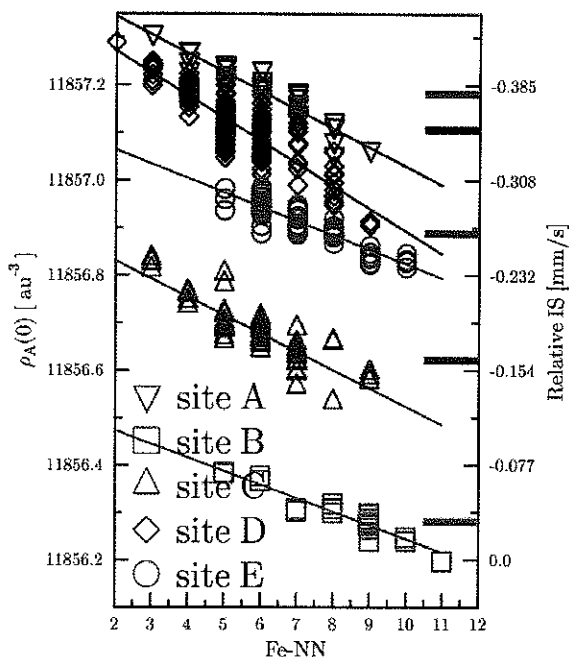
### ***Układ Fe-Cr***

Badania zostały rozpoczęte od modelowego układu Fe-Cr. Do prowadzenia obliczeń niezbędne okazało się precyzyjne opisanie struktury krystalograficznej i obsadzenia podsieci w pierwiastki stopowe. Dostępne w literaturze wyniki były bardzo fragmentaryczne. Używana powszechnie technika dyfrakcji rentgenowskiej w tym przypadku okazała się nie wystarczająca, ze względu na niewielką rozróżnialność atomów Fe i Cr (a później także V). W związku z tym przeprowadzono pomiary dyfrakcji neutronów na seriach próbek Fe-Cr i Fe-V, w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego helu, w ILL Grenoble.

Próbki do badań zostały otrzymane standardową metodą, poprzez wygrzewane stopu w odpowiedniej dla danego składu temperaturze. W celu uchwycenia wpływu historii stopu na uporządkowanie atomów w fazie sigma, próbki były poddawane różnym procesom (walcowanie, odpuszczanie) poprzedzającym właściwe wygrzewanie. Także sam proces transformacji poszczególnych próbek do fazy sigma zachodził w różnych temperaturach i z różnymi czasami anilacji (nawet do 8 miesięcy w 700°C). Na podstawie wyników pomiarów dyfrakcji wyznaczono m.in. obsadzenia podsieci w pierwiastki stopowe a także przeanalizowano wpływ historii próbki na zmiany tych obsadzeń. Okazało się, że obydwie pierwiastki – z różnymi prawdopodobieństwami – występują na wszystkich pięciu podsieciach. Wyniki pomiarów wykazywały także zadziwiającą powtarzalność parametrów krystalograficznych i obsadzeń podsieci, w niewielkim tylko stopniu zależących od sposobu przygotowania próbki do transformacji czy też warunków samej transformacji. Otrzymane wyniki zostały szczegółowo opisane w pracy [1].

<sup>13</sup> J. Cieślak, M. Reissner, W. Steiner and S.M. Dubiel *Phys. Stat. Sol. (a)* **205** (2008) 1794; J. Cieślak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Reissner and W. Steiner, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321** (2009) 2160

Znajomość obsadzeń podsięci okazała się jednak niewystarczająca do prawidłowego zinterpretowania wyników pomiarów mossbauerowskich. Wiadomo, że widmo mossbauerowskie fazy sigma powinno składać się z pięciu podwidm (dubletów kwadrupolowych) o intensywnościach proporcjonalnych do udziału żelaza na pięciu podsięciach i nieznanymi wartościami przesunięcia izomerycznego IS, rozszczepienia kwadrupolowego QS oraz szerokości linii G. Zakładając wspólną wartość tej ostatniej dla wszystkich podwidm, do dopasowania należałoby użyć trzynastu parametrów swobodnych, co przy słabo widocznej strukturze widma nie pozwala na jednoznaczne wyznaczenie tych parametrów.

