

## Упорядочение в твердом растворе Ni – 13,1 ат. % W

Лхамсурэнгийн Энхтор, В. М. Силов

---

С использованием методов математической статистики из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) определены параметры ближнего порядка для твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W, отожженного при 750°C и закаленного в диффузионное масло. Эффекты статических смещений учитывали применяя теорию М.А. Кривоглаза. Установлено, что спектр параметров ближнего порядка в твердом растворе Ni – 13,1 ат. % W по характеру близок к спектру сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W.

**Ключевые слова:** твердые растворы, дальний порядок, ближний порядок.

---

Using the modified methods, from intensity of X-ray diffraction scattering calculated short range order parameters of Ni – 13.1 at.% W solid solution, which was annealed at 750°C and oil quenched. Established, that the spectrum of short range order parameters is approximate to the spectrum of the Ni<sub>4</sub>W superstructure.

**Keywords:** solid solutions, long range order, short range order.

---

### Введение

Изучение ближнего порядка в поликристаллических твердых растворах Ni – W проводили в [1 – 6]. В этих работах показано, что на рентгеновских дифрактограммах твердых растворов Ni – W присутствует диффузное рассеяние характерное для ближнего порядка и заметно зависящее от концентрации элементов. Согласно [5] субтонкая структура однофазного твердого раствора не исчерпывается возникновением обычного равномерного ближнего порядка, характеризующегося одинаковыми значениями параметров  $\alpha_i$  во всем объеме образца и быстрым убыванием  $\alpha_i$  с увеличением номера координационной сферы  $i$ . В [6] изучали ближний порядок в монокристаллическом твердом растворе Ni – 10 ат. % W закаленном от 950°C, было установлено чередование знаков параметров ближнего порядка, характерное для сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W. В то же время в [5] на основании рассчитанных значений параметров ближнего порядка был сделан вывод, что в твердом растворе Ni – 13,1 ат. % W сосуществуют два типа областей с ближним порядком по типу Ni<sub>3</sub>W и Ni<sub>4</sub>W. Следует отметить, что атомные объемы

никеля и вольфрама различаются в 1,5 раза, что может приводить к появлению на дифрактограммах дополнительного диффузного рассеяния, связанного с размерным эффектом. Размерный эффект учитывали в обсуждаемых работах но в существенно различных приближениях. Недостаток этих работ — проведение расчетов без использования аппарата математической статистики, что может приводить к дополнительным ошибкам в определении параметров ближнего порядка и установлении типа упорядочения.

Цель данной работы — установление типа дальнего порядка в твердом растворе Ni – 13,1 ат. % W.

Согласно диаграмме состояния сплавов Ni – W [8], приведенной на рис. 1, максимальная растворимость вольфрама в твердом никеле составляет 16,3 ат. % W при перитектической температуре 970°C и с понижением температуры уменьшается, так что при температурах, близких к комнатной, она оказывается несколько больше 10 ат. % W.

Учитывая значения растворимости вольфрама в твердом никеле, для исследования ближнего порядка в никель-вольфрамовых твердых растворах выбран сплав Ni – 13,1 ат. % W. В сплаве такого состава

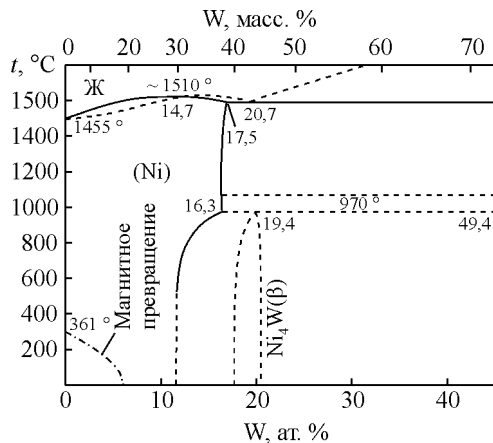


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов Ni – W.

содержание вольфрама достаточно велико для того, чтобы эффекты, связанные с ближним порядком, могли надежно выявиться.

**Методика эксперимента**

Сплав выплавляли в индукционной печи в вакууме и затем гомогенизировали при 1100°C, ковали в прутки и протягивали в ленту. Это состояние принимали за деформированное. Отжиг деформированного образца был проведен в вакуумной печи ((3 – 5)·10<sup>-5</sup> мм рт.ст.) в течение 3 ч при 750°C. Состояние образца фиксировали закалкой в обезгаженном масле.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измеряли на рентгеновском дифрактометре на СоК<sub>α</sub>-излучении с помощью сцинтилляционного счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводили к электронным единицам сравнением с интенсивностью рассеяния плавным кварцем, после чего из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновское, тепловое и двойное брэгтовское рассеяния по методике, описанной в [9].

