

УДК 539.2+539.171+669-154

ФИЗИКА

И. А. НОВОХАТСКИЙ, В. И. ЛАДЬЯНОВ, академик АН УССР В. И. АРХАРОВ,
В. П. ВЕЛЮХАНОВ

МЕТОД ДВУХ ИЗОТЕРМ В ДИФРАКТОГРАФИИ РАСПЛАВОВ

Предложенный в рамках квазиполикристаллической модели экстраполяционный метод позволил определить относительные доли структурных составляющих — кластеров ($\Psi_{\text{кл}}$) и разупорядоченной зоны ($\Psi_{\text{раз}}$) для жидких металлов (¹⁻⁴). Поэтому представляется целесообразной разработка метода расшифровки дифрактограмм расплавов с учетом специфических характеристик их структурной микронеоднородности. Описываемый ниже метод (метод двух изотерм) позволяет получать более детальную информацию о структуре расплавов.

В соответствии с квазиполикристаллической моделью интенсивность рассеяния рентгеновских и других лучей I_{Σ} является аддитивной суммой парциальных интенсивностей для кластеров $I_{\text{кл}}$ и разупорядоченной зоны $I_{\text{раз}}$:

$$I_{\Sigma} = I_{\text{кл}} \Psi_{\text{кл}} + I_{\text{раз}} \Psi_{\text{раз}},$$

причем для однокомпонентных расплавов $\Psi_{\text{кл}} + \Psi_{\text{раз}} = 1$.

Рассматривая рассеяние при двух каких-либо температурах (T' и T''), можно записать

$$\text{для } T': \quad I'_{\Sigma} = I'_{\text{кл}} \Psi'_{\text{кл}} + I'_{\text{раз}} \Psi'_{\text{раз}}, \quad (1)$$

$$\text{для } T'': \quad I''_{\Sigma} = I''_{\text{кл}} \Psi''_{\text{кл}} + I''_{\text{раз}} \Psi''_{\text{раз}}.$$

Предполагая, что в интервале температур $T' - T''$ не происходит структурных превращений и $I'_{\text{кл}} = I''_{\text{кл}}$, $I'_{\text{раз}} = I''_{\text{раз}}$, получим

$$I_{\text{кл}} = \frac{I'_{\Sigma} \Psi''_{\text{раз}} - I''_{\Sigma} \Psi'_{\text{раз}}}{\Psi''_{\text{раз}} - \Psi'_{\text{раз}}}, \quad (2)$$

$$I_{\text{раз}} = \frac{I'_{\Sigma} \Psi''_{\text{кл}} - I''_{\Sigma} \Psi'_{\text{кл}}}{\Psi''_{\text{кл}} - \Psi'_{\text{кл}}}. \quad (3)$$

По найденным расчетным путем кривым угловых зависимостей $I_{\text{кл}}$ и $I_{\text{раз}}$ методом Фурье-преобразования можно определить соответствующие им парциальные функции радиального распределения атомов для кластеров и разупорядоченной зоны:

$$4\pi r^2 \{\rho(r)\}_{\text{кл}} = 4\pi r^2 \{\rho_0\}_{\text{кл}} + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \{i(S)\}_{\text{кл}} \sin Sr \, dS, \quad (4)$$

$$4\pi r^2 \{\rho(r)\}_{\text{раз}} = 4\pi r^2 \{\rho_0\}_{\text{раз}} + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \{i(S)\}_{\text{раз}} \sin Sr \, dS, \quad (5)$$

где $\{\rho(r)\}_{\text{кл}}$ и $\{\rho(r)\}_{\text{раз}}$ — число атомов соответственно в кластерах и разупорядоченной зоне, приходящихся на единицу объема (плотности атомов), на расстоянии r от атома, принятого за центральный; $\{\rho_0\}_{\text{кл}}$ и $\{\rho_0\}_{\text{раз}}$, $\{i(S)\}_{\text{кл}}$ и $\{i(S)\}_{\text{раз}}$ — парциальные плотности атомов и структурные факторы для кластеров и разупорядоченной зоны; $S = 4\pi (\sin 1/2\theta) / \lambda$ — волновая функция; θ — угол рассеяния.

Предполагая аддитивность распределения плотности расплава γ по его структурным составляющим, по методу, изложенному выше (методу двух изотерм), можно записать

$$\{\gamma\}_{\text{кл}} = \frac{\gamma' \Psi''_{\text{раз}} - \gamma'' \Psi'_{\text{раз}}}{\Psi''_{\text{раз}} - \Psi'_{\text{раз}}}, \quad \{\gamma\}_{\text{раз}} = \frac{\gamma' \Psi''_{\text{кл}} - \gamma'' \Psi'_{\text{кл}}}{\Psi''_{\text{кл}} - \Psi'_{\text{кл}}},$$

где γ' и γ'' — плотности расплава при температурах T' и T'' соответственно.

