ИЗУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВОВ МЕТОДОМ НЕЙТРОНОГРАФИИ

Упорядочение наблюдается в твёрдых растворах замещения. Такой твёрдый раствор получается в том случае, когда при сплавлении двух металлов атомы растворённого металла замещают атомы растворителя в кристаллической решётке последнего. Распределение атомов обеих компонент твёрдого раствора может быть беспорядочным; если имеется

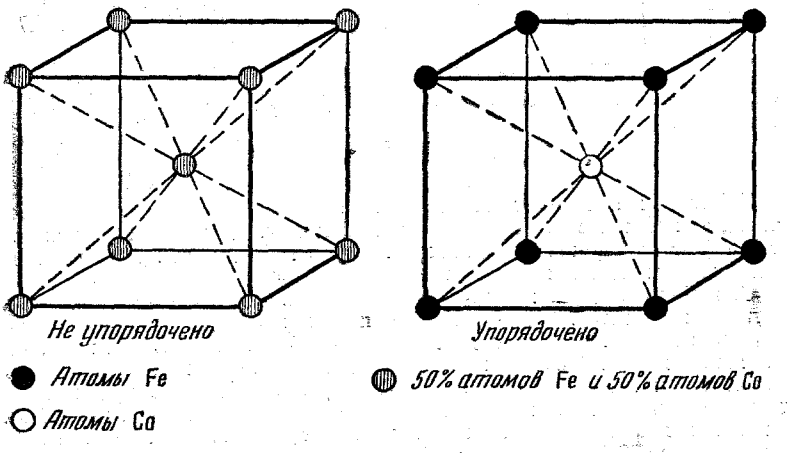

Рис. 1.

например, сплав состава AB, то в каждом узле кристаллической решётки атом A или атом B может встретиться с одинаковой вероятностью. Если вероятности не равны, — мы имеем дело с некоторым упорядочением. Полное упорядочение наступает в том случае, когда атомы одного металла расположены в одних узлах, атомы другого — в других (см. рис. 1). Упорядоченное состояние называется также сверхструктурой.

Изучение упорядочения может быть проведено следующим методом.

Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей, например от плоскости (100) простой кубической решётки (рис. 2), происходит по закону Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2\,d \sin \vartheta. \qquad (1)$$

Это значит, что отражение первого порядка определённой длины волны λ имеет место при определённом угле падения ϑ и при определённом межплоскостном расстоянии d. Перейдём от простой кубической к пространственно-центрированной решётке. Это равносильно тому,

что между плоскостями (100) поместим новую плоскость (200), совершенно идентичную первым по своим отражательным свойствам, так как плоскость (200) также густо усеяна атомами, как и плоскость (100). При этом нарушается условие (1) $\left(d_{200}=\frac{1}{2}d_{100}\right)$ и отражения под прежним углом ϑ не будет. Множитель, учитывающий относительное изменение интенсивности отражения при переходе от простой к сложной решётке, называется структурной амплитудой. Следовательно, для плоскости (100) пространственно-центрированной кубической решётки структурная амплитуда равна нулю. Она равна нулю также для плоскостей (111), (210), (300) и др. Поэтому пространственно-центрированная кубическая решётка даёт отражения от плоскостей с индексами: (110), (200), (211), (220), (310) и др.

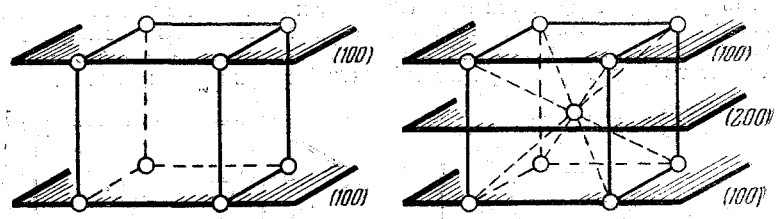

Рис. 2.

Точно такая же картина получается в случае неупорядоченного сплава, так как и в этом случае отражательная способность плоскостей (100) и (200) совершенно одинакова. (Атомы A и атомы B равномерно распределены по всем плоскостям.)