Наиболее последовательный учет эффектов статических смещений в диффузном рассеянии рентгеновских лучей твердыми растворами был предложен М.А. Кривоглазом [10]. Согласно этой теории связь интенсивности ДРРЛ с Фурье образом параметров межатомных корреляций ε имеет вид

$$I_D = N^2 \langle |C_{\vec{k}}|^2 \rangle [f \bar{Q} \bar{A}_{\vec{k}} - (f_A - f_B)]^2, \quad (1)$$

$$\text{где } \langle |C_{\vec{k}}|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left[ C_A C_B + \sum_{\vec{p}} \epsilon(\vec{p}) \cos \vec{k} \vec{p} \right], \quad (2)$$

$f_A, f_B$  — атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей,

$$\bar{f} = C_A f_A + C_B f_B$$

средний по концентрации атомный фактор.

Векторные коэффициенты  $\bar{A}_{\vec{k}}$  находили из системы алгебраических уравнений в модели Борна-Бегби:

$$D_{\vec{k}ij} \bar{A}_{\vec{k}j} = \bar{P}_{\vec{k}i}, \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3)$$

где для ГЦК-решеток:

$$D_{\vec{k}xx} = a C_{11} \left[ 2 - \cos \frac{kan_x}{2} \left( \cos \frac{kan_y}{2} + \cos \frac{kan_z}{2} \right) \right] +$$

$$+ a (2C_{44} - C_{11}) \left( 1 - \cos \frac{kan_y}{2} \cos \frac{kan_z}{2} \right),$$

$$D_{\vec{k}xy} = D_{\vec{k}yx} = a (C_{12} + C_{44}) \sin \frac{kan_x}{2} \sin \frac{kan_y}{2},$$

$$P_{\vec{k}x} = \frac{ka^2}{12} (C_{11} + 2C_{12}) \sin \frac{kan_x}{2} \times \left( \cos \frac{kan_y}{2} + \cos \frac{kan_z}{2} \right) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial C}, \quad (4)$$

Остальные члены динамической матрицы  $D_{\vec{Q}}$  и вектора  $\bar{P}_{\vec{Q}}$  можно получить посредством циклической перестановки индексов ( $x \rightarrow y \rightarrow z$ ). Входящие в это выражение  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  — упругие постоянные матрицы.

$$I_D(q) = \Phi_0^{AB}(q) - \frac{1}{2} \sum_i C_i \left[ \epsilon^{AA}(r_i) \Phi_i^{AB}(q) \right], \quad (5)$$

где модулирующие функции ближнего порядка, связанные со статическими смещениями нулевой и других координационных сфер, имеют вид

$$\Phi_0^{AB}(q) = \left\langle \left[ (f^A - f^B) + \langle f \rangle (\bar{q} \bar{A}_{\vec{Q}}^{AB}) \right]^2 \right\rangle_{\theta, \varphi}, \quad (6)$$

$$\Phi_i^{AB}(q) = \left\langle \sum_{\vec{R}_s} \left[ (f^A - f^B) + \langle f \rangle (\bar{q} \bar{A}_{\vec{Q}}^{AB}) \right]^2 \cos(\bar{q} \vec{R}_s) \right\rangle_{\theta, \varphi}, \quad (7)$$

где  $i$  — номер координационной сферы,  $C_i$  — координационное число,  $\alpha_i$  — параметр ближнего порядка для  $i$ -ой координационной сферы,

$$|\bar{q}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}, \quad \vec{Q} = \vec{q} - \vec{G}, \quad \vec{G} \text{ — вектор обратной ре-}$$

Таблица 1

Парные коэффициенты корреляции модулирующих функций

Номера сфер	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я	6-я	7-я	8-я	9-я	10-я
1-я	1									
2-я	0,45	1								
3-я	-0,32	0,52	1							
4-я	-0,54	0,12	0,77	1						
5-я	-0,53	-0,21	0,42	0,82	1					
6-я	-0,55	-0,41	0,14	0,63	0,88	1				
7-я	-0,35	-0,32	-0,03	0,35	0,72	0,85	1			
8-я	-0,02	-0,23	-0,23	-0,09	0,31	0,47	0,81	1		
9-я	0,05	-0,15	-0,22	-0,17	0,1	0,27	0,60	0,88	1	
10-я	0,22	0,01	-0,18	-0,29	-0,1	0,00	0,28	0,63	0,88	1

