

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



František Lukáč

Studium vakancí v Fe-Al slitinách pomocí pozitronové anihilační spektroskopie

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika, Obecná fyzika

2009

Moje poďakovanie patrí Mgr. Jakobovi Čížkovi, Ph.D. za odborné konzultácie a pripomienky k téme bakalárskej práce a za pomoc s nameraním na aparátúrach Oddelenia pozitronovej anihilačnej spektroskopie a následného spracovania spektier.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

František Lukáč

Obsah

1	Úvod	6
2	Metódy merania	7
2.1	Meranie Vickersovej mikrotvrdości	7
2.2	Meranie doby života pozitronov	7
2.3	Meranie CDB	10
2.4	Meranie na zväzku SPIS	11
3	Štruktúra	13
3.1	Zliatiny Fe ₃ Al	13
3.2	Vzorky	14
3.3	Klasifikácia defektov	14
4	Výsledky	16
4.1	Vickersova mikrotvrdość	16
4.2	Doby života pozitronov	17
4.3	CDB	21
4.4	SPIS	25
4.5	Korelácia mikrotvrdości a koncentrácie vakancií	26
5	Záver	28
	Literatura	29

Název práce: Studium vakancí v Fe-Al slitinách pomocí pozitronové anihilační spektroskopie

Autor: František Lukáč

Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

e-mail vedoucího: Jakub.Cizek@mff.cuni.cz

Abstrakt: V zliatinách železa a hliníka zložením blízkých Fe_3Al bola študovaná štruktúra a koncentrácia materiálových defektov v korelácii s mikrotvrdosťou vzorkov. Meranie doby života pozitronov vo vzorkoch po žíhaní na 1000°C jednu hodinu a zakalení odhalilo vysoké koncentrácie vakancií, ktoré vo vzorkoch $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ a $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ spôsobili saturovaný záchyt pozitronov na vakanciách. Po následnom žíhaní na teplotách od 200 do 520°C po dobu 40 minút saturovaný záchyt pretrval.

Vo vzorku Fe_3Al bola vypočítaná koncentrácia zakalených nerovnovážnych vakancií, ktorá sa znižovala žíhaním na teplotách od 320°C až po teplotu 520°C , kde začala rásť.

Koincidenčné meranie Dopplerovského rozšírenia anihilačného píku ukázalo zvýšenú frakciu atomov hliníka na približne 95% v okolí vakancie v $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ a pod 90% v $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$. V Fe_3Al sa vakancia pravdepodobne tvorí na mieste atomu železa na A-podmriežke v D0_3 fáze.

Meraním S-parametru anihilačného píku pomocou vzášku monoenergetických pozitronov bola vypočítaná koncentrácia zakalených vakancií v $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$, $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ a Fe_3Al .

Meranie mikrotvrdosti potvrdilo koreláciu koncentrácie vakancií s tvrdosťou vzorku.

Klíčová slova: Fe-Al, vakance, pozitronová anihilační spektroskopie, mikrotvrdost

Title: Investigation of vacancies in Fe-Al alloys by positron annihilation spectroscopy

Author: František Lukáč

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: Jakub.Cizek@mff.cuni.cz

Abstract: In Fe-Al based alloys near the composition of Fe_3Al were studied the structure and the concentration of material defects in correlation with microhardness of specimens. Measurement of positron lifetime in specimens after annealing at 1000°C for 1 hour and quenching showed high concentrations of vacancies, which in $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ and $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ caused saturated trapping of positrons at vacancies. After consecutive annealing at temperatures from 200 to 520°C for 40 minutes the saturated trapping still persisted.

In the Fe_3Al specimen was computed the concentration of quenched-in vacancies, which was decreasing by annealing at temperatures from 320 to 520°C where it started to increase.

Coincidence Doppler broadening of annihilation peak showed elevated fraction

of Al atoms at around 90% in the neighbourhood of vacancy in $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ and $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$. Presumably in Fe_3Al is created the Fe vacancy in the A-sublattice of D0_3 phase.

By measurements of S-parameter of annihilation peak on a continuous monoenergetic positron beam were computed the concentrations of quenched-in vacancies in $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$, $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ and Fe_3Al .

Measurements of microhardness confirmed the correlation of concentration of vacancies with the hardness of specimen.

Keywords: Fe-Al, vacancy, positron annihilation spectroscopy, microhardness

Kapitola 1

Úvod

Zliatiny železa a hliníka sú priemyselne zaujímavé materiály pre svoj vynikajúci pomer tvrdosti ku hmotnosti a nenáročnú výrobu. Pri vyšších teplotách vykazujú dobrú odolnosť voči korózii a vysokú pevnosť. Dôležitým k pochopeniu vlastností tohto materiálu sa ukazuje byť štúdium vakancií. Koncentrácie vakancií v týchto zliatinách sú o niekoľko rádov vyššie ako v čistých kovoch.

Pozitronovou anihilačnou spektroskopiou je možné nedeštruktívne skúmať defekty v objeme pevnej látky. Meraním doby života pozitronov možno klasifikovať daný typ defektu a odhadnúť jeho koncentráciu. Implantáciou zväzku monoenergetických pozitronov možno skúmať difúzne charakteristiky pozitronu a určiť koncentráciu defektu zo skrátenia strednej difúznej dĺžky pozitronu. Pomocou koincidenčného merania Dopplerovského rozšírenia anihilačného píku sa dá určiť chemické okolie defektov. Mechanické vlastnosti ako napr. mikrotvrdosť sú odrazom mikroskopického usporiadania do fáz a koncentrácie jednotlivých typov defektov.

Kapitola 2

Metódy merania

2.1 Meranie Vickersovej mikrotvrdości

Vickersova metóda spočíva v zabodávaní diamantového hrotu do vylešteného povrchu vzorku. Mikrotvrdość bola meraná na prístroji STRUERS Duramin-2 micro-tester. Záťaž 100 gramov bola aplikovaná po dobu 10 sekúnd. Hrot testera je definovaného pyramídového tvaru s vrcholovým uhlom 136° . Zo štvorcového odtlačku sa mikroskopom s meracími rýskami v objektíve odmerá veľkosť uhlopriečok. Z nich prístroj vypočíta Vickersovu tvrdość HV podľa vzorca

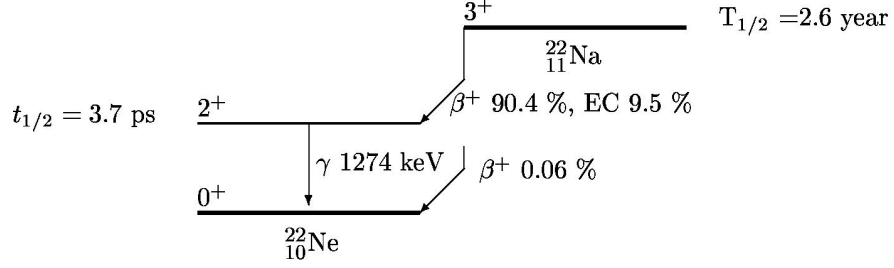
$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin(136^\circ/2)}{d^2} \quad (2.1)$$

kde F je sila vyvinutá hmotnosťou závažia, A je veľkosť plochy odtlačku a d je veľkosť uhlopriečok. Meranie možno prevádzať len na povrchu vyleštenom do optického lesku. Pri žíhaní sa na povrchu tvorili oxidy železa a vytvárali sfarbenie povrchu. Pri teplotách od 800°C prebiehala oxidácia najmä po hraniciach zrn, zatiaľ čo povrch ostával lesklý. Kvôli odstráneniu oxidu som po každom žíhaní povrch vzorkov vybrúsil na brúsnom kotúči za pridania suspenzie s diamantovými zrnami o priemere $9\mu\text{m}$.

2.2 Meranie doby života pozitronov

Meranie doby života pozitronov v pevnej látke je nedeštruktívna metóda používaná na skúmanie defektov a voľných objemov. Táto metóda využíva vlastnosť zdroja pozitronov jadro ^{22}Na , ktoré sa podľa rozpadovej schémy na Obrázku 2.2 po β^+ -rozpade následne deexcituje vyžiarovaním fotonu s energiou 1274keV , nazývaného štart signál.

Pozitron vnikne do skúmanej látky a následne sa termalizuje - energia jeho tepelného pohybu bude 39meV pri pokojovej teplote. Energiu stráca postupne ionizáciou, excitáciou vnútorných elektronov, neskôr excitáciou vodivostných elektronov a nakoniec rozptylmi na fononoch. Termalizačný proces pre žiarič ^{22}Na so strednou energiou pozitronov približne 270keV trvá v priemere jednotky pikosekúnd a pozitron pri ňom prenikne rádovo do hĺbky desiatok až stovák μm [6].



Obrázok 2.1: Rozpadová schéma žiariča ^{22}Na .

Pozitron žije v tepelnej rovnováhe istú dobu a nakoniec anihiluje s elektronom za vyžiarenia najčastejšie dvoch γ -kvant o energii približne 511keV. Doba medzi zachytením štart signálu a anihilačného γ -kvanta slúži na určenie doby života pozitronov v látke.

Pozitron v tepelnej rovnováhe sa rozptyľuje na fononoch a v klasickom priblížení vykonáva v materiáli takmer izotropný náhodný difúzny pohyb. Difúzny koeficient pozitronu D_+ leží pre pevné látky v rozmedzí 0,1 až 2 cm^2s^{-1} pri pokojovej teplote. Stredná difúzna dĺžka L_+ pozitronu je stredná vzdialenosť od miesta termalizácie, do ktorej sa pozitron dostane difúznym pohybom za dobu života delokalizovaného pozitronu τ_B , sa vyjadří ako

$$L_{+,B} = \sqrt{D_+\tau_B}. \quad (2.2)$$

Pre kovy je L_+ rádovo stovky nanometrov a pozitron tak preskúma oblasť obsahujúcu okolo 10^7 atomov [6].

