

Полученный результат позволяет заключить, что приведенная физическая модель правильно описывает перемешивание горизонтальной струи в придонной области потока: в зоне торможения со стационарными волнами происходит отрыв пограничного слоя и образование вихрей. Это приводит к значительной интенсификации перемешивания в придонной области течения в фазе торможения стационарной волны.

В зоне отрыва вихрей величина  $\beta(x) = \beta_{\max} = 2 \text{ с}^{-1}$  при  $x = 4 \div 5 \text{ см}$ , что более чем на порядок превышает ее значения в других областях, в которых осуществляется лишь турбулентный механизм перемешивания.

Толщина слоя потока, в котором осуществляется перемешивание поднимающийся со дна вихрь, определяется величиной  $\eta_{\max}$  — максимальной высотой подъема вихря. Так как  $\eta_{\max}$  обратно пропорциональна  $U_x$  и, следовательно,  $du/dx$  (рис. 3), то  $\eta_{\max}$  должна увеличиваться при уменьшении крутизны стационарных волн.

Был проведен ряд экспериментов, в которых создавались потоки со стационарной волной на свободной поверхности в широком диапазоне значений крутизны волны  $A/\lambda$  (где  $A$  и  $\lambda$  — амплитуда и длина волны). Экспериментальная зависимость  $\eta_{\max}(A/\lambda)$ , подтверждающая сделанное предположение, представлена на рис. 4.

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показало, что в русловых потоках с неоднородным вдоль по течению распределением скорости возникающие стационарные волны существенным образом меняют механизм перемешивания, особенно в придонной области потока, что необходимо учитывать в практических расчетах.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Лайтхилл Дж. Волны в жидкости. М., 1981. [2] Бай Ш и И. Турбулентное движение жидкости и газов. М., 1962. С. 109. [3] Жмур В. В. //Океанология. 1988. 27, № 5. С. 709.

Поступила в редакцию  
23.05.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 5

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.21:536.4

### БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА В СПЛАВЕ Fe — 2 ат. % W

А. А. Кацнельсон, В. М. Сионов, Абу Аль Шамлат Салама \*)

(кафедра физики твердого тела)

Методом модельного потенциала с использованием формфакторов Анималу предсказано существование ближнего порядка в разбавленном сплаве Fe — 2 ат. % W, что подтверждено экспериментально, с помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ). Методом ДРРЛ определена характеристическая температура сплава:  $\Theta_D = 570 \text{ К}$ .

Характеристическая температура сплава наряду с модулями упругости, коэффициентами расширения и др. определяется прочностью сил межатомных связей [1, 2]. В работах [3, 4] было показано, что существенное влияние на характеристическую температуру  $\Theta_D$  твердого

\*) Сирия.

раствора оказывают термическая обработка и пластическая деформация. В частности, легирование железа вольфрамом может приводить к росту  $\Theta_D$  на 100 К. В работе [1] рассматривалось влияние температуры нагрева и предшествующей обработки на величину  $\Theta_D$  сплавов Fe—W. Обнаруженные изменения характеристической температуры и модуля Юнга связываются авторами с перераспределением атомов компонент в решетке твердого раствора. Это перераспределение приводит к изменению энергии решетки, что влияет на величины среднеквадратичных смещений атомов при тепловых колебаниях, характеристическую температуру и константы упругости. В работе [1] также отмечалось, что межатомные связи после отпуска при температурах 500—700 °С усиливаются, а после нагрева при 800 °С ослабляются. Выводы в [1—4] основаны в значительной мере на рентгенографическом определении характеристической температуры сплава. В то же время в случае частично текстурированных образцов определение характеристической температуры из анализа интенсивностей структурных рефлексов становится проблематичным. В работе [5] была предпринята попытка изучения диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) разбавленного сплава Fe—W, при этом были выявлены особенности этого рассеяния, связанные со статическими смещениями атомов, однако факт существования в сплавах Fe—W ближнего порядка установлен не был: ранее подобные исследования считались невозможными. Так, использование стандартной методики [6] для изучения ближнего порядка в сплаве Ni—3 ат. % Та не привело к положительным результатам [7].

В работе [8] метод ДРРЛ был распространен на разбавленные сплавы с целью изучения ближнего порядка. В настоящей работе ставились следующие цели: определение типа ближнего порядка с использованием метода модельного потенциала, разработка методики определения характеристической температуры и обнаружение ближнего порядка в разбавленных сплавах железо—вольфрам.