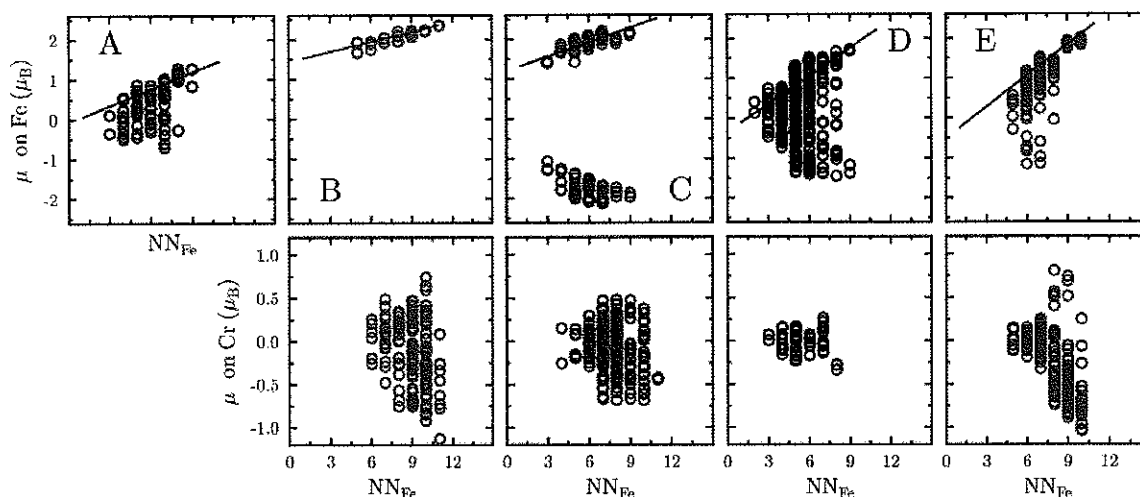


**Rys. 1.** Gęstość ładunkowa w obszarze jądra Fe wyliczona dla każdej z pięciu nierównoważnych pozycji krystalograficznych fazy sigma Fe-Cr (lewa skala). Równoważnie przesunięcie izomeryczne względem źródła (prawa skala). Wartości średnie przesunięcia izomerycznego odpowiadające poszczególnym podwidmom są zaznaczone z prawej, jako poziome linie.

dla układów uporządkowanych) stanowiących wybrane reprezentatywne konfiguracje atomów, a następnie uśredniano wyniki zgodnie z wyznaczonymi rozkładami prawdopodobieństwa występowania poszczególnych konfiguracji. Jak wspomniano, obliczenia takie muszą być przeprowadzane dla układu 30 atomów w prostej komórce elementarnej odzwierciedlającej tetragonalną strukturę fazy sigma, z zachowaniem symetrii translacyjnej ale z pominięciem symetrii chemicznej (obsadzeń). Takie podejście pozwoliło na wyznaczenie zależności gęstości ładunkowej w obszarze jądra (a co za tym idzie – względnego przesunięcia izomerycznego) w funkcji ilości najbliższych sąsiadów będących atomami żelaza, dla każdej z podsięci (Rys. 1). Znajomość rozkładu ładunku w komórce elementarnej pozwoliła na wyliczenie gradientu pola elektrycznego, a w konsekwencji – wartości QS dla każdego węzła. Na podstawie tak uzyskanych wyników udało się poprawnie dopasować widmo mossbauerowskie tej fazy w stanie

Kolejnym krokiem w analizie fazy sigma w stopie Fe-Cr było przeprowadzenie obliczeń struktury elektronicznej, metodą KKR. Znana jest już struktura krystaliczna, parametry komórki elementarnej oraz obsadzenia podsięci, jednakże obliczenia wymagają uwzględnienia nieporządku chemicznego atomów. Założenie przybliżenia koherentnego potencjału (CPA – coherent potential approximation) nie jest tu właściwe z powodów praktycznych (zbyt długi czas obliczeń) i fizycznych: spektroskopia mossbauerowska jest czuła na zjawiska lokalne, stan atomu-sondy jest determinowany przede wszystkim poprzez jego najbliższych sąsiadów. Tymczasem wyniki, jakich można by się spodziewać z obliczeń przy założeniu CPA dostarczą jedynie wartości średnich, co nie wystarczy do poprawnego zinterpretowania widma. Obliczenia przeprowadzono więc przy założeniu komórki elementarnej o symetrii tetragonalnej prostej, w której każdy z 30 węzłów znajdował się na pozycji wynikającej z wyznaczonej eksperymentalnie struktury, a jego obsadzenie (atom Fe lub Cr) wynikało z eksperymentalnie wyznaczonych obsadzeń podsięci. W praktyce, wykonano niezależne obliczenia dla 26 komórek elementarnych (jak

paramagnetycznym, przy użyciu tylko pięciu parametrów swobodnych, przy czym cztery z nich zależą od warunków przeprowadzania pomiaru i jako takie nie mogą być wyznaczone teoretycznie przy użyciu zastosowanej metody. Otrzymane wyniki zostały szczegółowo opisane w pracy [2].



Rys. 2. Momenty magnetyczne atomów Fe i Cr w funkcji ilości atomów Fe w pierwszej strefie koordynacyjnej, wyliczone dla pięciu nierównoważnych podsieci wg modelu APM. Zaznaczone linie ciągłe odpowiadają dopasowaniom analogicznych wartości otrzymanych na podstawie modelu FM.

