

Эти процессы за счет быстрого нагрева шихты протекают одновременно с процессом образования гетерогенного расплава одновременным плавлением всех компонентов, который в итоге, перемешивается, образуя гомогенный силикатный расплав за счет понижения вязкости.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева исследуемого сырья более 1000 °С в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Сверхвысокие скорости нагрева сокращают время образования гетерогенного расплава и уменьшают удельные энергозатраты (1,5–2,1 кВт/кг), что в 2–2,5 раза меньше, чем в существующих технологиях. Процесс получения силикатных расплавов в условиях низкотемпературной плазмы протекает в две стадии: одновременное плавление всех фаз шихты с образованием гетерогенного расплава и гомогенизация расплава в условиях пониженной вязкости (менее 10 Па·с) за счет перегрева материала.

Литература

1. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы угольных ТЭС // Теплоэнергетика. – 2010. – № 4.
2. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. №4. 2011. С. 16-21.
3. Min'ko N. I., Bessmertnyi V. S., Dyumina P. S. / Use of Alternative Energy Sources in the Technology of Glass and Glass Ceramic Materials / Glass and Ceramics - vol. 59, no. 3, pp. 77-79, 2002
4. Ефимов Н.Н. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Н.Н. Ефимов, В.И. Паршуков, Е.А. Яценко [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – № 2. – С. 17–21.
5. Волокитин О. Г. Тимонов Е. В., Волокитин Г. Г., Никифоров А. А., Чибирков В. К. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Патент 2503628 РФ, С03 В37/04, Опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.
6. Volokitin G. G.. Technology for producing mineral fibers by recycling ash-sludge and oil-shale wastes / Volokitin G. G., Skripnikova N. K., Volokitin O.G., Volland S. // Glass and Ceramics. – 2011. Vol. 68, Pp 239-241.
7. Volokitin G. Complex research of molybdenum ore tailings / Volokitin G., Skripnikova N., Volokitin O., Iuriev I., Shekhovcov V. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. No. 71.
8. Abzaev Yu. A. Investigation of the Melting of Quartz Sand by Low-Temperature Plasma/ Abzaev Yu. A., Volokitin G. G., Skripnikova N. K., Volokitin O. G., Shekhovtsov V. V. // Glass and Ceramics. – 2015, Vol. 72, Pp. 225-227.
9. Volokitin O. G. Mineral Fiber Production Based on Ash from the Republic of Kazakhstan Using Low-Temperature Plasma Apparatus./ Volokitin O. G., Volokitin G. G., Skripnikova N. K. Glass and Ceramics January 2014, Volume 70, Issue 9-10, pp 340-343.
10. Vlasov V.A., Volokitin O.G., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V., A Pfuch. Non-equilibrium melting processes of silicate melts with different silica content at low-temperature plasma. Journal of Physics: Conference Series 652 (2015) 012022. pp. 1-6.
11. Волокитин Г.Г. Плазменные технологии в строительстве / Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шиляев А.М., Петроченко В.В.. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2005. 291 с.

УДК 539.26..669.21/23

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-159-167

Рентгеноструктурные исследования изменения атомного дальнего порядка в сплаве Ni₄Mo со сверхструктурой D1_a

Э. В. Козлов¹, А. А. Клопотов^{1,2}, А. И. Потеев², Т. Н. Маркова¹,
С. А. Поробова¹, О. Г. Волокитин¹, В. Д. Клопотов³

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, Россия, Томск, пл. Соляная 2,
e-mail: porobova.sveta@yandex.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Россия, Томск, пл. Ленина 36, e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, пл. ул. Ленина 30, e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Аннотация

Представлены результаты рентгеноструктурного исследования процесса разупорядочения сплава Ni₄Mo. Установлено, что переход D1_a → A1 является ФП I рода. Установлены особенности температурной зависимости параметра дальнего порядка $\eta = \eta(T)$, что позволило сделать предположение о существовании в области ФП D1_a → A1 слабоустойчивых структурных состояний, которые трудно зафиксировать при помощи закалки.

Ключевые слова: фазовые переходы порядок-беспорядок, рентгеноструктурный анализ, сплав Ni₄Mo, параметры дальнего порядка.

X-ray Diffraction Study of Long-range Atomic Order in Ni₄Mo Alloy with D1a Superstructure

E. V. Kozlov¹, A. A. Klopotov^{1,2}, A. I. Potekaev², T. N. Markova¹, S.A. Porobova¹,
O. G. Volokitin¹, V. D. Klopotov³

¹Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya Sq., Tomsk, 634003 Russia,
e-mail: porobova.sveta@yandex.ru

²National Research Tomsk State University, Lenin Avenue, 36, Tomsk, 634050, Russia,
e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

³National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russia,
e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Abstract

The paper presents the results of x-ray diffraction study of the Ni₄Mo alloy disorder process. The D1a → A1 transition was found to be the first-order phase transition. The peculiarities of temperature dependence of $\eta = \eta(T)$ long-range order parameter were determined, which gave reason for assuming that semi-stable structural states which are difficult to record by hardening exist in the D1a → A1 phase transition.

Keywords: order-disorder phase transitions, x-ray diffraction analysis, Ni₄Mo alloy, long-range order parameters.

