

Д. БАЛЛИ и М. ЗАХАРОВА

ПЕРЕМЕННАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ Cu — Ni — Fe

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 4 III 1954)

Сплав  $\text{Cu}_4\text{FeNi}_3$  выше  $800^\circ$  является однофазным с кубической графичесентрированной решеткой, ниже  $800^\circ$  — двухфазным с решеткой того же типа. После отпуска при  $650^\circ$  на рентгенограммах дифракционные линии сопровождаются сателлитами <sup>(1)</sup>. Даниель и Липсон <sup>(2)</sup> выдвинули модель для начальной стадии распада твердого раствора в сплавах Cu — Ni — Fe и рассчитали дифракционные максимумы, возникающие на одномерной периодической структуре, в которой рассеивающая способность центров изменялась синусоидально. Результаты показали, что в этом случае каждая дифракционная линия должна сопровождаться группой сателлитов, интенсивность которых не зависит от порядка отражения. Харгривс <sup>(3)</sup> исходил из предположения, что решетка только частично деформирована и что деформация имеет не синусоидальный, а прямоугольный характер; его теоретические выводы приближаются к экспериментальным данным. Однако эти работы не могли выяснить асимметрию интенсивности и распределение сателлитов около основной дифракционной линии, наблюдаемые экспериментально.

Целью данной работы является уточнение модели для начальной стадии распада с учетом количества выделяющихся фаз.

Расчет интерференционных максимумов для деформированной решетки. Предполагается, что общий объем остается постоянным и что в результате диффузии атомов на близком расстоянии возникает зародыш одной фазы, вследствие этого в соседнем участке решетки образуется зародыш другой фазы. В расчете рассматривается одномерная модель, состоящая из центров одинаковой рассеивающей способности с периодом  $a$ . Через  $x$  и  $kx$  обозначаются в единицах длины  $a$  участки цепи, занятые зародышами первой и второй фаз, соответственно (см. рис. 1). Коэффициент  $k$  равен отношению количеств фаз  $k = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{a_1 - a}{a - a_2}$ . Через  $Q$  обозначается длина участка цепи, содержащая только один центр искажения. Пусть  $q$  — координата какого-либо рассеивающего центра одномерной структуры,  $f(q)$  — функция искажения. Функция  $f(q)$  определяется следующим образом:

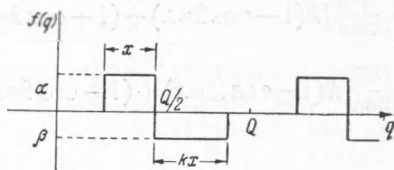


Рис. 1

$$\begin{aligned} 0 \leq q < \frac{Q}{2} - x, & \quad f(q) = 0; \\ \frac{Q}{2} - x \leq q < \frac{Q}{2}, & \quad f(q) = \alpha \left( q - \frac{Q}{2} + x \right); \\ \frac{Q}{2} \leq q < \frac{Q}{2} + kx, & \quad f(q) = -\beta q + \frac{\beta Q}{2} + \alpha x; \\ \frac{Q}{2} + kx \leq q < Q, & \quad f(q) = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Разложение функции  $f(q)$  в ряд Фурье дает:

$$f(q) = \frac{\alpha x^2}{Q} [1 + k] + \frac{Q\beta}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left\{ \frac{k(1 - \cos n\omega x) + (1 - \cos n\omega kx)}{n^2} \cos n\omega q + \right. \\ \left. + \frac{k \sin n\omega x - \sin n\omega kx}{n^2} \sin n\omega q \right\}, \quad \omega = \frac{2\pi}{Q}. \quad (2)$$

Поскольку члены ряда достаточно быстро убывают, то для приближенного вычисления интенсивности рассеяния можно ограничиться только первыми двумя членами:  $n = 1$  и  $n = 2$ . Структурная амплитуда такой структуры

$$F_H = \sum_{q=0}^{Q-1} e^{\frac{2\pi i H}{Qa} [qa + f(q)]}, \quad (3)$$

где  $H$  — порядок отражения. Рассеивающая способность центра принимается равной единице.