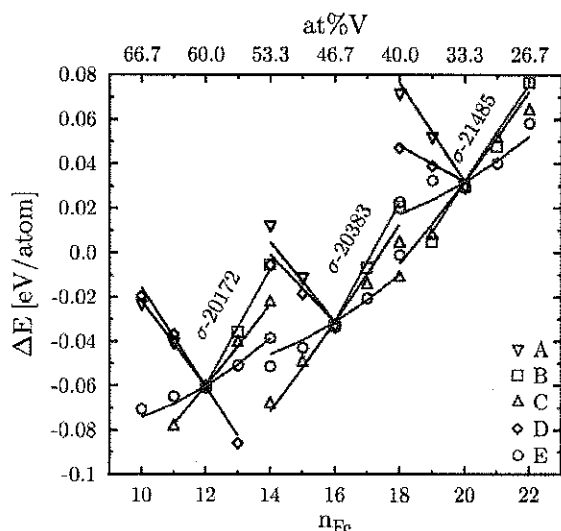
Opisane wyżej obliczenia zostały także przeprowadzone z uwzględnieniem polaryzacji spinowej (model FM). Niestety, wyznaczone na tej podstawie wartości średniego momentu magnetycznego są prawie dwukrotnie większe, od analogicznych wyznaczonych eksperymentalnie. Z drugiej strony analiza symetrii komórki elementarnej przeprowadzona przez prof. W. Sikorę z wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie dopuszcza uporządkowanie antyferromagnetyczne na co najmniej dwóch z podsieci. Oczywiście jest, że trudno mówić o antyferromagnetyzmie w kontekście struktur nieuporządkowanych, niemniej przeprowadzono ponownie obliczenia, przy zainicjowaniu antyrównoległego ustawienia momentów magnetycznych na wybranych, przewidzianych przez teorię podsieciach (model APM). Na podstawie wyników obliczeń stwierdzono, iż głównym źródłem momentu magnetycznego w próbce są atomy żelaza, niemniej atomy chromu również posiadają moment magnetyczny (indukowany), znacząco mniejszy i zorientowany przeciwnie (Rys. 2). Wyznaczony na podstawie opisanej procedury średni moment magnetyczny przypadający na jeden atom w komórce elementarnej bardzo dobrze zgadza się z wartością otrzymaną eksperymentalnie. Otrzymane wyniki zostały szczegółowo opisane w pracy [3].

Kolejnym, niezwykle ważnym aspektem badań były obliczenia struktury elektronowej (metodami KKR i KKR-CPA) pod kątem analizy stabilności krystalicznej układu Fe-Cr oraz szacowania energii formowania fazy sigma. Zaproponowane oryginalne podejście polega na wyznaczeniu (na podstawie obliczeń struktury elektronowej) energii formowania stopu, jako pięciowymiarowej funkcji obsadzeń poszczególnych węzłów w pierwiastki stopowe. Analogiczne funkcje wyznaczono także dla entropii konfiguracyjnej i magnetycznej. Podejście to pozwoliło, po raz pierwszy w tak złożonym układzie nieuporządkowanym chemicznie, na analizę energii formowania stopu w realistycznym modelu struktury, uwzględniającym obsadzenia wszystkich pięciu podsieci nierównoważnych, równocześnie przez obydwa pierwiastki stopowe

(wcześniejsze obliczenia z pierwszych zasad rozważały tylko modele struktur z pełnym obsadzeniem podsioci krystalograficznych, przez jeden rodzaj atomów). Przeprowadzone dodatkowo obliczenia i pomiary różnych rodzajów entropii dla faz alfa i sigma pozwoliły na analizę entalpii swobodnej w układzie Fe-Cr. Stwierdzono, iż gdyby faza sigma tworzyła się w temperaturze 0K, to obsadzenia podsioci byłyby inne, niż obserwowane. Nie dzieje się tak, gdyż energia formowania fazy alfa jest w niskich temperaturach znacząco niższa, niż fazy sigma. Ze wzrostem temperatury uwidacznia się wpływ entropii (zwłaszcza składowej konfiguracyjnej), co prowadzi do zmiany obsadzeń podsioci przez pierwiastki stopowe. Entalpia swobodna osiąga wówczas minimum dla stężeń pozostających w bardzo dobrej zgodności z obsadzeniami wyznaczonymi eksperymentalnie. Otrzymane wyniki zostały szczegółowo opisane w pracy [4].

## Układ Fe-V

Faza sigma w układzie Fe-V powstaje w bardzo szerokim zakresie stężeń, kilkukrotnie większym, niż w analizowanym dotychczas układzie Fe-Cr. Stanowiło to świetną okazję, do przeprowadzenia badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych dla kilku składów w celu uchwycenia tendencji zachowań w funkcji stężeń pierwiastków (wybrano trzy składki do obliczeń odpowiadające zsyntetyzowanym próbkom). Podobnie jak dla fazy sigma Fe-Cr, również w tym przypadku przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej metodą KKR dla wielu możliwych konfiguracji ułożenia atomów Fe i V w komórce. Na tej podstawie wyznaczono wartości parametrów nadsztylnych (gęstości ładunkowe, gradienty pól krystalicznych, przesunięcia izomeryczne) atomów Fe i V na poszczególnych podsiociach, co w wyniku dało możliwość



**Rys. 3.** Różnice energii formowania  $\Delta E$  fazy sigma Fe-V, wyliczone wokół wybranych trzech konfiguracji atomowych, w funkcji ilości atomów Fe w komórce elementarnej (dolna skala) lub zawartości wanadu (górną skalą). Pokazano także najlepsze dopasowania do danych. Wartości  $\Delta E$  wyznaczone dla zmian obsadzeń w obrębie poszczególnych podsioci zostały zaznaczone różnymi kolorami.

poprawnej analizy (rekonstrukcji) zmierzonych widm mossbauerowskich w stanie paramagnetycznym. Uzyskane z obliczeń wartości średnich przesunięć izomerycznych Fe w funkcji składu stopu Fe-V pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Praca przedstawiająca szczegółowy opis uzyskanych rezultatów została opublikowana w Physical Review B [5].