1. Введение

Перспективными в прикладном аспекте являются исследования по изучению природы стабильности фаз в сплавах и фазовых превращений в них. Сплавы, в которых происходят фазовые переходы порядок-беспорядок относятся к классу функциональных материалов. В этом направлении актуальными являются работы по изучению явлений атомного упорядочения и превращению порядок-беспорядок (П-Б) в сплавах, а также сопровождающим эти явления изменения кинетических, гальваномагнитных, термоэлектрических, магнитных и других свойств. В классе этих материалов уникальными физико-механическими свойствами обладают упорядоченные фазы со сверхструктурой $D1_a$, которые наблюдаются в сплавах Ni₄Mo. Сплавы из систем Ni-Mo являются основой функциональных материалов, обладающих высокими резистивными свойствами, жаропрочности, уникальными свойствами по водородной абсорбции и десорбции для оксидных катодов, и др. [1-4].

Фазовые переходы в сплаве Ni₄Mo многократно исследовались при помощи различных методик [6-10], тем не менее особенности изменения структурных свойств в области ФП до конца не изучены.

Ранее нами в [11, 12] проведены рентгеноструктурные исследования фазового перехода порядок-беспорядок (П-Б) в сплаве Ni₄Mo и получены температурные зависимости атомного дальнего порядка и изменение структурного состава в области фазового перехода (ФП). Данная работа продолжает исследование ФП в сплаве Ni₄Mo в этом направлении. Цель работы представить более подробные результаты, описывающие особенности расчета структурного фактора, параметра дальнего порядка на основе рентгеноструктурных данных по определению степени дальнего порядка (ДП) в сплаве Ni₄Mo со сверхструктурой $D1_a$.

2. Материалы и методика эксперимента

Сплавы для исследования были приготовлены из металлов Ni, Mo чистотой 99,96% индукционной плавкой в среде аргона. Для уменьшения ликвации сплавов по плотности, предварительно выплавленные слитки после охлаждения подвергались повторному индукционному переплаву в среде аргона с последующей разливкой жидкого сплава в металлический водоохлаждаемый кокиль. Получение слитки были подвергнуты свободной ковке при температуре 1150°C, при этом им была придана форма полос. Затем полученные заготовки сплавов Ni₄Mo проходили диффузионный отжиг при температуре 1200°C в течение 100 часов. Химический анализ подготовленных исследования заготовок показал, что в сплаве Ni₄Mo концентрация Mo ~ 20,7±0,1 ат. %.

Разупорядоченное состояние сплавов Ni₄Mo достигали при помощи закалки от температур 1050°C в ледяную воду. Упорядочение сплавов проводили при помощи ступенчатых отжигов охлаждением со скоростью 5°/сутки от $T < T_k$ до температуры 400 °C. Для получения температурных зависимости параметра дальнего порядка $\eta(T)$ полностью упорядоченные образцы разупорядочивались при помощи последовательного повышения температуры отжига вплоть до температуры T_k . Равновесное значение состояния дальнего порядка, соответствующее каждой температуре отжига, фиксировались закалкой в холодную воду.

Рентгеноструктурные исследования сплавов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1,5 в отфильтрованном CuK α –излучении.

Рентгеноструктурные исследования для определения параметра дальнего порядка η проводили на порошковых образцах, напильных из массивных кусков сплава Ni₄Mo для исключения текстуры и

экстинции [13]. Параметр дальнего порядка η рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей сверхструктурных и основных рефлексов с учетом необходимых поправок [14, 15].

2. Кристаллическая структура, параметр дальнего порядка и структурный фактор сплавов со сверхструктурой $D1_a$

Характерной особенностью сплавов со сверхструктурой $D1_a$ является то, что положение сверхструктурных максимумов ДП и диффузных максимумов ближнего порядка (БП) не совпадает. Фазовое превращение П-Б в сплавах вызывает изменение симметрии кристаллической решетки и сопровождается образованием сложной доменной структуры. Картину осложняет присутствие двойников превращения, антифазных границ (АФГ) и дефектов упаковки.

Элементарные ячейки структур А1 и $D1_a$ представлены на рис. 1 а, б. Координатные преобразования от исходной ГЦК-решетки к осям структуры $D1_a$ даны на рис. 1 в. Следует отметить, что объем элементарной ячейки сверхструктуры $D1_a$ больше объема разупорядоченной структуры А1 больше в 2,5 раза.

Рентгеноструктурными исследованиями в упорядоченном и разупорядоченном состояниях определены структурно-фазовые состояния сплавов Ni_4Mo (табл. 1). В закаленном состоянии сплавы Ni_4Mo представляет неупорядоченной решетки со структурой на основе ГЦК. Упорядочивающие отжиги приводят к образованию сверхструктуры $D1_a$. На рентгенограмме от сплава Ni_4Mo со сверхструктурой $D1_a$ в результате упорядоченного расположения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки появляются новые дифракционные максимумы (сверхструктурные рефлексы). Кроме того упорядоченное расположение атомов вызывает тетрагональное искажение исходной ГЦК решетки, которое сопровождается расщеплением всех основных линий кроме (111) и (222) (рис. 2). Индексирование рентгенограммы дает совокупность рефлексов (110), (101), (200), (211), (310), (002) и т.д. в установке вновь возникающей структуры $D1_a$. Однако, при интерпретации процесса упорядочения в структуре $D1_a$ удобно связывать структурные характеристики упорядоченного состояния со структурными характеристиками упорядоченного состояния. Поэтому часто используют индексирование рефлексов в установке простого куба:

$$\left(\frac{2}{5} \frac{4}{5} 0\right), \left(\frac{3}{5} \frac{1}{5} 1\right), \left(\frac{6}{5} \frac{2}{5} 0\right), (1 1 0), (2 0 0), (0 0 2).$$