Anihilačná rýchlosť λ_B delokalizovaného pozitronu v kove je úmerná prekrytiu pozitronovej a elektronickej hustoty [6]

$$\lambda_B = \pi r_e^2 c \int \rho_+(\mathbf{r}_+) \rho_-(\mathbf{r}_+) \gamma(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.3)$$

kde $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$ je klasický polomer elektronu, $\rho_+(\mathbf{r})$ a $\rho_-(\mathbf{r})$ je hustota pozitronov, resp. elektronov. Delokalizovaný pozitron navyše zvyšuje hustotu elektronov v mieste svojho výskytu o korelačný faktor $\gamma(\mathbf{r})$ pôsobením coulombickej príťažlivej interakcie a spôsobuje zväčšenie anihilačnej rýchlosti λ_B a teda zníženie doby života delokalizovaného pozitronu τ_B , ktorá označuje prevrátenú hodnotu anihilačnej rýchlosti

$$\tau_B = \frac{1}{\lambda_B}. \quad (2.4)$$

V neporušenom materiáli sa pravdepodobnosť, že pozitron v čase t (meranom od okamihu vniknutia pozitronu do materiálu) ešte neanihiloval $n(t)$, vyjadří ako

$$n(t) = e^{-\lambda_B t}. \quad (2.5)$$

Pri dostatočnom počte nameraných koincidencií dostaneme klesajúcu exponenciálnu závislosť počtu anihilácií na čase. Doba života pozitronu $\tau_B = 1/\lambda_B$ je stredná hodnota tohto rozdelenia. Reálne namerané spektrum S je konvolúciou ideálneho spektra

$$S_{id}(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = \lambda_B e^{-\lambda_B t} \quad (2.6)$$

s rozlišovacou funkciou spektrometra R navýšené od náhodných koincidií z pozadia B .

$$S(t) = S_{id}(t) * R(t) + B. \quad (2.7)$$

V kovoch sa doba života pohybuje v rozmedzí 100 až 300 ps. V tejto práci bola doba života meraná na digitálnom spektrometri s časovým rozlíšením 145ps (FWHM) a početnosťou koincidií 100/s pri rovnakom zdroji [2].

V defektoch pevnej látky, ktoré vytvárajú voľný objem, dochádza k zníženiu odpudivej interakcie pozitronu s kladnými iontami mriežky a tak lokalizovaný stav v takejto potenciálovej jame môže nadobúdať nižšie hodnoty vlastnej energie ako delokalizovaný stav pozitronu. Dochádza teda k záchytu pozitronu v defekte a rozdiel energie medzi delokalizovaným a lokalizovaným stavom určuje väzbovú energiu defektu pre pozitron E_B . V priestoroch defektu je lokálna elektronová hustota nižšia ako v priestoroch pravidelnej mriežky, preto dochádza k menšiemu prekryvu vlnových funkcií elektronov a pozitronu. Doby života pozitronov zachytených napr. vo vakanciách sú preto väčšie. Rovnako pri zhlukovaní vakancií sa doba života ešte zvyšuje.

Pre kvalitatívny popis záchytu pozitronu na jednom type defektov slúži konvenčný záchytový model [6]. Pravdepodobnosť, že je pozitron v čase t voľný, nazveme $n_B(t)$ a pravdepodobnosť, že je pozitron v čase t zachytený v defekte nazveme $n_D(t)$. Termalizovaný pozitron môže anihilovať ako zachytený s anihilačnou rýchlosťou λ_D pre príslušný defekt. V kovoch s veľkými koncentraciami vakancií nastáva záchytom riadený proces, kedy je doba potrebná k difundovaniu pozitronu k defektu zanedbateľná oproti dobe potrebnej pre prechod do zachyteného stavu. Pravdepodobnosť záchytu voľného pozitronu v defekte je daná záchytovou rýchlosťou defektu K_D .

Predpoklady pre popis pomocou konvenčného záchytového modelu určujú, že ho možno použiť v prípade, že

1. zachytený môže byť len termalizovaný pozitron,
2. nedochádza k úniku zachyteného pozitronu späť do delokalizovaného stavu,
3. defekty sú rozmiestnené náhodne.

Dostávame tento tvar kinetických rovníc:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -(\lambda_B + K_D)n_B(t) \quad (2.8)$$

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = -\lambda_D n_D(t) + K_D n_B(t). \quad (2.9)$$

Riešením sústavy rovníc (2.8) s počiatočnými podmienkami $n_B(0) = 1$ a $n_D(0) = 0$ dostaneme

$$n_B(t) = e^{-(\lambda_B + K_D)t} \quad (2.10)$$

$$n_D(t) = \frac{K_D}{\lambda_B - \lambda_D + K_D} (e^{-\lambda_D t} - e^{-(\lambda_B + K_D)t}). \quad (2.11)$$

Ideálne spektrum dôb života je teda dvojkomponentné

$$S_{id}(t) = -\frac{d(n_B + n_D)}{dt} = \lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (2.12)$$

Pre doby života, anihilačné rýchlosti a relatívne intenzity komponent dostávame z (2.10) až (2.12)

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_B + K_D}, \quad I_1 = 1 - I_2 \quad (2.13)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_D}, \quad I_2 = \frac{K_D}{\lambda_1 - \lambda_D}. \quad (2.14)$$

Krátka komponenta τ_1 je z anihilácie pozitronu ako voľného a dlhá komponenta τ_2 je anihilácia z pozitronu zachyteného v defekte.

Záchytová rýchlosť defektu je priamo úmerná koncentrácii defektu c_D

$$K_D = \nu_D c_D, \quad (2.15)$$

kde ν_D je špecifická záchytová rýchlosť pozitronu na defekte. Z vyššie uvedených vzťahov možno záchytovú rýchlosť K_D vypočítať podľa

$$K_D = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (2.16)$$

Namerané reálne spektrum vzniká súčtom viacerých príspevkov k dobám života s rôznymi intenzitami, medzi ktorými je nutno brať do úvahy príspevky od žiariča, fólie žiariča a vzorku. Ten sa môže skladať z príspevkov od rôznych typov defektov a od delokalizovaného pozitronu. Zo vzrastajúcou koncentráciou defektov sa intenzita krátkej komponenty znižuje až sa dostane pod rozlišovaciu schopnosť spektrometra ($\approx 5\%$). Pre vakancie v Fe-Al zliatinách je maximálna koncentrácia, ktorá už spôsobuje saturovaný záchyt pozitronov na defektoch

$$c_{Vmax,LT} \approx 2 \times 10^{-4} at.^{-1}. \quad (2.17)$$

Predpoklady záchytným riadeným modelom sú splnené, keď je veličina τ_f vypočítaná zo vzťahu

$$\tau_f = \left(\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1} \quad (2.18)$$

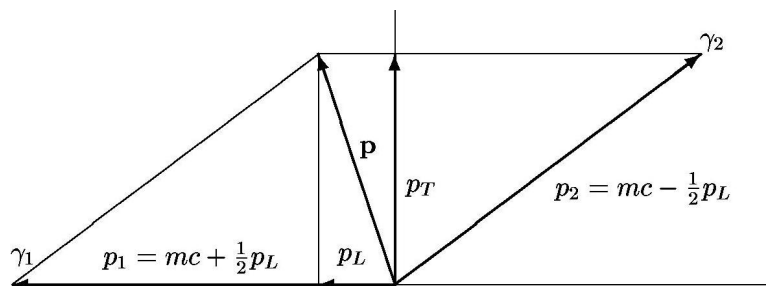
rovná približne hodnote doby života pozitronu v bezdefektnom materiáli τ_B .

2.3 Meranie CDB

Koincidenčné meranie Dopplerovského rozšírenia anihilačného píku (CDB) je vhodnou metódou na zisťovanie chemického okolia defektov. Každý prvok sa v spektre prejaví jedinečným tvarom píku. Termalizovaný pozitron má prakticky nulovú hybnosť a anihiluje s elektrónmi, čím získavame poznatok o distribúcii hybnosti elektrónov z Dopplerovského posunu energií anihilačných fotonov. V ťažiskovej sústave majú anihilačné kvantá energiu rovnú kludovej hmotnosti elektrónu a pozitronu 511keV. V laboratórnej sústave sa anihilačné fotony odchyľujú od antikolinearity v dôsledku nenulovej hybnosti anihilačného páru ako na Obrázku 2.2. Longitudálna a transverzálna zložka hybnosti \mathbf{p} sú označené ako p_L a p_T . Pohyb v laboratórnej sústave spôsobuje Dopplerov posun energie anihilačných fotonov meraných v laboratórnej sústave. Posun frekvencií sa vyjadří ako $\Delta\nu/\nu \approx v_L/c$, teda pomocou longitudálnej rýchlosti $v_L = p_L/2m$. Pre Dopplerovský posun energie platí $\Delta E/E = \Delta\nu/\nu$, takže

$$\Delta E = \frac{v_L}{c} E = c \frac{p_L}{2}. \quad (2.19)$$

Dopplerovský posun energie závisí na longitudálnej zložke hybnosti.



Obrázok 2.2: Vektorový diagram zachovania hybnosti pri anihilačnom procese.

Meranie v koincidencii potlačuje náhodné javy pozadia tým, že zaznamená iba udalosti, keď do oboch detektorov vletia anihilačné γ -fotony súčasne. Rozdiel energií týchto dvoch fotonov nám dá príslušnú hybnosť anihilovaného elektrónu, súčet energií nám poskytuje informáciu o rozlišovacej funkcii aparatury. Spektroskop je založený na dvoch polovodičových detektoroch s Germániom vysokej čistoty. Dosahuje tak priemerné rozlíšenie 1,0 keV (FWHM) v energiách okolo 511 keV. So zdrojom pozitronov ^{22}Na sa nameria 500 koincidencií za sekundu, celkovo vždy 100 miliónov koincidencií.

2.4 Meranie na zväzku SPIS

Slow Positron Implantation Spectroscopy (SPIS) je metóda skúmajúca zozrek zväzkom monoenergetických pozitronov. Pozitrony sú magneticky vedené zo zdroja do urýchľovača, ktorým je možné urýchliť pozitrony na energie 30eV až 36keV. Tie sa v látke termalizujú rôzne rýchlo a takto možno skúmať vlastnosti látok v rôznych hĺbkach pod povrchom. Germániovým detektorom s rozlíšením 1,09 keV (FWHM) pri energiách okolo 511 keV sa skúma Dopplerovské rozšírenie anihilačného píku v spektre. Na nameranom spektre sa určuje S -parameter, ktorý udáva veľkosť plochy píku vo vymedzenej oblasti energií v okolí stredu píku. Oblasť energií sa pri spracovaní nemení a skúma sa zmena S -parametru. Príspevky k malým Dopplerovským posuvom dávajú pozitrony, ktoré sú lokalizované vo vakancii a anihilujú najčastejšie z voľnými elektrónmi, ktoré majú nižšiu hybnosť ako elektróny vnútorných slupiek atómov. S -parameter je preto tým väčší, čím je vyššia koncentrácia vakancií.