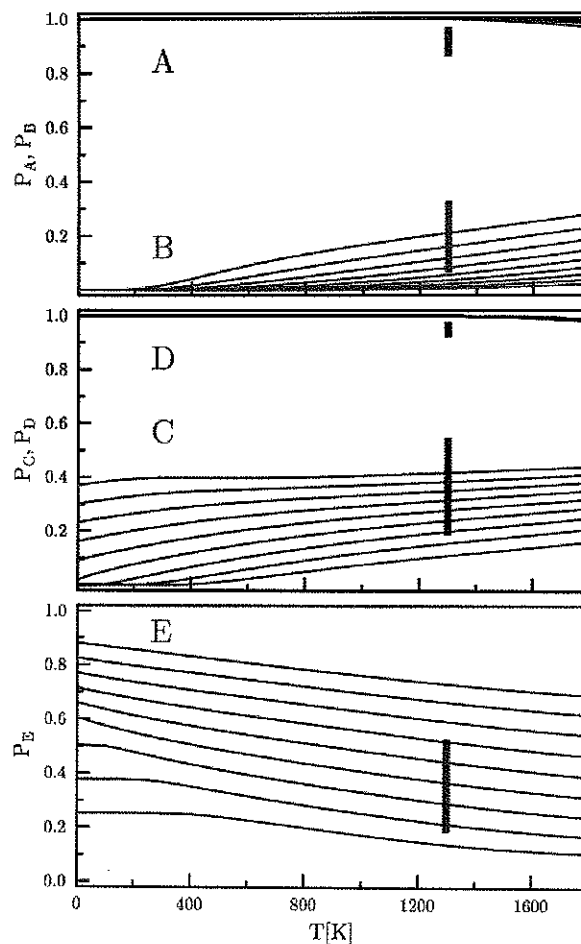
Istnienie uporządkowania magnetycznego fazy sigma w układzie Fe-V zostało sprawdzone eksperymentalnie już wcześniej. Szczegółowe badania pozwoliły na wyznaczenie temperatur uporządkowania magnetycznego, średnich momentów magnetycznych dla różnych składów stopu, a także własności magnetycznych wanadu na poszczególnych podsiociach (przy użyciu techniki NMR<sup>14</sup>). Otrzymane wyniki pomiarów nie dają jednak wystarczających podstaw do wnioskowania na temat szczegółów uporządkowania magnetycznego na podsiociach. W związku z tym, podobnie jak dla układu Fe-Cr, przeprowadzono

<sup>14</sup> S.M. Dubiel, J.R. Tozoni, J. Cieslak, C.D. Braz, E.L.G. Vidoto and T.J. Bonagamba, Phys Rev B **81** (2010) 184407



obliczenia struktury elektronowej z uwzględnieniem polaryzacji spinowej, co pozwoliło na analizę istotnych wielkości charakteryzujących magnetyzm, tj. namagnesowania, lokalnych momentów magnetycznych oraz pól nadsubtelnych. Wynikiem badań teoretycznych, było m.in. ważne stwierdzenie, że w układzie Fe-V (w odróżnieniu od Fe-Cr) istnieje krytyczna ilość atomów Fe jako najbliższych sąsiadów,  $NN_{kryt}$ , poniżej której atom Fe nie wykazuje lokalnych własności magnetycznych, tj. znika polaryzacja spinowa stanów elektronowych na tym atomie. Natomiast powyżej  $NN_{kryt}$ , moment magnetyczny atomu Fe (oraz V) jest niemal liniowo skorelowany z liczbą atomów Fe w jego najbliższym sąsiedztwie. Na podstawie wyników uzyskanych dla modelu uporządkowania ferromagnetycznego (FM) i antyrównoległego (APM), oraz biorąc pod uwagę niewielkie różnice w energiach formowania dla tych modeli, zasugerowano istnienie rozłącznych obszarów próbki, w których mogą występować poszczególne rodzaje wzmiankowanych struktur magnetycznych. Taka interpretacja, wynikająca z bliskich energetycznie uporządkowań magnetycznych, pozwoliła na uzyskanie dobrej zgodności wyników obliczeń z eksperymentem (pomiarы magnetyzacji oraz pomiarы mossbauerowskie w niskich temperaturach) dla układów o niższej zawartości wanadu. Częściowy brak zgodności wyników eksperymentalnych z teoretycznymi w przypadku układów z większą zawartością wanadu świadczy prawdopodobnie o niekolinearnej strukturze magnetycznej lub strukturze szkła spinowego, których na tym etapie badań nie udało się uwzględnić w obliczeniach, z uwagi na wielkość komórki elementarnej oraz obecność nieporządku chemicznego. Szczegółowy opis uzyskanych rezultatów można znaleźć w pracy opublikowanej w *Intermetallics* [6].

