

УДК 539.26,669:245 + 231 + 234

В. И. ИВЕРОНОВА, А. А. КАЦНЕЛЬСОН, И. И. ПОПОВА

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СПЛАВОВ
Pd—Pt И Ni—Pd**

В статье приведено описание методики определения характеристической температуры металлов и сплавов при разных температурах из диффузионного рассеяния рентгеновских лучей. Определены характеристические температуры сплавов.

Рентгеновская характеристическая температура многих металлов и некоторых сплавов с кубической решеткой определена из измеренной интенсивности брэгговских максимумов в зависимости от температуры [1—7]. Для некоторых металлов найдены характеристические температуры из измерений интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей [8, 9]. Паскин [10] провел теоретическое рассмотрение температурной зависимости характеристической температуры. Эта зависимость может быть записана в виде

$$\theta_T = \theta_{T_0} \exp [-\gamma\beta(T - T_0)], \quad (1)$$

где γ — постоянная Грюнайзена, β — коэффициент объемного расширения. В работах [1 и 7] измерены характеристические температуры Al, Cu, Au и Pb при нескольких температурах. Полученные значения согласуются с (1). Для сплавов температурная зависимость характеристической температуры не определялась, за исключением β латуни [7], хотя в ряде работ измерения производились при нескольких температурах.

С созданием температурной вакуумной камеры для измерения диффузного рассеяния рентгеновских лучей на поликристаллических образцах при температурах до 700°С [11] появилась возможность выполнить настоящую работу по проверке температурной зависимости характеристической температуры чистых металлов и по измерению характеристической температуры и определению ее температурной зависимости для некоторых сплавов.

Характеристическая температура θ входит в выражение для интенсивности теплового диффузного рассеяния поликристаллами. Если выделить из измеренной интенсивности диффузного рассеяния, выраженной в электронных единицах, часть, являющуюся тепловым диффузным рассеянием $I_{\text{ТДП}}$ при температуре T , то можно определить величину θ для металлов, используя выражение Борн:

$$I_{\text{ТДП}} = Nf^2 \{1 - \exp(-2M) [(1 + M)^2 - (C_{11} + C_{12})(2M + M^2)]\}, \quad (2)$$

или, когда можно пренебречь значениями M^3 и более высокими степенями M :

$$I_{\text{ТДП}} = Nf^2M \{2(C_{1l} + C_{1t}) - M[3(C_{1l} + C_{1t}) - 1]\}, \quad (3)$$

где модулирующий множитель $C_{1l} + C_{1t}$, приведенный в [12], должен быть записан в виде

$$G_{1l} + G_{1t} = \frac{X_m^2}{18 \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}} \frac{1}{X^3} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{X_{hkl}} \left\{ \frac{(X^2 - X_{hkl}^2)}{2} \ln \frac{\text{sh} \frac{x_l}{2}}{\text{sh} \left[\frac{x_l}{2} \frac{|X - X_{hkl}|}{X_m} \right]} + \right. \\ \left. + 2(X^2 + X_{hkl}^2) \ln \frac{\text{sh} \frac{x_l}{2}}{\text{sh} \left[\frac{x_l}{2} \frac{|X - X_{hkl}|}{X_m} \right]} + \frac{3}{8} \left[\frac{(X^2 - X_{hkl}^2)^2}{X_m^2} - X_m^2 \right] - \right. \\ \left. - \frac{3}{2} X X_{hkl} \right\}, \quad (4)$$

$$M = \frac{3h^2T}{2kma^2\theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\} X^2. \quad (5)$$

где $x = \theta/T$, $X = 2a \sin \theta/\lambda$.

Для сплавов в (2) и (3) должны стоять $\langle f \rangle$ и $\langle M \rangle$. Принятое усреднение $\langle f \rangle = c_A f_A + c_B f_B$ и

$$\langle M \rangle = \frac{3h^2T}{2ka^2} \left\langle \frac{\left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}}{m\theta^2} \right\rangle \quad (6)$$

по атомным концентрациям требует экспериментальной проверки. Дополнительные трудности при работе со сплавами возникают при выделении теплового диффузного рассеяния из-за наличия рассеяния от ближнего порядка и статических смещений.

Проверка расчетной формулы (2) с учетом (4) проводилась на образцах алюминия и меди [12]. Для алюминия измеренные при температуре 20, 200 и 400°C значения $I_{\text{ТДП}}$ близки к рассчитанным по (2). При расчете принято, что θ (20°C) = 390°K и зависимость от температуры взята из (1).