Záchytová rýchlosť vakancie K_V je pravdepodobnosť záchytu voľného pozitronu vo vakancii a môže byť vypočítaná zo vzťahu

$$K_V = \frac{1}{\tau_B} \left(\frac{L_{+,B}^2}{L_+^2} - 1 \right), \quad (2.20)$$

kde $L_{+,B}$ je difúzna dĺžka pozitronu v bezdefektnom materiále a vypočíta sa podľa vzťahu (2.2), L_+ je difúzna dĺžka pozitronu v študovanom vzorku. Difúznu dĺžku

pozitronu možno zistiť z rozdielnych vlastností materiálu na povrchu a v objeme. Pozitron sa po termalizácii pohybuje náhodným pohybom. Ak sa pozitron termalizuje v menšej hĺbke, ako je difúzna dĺžka, tak časť pozitronov vydifunduje na povrch a zanihiluje tam. Pre vysokoenergetické pozitrony, ktoré sa dostanú hlbšie do objemu vzorku ako je L_+ , bude S -parameter konštantný, pretože nikdy nedifundujú až na povrch, ale pred tým sa zachytia na vakancii. Pre nízkoenergetické pozitrony bude S -parameter odlišný, pretože niektoré anihilujú na povrchu. Fitovaním nárastu S -parametru tak môžeme zistiť difúznu dĺžku pozitronu vo vzorku L_+ . Difúzny koeficient D_+ v bezdefektnom Fe_3Al je odhadom vážený priemer difúzných koeficientov železa a hliníka [1].

$$D_+ \approx \frac{3}{4}D_{+,Fe} + \frac{1}{4}D_{+,Al} = 3\text{cm}^2\text{s}^{-1} \quad (2.21)$$

Záchytová rýchlosť vakancie K_V je priamo úmerná koncentrácii vakancií c_V , ktorá sa tak vypočíta podľa vzťahu

$$c_V = \frac{K_V}{\nu_V} \quad (2.22)$$

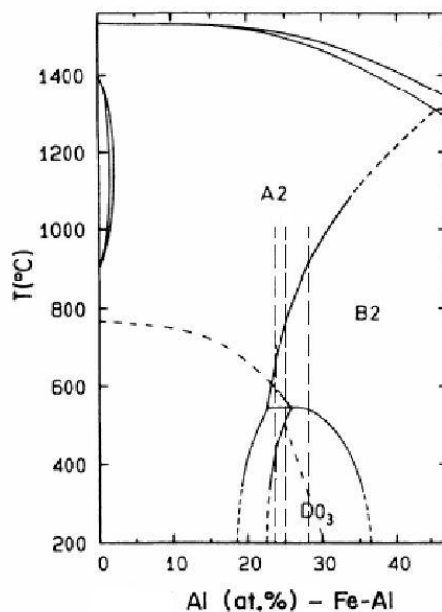
kde je použitá špecifická záchytová rýchlosť pozitronu $\nu_V = 4 \times 10^{14} \text{at.s}^{-1}$ pre vakancie v Fe_3Al [12].

Kapitola 3

Štruktúra

3.1 Zliatiny Fe_3Al

Fázový diagram zliatin železa a hliníka zobrazuje Obrázok 3.1.



Obrázok 3.1: Fázový diagram Fe-Al zliatin.

Štruktúra zliatin železa a hliníka v okolí Fe_3Al sa dá popísať pomocou priestorovo centrovanej kubickej mriežky, ktorá sa dá rozložiť na dve prosté kubicke podmriežky. A-podmriežka je posunutá voči B-podmriežke o polovicu telesovej uhlopriečky. V tejto práci sa skúmané vzorky mohli nachádzať v troch fázach. D0_3 fáza je najusporiadanejšia fáza a dočeli sa usporiadaním atomov železa na A-podmriežku a striedavým usporiadaním atomov hliníku a železa na B-podmriežku. Na B-podmriežke sa vlastne vytvoria dve plošne centrovane kubicke mriežky s dvakrát väčším mriežkovým parametrom. B2 fáza vznikne usporiadaním atomov železa na A-podmriežku a následného náhodného usporiadania

atomov železa a hliníku na B-podmriežku. Fáza A2 vznikne náhodným usporiadaním atomov na priestorovo centrovanú kubickú mriežku.

Podľa teoretických výpočtov na základe grand-kanonického štatistického súboru sa v $D0_3$ fáze [10] ani v B2 fáze [7] netvorí Al-vakancie, pretože majú vyššiu formačnú energiu ako konkurenčný proces - tvorba Fe-vakancií na A-podmriežke. Výpočty tiež ukazujú približne nulovú formačnú energiu Al-antisite a Fe-antisite atomov na B-podmriežke v $D0_3$ fáze.

3.2 Vzorky

Skúmané vzorky boli pripravené žihaním na 1000°C pod dobu jednej hodiny v ampule zo silikónového skla vyčerpanej na vákuum 10^{-3} mbar. Následne boli zakalené vo vode na pokojovú teplotu. Vo všetkých grafoch je hodnota uvedená pre 20°C v skutočnosti hodnota nameraná po tomto počiatočnom žihaní a zakalení.

Vzorky sú zliatiny železa a hliníka s rôznym obsahom hliníka: stechiometrický Fe_3Al , s nižším obsahom hliníka $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$, s vyšším obsahom hliníka $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$. Podľa atomových percent železa boli vzorky označené ako F75a, F76a, F72a. Na meranie mikrotvrdomosti boli určené vzorky tri vzorky s rovnakým zložením a navyše s označením HV.

Žihanie vzorkov bolo uskutočňované v muflovej peci Classic a teplota počas žihania kolísala nanajvyš o 1°C .

3.3 Klasifikácia defektov

Na nestechiometrických vzorkách boli stredné veľkosti zŕn 1-2 mm, na stechiometrickom vzorku asi 5 mm. Na významný záchyt pozitronov na hraniciach zŕn by museli mať veľkosť porovnateľnú so strednou difúznou dĺžkou L_+ v tomto materiáli, ktorá je nanajvyš stovky nm[11].

Vzorky boli oddelené dostatočne pomalým rezom, takže sa pri spracovaní nevytvárali dislokácie a teda záchyt pozitronov na dislokáciách možno takisto vylúčiť.

Je známe, že sa mechanické vlastnosti kovov v oblasti plastickej deformácie môže pohyb dislokácií. Tento jednodimenzionálny defekt kryštalickej štruktúry látky umožňuje kvalitatívne vysvetliť pohyb dvoch atomových rovín pri sklze. Zvýšenie koncentrácie dislokácií spôsobuje zníženie Youngovho modulu a tým zväčšenie tvárnosti kovov. Pohyb dislokácií sa však znižuje s prítomnosťou bodových defektov ako sú napr. prímiesy iných prvkov alebo vakancie. Zvyšovanie koncentrácie bodových defektov zväčšuje počet prekážok pre pohyb dislokácií a tak zvyšujú Youngov modul a tvrdosť materiálu.

Tvorba tepelných vakancií umožňuje materiálu znížiť svoj Gibbsov potenciál a preto pri danej teplote sa rovnováha ustáli za vytvorenia koncentrácie rovnovážnych vakancií c_V^* . Pôvodný Gibbsov potenciál kryštálu G_0 sa po pridaní n vakancií zmení na

$$G^* = G_0 + nG_F - TS_n, \quad (3.1)$$

kde G_F je formačný Gibbsov potenciál a platí preňho $G_F = H_F - TS_F$, kde H_F je formačná entalpia a S_F je formačná entropia, ktorú vnesie pridanie jednej vakancie do vibračných módov kryštálu. Entropia S_n vzniká pridaním n vakancií do kryštálu N atomov. Minimum Gibbsovho potenciálu G^* sa dostane anulovaním jeho derivácie podľa počtu vakancií n . Po derivovaní Boltzmanovej definície S_n dostaneme pomocou kombinatorických vzťahov a Stirlingovho vzorca vzťah

$$H_F - TS_F = k_B T \ln\left(\frac{N}{n}\right). \quad (3.2)$$

Odtiaľ možno vyjadriť rovnovážnu koncentráciu vakancií $c^* = \frac{n}{N}$ ako

$$c_V^* = e^{\frac{S_F}{k_B}} e^{-\frac{H_F}{k_B T}} \quad (3.3)$$

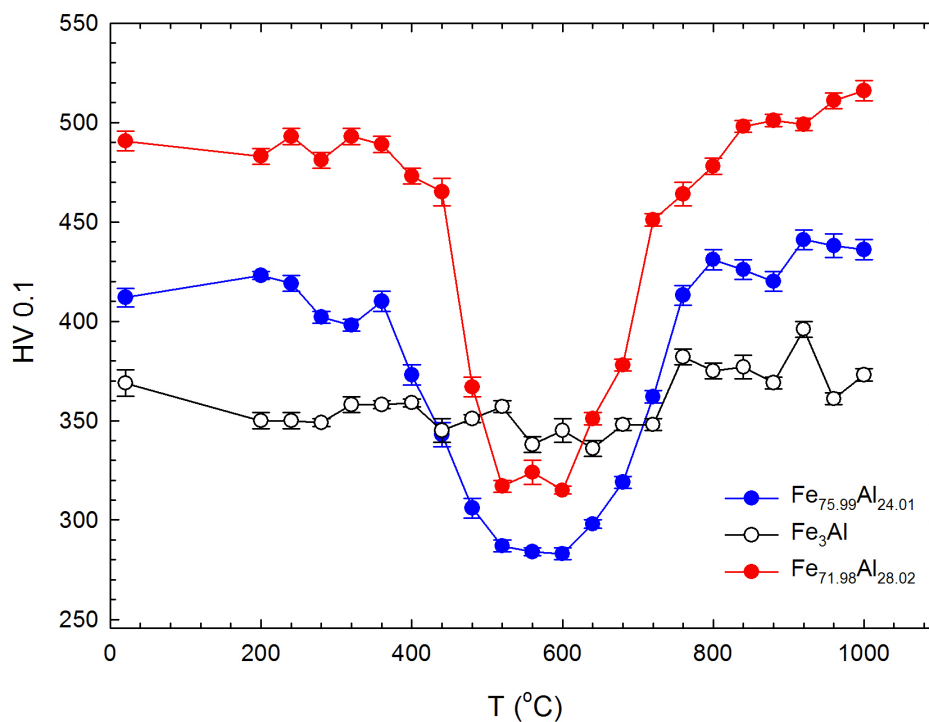
Popri tepelných vakanciách sa v nestechiometrických zliatinách tvoria štruktúrne defekty v dôsledku prebytku jednej zo zložiek. Môžu to byť vakancie na miestach atomov menej početnej zložky alebo antisite atomy, tie ktoré obsadia pozíciu mriežky, ktorá im v stechiometrickom usporiadaní neprislúcha. Intersticiálne atomy majú typicky omnoho nižšie koncentrácie ako koncentrácie vakancií. Napokon sa môžu v látke vyskytnúť oblasti, kde sa nachádzajú iba atomy jedného prvku, tzv. precipitáty, tie sa však odrazia na fázovom diagrame úplne novou štruktúrou.