Под суммой (3) можно разложить  $e^{\frac{2\pi i H}{Qa} f(q)}$  в ряд. Учитывая, что  $\left[ f(q) \frac{2\pi H}{Qa} \right]^2 \ll 1$ , можно ограничиться только первыми двумя членами. В этом случае

$$F_H = \sum_{q=0}^{Q-1} \left[ 1 + \frac{2\pi i H}{Qa} f(q) \right] e^{\frac{2\pi i H q}{Q}}. \quad (4)$$

При сопоставлении формул (2) и (4) и учете неравенства  $2\pi H \frac{\alpha}{a} \frac{x^2}{Q^2} \ll 1$ :

$$F_H = \frac{1 - e^{2\pi i H}}{1 - e^{2\pi i H/Q}} - \frac{iH\beta}{2\pi a} \left[ k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) - \right. \\ \left. - i(k \sin \omega x - \sin \omega kx) \right] \frac{1 - e^{2\pi i (H+1)}}{1 - e^{2\pi i (H+1)/Q}} - \\ - \frac{iH\beta}{2\pi a} [k(1 - \cos 2\omega x) + (1 - \cos 2\omega kx) + i(k \sin \omega x - \sin \omega kx)] \frac{1 - e^{2\pi i (H-1)}}{1 - e^{2\pi i (H-1)/Q}} + \\ + \frac{iH\beta}{2\pi a} [k(1 - \cos 2\omega x) + (1 - \cos 2\omega kx) + i(k \sin 2\omega x - \sin 2\omega kx)] \frac{1 - e^{2\pi i (H-2)}}{1 - e^{2\pi i (H-2)/Q}}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что  $F_H$  отличается от нуля только для значений  $H = hQ$ ;  $H \pm 1 = hQ$ ;  $H \pm 2 = hQ$ . Для этих значений  $H$   $F_H$  принимает значения:

$$\begin{aligned} H = hQ, & \quad F_H = Q; \\ H = hQ - 1, & \quad F_H = -\frac{iH\beta}{2\pi a} [k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) - \\ & \quad - i(k \sin \omega x - \sin \omega kx)] Q; \\ H = hQ + 1, & \quad F_H = -\frac{iH\beta}{2\pi a} [k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) + \\ & \quad + i(k \sin \omega x - \sin \omega kx)] Q. \end{aligned} \quad (6)$$

$H$  — порядок отражения деформированной структуры,  $h$  — порядок отражения исходной решетки,  $\omega = 2\pi/Q$ .

Каждая дифракционная линия исходной решетки сопровождается двумя парами сателлитов. Если учесть и остальные члены ряда (2), то можно вывести все сателлиты.

Интенсивность основной линии и первой пары сателлитов равна:

$$I_h = Q^2, \quad I_{h \pm \frac{1}{Q}} = \frac{h^2 Q^2}{4\pi^2} \frac{\beta^2}{a^2} Q^2 \{ [k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx)]^2 + [k \sin \omega x - \sin \omega kx]^2 \}. \quad (7)$$

Учитывая, что  $\frac{x(k-1)}{2} \ll Q$ ,  $\cos \omega x \frac{k-1}{2} \sim 1$ , интенсивность сателлитов оказывается равной:

$$I_{h \pm \frac{1}{Q}} = \frac{h^2 Q^2}{4\pi^2} \frac{\beta^2}{a^2} Q^2 \left[ 2k^2 \sin^2 \frac{\omega x}{2} + 2 \sin^2 \frac{\omega kx}{2} - 4k \cos \omega x \frac{k+1}{2} \sin^2 \omega x \frac{k+1}{4} \right]. \quad (8)$$

В довольно грубом приближении можно в соотношении (8) пренебречь последними членами в скобках и заменить синус малого аргумента самим аргументом. Тогда для интенсивности сателлитов получается выражение:

$$I_{h \pm \frac{1}{Q}} \sim h^2 x^2 k^2 Q^2 \frac{\beta^2}{a^2}$$

и, соответственно, для другой пары сателлитов

$$I_{h \pm \frac{2}{Q}} \sim \frac{1}{4} h^2 x^2 k^2 Q^2 \frac{\beta^2}{a^2} \quad (9)$$

Из (9) видно, что интенсивность сателлитов уменьшается с удалением от основной линии и что она пропорциональна  $k^2$  и, следовательно, будет меняться в зависимости от соотношения выделяющихся фаз. Это соответствует экспериментальным данным появления сателлитов при определенном составе сплавов. При рассмотрении трехмерной решетки нужно учесть, что искажение возникает по трем направлениям и вследствие этого интенсивность сателлитов является суммой интенсивностей трех сателлитов, соответствующих искажениям по трем направлениям.