Тогда, если упорядочение не изменит межатомных соотношений:

$$a_{ГЦК} = \frac{a_{D1a}}{\sqrt{2,5}}, \quad c = c'_{D1a}. \quad (1)$$

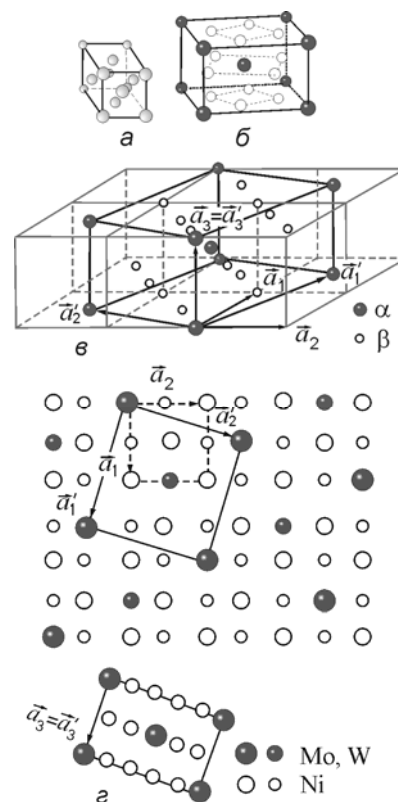


Рис. 1. Элементарные ячейки разупорядоченной структуры А1 (а), упорядоченной сверхструктуры $D1_a$ (б), схематическое представление осевых соотношений между А1 и $D1_a$ структурами (в) и проекции плоскостей (001), (110) и координатные преобразования $A1 \rightarrow D1_a$ (z)

Таблица 1

Структурные параметры в сплаве Ni_4Mo в разных структурных состояниях

Сплавы	Структура А1	Структура $D1_a$		Источник
	Параметры элементарной ячейки, нм	c/a	Степень ДП η	
Ni_4Mo	$a=0,36082$	$a=0,5728$ $c=0,3572$	1,0	
Ni_4Mo	$a=0,3612$			[1,2,16]
Ni_4Mo		$a=0,5727$ $c=0,3566$		[16]

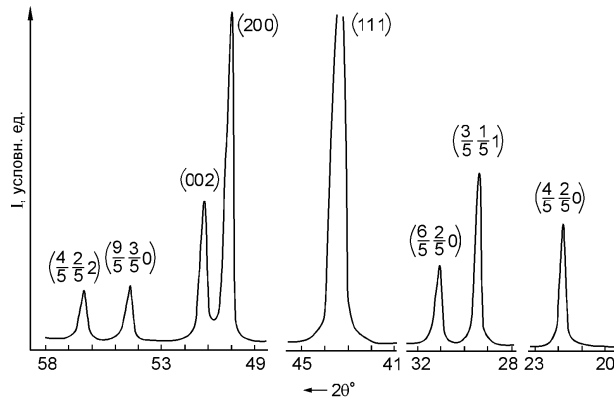


Рис. 2. Участки рентгенограммы сплава Ni_4Mo в упорядоченном состоянии со сверхструктурой $D1_a$

Ниже температуры фазового перехода порядок–беспорядок (П–Б) в сплаве Ni_4Mo происходит образование упорядоченной фазы [17]. Звезда сверхструктурного вектора [21] у этой сверхструктуры $\left(\frac{2}{5}, \frac{4}{5}, 0\right)$, $(2/5 \ 4/5 \ 0)$. Эта звезда не является лифшицевской, но тем не менее, в [22] был сделан теоретический вывод этой сверхструктуры.

В результате упорядочения в этих сплавах возникает решетка $D1_a$ (которая имеет пространственную группу C_{4h}^5 по Шенфлису [19] или $I/4m$ международной классификации [18].) Ячейка $D1_a$ структуры может быть связана с исходной ГЦК ячейкой ось $\vec{c} \parallel \vec{C}$ (\vec{C} – одно из кубических направлений ГЦК решетки), а базисные вектора \vec{a}'_1 и \vec{a}'_2 связаны с базисными векторами ГЦК неупорядоченной решетки следующими соотношениями [21] (рис. 1). Где базисные векторы неупорядоченной ГЦК решетки $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ и базисные векторы ОЦТ сверхструктурной решетки $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$. Из кристаллографических соображений видно, что между параметрами решетки C' и a' в структуре $D1_a$ существует связь $c/a = 0,632$.

$$\vec{a}'_1 = \frac{1}{2}(3\vec{a}_1 + \vec{a}_2), \quad \vec{a}'_2 = \frac{1}{2}(-\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2), \quad \vec{c}' = \vec{a}'_3 = \vec{a}_3$$

Сверхструктура $D1_a$ близка к плотно упакованной [23, 24]. Каждый узел сверхструктуры имеет 12 ближайших соседей (без учета незначительных искажений). В элементарной ячейке сверхструктуры насчитывается два типа кристаллографически различимых узлов (рис. 1, в). В состоянии полного порядка узлы первого типа условно обозначены α , замещаются атомами компонента А (Mo, W).

Координаты узлов типа $\alpha(0,0,0)$, $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Узлы второго типа – β замещаются атомами компонента В (Ni) и имеют координаты $\pm(x,y,0)$, $(\bar{y}, x, 0)$. Общее число узлов в сверхструктурной ячейке равно $10 \times (2\alpha + 8\beta)$. Свободные параметры x и y в соответствии с данными работы [17] равны соответственно $x = 0,4$ и $y = 0,2$.