Kapitola 4

Výsledky

4.1 Vickersova mikrotvrdosť

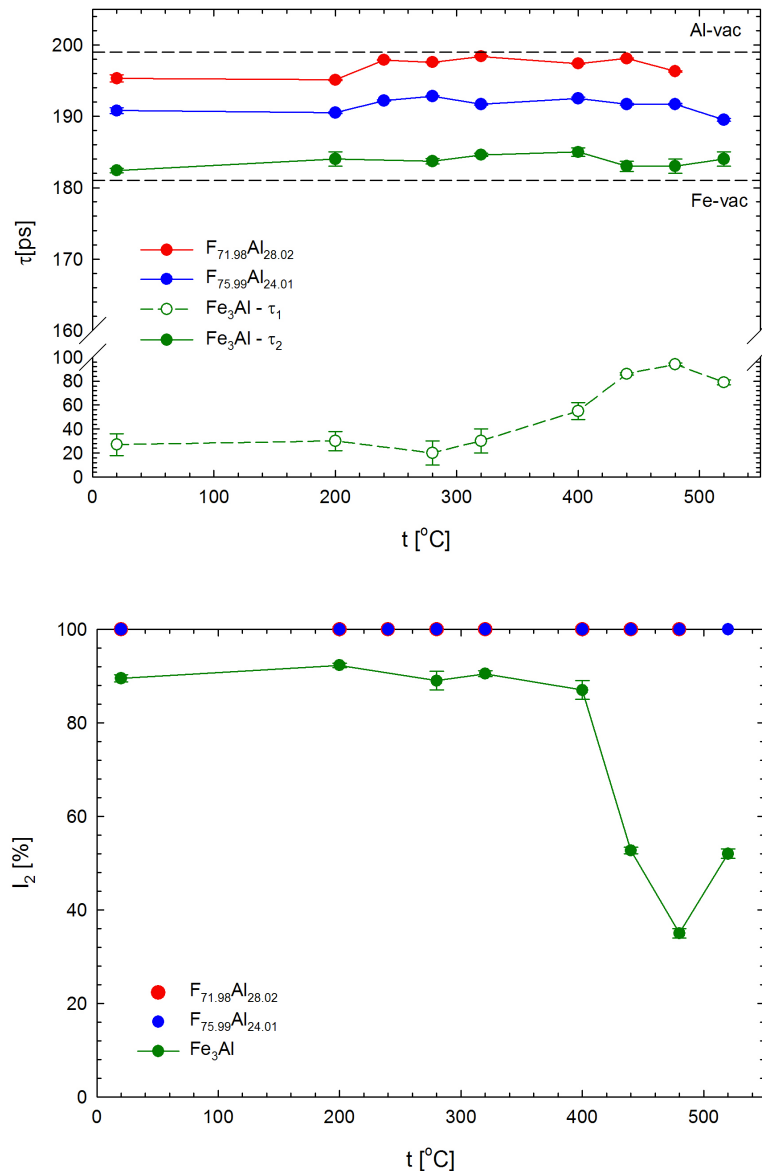
Pri meraní som na každom vzorku po žíhaní spravil 10 vpichov dostatočne ďaleko od seba a v rôznych miestach na ploche vzorku. Z týchto hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer a štandardná odchýlka. Počet 10 bol zvolený kvôli možným nehomogenitám vo vzorku a dobre ukázal presnosť danej metódy. Vzrast štandardnej odchýlky ukázal prítomnosť viacerých fáz v blízkosti veľkých poklesov a rastov v grafe na Obrázku 4.1.



Obrázok 4.1: Výsledky merania Vickersovej mikrotvrdości.

4.2 Doby života pozitronov

Na Obrázku 4.2 sú výsledky merania doby života pozitronov a intenzity komponent spektra. Dve vodorovné čiary označujú hraničné teoretické predpoklady podľa výpočtov dôb života pre rôzne počty Al atomov ako najbližších a druhých najbližších susedov vakancie [11]. Doba 181 ps bola vypočítaná pre limitný prípad atomov železa ako 8 najbližších susedov a 8 druhých najbližších susedov vakancie a doba 199 ps vyšla z výpočtov pre 8 najbližších susedov a 8 druhých najbližších susedov vakancie atomov hliníka.



Obrázok 4.2: Na hornom grafe sú doby života pozitronov vzorkov po žíhaní na teplotách t , na spodnom grafe sú intenzity komponenty pozitronov zachytených v defektoch.

V Tabuľke 4.1 sú namerané hodnoty dôb života. Pre vzorky F72a a F76a je

intenzita $I_2 = 100\%$, takže nastáva saturovaný záchyt, preto je v spektre iba hodnota dlhej komponenty. Pre vzorek F75a je nameraná hodnota krátkej a dlhej komponenty τ_1 a τ_2 s intenzitami I_1 a I_2 . Z nich je vypočítaná aj veličina τ_f podľa vzťahu (2.18). Predpoklady záchytným riadeného modelu, t.j. v tomto prípade jeden typ defektov náhodne rozmiestnených v materiále, sú splnené, keď je veličina τ_f približne rovná dobe života $\tau_B = 112\text{ps}$ v bezdefektnom materiáli.

Tabuľka 4.1: Namerané doby života pozitronov vo vzorkách žíhaných po dobu 40 minút na teplotách t a zakalených na pokojovú teplotu. Chyba merania je na mieste poslednej platnej číslice uvedená štandardná odchýlka v zátvorkách.

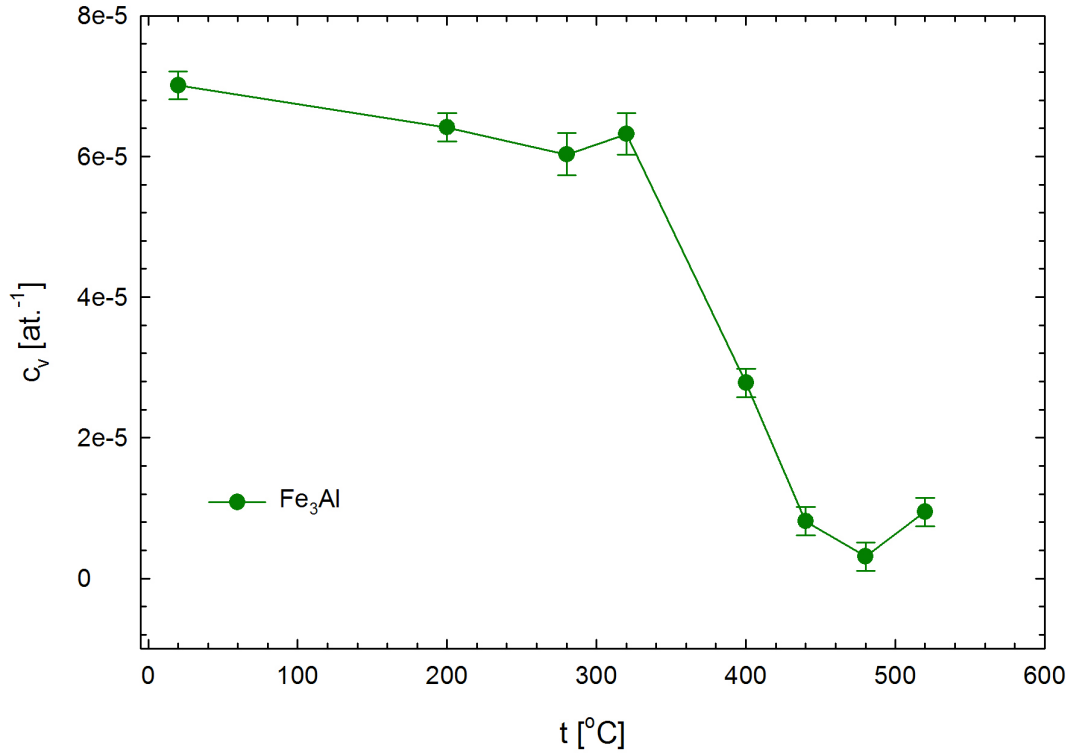
	F72a	F76a	F75a				
	F72a	F76a	F75a				
$t[^\circ\text{C}]$	$\tau_2[\text{ps}]$	$\tau_2[\text{ps}]$	$\tau_1[\text{ps}]$	$I_1[\%]$	$\tau_2[\text{ps}]$	$I_2[\%]$	$\tau_f[\text{ps}]$
20	195,3(5)	190,8(4)	27(9)	10,5(6)	182,4(3)	89,5(8)	114(2)
200	195,1(1)	190,5(1)	30(8)	7,7(5)	184(1)	92,3(5)	132(2)
240	197,9(1)	192,2(1)	—	—	—	—	—
280	197,6(1)	192,8(1)	20(10)	12(4)	183,7(4)	89(2)	115(2)
320	198,4(1)	191,7(1)	30(10)	9,5(6)	184,6(2)	90,5(6)	124(2)
400	197,4(1)	192,5(2)	55(7)	13(2)	185,0(6)	87(2)	142(2)
440	198,1(1)	191,7(1)	86(1)	47,3(7)	183,0(7)	52,7(7)	119(1)
480	196,3(1)	191,7(1)	94(1)	95(1)	183(1)	35(1)	113(1)
520	—	189,5(2)	79(2)	48(1)	184(1)	52(1)	112(1)

Pre Fe_3Al sú nízke hodnoty krátkej komponenty τ_1 a jej intenzity I_1 určené s pomerne veľkou chybou, pretože pre veľké λ_1 takmer splýva exponenciála krátkej komponenty v spektre s rozlišovacou funkciou aparatury.