Характеристическая температура меди оценивалась двумя способами. В первом случае измерения интенсивности диффузного рассеяния производились при температуре 20 и 400°C. Для пяти значений ($X = 2,3; 2,4; 3,0; 3,8$ и $4,1$) по измеренным значениям $I_{\text{ТДП}}$ из (3) найдены M , затем по (5) — θ и получено, что $\theta = 297 \pm 6^\circ \text{K}$ при комнатной температуре и $\theta = 280 \pm 10^\circ \text{K}$ при 400°C. Значения θ явно занижены. Это объясняется наличием небольшого дополнительного рассеяния, которое наблюдается на меди. Понижение θ с ростом температуры согласуется с формулой (1). Экспериментальное подтверждение выражения (1) позволяет в дальнейшем пользоваться теорией Паскина для выражения температурной зависимости θ для металлов и сплавов.

Для второго способа определения θ меди для нескольких значений X были измерены интенсивности диффузного рассеяния при температуре 20 и 500°C. Разность измеренных в каждой точке X значений интенсивности не содержит не только дополнительного рассеяния, но и всех компонентов рассеяния, не зависящих от температуры. Тогда

$$\Delta I_{\text{изм}} = I_{\text{эл}}(500^\circ) - I_{\text{эл}}(20^\circ) = I_T(500^\circ) - I_T(20^\circ).$$

Для тех же значений X при температурах 20 и 500°С по (2) рассчитаны значения $I_{ТДП}$ как функции θ и найдены значения:

$$\Delta I_T = I_T(500^\circ) - I_T(20^\circ) = f(\theta).$$

На рис. 1 приведены расчетные кривые $\Delta I_T = f(\theta)$ и точками нанесены значения $\Delta I_{изм}$ на соответствующие кривые. Для четырех X получены настолько близкие величины, что $\theta = 317 \pm 1^\circ\text{К}$. Однако при $X = 2,6$ $\theta = 340^\circ\text{К}$. Завышенное значение θ может быть следствием более быстрого, чем предусмотрено расчетом, роста с температурой $I_{ТДП}$ при сравнительно больших значениях X и вблизи линии.

Интенсивность диффузного рассеяния на сплаве Pd—Pt эквимолярного состава измерялась при температурах 20 и 400°С. Параметры ближнего порядка и статических смещений в этом сплаве невелики [13], поэтому рассеяние под углами Φ , большими, чем положение первого диффузного максимума, можно рассматривать после вычитания рассчитанных компонентов рассеяния как тепловое, слабо модулированное функцией ближнего порядка. После усреднения по достаточному числу точек эта часть интенсивности рассматривается как $I_{ТДП}$. Выражение (3) представляет собой квадратное уравнение относительно M . Для Pd—Pt при $X = 3,0$ отбрасываемый член с M^3 составляет 1,5% от оставшейся части при комнатной температуре и 6% при 400°С. Решая уравнение (3) при двух температурах и нескольких значениях X , определим величины M . Введем θ — характеристическую температуру сплава при температуре T , тогда, вместо (6), запишем, положив $\left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\} = 1$:

$$M = \frac{3h^2T}{2ka^2\theta^2} \left\langle \frac{1}{m} \right\rangle X^2 \text{ и } \theta^2 = \frac{3h^2T}{2ka^2} \left\langle \frac{1}{m} \right\rangle \left\langle \frac{X^2}{M} \right\rangle, \quad (7)$$

где $\left\langle \frac{1}{m} \right\rangle$ — среднее по атомным концентрациям, $\left\langle \frac{X^2}{M} \right\rangle$ — среднее по точкам X при одной температуре.

Для Pd—Pt получены значения $\theta = 240 \pm 10^\circ\text{К}$ при 20°С и $\theta = 238 \pm 7^\circ\text{К}$ при 400°С. Погрешности характеризуют разброс значений $\frac{X^2}{M}$ при разных X .

Характеристическая температура сплава Pd—Pt, найденная как среднее по атомным концентрациям с учетом характеристических температур чистых металлов по формуле

$$\frac{1}{\langle m \rangle \theta^2} = \frac{C_A}{m_A \theta_A^2} + \frac{C_B}{m_B \theta_B^2}, \quad (8)$$