шетки твердого раствора,  $\lambda$  — длина волны используемого рентгеновского излучения,  $\langle \dots \rangle_{\varphi, \gamma}$  — усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния (в сферических координатах по углам  $\varphi, \gamma$ ). В случае кристаллов кубической сингонии расчет можно сократить в 48 раз при усреднении по телесному углу, ограниченному плоскостями  $Z=0, X-Y=0, Y-Z=0$ , а интегрирование проводить с использованием выражений

$$\langle \bar{q}\bar{A}_{\bar{Q}} \rangle_{\varphi, \gamma} = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\bar{q}\bar{A}_{\bar{Q}}) \cos \gamma d\gamma,$$

$$\left\langle (\bar{q}\bar{A}_{\bar{Q}})^2 \right\rangle_{\varphi, \gamma} = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_0} (\bar{q}\bar{A}_{\bar{Q}})^2 \cos \gamma d\gamma, \quad (8)$$

$$\gamma_0 = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left( \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 + \sin^2 \varphi}} \right).$$

Параметры межатомных корреляций связаны с параметрами ближнего порядка Каули соотношением

$$\epsilon_i^{AA} = C_A C_B \alpha_i. \quad (9)$$

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Измеренные значения интенсивности ДРРЛ твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W представлены на рис. 2. Видно, что в первом интервале углов от 12 до 48 градусов по  $2\theta$  выявлен отчетливый максимум, присущий ближнему порядку в расположении атомов компонент. Во втором интервале присутствует существенно более слабый максимум.

Наличие на дифрактограмме твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W двух диффузных максимумов свидетельствует о существовании в нем сильного ближнего порядка в расположении атомов компонент.

Из измеренной зависимости параметров решетки твердого раствора Ni – W от концентрации вольфрама рассчитан параметр статических смещений  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial C}$  равный 1,0, который использовали при расчете модулирующих функций  $\Phi_i^{AB}(q)$  ближнего порядка для твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W

Для выявления достоверности значений параметров ближнего порядка использовали методы математической статистики [11]. Устойчивости значений параметров ближнего порядка были рассчитаны используя парные коэффициенты корреляции между модулирующими функциями ближнего порядка на разных координационных сферах, которые приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что модулирующие функции на соседних координационных сферах, начиная с четвертой сферы попарно коррелируют друг с

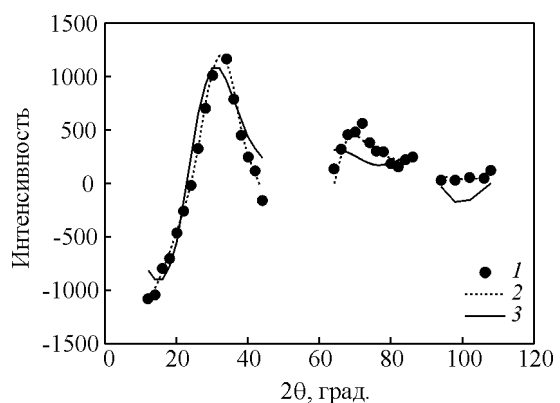


Рис. 2. Зависимость интенсивности ДРРЛ от угла скольжения  $2\theta$  для твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W. 1 – экспериментальные значения; 2 – синтез с использованием параметров ближнего порядка на первых десяти координационных сферах; 3 – синтез с использованием параметров ближнего порядка на первых пяти координационных сферах.

Таблица 2

Значения параметров ближнего порядка и их  $t$ -критериев твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W

$i$	$\alpha_i$	$t$ -критерии	$\alpha_i$	$t$ -критерии	$\alpha_i$ [12] Ni <sub>4</sub> W
$\alpha_1$	-0,13	-13,9	-0,14	-9,8	-0,25
$\alpha_2$	0,24	7,8	0,28	5,9	0,17
$\alpha_3$	0,03	2,5	0,02	0,9	0,17
$\alpha_4$	-0,01	-0,1	-0,07	-1,8	-0,25
$\alpha_5$	-0,09	-5,6	0,00	0,3	-0,04
$\alpha_6$	0,12	2,9	—	—	-0,25
$\alpha_7$	0,02	0,3	—	—	0,17
$\alpha_8$	0,26	2,9	—	—	0,17
$\alpha_9$	-0,06	-2,5	—	—	—
$\alpha_{10}$	0,02	0,8	—	—	—

другом (коэффициенты корреляции превышают значение 0,8), что приводит к дополнительным ошибкам в определении параметров ближнего порядка при использовании метода наименьших квадратов.