Na začiatku merania sa vo všetkých vzorkoch vyskytovali vakencie spôsobené žíhaním na teplote 1000°C jednu hodinu. Zakalením do vody nastalo zamrazenie nerovnovážneho stavu so zachovaním istej koncentrácie vakancií. Tá môže byť o niečo menšia ako rovnovážna koncentrácia vakancií pri 1000°C , pretože chladnutie vzorku malo konečnú rýchlosť a prebiehalo cez teploty, pri ktorých je rovnovážna koncentrácia menšia podľa vzorca (3.3). Prvotné zakalenie sa dialo cez vyčerpanú sklenenú ampulu s vákuom 10^{-3}mbar , takže kaliaca rýchlosť bola o niečo menšia ako pri zakalení vzorkov priamo do silikónového oleja, ale predsa ešte dostatočná na uchovanie koncentrácie vakancií blízkej rovnovážnej koncentrácii pri teplote žíhania.

Výhodou stechiometrického vzorku Fe_3Al je, že sa v ňom na rozdiel od nestechiometrických vzorkov netvorí štruktúrne vakencie, takže vieme vypočítať koncentráciu tepelných vakancií. Na grafe na Obrázku 4.2 vidieť, že pre vzorky $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ a $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ je intenzita dlhej komponenty 100% , takže nastáva saturovaný záchyt na vakanciách. Koncentrácia vakancií sa teda pohybuje nad maximálne rozlíšiteľnou koncentráciou vypočítanou v (2.17). Pre stechiometrický vzorek je v Tabuľke 4.2 vypočítaná záchytová rýchlosť podľa vzorca (2.15) a koncentrácia vakancií pomocou vzorca (2.16) s použitím špecifickej záchytovej rýchlosti pozitronu na vakancii v Fe_3Al $\nu_V = 4 \times 10^{14} \text{at.s}^{-1}$.

Do grafu na Obrázku 4.3 je vynesená vypočítaná koncentrácia vakancií v F75a z Tabuľky 4.2. Postupným žíhaním zakaleného vzorku na teplotách od 200°C sa odžíhajú zakalené vakencie a ich koncentrácia klesá. Pri teplotách nad 300°C



Obrázok 4.3: Koncentrácia vakancií vzorku F75a.

nastáva prudký pokles počtu vakancií, pretože pri týchto teplotách majú dostatok energie na migráciu na hranice zŕn a tam anihilovať.

Formačná entropia sa dá získať zo vzorca (3.3) a často sa udáva v násobkoch Boltzmannovej konštanty k_B . Teoretické výpočty pre čisté kovy ukazujú, že pre kovy s plošne centrovanej kubickou štruktúrou je formačná entropia $1,8-2,0 k_B$ a u priestorovo centrovanej kubických štruktúr $2,2-2,6 k_B$ [4]. Pre koncentráciu vakancií vzorku F72a zakaleného z 1000°C podľa vzťahov (2.15) a (2.16) vychádza $7 \times 10^{-5} \text{ at.}^{-1}$. Pre D0_3 fázu $\text{Fe}_{23,7}\text{Al}_{76,3}$ bola v článku od Schaefer a kol. [13] nameraná formačná entropia $H_F = 1,18 \pm 0,04 \text{ eV}$ a zo vzťahu (3.3) vypočítaná formačná entropia $5k_B$. Pre fázu B2 a teploty v zliatinách okolo zloženia FeAl sa v literatúre [9] nachádzajú hodnoty formačnej entalpie okolo 1eV a formačnej

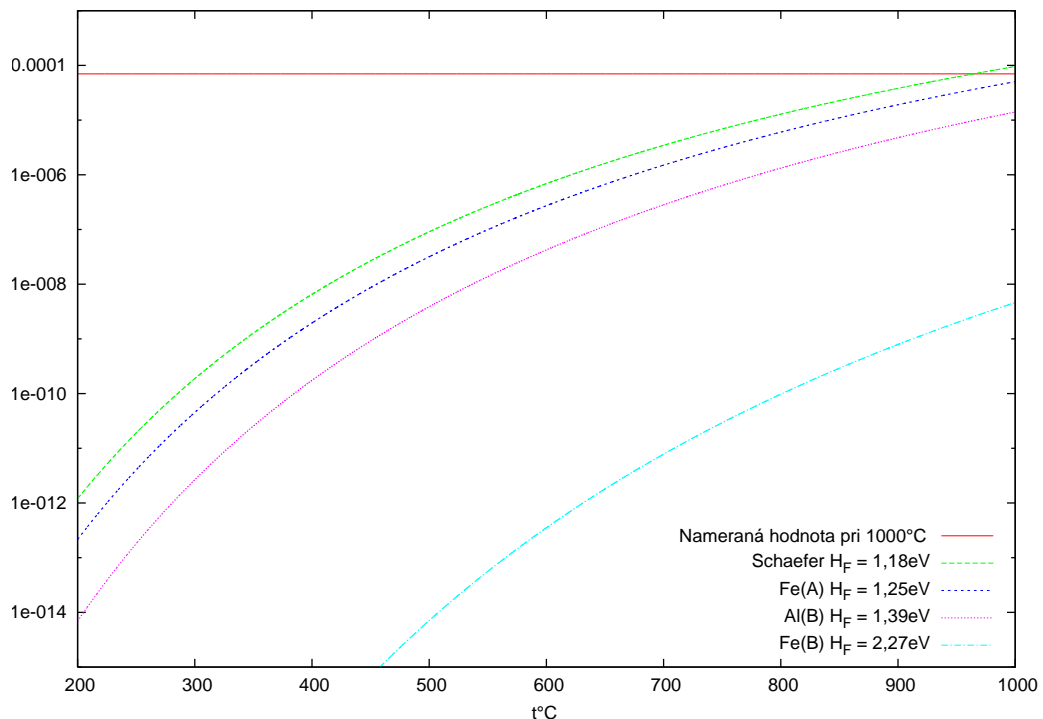
Tabuľka 4.2: Výpočet koncentrácie vakancií pri žihaní v Fe_3Al .

t [°C]	K [ns ⁻¹]	c _v [*] [10 ⁻⁵ at ⁻¹]
20	28,0	7,0 ± 0,2
200	25,7	6,4 ± 0,2
280	24,1	6,0 ± 0,3
320	25,3	6,3 ± 0,3
400	11,1	2,8 ± 0,2
440	3,3	0,8 ± 0,2
480	1,2	0,3 ± 0,2
520	3,8	0,9 ± 0,2

entropie 4-5 k_B . Pre zliatiny $\text{Fe}_{69}\text{Al}_{31}$ a Fe_3Al v rovnovážnej D0_3 fáze [3] boli namerané i nízke hodnoty formačnej entalpie od 0,73 až po 0,92 eV, tie by v našom prípade dávali nereálne hodnoty formačnej entropie, ktorá by bola pri tvorbe vakancií záporná.

Pri teoretických výpočtoch s grand-kanonickým súborom [10] vychádza pre vypočítanú hodnotu $H_F = 1,25\text{eV}$ hodnota formačnej entropie Fe-vakancie na A-podmriežke pre vzorek F75a $S_F = 1,8k_B$. Pre hodnotu v článku od Schaefer a kol. [13] dáva výpočet z nameranej c_V^* hodnotu pre vzorek F75a $S_F = 1,2k_B$. Pre graf na Obrázku 4.4 som preto použil aritmetický priemer z týchto dvoch hodnôt $S_F = 1,5k_B$. V stechiometrickom Fe_3Al sa dá predpokladať najrýchlejšie usporiadanie sa pri kalení, pretože sa v ňom nevyskytujú nadbytočné atomy prvkov, ktoré by obmedzovali výhodnú usporiadanosť na dlhé vzdialenosti, teda D0_3 fázu. Takisto prinesenie vakancie do takto usporiadaného systému zvýši menej entropiu systému ako v nestechiometrickom vzorku, pre ktoré boli vyššie hodnoty formačnej entropie namerané.

Do grafu na Obrázku 4.4 som vyniesol teplotnú závislosť koncentrácie teplotných vakancií c_V^* zo vzťahu (3.3) s použitím formačných entalpií jednak z článku od Schaefer a kol. [13] a jednak z teoretických výpočtov pre D0_3 fázu [10] pre vakancie v polohe železa na A-podmriežke Fe(A), na B-podmriežke Fe(B) a v polohe hliníku na B-podmriežke Al(B).



Obrázok 4.4: Teoretické výpočty priebehu rovnovážnej koncentrácie vakancií pri teplote t .

Vývoj rovnovážnych koncentrácií s teplotou podľa vzťahu (3.3) najviac zodpovedá nameranej hodnote c_V^* pri zadaní formačnej entalpie vakancií železa na A-podmriežke. Ak by sme zvýšili použitú formačnú entropiu, vyšla by formačná entalpia vakancií pre náš vzorek vyššia ako 1,25eV. Korelácia týchto veličín je zo

vzťahu (3.3) zjavná a žiadalo by sa previesť podrobnejšie merania na rozhodnutie závislosti týchto veličín na teplote žihania, zložení vzorku, prítomnej fáze zliatiny i samotnej koncentracii tepelných i štruktúrnych vakancií.