Podobnie jak dla układu Fe-Cr, ale dla znacznie szerszego zakresu stężeń, analizie poddano entalpię swobodną fazy sigma Fe-V na podstawie obliczeń energii całkowitej metodą KKR (Rys. 3), jak też wkłady do entropii, tj. magnetyczny (w oparciu o obliczone wartości lokalnych momentów) oraz konfiguracyjny (w oparciu o obsadzenia podsięci przez atomy Fe i V, kształtujące nieporządek). Obliczone wartości energii formowania i wspomnianych rodzajów entropii dla różnych konfiguracji atomów, pozwoliły na wyznaczenie analitycznych postaci funkcyjnych tych wielkości w zależności od całkowitego stężenia i obsadzenia podsięci (funkcje 5-wymiarowe). W efekcie możliwe było określenie zależności entalpii swobodnej od temperatury dla dowolnego stężenia i dowolnych obsadzeń podsięci. Minimalizacja tak

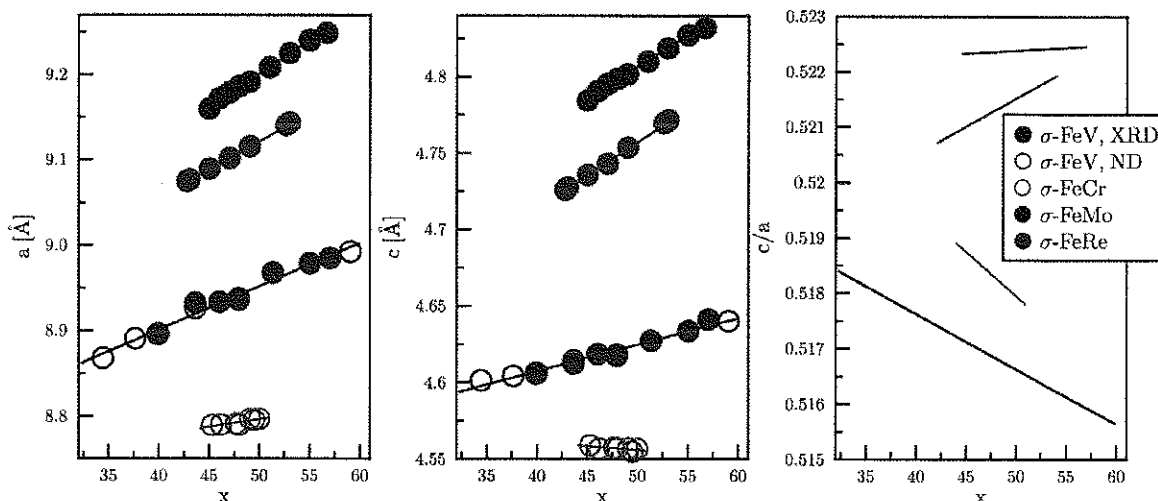


Rys. 4. Prawdopodobieństwa  $P$  znalezienia atomów Fe na pięciu pozycjach krystalograficznych w funkcji temperatury. Linie ciągłe odpowiadają wartościom wyliczonym dla różnych koncentracji wanadu  $x$  w stopie sigma-Fe<sub>100-x</sub>V<sub>x</sub>, gdzie  $33 < x < 60$ . Linie pionowe odpowiadają wartościom  $P$  otrzymanym eksperymentalnie, dla tego samego zakresu koncentracji.

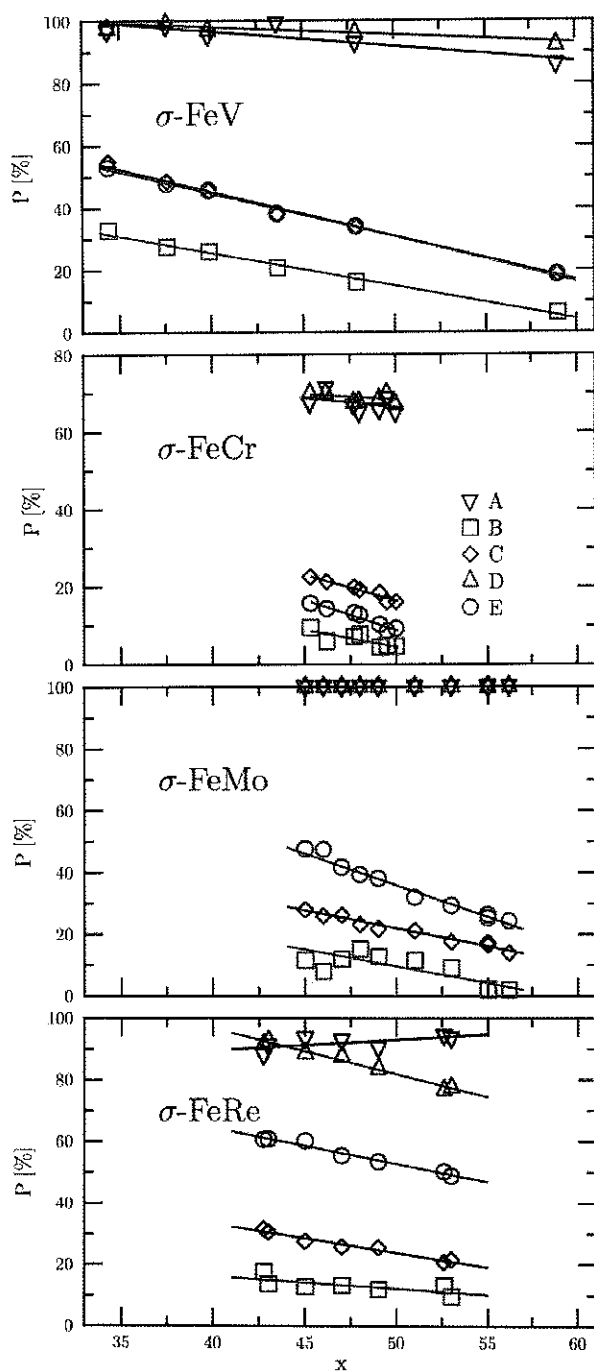
wyrażonej entalpii swobodnej pozwoliła na wyznaczenie obsadzeń podsieci w funkcji temperatury (Rys. 4). Otrzymane wyniki zostały poddane krytycznej analizie poprzez zastosowanie różnych metod pozyskiwania danych (obliczenia w przybliżeniu pełnego potencjału i *muffin tin*) oraz ich opracowywania (różne modele, uwzględniające różne ilości parametrów swobodnych). Warto podkreślić, że wyżej opisana procedura minimalizacji entalpii swobodnej w oparciu o obliczenia z pierwszych zasad zastosowana do tak skomplikowanego układu krystalicznego jakim jest nieuporządkowana chemicznie faza sigma, jest ukoronowaniem kilku lat badań teoretycznych i weryfikacji eksperymentalnych. O skuteczności zastosowanego podejścia może świadczyć bardzo dobra zgodność uzyskanych wyników obliczeń z rezultatami otrzymanymi doświadczalnie (dyfrakcja neutronów, spektroskopia mossbauerowska). Szczegółowy opis uzyskanych wyników można znaleźć w pracy [7].