### Расчет энергии упорядочения разбавленных сплавов железо—вольфрам

Зависимость энергии упорядочения  $V$  от межатомного расстояния  $R$  рассчитывалась на ЭВМ БЭСМ-6 по методике [9] с использованием соотношения

$$V(R) = \frac{\bar{\Omega}_0}{\pi^2} \int_{10^{-6}}^7 (\Delta F_{bs}(q) + \Delta F_{es}(q)) q^2 \frac{\sin qR}{qR} dq, \quad (1)$$

где  $\bar{\Omega}_0$  — объем, приходящийся на атом в сплаве,  $\Delta F_{bs}(q)$  и  $\Delta F_{es}(q)$  — характеристические функции энергии зонной структуры и электростатической энергии:

$$\Delta F_{bs}(q) = -\frac{\bar{\Omega}_0}{8\pi} q^2 |\Delta W^0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)(1 - f(q))}, \quad (2)$$

$$\Delta F_{es}(q) = \frac{4\pi (\Delta Z^*)^2}{\bar{\Omega}_0 q^2} \exp \left\{ -\frac{q}{4\eta} \right\}, \quad (3)$$

$q$  — вектор рассеяния,  $\Delta W^0(q)$  — разность неэкранированных форм-факторов модельных потенциалов компонент, рассчитывающихся в квазилокальном приближении,  $\Delta Z^*$  — разность эффективных валентностей

компонент,  $\varepsilon(q)$  — функция статической диэлектрической проницаемости с учетом поправки на обмен и корреляцию:

$$\varepsilon(q) = 1 + (1 + f(q)) \frac{4\pi\bar{Z}e^{*2}}{\Omega q^2} \cdot \frac{3}{2} (E_F^0)^{-1} \times \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{1-x^2}{x^2} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right), \quad (4)$$

$$\bar{Z}e^{*2} = C_A Z_A e_A^{*2} + C_B Z_B e_B^{*2},$$

$$e^{*2} = (1 + \alpha_{\text{eff}}) e^2,$$

$e$  — заряд электрона,  $E_F^0 = K_F^2/2m^*$ ,  $K_F$  — импульс Ферми:

$$K_F = (3\pi^2 \bar{Z}/\Omega)^{1/3}, \quad x = q/2K_F.$$

Поправка на обмен и корреляцию в газе электронов проводимости рассчитывалась в приближении Хаббарда—Шэма с использованием выражения

$$f(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + K_F^2 + 2K_F/\pi)}. \quad (5)$$

Параметр Эвальда  $\eta$ , входящий в (3), в соответствии с [10] выбирался равным 0,7.

Расчеты энергий упорядочения проводились с использованием модельных потенциалов переходных металлов (МППМ) Анималу [11]. В основе метода МППМ лежит метод квантового дефекта.

Выбор данных модельных потенциалов для расчета энергий упорядочения сплавов Fe—W представляется обоснованным, поскольку с помощью МППМ проведены удачные расчеты фононных спектров переходных металлов и энергий упорядочения многих сплавов переходных металлов [12]. При этом оказалось, что с помощью МППМ удалось описать почти всю совокупность экспериментальных данных по знакам энергий упорядочения бинарных сплавов переходных метал-

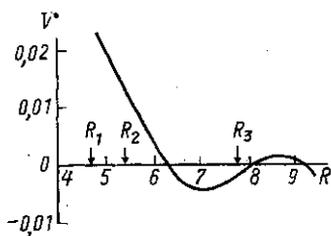


Рис. 1. Зависимость энергии упорядочения от межатомного расстояния для сплава Fe—2 ат. % W (все в а. е.)

Соответствующие им значения энергий упорядочения равны 0,024; 0,012 и 0,002. Значения параметров ближнего порядка можно оценить в рамках теории Каули [13] по формуле

$$-2 \sum_{n'} \alpha_n V_{nn'} - k_B T \ln \left[ 1 + \frac{\alpha_n}{C_A C_B (1 - \alpha_n)^2} \right] = 0, \quad (6)$$

где  $\alpha_n, \alpha_{n'}$  — параметры ближнего порядка для  $n$ -й и  $n'$ -й координационных сфер,  $V_{nn'}$  — энергия упорядочения для  $|n-n'|$ -й координационной сферы.