Известно [25], что структурное состояние бинарных сплавов с двумя типами узлов описывается одним параметром дальнего порядка. В соответствии с этим, для сплавов со сверхструктурной $D1_a$ наиболее приемлем параметр дальнего порядка по Брэггу-Вильямсу, определяемый следующим выражением [12,25]:

$$\eta = \frac{P_A^\alpha - C_A}{1 - \nu}, \quad (2)$$

где P_A^α – вероятность заполнения компонентами А узла α ; C_A – концентрация компонента А, $\nu = \frac{1}{5}$ доля узлов сорта α . Для сплава стехиометрического состава AB_4 концентрация атомов сорта А соответствует концентрации $C_A = \frac{1}{5}$. Концентрация атомов сорта В равна $C_B = 1 - C_A = \frac{4}{5}$. Все вероятности замещения узлов решетки атомами А и В для сверхструктуры $D1_a$ можно записать через параметр порядка следующим образом [25]:

$$P_A^\beta = \frac{1}{5} + \frac{4}{5}\eta; \quad P_B^\beta = \frac{4}{5} + \frac{4}{5}\eta; \quad P_A^\alpha = \frac{1}{5} - \frac{1}{5}\eta; \quad P_B^\alpha = \frac{4}{5} + \frac{1}{5}\eta$$

Несмотря на то, что структурное состояние сплав Ni_4Mo описывается одним параметром ДП, работ по экспериментальному определению зависимости параметра ДП от температуры для этих спла-

вов в литературе сравнительно не много. Так в работах [26, 27], на монокристаллическом сплаве Ni₄Mo параметр ДП определялся при температурах 650 и 700 °С [26, 27].

В реальных сплавах при упорядочении межатомные соотношения изменяются, поэтому соотношение (1) строго не выполняется.

Если (HKL) индексы рефлексов структуры D1_a, а (hkl) – индексы в ГЦК установке (A1 структура), то связь между ними выражается следующими соотношениями:

$$h = \frac{3H - K}{5}, \quad k = \frac{H + 3K}{5}. \quad (3)$$

В табл. 2 приведен переход от индексов установки простого куба к индексам рефлексов структуры D1_a.

Таблица 2

Переход от индексов установки простого куба к индексам рефлексов сверхструктуры D1_a

ГЦК	D1 _a	ГЦК	D1 _a	ГЦК	D1 _a	ГЦК	D1 _a
Основные рефлексы							
111	211	311	501 431	331	631	240	550
200	310	131	341	133	343	042	262
002	002	113	213	313	503 710	024	134
220	420	400	620	420	550	–	–
202	312	040	260	402	622	–	–
022	132						–
Сверхструктурные рефлексы							
$\frac{2}{5} \frac{4}{5} 0$	1 1 0	$\frac{6}{5} \frac{2}{5} 0$	200	$\frac{2}{5} \frac{4}{5} 2$	1 1 2	$\frac{11}{5} \frac{3}{5} 2$	321
$\frac{3}{5} \frac{1}{5} 2$	1 0 1	$\frac{9}{5} \frac{3}{5} 1$	301	$\frac{6}{5} \frac{2}{5} 2$	202	$\frac{13}{5} \frac{1}{5} 1$	421

Закономерность появления основных и сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме сплава Ni₄Mo от сверхструктуры D1_a было проанализировано с помощью структурного фактора *F*. Для этого был проведен расчет структурного фактора для сверхструктуры D1_a. В общем случае структурный фактор [13, 15]

$$F = \sum_m \sum_n f_m^n \exp[-2\pi i(\vec{R}_m \vec{K})] \quad (3)$$

где f_m^n – амплитуда атомного рассеяния атома сорта *m*, находящегося на узле подрешетки *n*; \vec{K} – вектор обратной решетки; $\vec{R}\{x_m^n, y_m^n, z_m^n\}$ – радиус вектора, определяющий подрешетку *n*, занимаемую атомами сорта *m*.

В бинарной упорядоченной системе:

$$f_m^n = P_A^{(n)} f_A + P_B^{(n)} f_B, \quad (4)$$

где $P_A^{(n)}, P_B^{(n)}$ – вероятности замещения атомами А и В узла подрешетки; f_A, f_B – амплитуды атомного рассеяния атомами сорта А и В. Эквивалентные атомные позиции в структуре D1_a позволили провести разделение на узлы двух типов. Для узлов первого типа (0,0,0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(y, \bar{x}, 0)$, $(x, y, 0)$, $(\bar{x}, \bar{y}, 0)$, $(\bar{y}, \bar{x}, 0)$, $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2})$; для узлов второго типа $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$. Здесь *x* и *y* свободные параметры, которые в общем случае зависят от численных значений параметра ДП. Свободные параметры характеризуют смещение атомов из узлов кристаллической решетки в плоскости (001) вдоль соответствующих координатных осей (рис. 1)

Так как *x* и *y* зависят от параметра порядка, то в общем случае интенсивность всех рефлексов зависит от параметра порядка. Поскольку интенсивности основных рефлексов от параметра ДП слабо зависят от него, то можно не учитывать вклад в изменение интенсивности основных рефлексов на рентгенограмме. С учетом выше приведенных соображений выражение для структурного фактора можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
F = & (P_A^1 f_A + P_B^1 f_B) e^0 + (P_A^1 f_A + P_B^1 f_B) \exp[2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)] + (P_A^2 f_A + P_B^2 f_B) \times \\
& \times \{ \exp[2\pi i(hx + ky)] + \exp[2\pi i(-hx - ky)] + \exp[2\pi i(-hx + ky)] + \exp[2\pi i(-hy + kx)] + \\
& + \exp[2\pi i(hy - kx)] + \exp[2\pi i((\frac{1}{2} + x)h + (\frac{1}{2} + y)k + \frac{1}{2}l)] + \exp[2\pi i((\frac{1}{2} - x)h + (\frac{1}{2} - y)k + \frac{1}{2}l)] + \\
& + \exp[2\pi i((\frac{1}{2} + y)h + (\frac{1}{2} + x)k + \frac{1}{2}l)] + \exp[2\pi i((\frac{1}{2} + y)h + (\frac{1}{2} - x)k + \frac{1}{2}l)] \}. \quad (5)
\end{aligned}$$