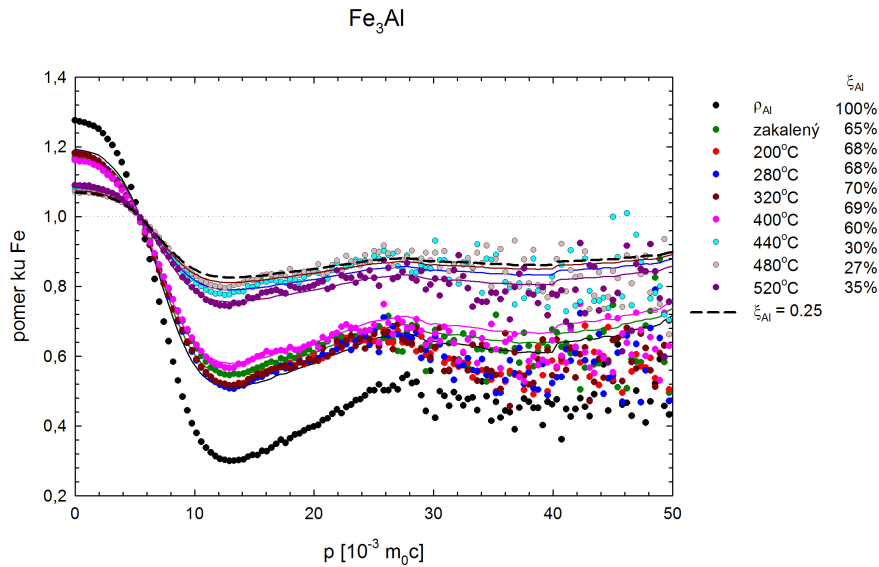
4.3 CDB

Zistenie chemického okolia vakancií umožňuje koincidenčné meranie Dopplerovského rozšírenia píku. Výsledný nameraný pík CDB je výhodné zobrazit' v pomere ku píku čistého prvku. V grafoch na Obrázkoch 4.5, 4.6 a 4.7 sú namerané anihilačné píky vydelené anihilačným píkom referenčného vzorku dobre vyžihaného železa α -Fe (99,99%).

Namerané spektrum sa skladá zo súčtu spektier anihilácií s elektroni železa a hliníku. V prvom priblížení možno navrhnúť, že výsledná pomerová krivka ρ bude závisieť na percente anihilácií s elektroni hliníka ξ_{Al} ako

$$\rho \approx 1 - \xi_{Al} + \xi_{Al}\rho_{Al}, \quad (4.1)$$

kde ρ_{Al} je pomerová krivka pre referenčný vzorek Al (99,9999%). Pri náhodnom okolí vakancie by pre zliatiny Fe_3Al mala vychádzať približne rovnaká frakcia anihilácií ako pri voľnom pozitrone $\xi_{Al} \approx 25\%$.

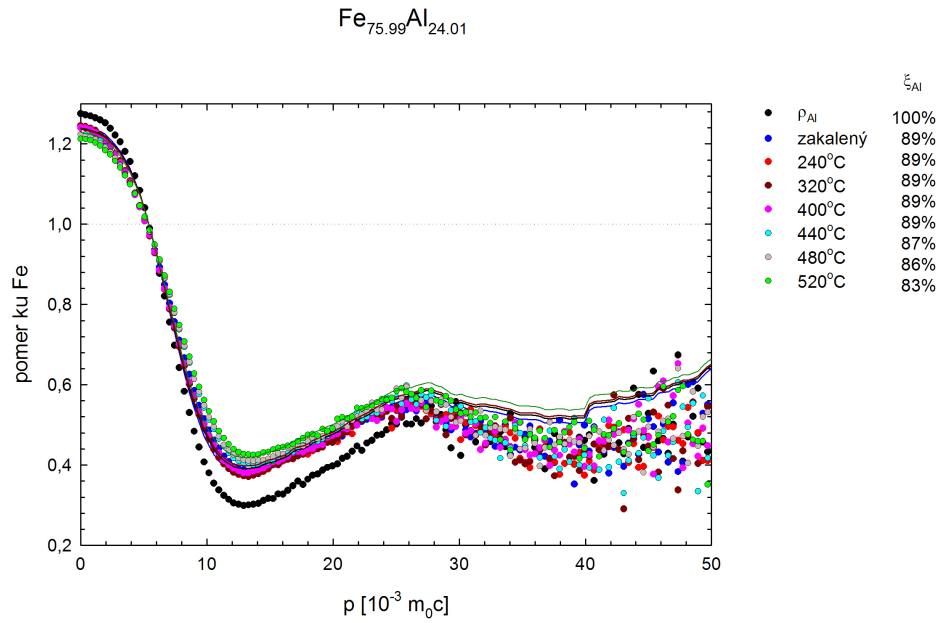


Obrázok 4.5: Výsledky merania CDB pre vzorek F75a.

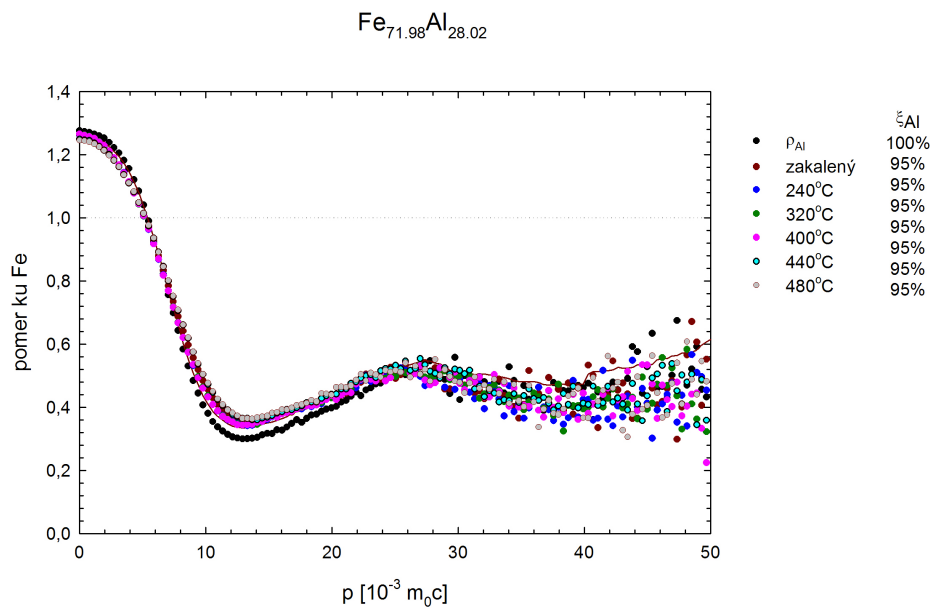
V oblasti nízkych hybností sa môže krivka odlišovať od nameranej závislosti kvôli rôznym koncentraciám vakancií v referenčnom vzorku a v študovanej zliatine. Dôležité časti na grafe sú oblasti, kde $p > 15 \times 10^{-3} m_0 c$. Tie odpovedajú anihiláciám s elektroni vnútorných slupiek, teda s vyššími hybnosťami.

Grafy na Obrázkoch 4.5, 4.6 a 4.7 ukazuje, že po zakalení z $1000^\circ C$ okolie vakancií tvoria atomy hliník v omnoho vyššej miere, ako je očakávaných 25%.

Vakancie obklopené prevažne atomami hliníku sa môžu vyskytovať v náhodnom usporiadaní A2 fáze a pri vakancii na A-podmriežke v B2 fázi. V $D0_3$ fázi by muselo ísť o omnoho komplexnejší defekt s množstvom antisite atomov.



Obrázok 4.6: Výsledky merania CDB pre vzorek F76a.



Obrázok 4.7: Výsledky merania CDB pre vzorek F72a.

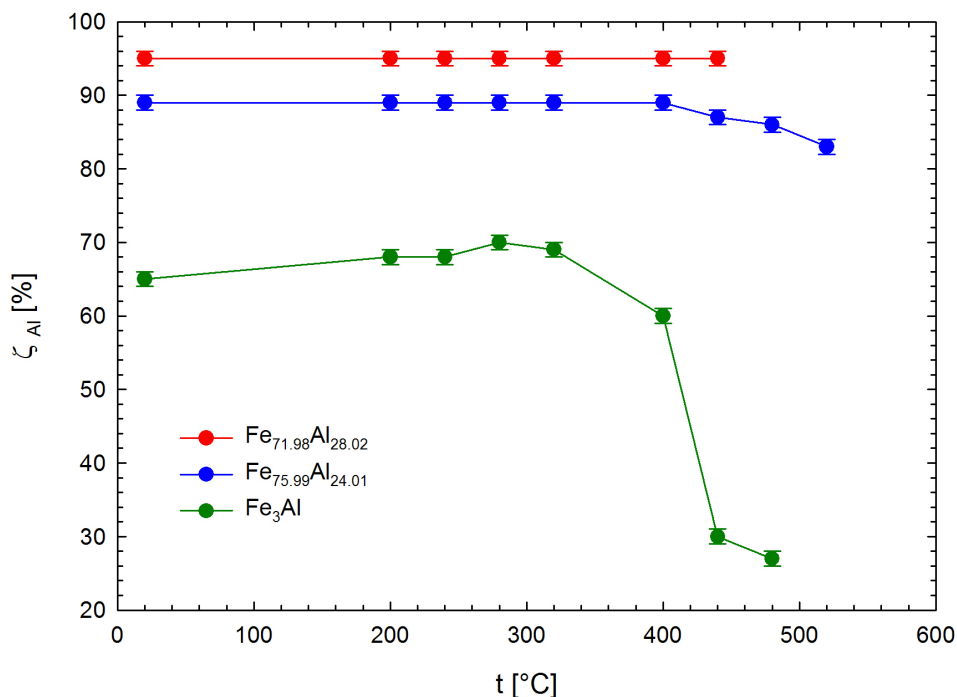
Ak by sme aj upustili od predpokladu, že lokalizovaný pozitron anihiluje úplne náhodne s vnútornými elektrónmi okolitých prvkov, ale je jedným z nich viac priťahovaný, rozdiely od predpokladaných 25% sú príliš vysoké a ukazujú zvýšený výskyt hliníku. Takisto sa hodnoty 65%, 89% a 95% značne odlišujú navzájom, takže usporiadanie okolo vakancie vykazuje závislosť na chemickom zložení vzorku.

Najviac hliníka v okolí vakancií sa nachádza vo vzorku F72a, ktorý má viac hliníka ako stechiometrický vzorek. Prekvapujúco sa aj v okolí vakancie vo vzorku F76a vyskytuje takmer samý hliník, hoci by ho vo vzorku mal byť nedostatok oproti stechiometrickému usporiadaniu. To ukazuje, že v materiáli je z energetického hľadiska veľmi výhodné obklopiť vakanciu atómami hliníka.

Vzorky boli žihané na 1000°C, kde sa v rovnováhe ustáli neusporiadaná fáza A2. V prípade výskytu štruktúrnych vakancií sa ukazuje, že sa táto neusporiadanosť nedodržiava a atomy hliníku zaujmú energeticky výhodnejšiu pozíciu v okolí vakancie.