Плотности атомов находятся обычным образом:

$$\{\rho_0\}_{\text{кл}} = \frac{\{\gamma\}_{\text{кл}}}{A} N_A, \quad \{\rho_0\}_{\text{раз}} = \frac{\{\gamma\}_{\text{раз}}}{A} N_A,$$

где A — грамм-атомный вес данного металла; N_A — число Авогадро.

В принципе метод двух изотерм может быть применен и для многокомпонентных расплавов, состоящих из нескольких типов кластеров и общей разупорядоченной зоны.

Для иллюстрации метода были привлечены экспериментальные данные по рассеянию медленных нейтронов ($\lambda = 1,09 \text{ \AA}$) расплавом свинца (^{5, 6}), любезно предоставленные авторами. В качестве исходных выбраны кривые (рис. 1, а, б) интенсивности рассеяния при 330° ($\Psi_{\text{раз}} = 0,69$ (⁴)) и 550° ($\Psi_{\text{раз}} = 0,91$ (⁴)). Соответствующие им функции радиального распределения представлены на рис. 2, а, б.

Парциальные кривые $I_{\text{кл}}$ и $4\pi r^2 \{\rho(r)\}_{\text{кл}}$, рассчитанные по (2) и (4), показаны на рис. 3, а и 4, а. Видно, что применение метода позволило значительно повысить разрешение максимумов на обеих кривых. Первый пик главного максимума кривой $I_{\text{кл}}$ разделен на два, а на кривой $4\pi r^2 \{\rho(r)\}_{\text{кл}}$

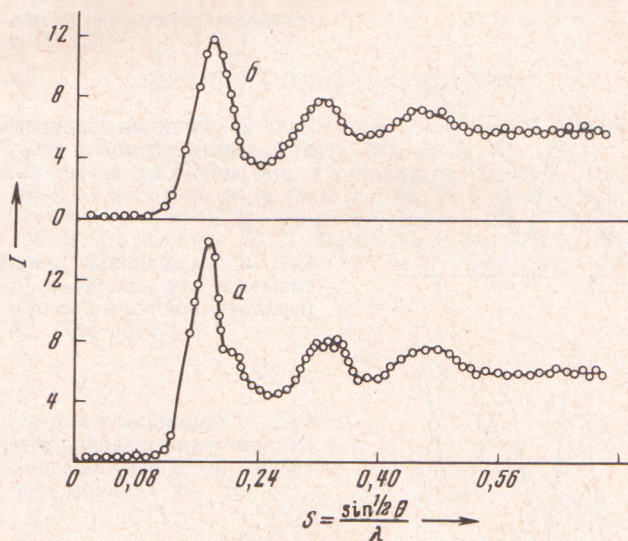


Рис. 1. Экспериментальные кривые угловых зависимостей интенсивности рассеяния медленных ($\lambda = 1,09 \text{ \AA}$) нейтронов для $\text{Pb}_{\text{ж}}$ при температурах 330° (а) и 550° (б) по данным (^{5, 6})

появился четко выраженный второй максимум. Имеется также ряд побочных и дополнительных максимумов, отсутствующих на исходных кривых. Координационные числа, определенные из кривой радиального распределения, равны $n_1 = 8,3$ и $n_2 = 10,2$.

Сравнение положений линий $\text{Pb}_{\text{тв}}$ (показанных на рис. 3, а вертикальными стрелками) с положением рефлексов на кривой $I_{\text{кл}}$ для $\text{Pb}_{\text{ж}}$ показывает, что последние смещены различным образом. Подобное смещение ука-

зывает, по-видимому, на некоторую тетрагональность упаковки атомов в кластере. Последовательность $(\sin^2 \frac{1}{2} \theta) / \lambda^2$ соответствует структуре г.ц.к-решетки, но несколько отличается от нее. Расчет показывает, что рефлексы кривой $I_{\text{кл}}$ хорошо отвечают линиям г.ц.-тетрагональной решетки с параметрами: $a = 4,65 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,06$.

Полученные значения координационных чисел ($n_1 \approx 8$ и $n_2 \approx 10$) могут быть объяснены объединением четырех атомов первой координацион-