С учетом того, что структура $D1_a$ центросимметрична получим

$$\begin{aligned}
F = & (P_A^1 f_A + P_B^1 f_B) [1 + \cos(\pi(h + k + l))] + (P_A^2 f_A + P_B^2 f_B) [2 \cos(2\pi(hx - ky)) + 2 \cos(2\pi(hy - kx))] \times \\
& \times \cos(\pi(h + k + l) + 1). \quad (6)
\end{aligned}$$

Подставляя выражения вероятности заполнения компонентами А и В по узлам первого и второго типа $P_A^1, P_B^1, P_A^2, P_B^2$ получим

$$\begin{aligned}
F = & (\frac{4}{5}\eta f_A + \frac{1}{5}f_A + \frac{4}{5}f_B - \frac{4}{5}\eta f_B) \times [1 + \cos(\pi(h + k + l))] + (\frac{1}{5}f_A - \frac{1}{5}\eta f_A + \frac{1}{5}\eta f_B + \frac{4}{5}f_B) \times \\
& \times [2 \cos(2\pi(hx + ky)) + 2 \cos(2\pi(hy - kx))] \times \cos(\pi(h + k + l) + 1) \times \\
& \times [1 + 2 \cos(2\pi(hx + ky)) + 2 \cos(2\pi(hy - kx))] + 2(\frac{1}{5}\eta f_A - \frac{1}{5}\eta f_B) \times \\
& \times [1 + \cos(\pi(h + k + l))] \times [4 - 2 \cos(2\pi(hx + ky)) - 2 \cos(2\pi(hy - kx))]. \quad (7)
\end{aligned}$$

Благодаря допущению, сделанному после формулы (1), общее выражение структурного фактора распадается на два, соответственно: основной F_f и сверхструктурный F_s .

$$F_f = 2(\frac{1}{5}f_A + \frac{4}{5}f_B) \times [1 + 2 \cos(2\pi(hx + ky)) + 2 \cos(2\pi(hy - kx))] \times [1 + \cos(\pi(h + k + l))]. \quad (8)$$

Для $(h+k+l) \neq 2n$ и $(h-k+l) = 2n$, где n принимает целочисленные значения $n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.

$$F_s = \frac{2}{5}\eta (f_A - f_B) \times [1 + \cos(\pi(h + k + l))] \times [2 - \cos(2\pi(hx + ky)) + \cos(2\pi(hy - kx))]. \quad (9)$$

Для $(h+k+l) = 2n$ и $(2h+k) \neq 5n$ получим

$$F_s = 2\eta(f_A - f_B). \quad (10)$$

Из приведенных выражений (8-10) видно, что только часть структурного фактора зависит от параметра ДП и это делает возможным его экспериментальное определение в сплавах с $D1_a$ структурами. Свободные параметры x и y в структурных факторах F_f и F_s взяли равными $x = 0,4$ и $y = 0,2$ [17].

По значениям интенсивностей основных и сверхструктурных линий с учетом факторов: структурных (F_f и F_s), Дебая-Валлера ($2B_f$ и $2B_s$), повторяемости (P_f и P_s), абсорбционного (A_f и A_s), геометрического (L_f и L_s) и поляризационного (Φ_f и Φ_s), вычисляли параметр атомного дальнего порядка в сверхструктуре $D1_a$ [15]. Здесь подстрочные индексы f и s у факторов относятся к основным и сверхструктурным рефлексам на рентгенограмме, соответственно.

$$\eta = \left[\frac{I_s P_f \Phi_f L_f A_f F_f^2 \times \exp[-2B_f(\sin \theta)/\lambda]^2}{I_f P_s \Phi_s L_s A_s 4(f_A - f_B)^2 \times \exp[-2B_s(\sin \theta)/\lambda]^2} \right]^{1/2} \quad (11)$$

Для вычисления значений структурного фактора в формулах (8-10) были определены атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей по Хартри-Фоку и Томасу-Ферми элементов с учетом поправок на аномальную дисперсию $\Delta f'$ и $\Delta f''$ [15].

В сплавах, состоящих из атомов разного сорта, поправка на фактор Дебая-Валлера в формуле (2.3.1) имеет вид: $\exp\left(\frac{-2B \times \sin^2 \Theta_{\text{HKL}}}{\lambda^2}\right)$. Здесь B – тепловой фактор Дебая-Валлера; Θ_{HKL} – угловое положение брэгговского максимума HKL на рентгенограмме; λ – длина волны рентгеновского излучения.