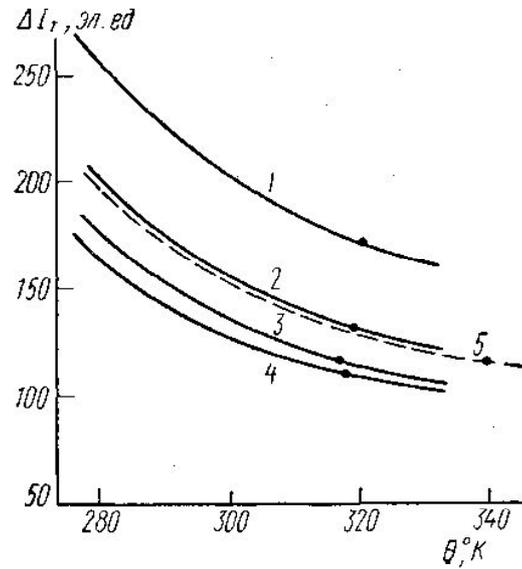


Рис. 1. Зависимость разности интенсивностей диффузного рассеяния меди при 500 и 20°С от θ : 1 — $x = 1,6$; 2 — $x = 2,2$; 3 — $x = 2,3$; 4 — $x = 2,4$; 5 — $x = 2,6$. Точками указана разность измеренных значений интенсивности при 500 и 20°С

дает значения $\theta = 244^\circ\text{K}$ при 20°C и $\theta = 236^\circ\text{K}$ при 400°C . Близость измеренных и рассчитанных значений θ подтверждает возможность усреднения (8), что важно при расчете теплового рассеяния сплавами.

Оценка характеристической температуры сплава Pd—Pt по разности интенсивностей диффузного рассеяния при двух температурах возможна, так как зависимость ближнего порядка и статических смещений от температуры практически отсутствует. Для шести точек X получено среднее значение $\theta (20^\circ\text{C}) = 240 \pm 10^\circ\text{K}$.

Известны случаи сложной зависимости θ от концентрации сплава, например, для сплавов Ag—Pd [14] характеристическая температура максимальна вблизи состава с 40 ат. % Pd. По данным [15] для сплавов Ni—Pd концентрационная зависимость модуля упругости E имеет глубокий минимум вблизи состава Ni₃Pd. На рис. 2 приведена зависимость θ от концентрации Pd в сплаве Ni—Pd по данным [15], найденная по приближенной формуле, связывающей значение E и θ [16]. На рис. 2 приведены также значения θ , полученные усреднением по (8). Кривые принципиально различны. Только непосредственные оценки характеристической температуры сплавов Ni—Pd могут подтвердить правильность того или другого характера изменения θ .

Измерения интенсивности диффузного рассеяния проводились на сплавах состава Ni₃Pd и NiPd₃ при температурах 20, 400 и 700°С. Для этих сплавов разность измеренных интенсивностей диффузного рассеяния при разных температурах содержит не только изменение теплового рассеяния с температурой, но и температурное изменение рассеяния, связанного с ближним порядком и статическими смещениями ΔI :

$$\Delta I_{\text{изм}} = I_{\text{эл}}(T_2) - I_{\text{эл}}(T_1) = \Delta I_{\text{ТДП}} + \Delta I.$$

Однако для наиболее интересного сплава Ni₃Pd величиной ΔI можно пренебречь, так как параметры ближнего порядка α_i [17] почти не изменяются с температурой. Дополнительным расчетом показано, что изменения рассчитанного теплового рассеяния на $\pm 10\%$ практически не влияют на вычисленные параметры α_i и β_i из-за различного характера модуляций функций теплового рассеяния и рассеяния от ближнего порядка и статических смещений. Поэтому естественно предположить обратное, т. е., что полученные изменения α_i и β_1 с температурой для сплава NiPd₃ не влияют на температурные изменения $I_{\text{ТДП}}$ при рассмотрении достаточного числа точек.

Используем (3) при температурах T_1 и T_2 , тогда

$$\begin{aligned} \Delta I_T &= I_T(T_2) - I_T(T_1) = \\ &= 2N \langle f \rangle^2 \left\{ (C_{1l} + C_{1t}) - [3(C_{1l} + C_{1t}) - 1] \frac{M_{T_1} + M_{T_2}}{2} \right\} (M_{T_2} - M_{T_1}). \end{aligned} \quad (9)$$

Для характеристической температуры каждого сплава задавалось несколько предположительных значений $\theta (20^\circ\text{C})$, а $\theta (400^\circ)$ и $\theta (700^\circ)$ определялись по (1) с использованием средних для данного сплава постоянных Грюнайзена и коэффициентов объемного расширения. Для каждого сплава в выбранной точке X при трех температурах и определенном значении θ вычислены по (7) величины $M (20^\circ)$, $M (400^\circ)$ и $M (700^\circ)$ найдены ΔM : $M (400^\circ) - M (20^\circ)$ и $M (700^\circ) - M (20^\circ)$. По (9) получены значения ΔI_T , которые нанесены на рис. 3 и образуют прямую, проходящую через начало координат. Соответствующие значения θ указаны для каждой прямой.