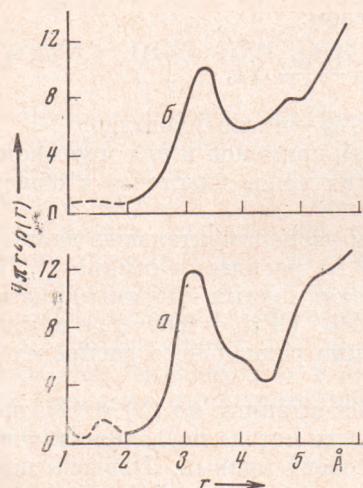


Рис. 2

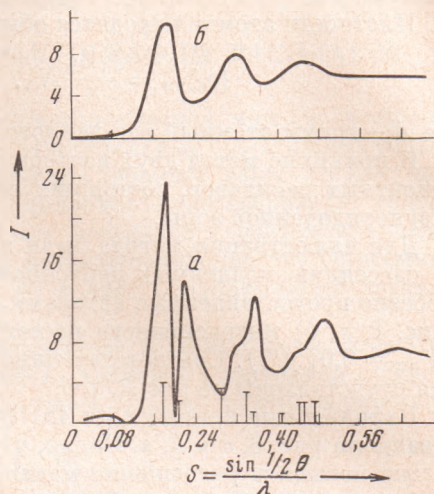


Рис. 3

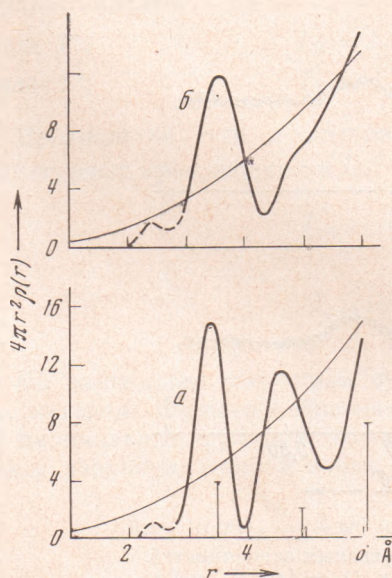


Рис. 4

Рис. 2. Функции радиального распределения атомов в Рвж при 330° (а) и 550° (б) по данным (5, 6)

Рис. 3. Парциальные кривые интенсивности для кластеров (а) и разупорядоченной зоны (б) при температуре 440°

Рис. 4. Парциальные функции радиального распределения атомов в кластерах (а) и разупорядоченной зоне (б) для температуры 440°

ной сферы с шестью атомами второй вследствие тетрагональности решетки кластеров свинца. По-видимому, такая тетрагональность связана с несферичностью частиц, обусловленной анизотропией электронной плотности и анизотропией термических колебаний атомов в кластере. Предполагается, что отмеченное является следствием неравномерного распределения свободных электронов расплава между кластерами и разупорядоченной зоной.

Однако, возможно, такое низкое значение n_1 (для г.ц.-структуры) объясняется недостатками метода Фурье-анализа (7), в частности несоблюде-

нием теоретической посылки $S_{\max} \rightarrow \infty$. Обрыв значений S при $0,7 \text{ \AA}^{-1}$, когда на кривой $I_{\text{кл}}$ еще имеются рефлексy, может привести к существенной неточности в определении функции радиального распределения методом Фурье.

Хорошее разрешение кривой $I_{\text{кл}}$ (см. рис. 2, а) позволяет оценить размеры и число частиц в кластерах свинца. Расчет дает $46 \text{ \AA}$ и 1700 атомов соответственно. Такие значения размеров кластеров и числа частиц в них могут служить подтверждением того, что кластеры являются устойчивыми образованиями, продолжительность жизни которых достаточно велика.

На рис. 3, б и 4, б показаны парциальные кривые интенсивности и функции радиального распределения для разупорядоченной зоны, рассчитанные по (3) и (5). Для них характерно малое число и большая размытость рефлексов по сравнению с таковыми для кластеров. Координационное число, определяемое площадью под кривой рис. 3, б, равно 10.

Анализ кривых $I_{\text{раз}}$ и $4\pi r^2 \{\rho(r)\}_{\text{раз}}$ показывает, что разупорядоченная зона представляет малоупорядоченную область атомов, но достаточно плотную. Наличие хотя и размытых, но четко выделяемых рефлексов указывает, по-видимому, на существование некоторого ближнего порядка в ней, связанного с плотностным эффектом. Можно предполагать, что рассеяние и наблюдаемые рефлексy связаны в значительной степени с внутримолекулярной дифракцией на квазимолекулярных образованиях в разупорядоченной зоне. Отмеченное подтверждает предположение (4) о квазигазовой природе разупорядоченной зоны.

Следует отметить, что предлагаемый в настоящей работе метод определения парциальных дифракционных эффектов структурных составляющих может быть также распространен на окисные, солевые и другие расплавы.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
12 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). ² И. А. Новохатский, В. И. Архаров, ДАН, 201, № 4, 905 (1971). ³ И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Физ. мет. и металловед., 31, № 6, 1263 (1971). ⁴ В. И. Ладьянов, В. И. Архаров и др., там же, 34, № 5, 1060 (1972). ⁵ Б. И. Хрущев, А. М. Богомолов, Л. С. Шарипова, там же, 22, № 2, 279 (1966). ⁶ Б. И. Хрущев, А. М. Богомолов, Ш. Х. Игамбердиев, Изв. АН СССР, Металлы, № 1, 239 (1970). ⁷ J. A. Prins, H. P. Petersen, Physica, 3, 147 (1936).