В случае ОЦК-решеток с учетом взаимодействия и корреляций в трех первых координационных сферах уравнение (6) переходит в систему уравнений

$$\ln \left[ 1 + \frac{\alpha_1}{C_A C_B (1 - \alpha_1)^2} \right] = -\frac{2}{k_B T} [(1 + 3\alpha_2 + 3\alpha_3) V_1 + 3\alpha_1 V_2 + 3\alpha_1 V_3], \quad (7)$$

$$\ln \left[ 1 + \frac{\alpha_2}{C_A C_B (1 - \alpha_2)^2} \right] = -\frac{2}{k_B T} [4\alpha_1 V_1 + (1 + 4\alpha_3) V_2 + 4\alpha_2 A_3],$$

$$\ln \left[ 1 + \frac{\alpha_3}{C_A C_B (1 - \alpha_3)^2} \right] = -\frac{2}{k_B T} [2\alpha_1 V_1 + 2\alpha_2 V_2 + (1 + 2\alpha_3) V_3].$$

Подставляя в (7) рассчитанные методом модельного потенциала значения энергий упорядочения, можно получить параметры ближнего порядка  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Они оказались равными соответственно  $-0,041; -0,156, 0,069$ . Отличительной особенностью этих параметров ближнего порядка является отрицательный знак для первых двух координационных сфер.

Результаты проведенного расчета свидетельствуют о том, что в разбавленных сплавах железо—вольфрам должен существовать ближний порядок в расположении атомов железа и вольфрама.

### Экспериментальная часть

Сплав выплавлялся из чистых шихтовых материалов в дуговой печи в атмосфере чистого аргона. Измерения интенсивности ДРРЛ проводились на рентгеновском дифрактометре, собранном на базе источника питания ВИП-2, на  $\text{Fe}-K_\alpha$  излучении, монохроматизированном плоским монокристаллом кремния (плоскость (111)). Критерием правильности юстировки служило совпадение результатов измерений интенсивности образца чистого железа с данными расчета интенсивности ДРРЛ, определяемой как сумма интенсивностей теплового, комптоновского и двойного брэгговского рассеяний. Рассеянное излучение регистрировалось с помощью сцинтилляционного счетчика БДС-6. С целью дополнительного усреднения измеряемых значений интенсивности образец вращался со скоростью 60 об/мин вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца.

Атомные факторы и значения интенсивностей комптоновского рассеяния компонент были взяты из [14], а дисперсионные поправки — из [15]. Расчет интенсивности теплового диффузного рассеяния проводился согласно [16]:

$$I_{TDS} = N \bar{f}^2 \{1 - e^{-2M} [(1 + M)^2 - C_1 (2M + M^2)]\}, \quad (8)$$

где

$$C_1 = \frac{g_{\max}^2}{6[\Phi(X) + X/4]} \frac{1}{x} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{x_{hkl}} \ln \frac{\text{sh}(X/2)}{\text{sh}(X/2) (\pi/3)^{1/3} |x - x_{hkl}|}$$

$$g_{\max} = \frac{1}{a} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/3}, \quad X = \frac{\theta}{T}, \quad x = (2a \sin \theta)/\lambda,$$

$$x_{hkl} = (2a \sin \theta_{hkl})/\lambda, \quad M = \frac{6h^2 T}{mk_B \theta_D^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (9)$$

$P_{hkl}$  — фактор повторяемости,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $T$  — температура,  $h$  — постоянная Планка,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса атома.

В отличие от стандартной методики [6], где по интенсивности ДРРЛ определялись параметры ближнего порядка  $\alpha_i$  и размерного эффекта  $a_g$  и  $a_g^2$ , в данной работе предлагается определять как спектр параметров ближнего порядка  $\alpha_i$ , так и характеристическую температуру сплава  $\Theta_D$  с использованием метода наименьших квадратов. При этом следует исходить из условия минимума суммы квадратичных отклонений экспериментальных значений интенсивности от интенсивности, обусловленной тепловыми колебаниями и ближним порядком:

$$I(q_j) = I_D(q_j) + I_{TDS}(q_j), \quad (10)$$

$$I_D(q_j) = NC_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_i \alpha_i \left[ C_i \frac{\sin q_j R_i}{q_j R_i} + L_i(q_j) + Q_i(q_j) \right], \quad (11)$$