$\Delta I_{изм}$ ложатся также на прямые линии и для каждой из них легко указать соответствующее значение θ . Из приведенных на рис. 3 данных следует, что при $X=2,4$ $\theta=330^\circ\text{K}$ для Ni_3Pd и $\theta=260^\circ\text{K}$ для NiPd_3 . Среднее по нескольким значениям X $\theta=335\pm 15^\circ\text{K}$ для Ni_3Pd и $\theta=268\pm 6^\circ\text{K}$ для NiPd_3 . Эти величины нанесены на рис. 2. Следует за-

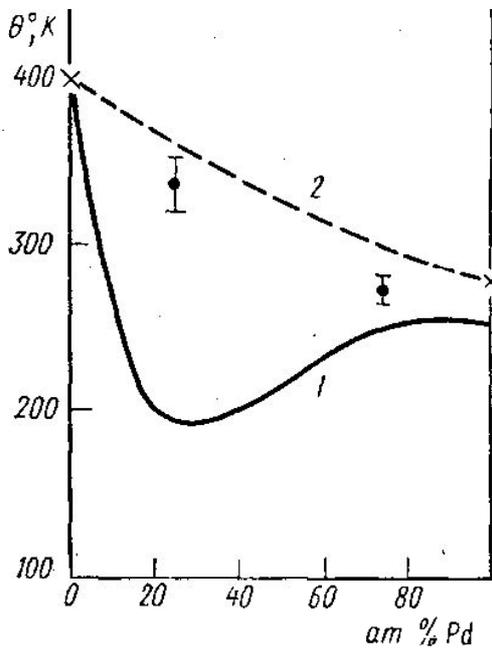


Рис. 2. Характеристическая температура сплавов Ni—Pd: 1 — по данным [15], 2 — усредненные значения, ● — наши измерения

температуры, полученные из интенсивности диффузного рассеяния,

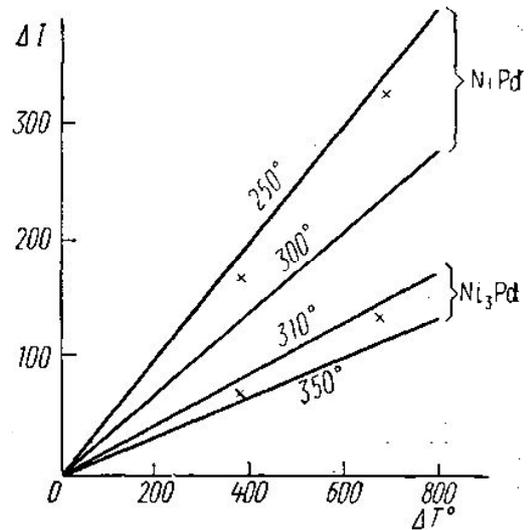


Рис. 3. Оценка характеристической температуры по изменению интенсивности диффузного рассеяния с изменением температуры

близки к средним по концентрации. Они далеки от значений, найденных из модулей упругости. Очевидно, изменение модуля E в [15] не связано с изменением характеристической температуры.

ЛИТЕРАТУРА

- Owen E. A., Willicus R. W. Proc. Roy. Soc., London, A 188, 509, 1947.
- Журавлев Н. Н., Кацнельсон А. А. «Кристаллография», 3, 632, 1958.
- Иверонова В. И., Кузьмина З. И., Футургендлер С. И., Детлав Е. И. «Изв. АН СССР», сер. физич., 15, 44, 1951.
- Ильина В. И., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В. Сб. тр. ЦНИИЧЕРМЕТ, вып. 2, 222, 1951.
- Иверонова В. И., Кассандрова О. Н., Розанцева Е. Г. «Изв. вузов», черная металлургия, № 1, 133, 1960.
- Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. «Кристаллография», 5, 71, 1960.
- Chirman D. R. J. Appl. Phys., 31, 2012, 1960.
- Chirman D. R., Paskin A. J. Appl. Phys., 30, 1992, 1959.
- Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. «Кристаллография», 7, 616, 1962.
- Paskin A. Acta cryst., 10, 667, 1957.
- Кацнельсон А. А., Попова И. И. «Кристаллография», 10, 769, 1965.
- Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Попова И. И., Свешников С. В. «Кристаллография», 12, 888, 1967.
- Кацнельсон А. А., Попова И. И. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 2, 127, 1968.
- Pratt J. N. Trans. Farad. Soc., 56, 975, 1950.
- Ализаде З. И. Докторская диссертация. МГУ, 1950.
- Herbstein A. T. Adv. Phys., 10, 313, 1961.
- Кацнельсон А. А., Попова И. И. «Украинский физический журнал», 14, 1653, 1969.

Поступила в редакцию
8.6 1970 г.

Кафедра
физики твердого тела