## Układ Fe-Mo

Po raz pierwszy podjęto systematyczne badania fazy sigma w układzie Fe-Mo. Technika otrzymywania próbek była w tym przypadku inna, niż omawianych układach Fe-Cr i Fe-V. Polegała ona na spiekaniu sprasowanych proszków czystych składników w temperaturach rzędu 1400°C. Po zakończeniu procesu wygrzewania spieki zostały zahartowane w ciekłym azocie. Na tak otrzymanych próbkach (dla różnych stężeń pierwiastków stopowych) zostały zmierzone rentgenowskie widma dyfrakcyjne (XRD). Pomiarzy zostały wykonane przez dr J. Przewoźnika z wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie i były początkiem dalszej owocnej współpracy w tej materii. Na podstawie analizy widm XRD zaobserwowano m. in., że stałe sieci  $a$  i  $c$  tetragonalnej komórki elementarnej rosną liniowo ze wzrostem zawartości molibdenu, przy czym ich stosunek pozostaje stały (Rys. 5). Ponadto stwierdzono, że atomy Mo preferencyjnie obsadzają tylko trzy (B, C i E) z pięciu podsieci, podczas gdy atomy Fe lokują się na wszystkich podsieciach. (Rys. 6). Zmierzone widma mossbauerowskie zostały zinterpretowane na podstawie obliczeń struktury elektronowej, które przeprowadzono analogicznie jak dla układów Fe-Cr i Fe-V, zarówno metodą KKR (dla wielu konfiguracji atomów Fe i Mo w komórce) oraz metodą KKR-CPA (założenie nieporządku statystycznego).



Rys. 5. Zależność stałych sieci  $a$  i  $c$  oraz ich stosunku,  $c/a$  dla fazy sigma, w układach  $Fe_{100-x}M_x$  ( $M=V, Cr, Mo, Re$ ), od zawartości składnika  $M$ . Wartości zostały wyznaczone eksperymentalnie w temperaturze pokojowej za pomocą technik XRD oraz ND.



**Rys. 6.** Prawdopodobieństwa  $P$  znalezienia atomów Fe na pięciu podsięciach fazy sigma, w układach  $Fe_{100-x}M_x$  ( $M=V, Cr, Mo, Re$ ), w funkcji zawartości składnika  $M$ . Linie ciągłe oznaczają najlepsze dopasowania do danych eksperymentalnych. Wartości błędów są mniejsze, niż użyte symbole.

Co ciekawe, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla faz sigma Fe-Cr oraz Fe-V, w Fe-Mo nie widać wyraźnej zależności gęstości ładunkowej na poszczególnych węzłach od liczby sąsiadów danego typu. Jednak taki wynik teoretyczny pozwala poprawnie odtworzyć widma mossbauerowskie, zmierzone eksperymentalnie. Obserwowana (tak eksperymentalnie jak i teoretycznie) bardzo słaba zależność średniego przesunięcia izomerycznego widm od składu stopu, jest wynikiem jedynie zmian w obsadzeniach podsięci, które powodują zmiany udziałów poszczególnych podwidm. Rozszczępienia kwadrupolowe odpowiadające atomom na różnych podsięciach rosną liniowo ze wzrostem zawartości Mo w próbce, z wyjątkiem podsięci A, gdzie zależność ta jest malejąca. Szczegółowy opis uzyskanych rezultatów można znaleźć w pracy opublikowanej w *Intermetallics* [8].