В приближении, что смещения атомов разного сорта одинаковы, это выражение может быть записано в следующей форме [28]:

$$I = I_0 \times \exp(-2M) \quad (12)$$

Здесь I_0 – интенсивность структурной линии без учета фактора Дебая-Валлера, I – интенсивность с учетом фактора Дебая-Валлера. Фактор Дебая-Валлера в упорядоченных сплавах, состоящих из двух подрешеток (например, структура $D1_a$), вычисляли при помощи построения графиков по экспериментальным значениям, полученных для сверхструктурных и основных линий в координатах $1/2 \ln(I_{\text{HKL}}/P\Phi |F|^2)$ от $\sin^2 \Theta_{\text{HKL}}/\lambda^2$. Тангенс угла наклона линий полученных с этих графиков, численно равен V_f и V_s для основных и сверхструктурных линий, соответственно [29].

Тепловое диффузное рассеяние (ТДР) имеет тенденцию сосредотачиваться около брэгговских рефлексов [29, 30, 31], поэтому в интегральную интенсивность брэгговских рефлексов всегда входит некоторая доля ТДР.

В работе была проведена оценка вклада ТДР. Было установлено, что в исследуемом сплаве вклад в интенсивность от ТДР порядка 2-5%. Поэтому влияние ТДР на интенсивность брэгговских рефлексов не принималось в расчет.

Значительное влияние на интенсивность брэгговских рефлексов на рентгенограмме могут оказать экстинционные эффекты [32, 31].

Согласно литературным данным [14], порошковые образцы относительно мало подвержены эффектам экстинции. Действительно, на зависимости $1/2 \ln(I_{\text{HKL}}/P\Phi |F|^2)$ от $\sin^2\Theta_{\text{HKL}}/\lambda^2$ действие экстинции на интенсивность рефлексов исследуемых сплавов проявлялась незначительно и поэтому не учитывалась.

Погрешность определения параметра атомного дальнего порядка в упорядоченной фазе со структурой $D1_a$ равна $\pm 0,05$.

4. Изменение параметра ДП в области фазового перехода $D1_a \rightarrow A1$

В результате длительной термической обработки в сплаве Ni_4Mo возникает упорядоченная структура $D1_a$, которая проявляется в появлении сверхструктурных линий на рентгенограмме (рис. 2). В достигнутом однофазном упорядоченном состоянии упорядоченной фазе $D1_a$ параметр ДП сплава $\eta = 1,0$. Последовательное повышение температуры отжига от 400°C до 700°C не изменяет структурно-фазового состояния сплава при постоянном значении параметра порядка $\eta = 1,0$. Начиная с температуры $T = 860^\circ\text{C}$ на дифракционной картине появляются дополнительные рефлексы фазы от разупорядоченной фазы $A1$ параметр которой равен $0,3619$ нм. С этой температуры равновесным становится двухфазное состояние ($D1_a + A1$). Это находит отражение в том, что на рентгенограмме брэгговские рефлексы разупорядоченной фазы $A1$ накладываются на тетрагональные дублеты фазы $D1_a$. Для определения параметра ДП и объемной доли сосуществующих фаз в двухфазной области профиль мультиплетов разделили по методу [34]. С учетом и это позволило выделить компоненты, соответствующие обеим фазам.

Доля разупорядоченной фазы $A1$ в зависимости от температуры закалки приведена на рис. 3а, а изменение концентрации молибдена в разупорядоченной фазе - на рис. 3б. Достаточно узкая ($16 \pm 3^\circ\text{C}$) двухфазная область имеет верхнюю границу при температуре $876 \pm 3^\circ\text{C}$, выше которой сплав находится в однофазном состоянии и обладает разупорядоченной структурой $A1$ с параметром решетки при комнатной температуре $a = 0,3608$ нм.

Полученная в настоящей работе температура перехода П-Б T_k с большой точностью согласуется с данными работ [17, 35-37].

Изучение состояния ДП в фазе $D1_a$ показывает, что параметр ДП сплава Ni_4Mo незначительно изменяется с изменением температуры от 1,0 при низких температурах до минимального значения $\eta = 0,85 \pm 0,03$ при температуре фазового перехода П-Б (рис. 3).

Среднее по объему значение параметра ДП η эффективное обусловленное смесью фаз $D1_a$ и $A1$, в зависимости от температуры, приведено на рис. 3.

В исследуемом сплаве Ni_4Mo фазовый переход П-Б сопровождается структурным фазовым переходом $D1_a \rightarrow A1$. При этом ФП наличие двухфазности в области перехода свидетельствует о том, что это переход ФП I рода. Проведем сравнение экспериментальной зависимости $\eta = \eta(T)$ в сплаве Ni_4Mo (рис. 3) с расширенной классификацией ФП (рис. 4) [12]. По этой классификации в сплаве Ni_4Mo усредненная зависимость $\eta = \eta(T)$ относится к переходу ФП I рода (рис. 4, б). Если использовать для анализа изменение дальнего порядка в фазе $D1_a$, то изменение $\eta = \eta(T)$ не попадает ни к одной из предложенных схем в классификации.

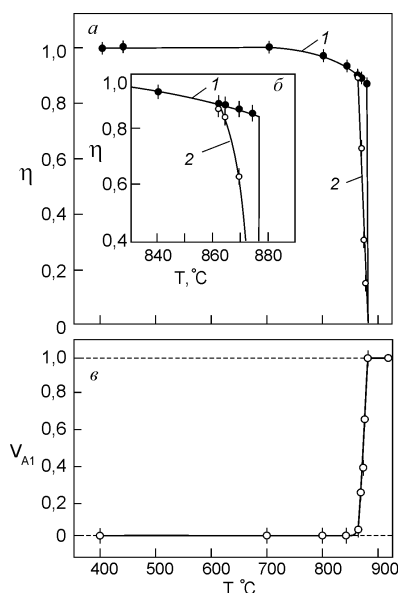


Рис. 3. Зависимости параметра ДП от температуры закалки в сплаве Ni_4Mo (кривая 1 – параметр в упорядоченной фазе $D1_a$; кривая 2 – параметр порядка усредненный по всему образцу с учетом разупорядоченной фазы $A1$) (а). На вставке (б) зависимость $\eta(T)$ в увеличенном масштабе в области T_k , предшествующей ФП $D1_a \rightarrow A1$. Объемная доля фазы $A1$ от температуры закалки (в).