Pri zakalení na pokojovú teplotu sa vo vzorku nachádza v rôznom pomere zmes všetkých troch fáz: A2, B2 a D0₃ [5].

Stechiometrický vzorek sa ochladením cez B2 fázu a D0₃ fázu usporiadal o niečo viac, čomu odpovedá nižší počet susedov vakancie (65%). Pre vakanciu na A-podmriežke v D0₃ fáze by bol počet najbližších susedov vakancie 50% hliníka a druhí najbližší susedia atomy železa. Ak uvažujeme relaxáciu atómov hliníka do priestorov vakancie, dôjde k zvýšeniu počtu anihilácií na vnútorných elektrónoch hliníka, čo mohlo spôsobiť navýšenie ζ_{Al} na 65%. Táto možnosť odpovedá teoretickým výpočtom pre D0₃ fázu [10] a v B2 fáze [7], ktoré ukazujú, že vakancie majú nižšiu hodnotu formačnej entalpie na A-podmriežke.



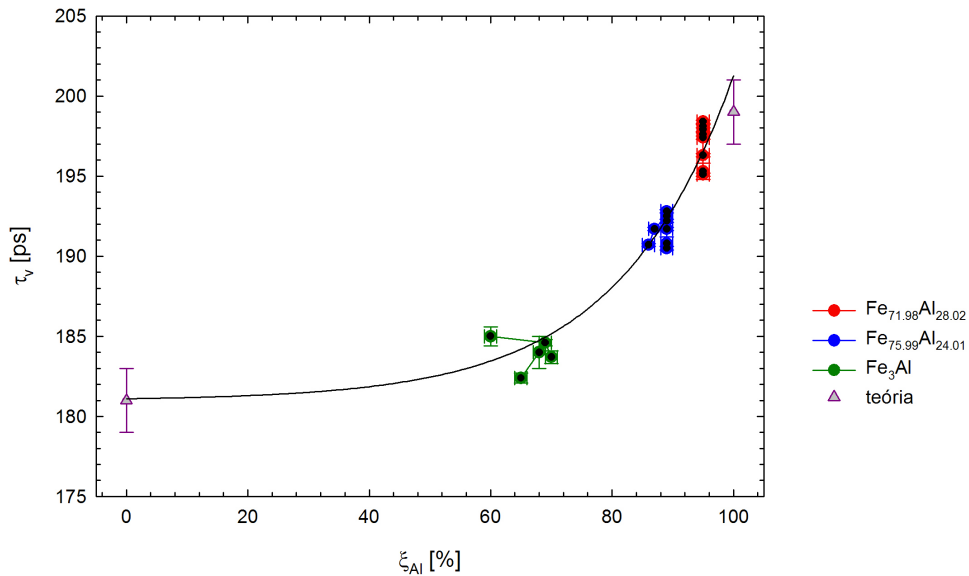
Obrázok 4.8: Frakcia anihilácií s vnútornými elektrónmi hliníka.

Pri zvyšovaní teploty žihania vidno na Obrázkoch 4.5 a 4.6, že pre vzorky Fe_3Al a $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ sa frakcia anihilácií na elektronoch z atomov hliníku znižuje, pre vzorek $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$ sa zatiaľ nemení. Prehľad podielu anihilácií na elektronoch hliníka je na Obrázku 4.8, kde je vynesená veličina ξ_{Al} z fitovania vzťahu 4.1 na CDB výsledky pre žihanie vzorkov na rôznych teplotách. V prípade voľného pozitronu v týchto materiáloch by mala nastávať anihilácia na vnútorných elektronoch hliníku približne v 25% prípadoch.

To nastalo nad teplotou 400°C vo vzorku Fe_3Al , kde sa žiňaním podstatne znížila koncentrácia tepelných vakancií, ako vidno v grafe na Obrázku 4.3 i na Obrázku 4.2, kde viditeľne klesla intenzita od záchytu pozitronov na vakanciách I_2 . Vo vzorku so zložením $\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$ nastal malý pokles pri vyšších teplotách, čo naznačuje, že sa koncentrácia defektu podľa očakávania znižuje rýchlejšie ako pri vzorku $\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$, ktorý je zložením najďalej od stechiometrického Fe_3Al .

Vo vzorku Fe_3Al sa na teplote žihania 520°C zvýšila frakcia anihilácií na vnútorných elektronoch atomov hliníka. Pozitrony sa znova začali zachytávať vo vakanciách, pretože ich počet vzrástol tvorbou tepelných vakancií podľa vzťahu 3.3.

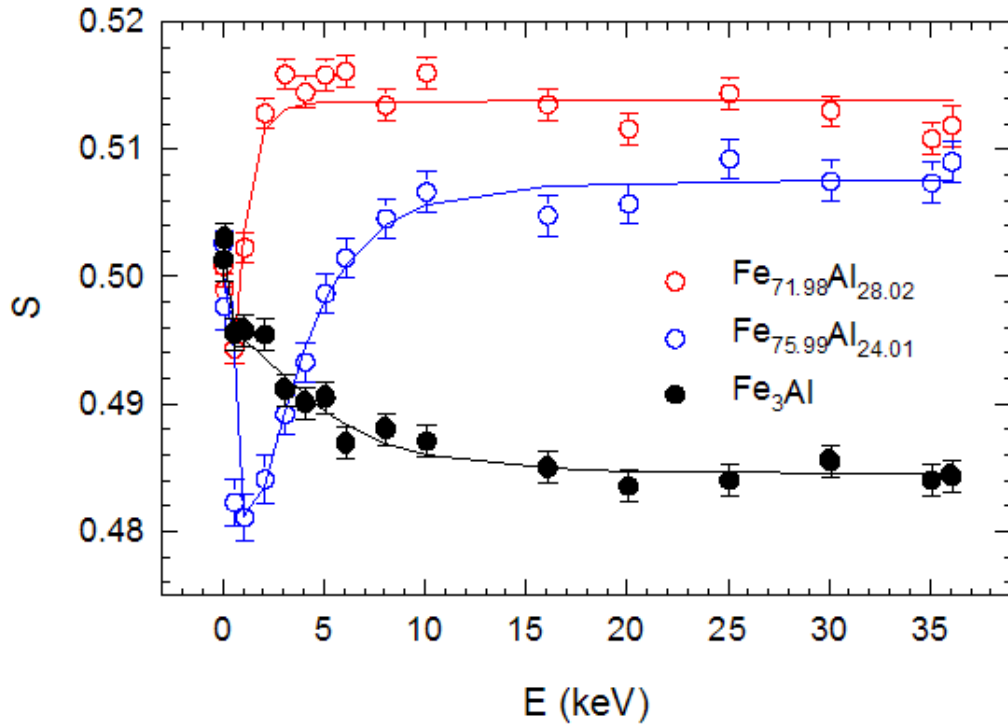
Porovnaním výsledkov CDB a dôb života pozitronov možno zistiť zvýšenie doby života pozitronu so zvýšením počtu atomov hliníka v okolí vakancie. Tá sa pohybuje medzi vypočítanými teoretickými hodnotami v grafe na Obrázku 4.2. Priebeh závislosti doby života pozitronov zachytených do vakancií na frakcii atomov hliníka obklopujúcej vakanciu je na Obrázku 4.9. V grafe je nafitovaná exponenciálna závislosť s fixovanou spodnou hodnotou doby života 181ps, ktorá zodpovedá obklopeniu vakancie atomami železa. V grafe je naznačená i vypočítaná hodnota 199ps pre 8 atomov hliníka ako susedov vakancie v A2 fáze získaná pomocou teoretických výpočtov [11].



Obrázok 4.9: Korelácia frakcie anihilácií s vnútornými elektronmi hliníka s dobou života zachytených pozitronov.

4.4 SPIS

Na zväzku pozitronov boli merané vzorky po príprave, teda po žíhaní vo vakuovanej ampuli na $1000^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ a zakalení do vody. Zväzok monoenergetických pozitronov s energiami 30eV až 36keV bol aplikovaný na vzorky a meraný S -parameter anihilačného píku. Minimum v okolí 1keV je spôsobené tenkou vrstvičkou oxidov, ktoré sa na povrchu týchto materiálov tvoria. Pre vyššie hodnoty energií vidieť pre tieto tri vzorky rozdielne vysoké hodnoty S -parametru a teda aj koncentrácie vakancií. Fitovaním nameraných dát na Obrázku 4.10 pomocou programu VEPFIT [14] sa zistili hodnoty difúznej dĺžky pozitronu L_+ . Zo vzorca (2.2) bola vypočítaná z (2.21) difúzna dĺžka pozitronu v bezdefektnom materiáli Fe_3Al ako $L_{+,B} \approx 180\text{nm}$. Podľa vzťahu (2.20) a napokon (2.22) boli vypočítané koncentrácie vakancií v Tabuľke 4.3.



Obrázok 4.10: Graf výsledkov merania SPIS.

Tabuľka 4.3: Výsledky výpočtov koncentrácií vakancií z merania SPIS.

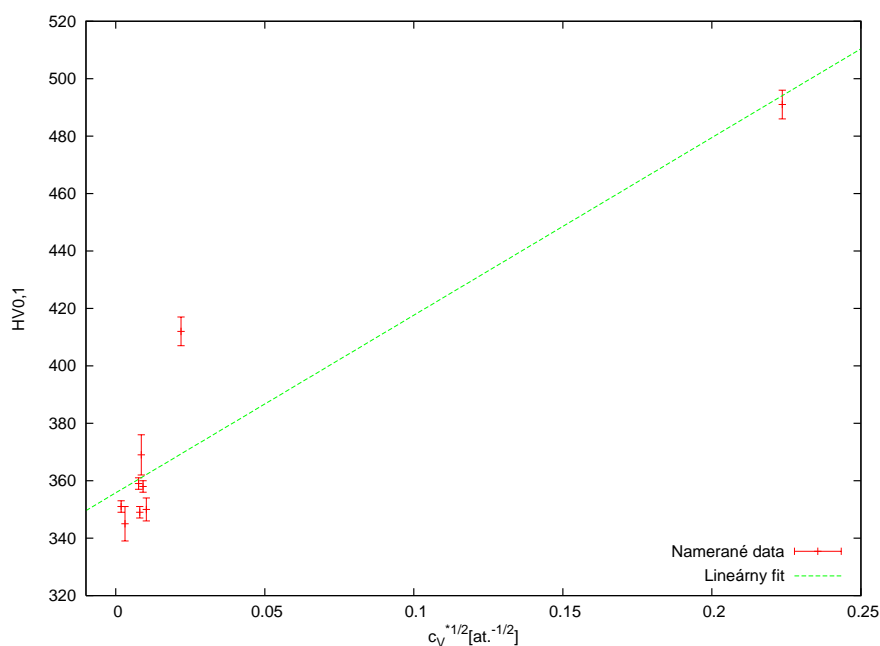
Vzorek	L_+ [nm]	c_V [at. ⁻¹]
$\text{Fe}_{71.98}\text{Al}_{28.02}$	4.0(2)	$5.0(5) \times 10^{-2}$
$\text{Fe}_{75.99}\text{Al}_{24.01}$	40(6)	$4.8(6) \times 10^{-4}$
Fe_3Al	90(10)	$7.0(8) \times 10^{-5}$

Z Tabuľky 4.3 vyplýva, že najväčšiu koncentráciu vakancií má vzorek F72a.