$j$  — номер точки дифрактограммы,  $C_i$  — координационные числа,  $L_i(q_j)$  и  $Q_i(q_j)$  — функции линейного и квадратичного размерного эффекта, предварительно усредненные по сфере радиуса  $|q|$ . Эти функции связаны с производными объема элементарной ячейки сплава по концентрации  $(1/v)(\partial v/\partial c)$  и с модулирующими функциями размерного эффекта поликристаллических сплавов

$$\langle qA_Q \cos qR_m \rangle_{\varphi, \gamma}^{ij} \text{ и } \langle (qA_Q)^2 \cos qR_m \rangle_{\varphi, \gamma}^{ij}$$

следующим образом:

$$L_i(q_j) = -2(f_A - f_B) \langle f \rangle NC_A C_B \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \frac{\langle (qA_Q) \cos qR_m \rangle_{\varphi, \gamma}^{ij}}{I_L}, \quad (12)$$

$$Q_i(q_j) = \langle f \rangle^2 NC_A C_B \left( \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} \right)^2 \frac{\langle (qA_Q)^2 \cos qR_m \rangle_{\varphi, \gamma}^{ij}}{I_L}, \quad (13)$$

где  $f_A, f_B$  — атомные факторы компонент,  $I_L = NC_A C_B (f_A - f_B)^2$ ,  $\langle f \rangle = C_A f_A + C_B f_B$ ;  $C_A, C_B$  — атомные концентрации сплава,  $\langle \dots \rangle_{\varphi, \gamma}^{ij}$  — усреднение по углам  $\varphi$  и  $\gamma$ . Коэффициенты  $A_Q$  определяются уравнением

$$A_Q = \hat{D}_Q^{-1} F_Q,$$

где  $\hat{D}_Q$  — динамическая матрица сплава, а  $F_Q$  — квазиупругая сила. В данной работе использовались таблицы средних, рассчитанные в модели Борна—Бегби [17]. Необходимые для расчета значения упругих постоянных сплава Fe — 2 ат. % W принимались равными упругим постоянным железа, которые были взяты из [18].

В качестве примера на рис. 2 для сплава Fe — 2 ат. % W приведена зависимость суммы среднеквадратичных отклонений от характеристической температуры. Критерием выбора правильных значений параметров  $\alpha_i$  и  $\Theta_D$  служил минимум среднеквадратичных отклонений.

### Результаты эксперимента

Результаты измерений интенсивности ДРРЛ сплавом Fe — 2 ат. % W, отожженным при 800°C в течение 2 ч, приведены на рис. 3 (значки 1). Видно, что характер изменений интенсивности в обоих приведенных интервалах углов различен. Так, в первом интервале значения интенсивности падают с ростом  $2\theta$ , а во втором — растут. Рассчитанные

по этим значениям параметры для первых трех координационных сфер оказались соответственно равными  $-0,041$ ;  $-0,156$  и  $0,069$ . Подобный спектр значений параметров  $\alpha_i$  свидетельствует о существовании ближ-

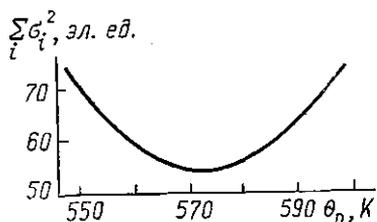


Рис. 2. Зависимость суммы среднеквадратичных отклонений от характеристической температуры

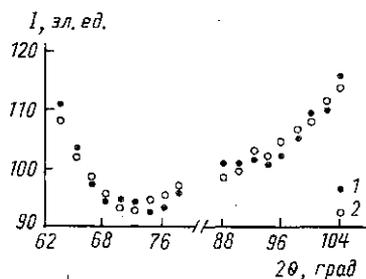


Рис. 3. Зависимость интенсивности ДРРЛ для сплава Fe — 2 ат. % W: 1 — эксперимент, 2 — синтез

него порядка в разбавленном сплаве Fe — 2 ат. % W. Распределение знаков параметров ближнего порядка, выявленное экспериментально методом ДРРЛ, отвечает распределению, характерному для ближнего порядка типа одиночной примеси. Синтезированные по этим значениям  $\alpha_i$  значения интенсивности ДРРЛ также приведены на рис. 3 (значки 2). Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Определенная по значениям интенсивности (рис. 3) величина характеристической температуры  $\Theta_D$  сплава Fe — 2 ат. % W оказалась равной 570 К. Это значительно превышает значение  $\Theta_D$  для чистого железа. Подобное увеличение характеристической температуры коррелирует с установленным ранее (560 К [1]) и свидетельствует о возможности использования метода ДРРЛ для одновременного определения характеристической температуры и параметров ближнего порядка.