Возможно, это связано с тем, полученная экспериментальная зависимость $\eta = \eta(T)$, которая была получена на закаленных образцах, отражает то, что в процессе закалки невозможно зафиксировать равновесное состояние дальнего порядка в упорядоченной фазе $D1_a$ из двухфазной области. Это позволяет сделать предположение о существовании в области ФП $D1_a \rightarrow A1$ слабоустойчивых структурных состояний, которые трудно зафиксировать при помощи закалки.

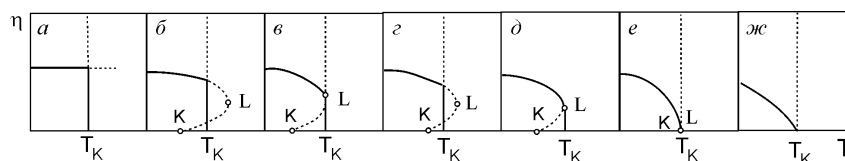


Рис. 4. Классификация ФП с учетом поведения параметров дальнего порядка: а) – ФП I рода; б) – ФП I рода П-Б; в) – критическое разупорядочение I рода; г) – критическое упорядочение I рода; д) – критический ФП I рода; е) – аномальный ФП I рода; жс) – ФП II рода [12]

5. Заключение

Рентгеноструктурными исследованиями процесс разупорядочения сплава Ni_4Mo проводили при помощи фиксации структурно-фазовых состояний закалкой в ледяную соляную воду. Установлено, что переход $D1_a \rightarrow A1$ является ФП I рода. Особенности температурной зависимости параметра дальнего порядка $\eta = \eta(T)$ позволили сделать предположение о существовании в области ФП $D1_a \rightarrow A1$ слабоустойчивых структурных состояний, которые трудно зафиксировать при помощи закалки.

В статье использованы результаты, полученные при частичной поддержке проекта (№ 8.1.42.2015), в рамках Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015-2016 г. и по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации и в рамках государственного задания в сфере научной деятельности по заданиям №11.351.2014/К и 3.295. 2014/К.

Литература

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / под ред. Симса, Столофа, Хагеля, кн.2. М.: Металлургия, 1995. - 384 с.
2. The effect of ordering on the environmental embrittlement of Ni_4Mo alloy / Cheng X.Y., Wan X.J. // Scripta Materialia 46 465-470 (2002).
3. The effect of atomic ordering on the hydrogen absorption and desorption of Ni_4Mo alloy / Cheng X.Y., Lin G. W. and Li H.G. // Scripta Materialia 50 1293-1296 (2004).
4. Effect of atomic ordering on the hydrogen-induced environmental embrittlement of Ni_4Mo intermetallics / Cheng X.Y., Lin G.W. and Li H.G. // Intermetallics 13 289-294 (2005).
5. High resolution electron microscopic study of the ordering processes in Ni_4Mo alloy / Lee K. H., Hiraga K., Shindo D. and Hirabayashi M. // Acta Metallurgica 36(3), 641-649 (1988).
6. Kingetsu T., Yamamoto M., Nenno S. Orientation dependence of surface energy change on ordering in Ni_4Mo alloy // Surface Science, 1984. Vol. 146, N 1, 2. P. L547-L550
7. Matsumura H. S., Kuwano N., Oki K. Shindo D. Short range order in Ni_4Mo and its high resolution electron microscope images. Acta Materialia. 1998. V.46, № 14. P. 4955-4961
8. Yamamoto M., Seidman D. N. The quantitative compositional analysis and field-evaporation behavior of ordered Ni_4Mo on an atomic plane-by-plane basis: An atom-probe field-ion microscope study. Surface Science. 1983. V. 129, N 2-3. P. 281-300
9. Tanner L.E., Leamy H.I. Order-Disorder Transformation in Alloys. Ed Warlimont. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., 1974 p. 180.
10. Козлов Э.В., Пушкарева Г.В., Кушнаренко В.М., Конева Н.А. Исследование кинетики роста антифазных доменов в сплаве Ni_4Mo . Известия ВУЗов. Физика. 1977. № 1. С. 84 – 89.
11. Козлов Э.В., Кушнаренко В.М. Рентгеноструктурное исследование фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве Ni_4Mo . ФММ. 1978. Т.46, вып. 2. С. 320 – 324
12. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука. 1989. 247 с.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: ФМ, 1961. 602 с.
14. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
15. Миркин Л. М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: ГИФ - МЛ, 1961. - 863 с.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. Москва: Машиностроение, 1996-2000. Т. 1-3.
17. Harker D. The Crystal Structure of Ni_4Mo . The J. of the Chem. Phys. -1944.-V.12. - N7.-P.315-317.
18. International Tables for X-Ray Crystallography. V.I. Lonsdale K., Birmingham. The Kynoch Press. 1959. 341 P.
19. Смитлз Дж. - Металлы. М.: Металлургия, 1983. 446 с.
20. Ruadi E., Dalavignetta F., Amellinc A., Electron Diffraction and Electron Macroscopic Study of Long and Short-Range Order in Ni_4Mo and of the Substructure Resulting from Ordering // Phys.Stat.Sol.-1968.-V.28.-P.305-328.
21. Козлов Э.В. Превращение порядок-беспорядок и устойчивость упорядоченного состояния. Известия вузов. Физика. 1976. № 8. С. 82 – 92.
22. Штерн Д.М., Козлов Э.В. Теоретическое предсказание структур ГЦК и ОЦК бинарных упорядоченных фаз. Известия вузов. Физика. 1985. № 6. С. 26 – 33.