Je to preto, lebo sa nachádza najďalej od stechiometrického zloženia a obsahuje najviac štruktúrnych vakancií.

4.5 Korelácia mikrotvrdości a koncentrácie vakancií

Porovnaním mikrotvrdości zakalených vzorkov z 1000°C v grafe na Obrázku 4.1 (body označené pokojovou teplotou 20°C) a koncentrácií vakancií nameraných na zväzku pozitronov SPIS v Tabuľke 4.3 možno zistiť koreláciu týchto dvoch veličín. Čím viac vakancií sa vytvorí v materiále tým viac prekážok v pohybe majú dislokácie pri deformácií a materiál tak zvýši svoju tvrdosť. Rovnaké zistenia sú uvedené v súhrnnom článku [8], kde je pre vysoké koncentrácie vakancií v rádoch atomových percent uvedený empirický odmocninový zákon, ktorý vraví o spevňovaní vakanciami závislom na odmocnине z koncentrácií vakancií. V Obrázku 4.11 je nafitovaná závislosť z tohto zákona pre veľmi nízke koncentrácie vakancií. Použité sú koncentrácie zakalených vzorkov z Tabuľky 4.3 a pre vzorek F75a pre vakancie z Tabuľky 4.2. Pre nízke koncentrácie vakancií je teda nárast mikrotvrdości strmehší ako predpokladaná odmocninová závislosť.



Obrázok 4.11: Nafitovaná odmocninová závislosť mikrotvrdości vzorkov na koncentrácií vakancií.

Klesanie a stúpanie mikrotvrdości stechiometrického F75a na Obrázku 4.1 je na hranici chyby merania a dá sa vidieť pri porovnaní vyšších teplôt s teplotami do 700°C. Pokles mikrotvrdości nestechiometrických vzorkov pod tvrdosť stechiometrického vzorku na Obrázku 4.1 sa nedá vysvetliť poklesom koncentrácie vakancií, pretože nestechiometrické vzorky obsahujú okrem približne rovnakej koncentrácie tepelných vakancií i štruktúrne vakancie. Vysvetlením by mohol byť

fakt, že štruktúrne a tepelné vakancie môžu byť rôznej povahy. Môže to byť rovnako spôsobené preusporiadaním do $D0_3$ fáze, ktorá by pri vysokých koncentráciách vakancií bola paradoxne mäkkšia napríklad kvôli usporiadaniu vakancií a vytvoreniu nadštruktúry.

Tento jav by potreboval k vysvetleniu nový efekt, ktorý je aktivovaný tepelne. Mohlo by ísť napríklad o migráciu vakancií a ich následné zhlukovanie. Zhlukovanie vakancií do divakancií by bolo pozorovateľné vďaka zvýšeniu doby života zachyteného pozitronu, ktorá vyplýva zo zväčšenia objemu defektu a zníženiu lokálnej elektronickej hustoty. Pri divakanciách na A-podmriežke sa nemení pomer počtu najbližších susedov. Bolo by však potrebné počtom viac atomov hliníka na výskyt nameraných percent atomov hliníka v okolí takéhoto defektu, čo je menej pravdepodobné pre zliatiny v okolí Fe_3Al . Pri meraniach na teplotách nad $400^\circ C$ zotrval saturovaný záchyt, takže k výraznému zhlukovaniu do väčších voľných objemov nedošlo, pretože koncentrácia týchto defektov by bola menšia ako koncentrácia samotných vakancií, napr. pri divakanciách polovičná. Takisto by to znamenalo priblíženie sa koncentrácie defektov k Fe_3Al , ktorá je pod maximálnou detekovateľnou hranicou odhadnutou v 2.17. Zjavne je ale koncentrácia defektov v nestechiometrických vzorkoch stále vyššia ako v stechiometrickom. Takisto počet atomov hliníku v okolí vakancie sa vo vzorkoch výrazne nemení. Ďalšie skúmanie ako napr. RTG analýzu by bolo potrebné previesť na potvrdenie domnienky, že došlo k usporiadaniu vakancií a vytvoreniu nadštruktúry, ktorá by sa prejavila zníženým mikrotvrdosti.

Kapitola 5

Záver

V zliatine Fe_3Al bola pomocou merania doby života pozitronov a intenzít komponent zachytených pozitronov vo vakanciách vypočítaná koncentrácia vakancií vzorku žíhaného na 1000°C a zakaleného na pokojovú teplotu. Žíhaním po dobu 40 minút na teplotách od 200°C a následným zakalením sa postupne znižovala koncentrácia zakalených nerovnovážnych vakancií s výrazným sklonom od teploty 320°C až po teplotu 480°C . To bolo spôsobené umožnením migrácie vakancií, ktorá uľahčila snahu nastoliť vo vzorku rovnováhu. Následne sa na teplote 520°C koncentrácia vakancií zvýšila. Na základe stechiometrie vzorku som usúdil, že sa v ňom nenachádzajú štruktúrne vakencie a obsahuje iba tepelné vakencie spôsobené históriou tepelného opracovania.

Koincidenčné meranie Dopplerovského rozšírenia anihilačného píku odhalilo vakencie obklopené prevažne atomami hliníku. To ukazuje na preferovanú tvorbu jedného energeticky výhodného typu defektu so zložitejšou podstatou, ako by sa dala očakávať v zliatine železa a hliníku chudobnejšej na hliník.

Pokles mikrotvrdoti v oblasti teplôt nad 400°C možno pripísať zmenšeniu koncentrácie vakancií a preusporiadaniu z tvrdších fáz A2 a B2 do mäkkšej fázy D0_3 . Vzrast mikrotvrdoti pri teplotách 600°C je zapríčinený prechodom do B2 fázy a A2 fázy ako vidno na fázovom diagrame na Obrázku 3.1.

Korelácia koncentrácie vakancií a mikrotvrdoti je zrejmá z merania na zväzku pozitronov SPIS, ktorý potvrdil, že zakalený vzorek F72a má najvyššiu koncentráciu vakancií až v rádoch atomových percent. Pri meraní mikrotvrdoti sa ukázalo, že má najvyššiu tvrdosť spomedzi vzorkov. Najnižšiu tvrdosť má stechiometrický vzorek Fe_3Al s najnižšou koncentráciou zakalených vakancií.

Žíhanie na teplotách od 320°C ukázalo pokles koncentrácie vakancií vo vzorku Fe_3Al . Po žíhaní na teplote 520°C začala koncentrácia vakancií zase rásť. Termálne vakencie majú zanedbateľný vplyv na tvrdosť vzorku. Najväčšie zmeny v mikrotvrdoti vykazujú zliatiny zložením blízke Fe_3Al pri výskyte štruktúrnych vakancií.

Literatúra

- [1] Bardeen J., Shockley W.: *Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals*, Phys. Rev. **80** (1950) 72–80
- [2] Bečvář F.: *Methodology of positron lifetime spectroscopy: Present status and perspectives*, Nuclear Instruments and Methods in Physics B **261** (2007) 871–874.
- [3] Broska A., Wolff J., Franz M., Hehenkamp Th.: *Defect analysis in FeAl and FeSi with positron lifetime spectroscopy and Doppler broadening*, Intermetallics **7** (1999) 259–267
- [4] Burton J. J.: *Vacancy-Formation Entropy in Cubic metals*, Physical review B **5** (1972) 2948–2957
- [5] de Diego N., Plazaola F., Jiménez J.A., Serna J., del Río J.: *A positron study of the defect structures in the DO₃ and B2 phases in the Fe-Al system*, Acta Materialia **53** (2005) 163–172.
- [6] Dupasquier A., Mills A.P. (eds.): *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi*, IOS Press, Varenna (1995).
- [7] Fähnle M., Mayer J., Meyer B.: *Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and application to B2-FeAl*, Intermetallics **7** (1999) 315–323.
- [8] Jordan J. L., Deevi S.C.: *Vacancy formation and effects in FeAl*, Intermetallics **11** (2003) 507–528.
- [9] Kerl R., Wolff J., Hehenkamp T.: *Equilibrium vacancy concentrations in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique*, Intermetallics **7** (1999) 301–308
- [10] Mayer J., Meyer B., Oehrens J. S., Bester G., Bornsen N., Fahnle M.: *Effective formation energies of atomic defects in DO₃-Fe₃Al: an ab-initio study*, Intermetallics **5** (1997) 597–600
- [11] Melikhova O., Čížek J., Kuriplach J., Procházka I., Cieslar M., Anwand W., Brauer G.: *Positron annihilation study of vacancies in Fe-Al based alloys*, v tlači.
- [12] Schaefer H. E., Damson B., Weller M., Artz E., George E. P.: *Thermal Vacancies and High-Temperature Mechanical Properties of FeAl* Phys. stat. sol. (a) **160** (1997) 531–540

- [13] Schaefer H. E., Würschum R., Šob M., Žák T., Yu W. Z., Eckert W., Banhart F.: *Thermal vacancies and positron-lifetime measurements in $Fe_{76.3}Al_{23.7}$* , Phys. Rev. B **41** (1990) 11869–11874
- [14] van Veen A., Schut H., Clement M., de Nijs J., Kruseman A. and Ijpma M.: *VEPFIT applied to depth profiling problems* Appl. Surf. Sci. (1995) 216–224