Совершенно другая картина наблюдается в случае наличия сверхструктуры в сплаве. В этом случае плоскость (100) состоит только из атомов A (или B), а плоскость (200) — из атомов B (или A), так как плоскость (200) содержит атомы, расположенные в центре кубической ячейки. Теперь отражение от плоскости (100) не пропадёт совсем, а лишь ослабится по той причине, что структурная амплитуда для плоскости (100) равна разности амплитуд рассеяния атомов A и B, а эта разность не равна нулю. Линии рентгенограммы, возникающие в результате упорядочения, называются линиями сверхструктуры.

Итак, структурная амплитуда основных линий:

$$F \sim |f_A + f_B|, \tag{2}$$

а сверхструктурных линий:

$$F \sim |f_A - f_B|, \tag{3}$$

где f_A и f_B — амплитуды рассеяния для атомов типа A и B соответственно.

В случае неполного упорядочения линии сверхструктуры имеют меньшую интенсивность, причём

$$F \sim |rf_A - wf_B|, \tag{4}$$

где r и w — величины, характеризующие степень упорядоченности сплава ($r+w=1$; $0 \leqslant r,\ w \leqslant 1$).

Чувствительность рентгеновского метода изучения упорядочения зависит от разности амплитуд рассеяния атомов, входящих в сплав: чем меньше эта разность, тем менее интенсивны будут линии сверх-

структуры, тем менее чувствителен метод. Поскольку амплитуда рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна атомному номеру Z, постольку изучение упорядочения в сплавах, компоненты которых имеют близкие атомные номера, весьма затруднительно.

От этого недостатка свободен нейтронно-структурный анализ, ибо для нейтронов амплитуда рассеяния резко и немонотонно меняется с изменением атомного номера и различна для различных изотопов. Более того, для некоторых элементов амплитуды рассеяния нейтронов оказываются отрицательными, что существенно расширяет возможности нейтронно-структурного анализа (см., например, [1]). Поэтому нейтронографическое изучение явления упорядочения сплавов позволяет получать результаты в случаях, недоступных рентгенографии. Такое исследование было проведено [2], например, для сплавов FeCo и Ni_3Mn.

В табл. I приведены амплитуды рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов для некоторых элементов.

Таблица I

Элемент	Амплитуда рассеяния (в 10^{-12} *см*)	
	рентгеновские лучи *)	нейтроны
Mn	4,17	—0,32
Fe	4,33	+0,91
Co	4,54	+0,37
Ni	4,74	+1,04
Ni^{58}	4,74	+1,41
Ni^{60}	4,74	+0,3
Cu	4,95	+0,76
Au	14,90	+0,77

Таблица показывает, что различие в амплитудах рассеяния для рентгеновских лучей в случае сплавов FeCo и Ni_3Mn значительно меньше, чем для нейтронов.

В табл. II даются теоретически рассчитанные относительные интенсивности сверхструктурной линии (100) и основной линии (110) для длин волн: рентгеновских 0,7 Å и нейтронных 1,06 Å при полном упорядочении в случае сплава FeCo. Из таблицы очевидна невозможность применения рентгеновских лучей к данному случаю без использования каких-нибудь особых приёмов, так как невозможно обнаружить диффракционный максимум, в 1390 раз меньший основного. Однако изучение упорядочения может быть без труда проведено с нейтронами.

Таблица II

Относительные интенсивности сверхструктурной (100) и основной (110) линий для сплава FeCo

	Рентгеновские лучи	Нейтроны
$I_{(100)}$	1	1
$I_{(110)}$	1390	6

Эксперимент подтвердил теорию. На рис. 3 приведены нейтронограммы упорядоченного и неупорядоченного образцов сплава FeCo. Неупорядоченный образец был получен путём закалки сплава при 850° С. Упорядоченный образец медленно остывал при 750° С в течение 100 часов. На нейтронограмме упорядоченного образца ясно видны сверхструктурные линии (100), (111) и (210), тогда как на нейтронограмме неупорядоченного образца они отсутствуют. Отношение интенсивности линий (100) и (110) равно 1:5, в то время как теоретический

*) Амплитуды рассеяния рентгеновских лучей даны для $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}2$.

расчет дал 1:6. Довольно хорошее совпадение говорит о высокой степени упорядочения в изучаемом сплаве.

Сплав Ni_3Mn особо интересен тем, что Ni и Mn имеют амплитуды рассеяния разных знаков. Поэтому интенсивность сверхструктурных линий для Ni Mn сравнима с интенсивностью основных, а в некоторых случаях может быть даже больше последних.