### Układ Fe-Re

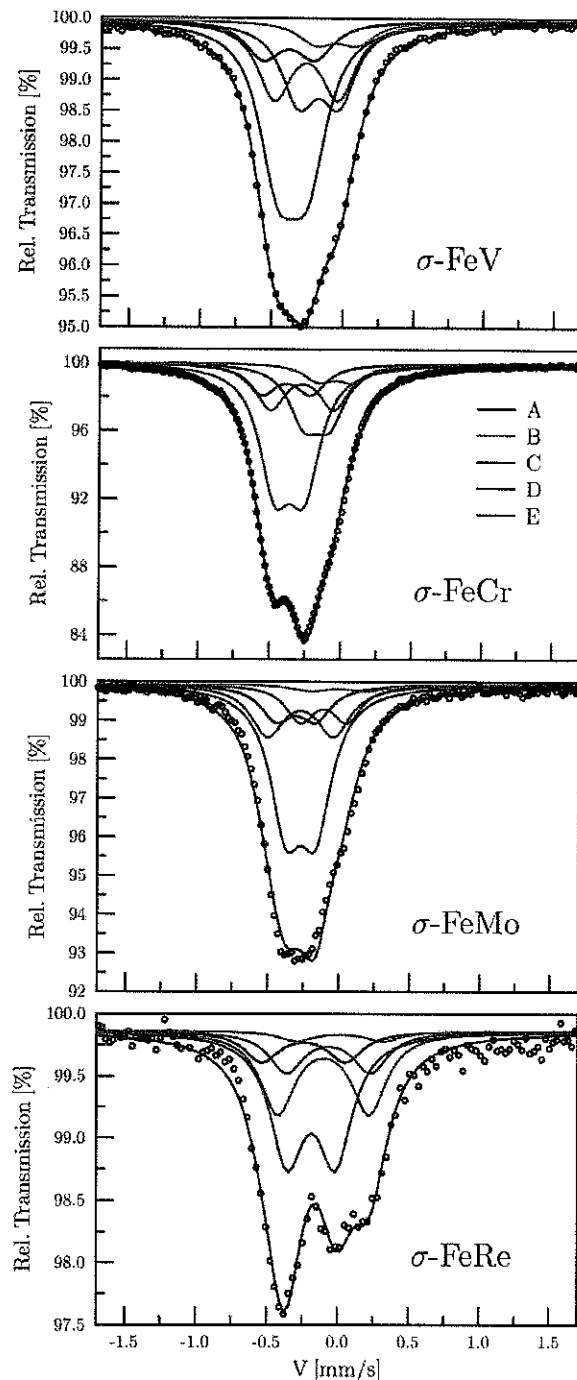
Badania eksperymentalne i teoretyczne fazy sigma Fe-Re również zostały podjęte po raz pierwszy. Co prawda faza  $Fe_3Re_2$  była zaznaczana na diagramie fazowym już w 1938 roku<sup>15</sup>, ale dopiero w 1956 roku jej struktura krystaliczna została zmierzona i zinterpretowana jako faza sigma<sup>16</sup>. Do roku 2010 ukazało się zaledwie 5 prac w których wzmiankowana była faza sigma w tym układzie i poza pierwszą pracą układowi temu (w zakresie stężeń powyżej 40at%Re) nie poświęcono oddzielnej pracy, a badania przeprowadzane były zawsze „przy okazji” badań innych układów. Nie znany pozostawał nawet zakres stężeń i temperatur, w których ta faza występuje w stopie Fe-Re. Poza badaniami strukturalnymi w literaturze brak jest też wyników eksperymentalnych opisujących inne własności fizyczne tej fazy.

<sup>15</sup> H. Eggers, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst., Eisenforsch., 20 (1938) 147

<sup>16</sup> J. Niemiec, W. Trzebiatowski, Bull. Acad. Pol. Sci., 4 (1956) 601

Próbki do badań w układzie Fe-Re przygotowywane były za pomocą standardowej techniki (wygrzewanie stopu otrzymanego przez stopienie czystych składników w piecu łukowym), sukcesywnie. W ramach badań przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz z zastosowaniem efektu Mossbauera stwierdzono, iż w tym układzie, w temperaturze 1530°C faza sigma powstaje w zakresie stężeń 42.8-53 at%Re. Badania strukturalne pokazują, że wyznaczone pozycje atomowe w tetragonalnej komórce elementarnej nie różnią się (w granicach błędów) dla próbek o różnych stężeniach, podczas gdy stałe sieci  $a$  i  $c$  zmieniają się liniowo wraz ze wzrostem zawartości Re, przy czym ich stosunek nieznacznie wzrasta (w przeciwieństwie do pozostałych analizowanych układów). Komórka elementarna sigma Fe-Re jest mniejsza, niż ta obserwowana w układzie Fe-Mo, ale równocześnie większa, niż w układach Fe-Cr i Fe-V, co można powiązać z wielkością promienia jonowego atomu podstawnika (tutaj Re). W komórce elementarnej fazy sigma Fe-Re podsieci A i D są najliczniej obsadzone przez atomy Fe, podsieć E w porównywalnym stopniu przez Fe i Re, natomiast obsadzenie pozostałych podsieci jest zdominowane przez Re. Ilość atomów Fe na wszystkich podsieciach (za wyjątkiem A) maleje liniowo ze wzrostem zawartości Re. Równocześnie na podsieci A obserwuje się powolny wzrost obsadzenia przez atomy Fe, co jest zachowaniem nietypowym, nie spotykanym w żadnej innej fazie sigma zawierającej żelazo.