## Выводы

1. Методом модельного потенциала предсказано существование ближнего порядка в разбавленном сплаве Fe — 2 ат. % W.
2. Методом ДРРЛ исходя из анализа значений интенсивности рассеяния сплава Fe — 2 ат. % W установлено существование ближнего порядка.
3. Показано, что определение характеристической температуры сплава может быть проведено методом ДРРЛ.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В. и др. // ФММ. 1957. 4, № 3. С. 417. [2] Козырский Г. Я. // Вопросы физики металлов и металлургии. 1956. № 7. С. 28. [3] Курдюмов Г. В., Травина Н. Т. // Проблемы металлургии и физики металлов. 1955. № 4. С. 402. [4] Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Стеллецкая Т. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1956. 20, № 7. С. 723. [5] Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. // ФММ. 1964. 17, № 6. С. 809. [6] Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М., 1977. [7] Фарид Хаваджа, Силов В. М., Ковальчук М. В. // Изв. вузов, Физика. 1976. № 12. С. 21. [8] Силов В. М., Хамами Мохамед Салех // ФММ. 1990. 69, № 4. С. 124. [9] Katsnelson A. A., Silonov V. M., Farid A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1979. 91. P. 11. [10] Кацнельсон А. А., Силов В. М., Хамами Мохамед Салех // Металлофизика. 1990. 12, № 5. С. 119. [11] Animalu A. O. E. // Phys. Rev. 1973.

В8, N 8. P. 3542. [12] Силонов В. М. Межатомные корреляции в твердых растворах металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1990. [13] Cowley J. M. // Phys. Rev. 1950. 77, N 5. P. 669. [14] Hubbel J. H., Veigele Wm. J., Briggs E. A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. 4, N 3. P. 471. [15] Cromer T., Liberman D. // J. Chem. Phys. 1970. 53, N 5. P. 1891. [16] Borie B. // Acta Cryst. 1968. 14. P. 566. [17] Кацнельсон А. А., Крисько О. В., Силонов В. М., Скоробогатова Т. В. Деп. ВИНТИ № 4751. М., 1983. [18] Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник. Киев, 1982.

Поступила в редакцию  
29.09.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35. № 5

УДК 669.017.03:533.77

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СПЛАВЕ ПАЛЛАДИЙ — САМАРИЙ

Г. П. Ревкевич, М. К. Миткова\*), А. А. Кацнельсон, З. В. Панина, И. Н. Аверцева, М. В. Раевская

(кафедра физики твердого тела)

Рентгенографическими методами установлено, что насыщение сплавов Pd—Sm водородом приближает их к фазовому равновесию. Эти процессы идут с максимальной скоростью в областях когерентного рассеяния с ориентировкой (100); при отжиге — в областях с ориентировкой (110).

Электролитический метод является одним из широко используемых методов получения насыщенных водородом металлов и металлических сплавов. Для ряда систем, в которых идут мартенситные превращения, было обнаружено, что электролитическое насыщение водородом приводит к фазовым превращениям [1], причем меняется температура превращения [2, 3]. Влияние электролитического наводороживания на фазовые превращения может быть связано с тем, что насыщение ведется при достаточно высоких давлениях ( $P(\text{атм})=1,7 \cdot 10^4$  ( $\text{мА/см}^2$ ) [4]), т. е. может происходить смещение фазовых границ. К тому же следует учитывать, что водород является третьим компонентом и его влияние на фазовое равновесие может сказываться и после прекращения насыщения.

В настоящей работе впервые начато изучение влияния электролитического наводороживания на фазовое равновесие в системе палладий—самарий, в которой фазовые превращения обеспечиваются диффузией атомов самария. Была рассмотрена зависимость этого влияния от кристаллографической ориентировки областей когерентного рассеяния по отношению к потоку атомов водорода.

### Материалы и методика эксперимента

Изучались четыре образца сплава Pd—Sm. В двух образцах концентрация самария составляла 8,2 ат. %, в одном — 5,8 ат. %. Четвертый образец, несмотря на гомогенизирующий отжиг, оказался двухфазным: на рентгенограмме были обнаружены две системы дифракционных максимумов. В одной из фаз концентрация самария составила 3,5 ат. %, в другой — 5,5 ат. % в среднем по образцу — 4,5 ат. %. Точность определения концентрации самария невелика ( $\sim 0,5$  ат. %), поскольку

\*) Болгария.