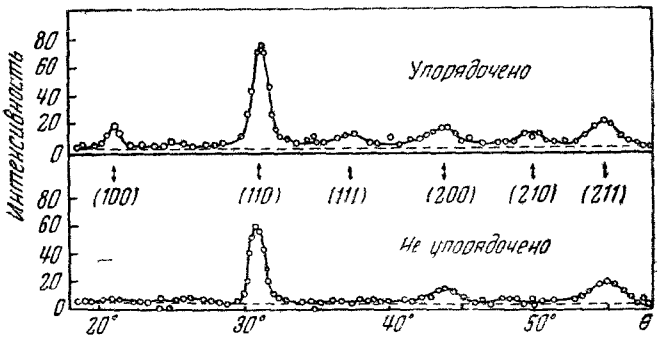

Рис. 3.

На рис 4 представлены нейтронограммы упорядоченного и неупорядоченного образцов сплава Ni_3Mn. Сверхструктурные линии имеют индексы (100), (110), (210) и (211). Различие в индексах со сплавом FeCo объясняется тем, что сплав Ni_3Mn обладает гранецентрированной

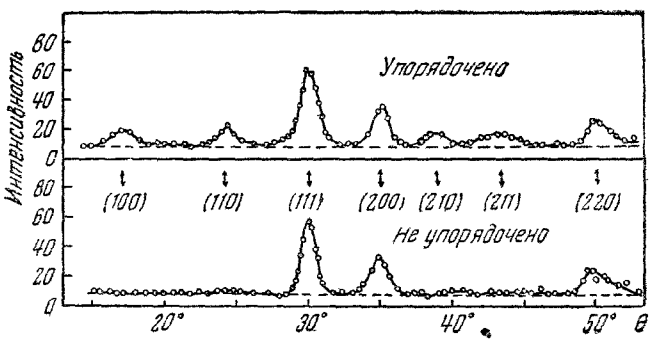

Рис. 4

решеткой, в отличие от пространственно-центрированной решетки сплава FeCo.

Интенсивность сверхструктурных линий вдвое меньше теоретически ожидаемой. Это указывает на то, что образец, полученный медленным остыванием при 550° С в течение 100 часов, упорядочен не полностью. Упорядоченная структура сплава соответствует гранецентрированной решетке с атомами Mn по углам и атомами Ni в центре граней.

Как упоминалось, различные изотопы одного элемента обладают разными амплитудами рассеяния (см., например, табл. I). Это создает

возможность более лёгкого, простого и точного изучения определённых сплавов с тем или иным изотопом или их комбинацией, (что, правда, увеличивает фон некогерентного рассеяния). Чрезвычайно любопытный факт, который не имеет места в других методах структурного анализа, заключается в том, что сплав Ni^{60} Mn не даст на нейтронограмме основных линий, так как амплитуды расеяния Ni^{60} и Mn равны по величине и противоположны по знаку. Сверхструктурные линии этого сплава будут обычной интенсивности. Ni^{60} более предпочтителен при изучении сплавов Ni-Fe, тогда как Ni^{58} или обычный Ni пригоден для изучения сплавов Ni-Co.

В ряде случаев нейтронография подвержена тому же пороку, что и рентгеноструктурный анализ: это случаи, когда разные ядра имеют практически одинаковые амплитуды рассеяния. Для нейтронов такое совпадение редко, причём носит не систематический (как для рентгеновских лучей), а случайный характер. Например, для золота и меди, сплавы которых легко поддаются изучению с помощью рентгеновских лучей, амплитуды рассеяния нейтронов оказались почти равными (см. табл. I) и никакой существенной разницы между нейтронограммами неупорядоченного и упорядоченного сплавов Cu_3Au не наблюдается. Правильно будет и обратное заключение: раз нет разницы между нейтронограммами, амплитуды рассеяния нейтронов на Cu и Au равны. Так впервые было определено значение амплитуды рассеяния нейтронов для золота, величина которой была впоследствии подтверждена экспериментами с образцами чистого металла.

Р. Озеров

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Озеров, УФН **38**, 413 (1949).
2. C. G. Shull, S. Siegel., Phys. Rev. **75**, 1008 (1949).