Widma mossbauerowskie zostały zmierzone w geometrii transmisyjnej na próbkach proszkowych, w temperaturze pokojowej. W żadnym z widm nie znaleziono składowej magnetycznej. Analiza rozkładu rozszczepienia kwadrupolowego, QSD, przy założeniu liniowej zależności przesunięcia izomerycznego od wartości rozszczepienia kwadrupolowego wykazała, że zwiększenie zawartości Re praktycznie nie zmienia średniego przesunięcia izomerycznego,  $\langle IS \rangle$ , w przeciwieństwie do układów Fe-V i Fe-Mo, w których zaobserwowano liniową zależność. Warto też zwrócić uwagę na wyjątkowo duże (prawie dwukrotnie większe) wartości średniego



Rys. 7. Widma mossbauerowskie wybranych próbek fazy sigma, w układach  $Fe_{100-x}M_x$  ( $M=V, Cr, Mo, Re$ ), zmierzone w temperaturze pokojowej oraz ich najlepsze dopasowania otrzymane na podstawie obliczeń struktury elektronowej. Podwidma odpowiadające poszczególnym podsieciom zaznaczono różnymi kolorami.

rozszczerpienia kwadrupolowego,  $\langle QS \rangle$ , w porównaniu z analogicznymi wartościami obserwowanymi w innych układach sigma Fe-X (X=Cr, V, Mo).

Analiza struktury elektronowej omawianej fazy przy użyciu metody KKR pozwoliła na wyznaczenie wartości IS oraz QS dla atomów Fe na każdej z podsięci, a w konsekwencji na poprawne dopasowanie widm mossbauerowskich, jak to zostało pokazane wcześniej dla układów sigma Fe-Cr, Fe-V i Fe-Mo. Podobnie jak w układzie Fe-Mo, w omawianym stopie Fe-Re nie stwierdzono wyraźnej korelacji gęstości ładunkowej z ilością najbliższych sąsiadów danego typu, co było wyraźnie widoczne w układach Fe-Cr i Fe-V. Obliczenia KKR pozwalają wyznaczyć średnie przesunięcie izomeryczne widma pozostające w bardzo dobrej zgodności z wyznaczoną eksperymentalnie wartością (na podstawie rozkładu rozszczerpienia kwadrupolowego). Obliczone wartości QS są charakterystyczne dla każdego węzła i nieznacznie rosną wraz ze wzrostem zawartości Re, za wyjątkiem wartości dla atomów w podsięci D, gdzie zależność ta jest malejąca. Jak wspomniano, w porównaniu z innymi układami zawierającymi Fe wartości QS są tu znacząco większe, co wpisuje się w ogólną tendencję wzrostu QS ze wzrostem promieni jonowych atomu podstawnika, i jest spowodowane wzrastającą asymetrią rozkładu ładunku wokół jądra-sondy. Jak wykazały obliczenia struktury elektronowej w układzie Fe-Re, za fakt ten są jednak odpowiedzialne przede wszystkim własności elektronowe atomu Re, a w mniejszym stopniu ekspansja sieci krystalicznej. Szczegółowy opis uzyskanych wyników można znaleźć w pracy [9].

W chwili obecnej analogiczne kompleksowe badania rozszerzyłem na wybrane układy trójskładnikowe w których występuje faza sigma, w szczególności Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo i Fe-Co-Cr (Projekt NCN 2012/05/B/ST3/03241). Układy takie są zdecydowanie lepszym przybliżeniem ważnych technologicznie stopów, w których faza sigma może pojawić się w trakcie ich użytkowania. Wstępne wyniki zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne potwierdzają skuteczność zaproponowanej metody analizy energii formowania faz a także ich własności magnetycznych i elektronowych.

### ***Lista Publikacji***

- [1] J. Cieslak, M. Reissner, S. M. Dubiel, J. Wernisch and W. Steiner, *J. Alloys Comp.* 460. (2008) 20. Influence of composition and annealing conditions on the site-occupation in the  $\sigma$ -phase of Fe-Cr and Fe-V systems
- [2] J. Cieslak, J. Tobola, S. M. Dubiel, S. Kaprzyk, W. Steiner, and M. Reissner, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 235234. Electronic structure of a  $\sigma$ -Fe-Cr compound
- [3] J. Cieslak, J. Tobola, S.M. Dubiel and W. Sikora, *Phys Rev B*, 82 (2010) 224407. Magnetic properties of  $\sigma$ -Fe-Cr alloys as calculated with the charge- and spin-self-consistent KKR(CPA) method
- [4] J. Cieslak, J. Tobola and S.M. Dubiel, *Intermetallics* 24 (2012) 84. Study of phase stability in the  $\sigma$ -Fe-Cr system
- [5] J. Cieslak, J. Tobola and S.M. Dubiel, *Phys Rev B* 81 (2010) 174203. Electronic structure of the  $\sigma$  phase of paramagnetic Fe-V alloys
- [6] J. Cieslak, J. Tobola and S.M. Dubiel, *Intermetallics* 22 (2012) 7. Theoretical study of magnetic properties and hyperfine interactions in  $\sigma$ -Fe-V alloys
- [7] J. Cieslak, J. Tobola, S. M. Dubiel, *J. Phys. Chem. Solids*, 74 (2013) 1303. Formation energy in  $\sigma$ -phase Fe-V alloys
- [8] J. Cieslak, S. M. Dubiel, J. Przewoznik, J. Tobola, *Intermetallics* 31 (2012) 132. Structural and hyperfine characterization of  $\sigma$ -phase Fe-Mo alloys.
- [9] J. Cieslak, S. M. Dubiel, J. Tobola and J. Zukrowski, *Mat. Chem. Phys.* 139 (2013) 590. Experimental and theoretical study of the  $\sigma$ -phase Fe-Re alloys

J. Cieslak  
CIESLAK