23. Harry J., Beattie Jr. Close-Packed Structures. Intermetallic Compounds. Ed. by Westbrook. Blew York, London Sydney.- 1968.-P.144-165.
24. Beck P.A., Possible Close-Packed Ordered Structures Related to MoNi₄. Acta Cryst. 1968. B.24. P.1447-1481.
25. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ФМЛ, 1958. С. 308.
26. Ling Fu. Wen, Starke E.A. The Disorder – Order Transformation in Ni₄Mo // Advances in X-Ray Analysis. 1972. V.15. P. 319-329.
27. Ling Pu. Wen, Starke E.A. The Development of Long-Range Order and the Resulting Strengthening Effects in Ni₄Mo. Acta Met. 1971. V.19, N8. P.759-768.
28. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.:ИЛ. 1950. 572 с.
29. Warren B. X-Ray Diffraction. Addition. Warley. New York. 1969.
30. Chipman D.R. X-ray Study of the Local Atomic Arrangement in Partially Order Cu₃Au. J.Appl. Phys. 1956. V.27. P.739-746
31. Chipman D.R., Paskin A. Temperature Diffuse Scattering of X-ray's in Cubic Powders II. Conection Integrated Intensity Measurements. J.Appl.Phys. 1959. V.30 P.1998-2001
32. Zachariasen W.H./Experimental Test of the General Formula for the Integrated Intensity of a Real Crystals. Acta.Cryst. 1968. V.A24. N1. P.212-216
33. Chandrasenkhar S.Experimetal Method of Correcting for Exttution in Crystals. Acta.Cryst. 1960. V.13.N8. P.588-594
34. Rechinger W.A. A Correction for α_1, α_2 Doublet in the Measurement of Widths of X-Ray Diffraction Lines. J. Scient. Instr.1948.V.25. P.254-255.
35. Ellinger P. N. The Nickel-Molybdenum System. Transaction of the Am. Soc. Metals.-1942. V.30. P.607-638.
36. Heigwegen P., Reick G.D. Determination of the Phase Diagram of the Molybdenum-Nickel System Using Diffusion Copies and Equilibrated Alloys. Z. Metallkunde. 1973. Bd.64, №.6. S.450-453
37. Casselton R.E.W., Hume-Rothery V. The Equilibrium Diagram of the System Molybdenum-Nickel // Journal of the Less Common Metals. 1964. V.7. P.212-221.

Сведения об авторах

Козлов Эдуард Викторович, д.ф.-м.н.. профессор, заведующий кафедрой «Физика», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 3, г. Томск, 634003 Россия, +7(3822) 65-42-65, e-mail: kozlov@tsuab.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н.. профессор, профессор каф. «Прикладная математика и материаловедение Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 3, г. Томск, 634003 Россия, +7(3822) 65-07-23 e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н.. профессор, Директор Сибирский физико-технический институт Томский государственный университет, ул. Ленина 36, г. Томск, 634050, Россия, +7(3822) 65-07-23 e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Маркова Татьяна Николаевна, аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 3, г. Томск, 634003 Россия, +7(3822) 65-07-23, e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Поробова Светлана Александровна, магистр, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 3, г. Томск, 634003 Россия, +7(3822) 65-32-65, e-mail: porobova.sveta@yandex.ru

Волокитин Олег Геннадьевич, к.т.н., доцент, доцент каф. «Прикладная математика и материаловедение» Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 3, г. Томск, 634003 Россия, +7(3822) 65-04-78, e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

Клопотов Владимир Дмитриевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры Высшей математики Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, 634050, +7(3822) 65-07-23, e-mail: klopotovaa@tsuab.ru

УДК 538.911: 538.915

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-167-173

Дифференциация наночастиц через фрактальную размерность

Сызранцев В. В.^{1,2*}, Викулина Л. С.¹, Бардаханов С. П.^{1,2}, Номоев А. В.^{1,3}

¹Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, Россия, 670000

²Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, Россия, 630090

³Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия, 670047

*e-mail: vvveliga@mail.ru

Аннотация

Проведен сравнительный анализ наночастиц одного химического состава, но разного метода синтеза методами позволяющими определить структуру наночастиц и их поверхностные свойства. Показано, что структурные свойства наночастиц в значительной степени определяются методом их синтеза, что вероятно связано с условиями формирования их кластеров.

Предложено использовать величину фрактальной размерности как базовый параметр для определения различности наночастиц и особенностей их взаимодействия с материалами. Показана взаимосвязь между величиной фрактальной размерности наночастиц трех оксидов и методами их синтеза. Показано, что величина фрактальной размерности линейно зависит от величины удельной поверхности для наночастиц одного метода их синтеза, однако изменение обусловленное изменением метода синтеза более существенно.

На примере вязкости наножидкостей и адгезии полимеров показано, что взаимодействие наночастиц со средой имеет аналогичную особенность.

Ключевые слова наночастицы, кластер, фрактальная размерность, свойства поверхности