В табл. 2 приведен спектр параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  твердого раствора Ni – 13,1 ат. % W на первых десяти координационных сферах, рассчитанный методом наименьших квадратов с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,97$ . Синтезированная кривая интенсивности ДРРЛ, полученная с использованием значений параметров ближнего порядка из табл. 2, представлена на рис. 2. Видно, что синтезированная кривая хорошо описывает экспериментальную зависимость интенсивности ДРРЛ от угла скольжения. Для оценки значимости полученных значений параметров ближнего порядка на первых 10-ти координационных сферах были проанализированы значения их  $t$ -критерия (табл. 2). Видно, что все параметры ближнего порядка кроме параметров на четвертой, седьмой и десятой сферах значимы для данной модели расчета. Из полученных значений  $t$ -критерия и парных коэффициентов корреляции можно заключить, что при данной методике расчета параметров ближнего порядка достоверными могут быть значения только на первых пяти координационных сферах.

Поэтому далее рассчитывали значения параметров ближнего порядка и их  $t$ -критерии на первых пяти координационных сферах, приведенные в пятом и шестом столбцах табл. 2. Коэффициент детерминации при этом уменьшился и стал равным  $R^2 = 0,88$ , что связано с уменьшением количества модулирующих функций. Значение  $t$ -критерия параметра ближнего порядка на пятой сфере значительно меньше двух, что свидетельствует о малой значимости этого параметра. Нужно отметить, что при ограничении количества координационных сфер до пяти  $t$ -критерий параметра ближнего на четвертой

координационной сфере вырос на порядок, что свидетельствует о возросшей значимости этого параметра. Следовательно, для данной модели расчета параметров ближнего порядка достоверными будут значения параметров ближнего порядка на первых четырех координационных сферах. Кривая интенсивности ДРРЛ, синтезированная с использованием рассчитанных значений ближнего порядка на первых пяти координационных сферах, также приведена на рис. 2. Видно, что в первом интервале синтезированные значения хорошо описывает эксперимент, а на следующих двух интервалах — удовлетворительно.

Известно, что в ряде случаев, анализируя спектр параметров ближнего порядка, можно выявить тип дальнего порядка, который устанавливается в твердом растворе. Для аналогичного анализа в последнем столбце табл. 1 приведен спектр параметров ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W на первых восьми координационных сферах [12]. Из сопоставления данных четвертого и последнего столбцов табл. 2 видно, что знаки параметров ближнего порядка изучаемого твердого раствора на первых четырех координационных сферах совпадают со знаками параметров ближнего порядка сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W. Следовательно, можно утверждать, что в твердом растворе Ni – 13,1 ат.% W устанавливается дальнее упорядочение по типу сверхструктуры Ni<sub>4</sub>W.

*Авторы благодарят Инновационный проект Н.2.6.2 Правительства Монголии за материальную поддержку.*

## Литература

1. Baer H.G. Nahordnung und K-Zustand. Z. Metallkde, 1965, v. 56, no. 2, p. 79 – 84.
2. Baer H.G. Die nahordnung im system nickel-wolfram. Z. Metallkde, 1966, v. 57, p. 318 – 322.
3. McManus G.M. Short-range order in some nickel-base alloys. J. Appl. Phys. 1965, v. 36, no. 11, p. 3631 – 3633.
4. Spruiell J.E., Standsbory E.E. X-ray study of short-range order in nickel alloys containing 10.7 and 20.0 at.% molybdenum. J. Phys. Chem. Sol., 1965, v. 26, no. 5, p. 811 – 822.
5. Кацнельсон А.А., Алимов Ш.А., Дажаев П.Ш., Силонов В.М., Ступина Н.Н. Локальное упорядочение и электрическое сопротивление сплавов Ni – W и Pd – Co. ФММ, 1968, т. 26, вып. 6, с. 987 – 995.
6. Силонов В.М., Энхтор Л. Дебаевская характеристическая температура, ближний порядок и устойчивость твердого раствора Ni – 6 ат.%W. ФММ, 1995, т. 38, с. 79 – 85.
7. Ammons A.M., Spruiell J.E. Local atomic arrangements in nickel-10 atomic percent tungsten alloy. J. Appl. Phys., 1968, v.39, no. 8, p. 3682 – 3689.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, т. 3, кн. 1, 880 с.
9. Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Энхтор Л. Экспериментальное и теоретическое исследование ближнего порядка в разбавленных твердых растворах Ni-W. Вестник МГУ. Сер.3. Физика.Астрономия, 2004, по. 6, с. 47 – 49.
10. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983, 408 с.
11. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1986, 366 с.
12. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977, 256 с.

*Лхамсурэнгийн Энхтор* — Монгольский государственный университет (Улан-Батор, Монголия), кандидат физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: [enkhtor@mail.ru](mailto:enkhtor@mail.ru).

*Силонов Валентин Михайлович* — Физический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: [silopov\\_v@mail.ru](mailto:silopov_v@mail.ru).