Отношение интенсивности сателлита, отличающегося на  $1/Q$  от порядка отражения основной линии, к интенсивности основной линии равно

$$\frac{I'}{I} = Nx^2 k^2 \frac{\beta^2}{a^2}, \quad N = h^2 + k^2 + l^2. \quad (10)$$

Из (10) следует, что отношение интенсивности сателлита к интенсивности основной линии зависит от  $k^2$  и от толщины зародыша. Вследствие этого, определяя экспериментально это отношение, можно определить толщину зародышей в различные стадии распада. Однако приведенный метод расчета не позволяет выявить асимметрию интенсивности сателлитов. Приведем более точный расчет, который выявляет асимметрию интенсивности сателлитов.

Выражение (3) можно суммировать, пользуясь соотношениями

$$e^{iA \cos Q} = J_0(A) + 2 \sum_{s=1}^{\infty} i^s J_s(A) \cos(sQ),$$

$$e^{\pm iA \sin Q} = J_0(A) \pm 2i \sum_{s=0}^{\infty} J_{2s+1}(A) \sin(2s+1)Q + 2 \sum_{s=0}^{\infty} J_{2s}(A) \cos 2sQ, \quad (11)$$

где  $J_p(A)$  — функция Бесселя порядка  $p$ . Обозначим

$$\frac{\beta}{a} \frac{H}{\pi} [k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx)] = A_1,$$

$$\frac{1}{4} \frac{\beta}{a} \frac{H}{\pi} [(1 - \cos 2\omega x) + (1 - \cos 2\omega kx)] = A_2,$$

$$\frac{\beta}{a} \frac{H}{\pi} [k \sin \omega x - \sin \omega kx] = B_1, \quad -\frac{1}{4} \frac{\beta}{a} \frac{H}{\pi} [k \sin 2\omega x - \sin 2\omega kx] = B_2. \quad (12)$$

При разложении в ряд по формулам (11) и (3) получаем

$$F_H = \sum_{q=0}^{Q-1} [P + 2(R - iS) \cos \omega q + 2(T - iU) \sin \omega q \dots] e^{2\pi i H q / Q}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} P &= J_0(A_1) J_0(A_2) J_0(B_1) J_0(B_2), \\ R &= J_0(B_1) J_0(B_2) J_1(A_1) J_0(A_2) - J_0(A_1) J_0(A_2) J_0(B_1) J_1(B_2), \\ S &= J_0(A_2) J_0(B_1) J_0(B_2) J_1(A_1), \\ T &= J_0(A_2) J_0(B_1) J_1(A_1) J_1(B_2) - J_0(A_1) J_0(B_2) J_1(A_2) J_1(B_1), \\ U &= J_0(A_1) J_0(A_2) J_0(B_2) J_1(B_2). \end{aligned} \quad (14)$$

Суммируя (13), получаем

$$\begin{aligned} F_H &= P \frac{1 - e^{2\pi i H}}{1 - e^{2\pi i H / Q}} + [R - U - i(S + T)] \frac{1 - e^{2\pi i (H+1)}}{1 - e^{2\pi i (H+1) / Q}} - \\ &- [R + U - i(S + T)] \frac{1 - e^{2\pi i (H-1)}}{1 - e^{2\pi i (H-1) / Q}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) видно, что  $F_H$  отличается от нуля только при значениях  $H = hQ$  и  $H \pm 1 = hQ$

Если учесть в сумме (13) члены  $\cos 2\omega q$  и  $\sin 2\omega q$  и т. д., то появятся сателлиты и высших порядков  $H \pm 2 = hQ$ ;  $H \pm 3 = hQ$  и т. д. Для этих значений структурная амплитуда принимает значения:

$$\begin{aligned} H &= hQ, & F_H &= PQ; \\ H + 1 &= hQ, & F_H &= [R - U - i(S + T)] Q; \\ H - 1 &= hQ, & F_H &= [R + U - i(S - T)] Q. \end{aligned} \quad (16)$$

Как видно из соотношения (16), расчет интенсивности основной линии и сопровождающих ее сателлитов практически невозможен, но можно оценить асимметрию в распределении интенсивности между сателлитами, располагающимися около основной линии. Разница интенсивностей сателлитов порядков  $h + 1/Q$  и  $h - 1/Q$  согласно соотношению (16) будет:

$$I_{h + \frac{1}{Q}} - I_{h - \frac{1}{Q}} = 4[ST - RU] Q^2. \quad (17)$$

В предположении, что  $Hb/a < 0,6$ , можно заменить в (14) функцию Бесселя первого порядка ее аргументом, а функцию нулевого порядка единицей. В этом приближении соотношения (14) принимают следующие значения

$$P = 1, \quad R = A_1 A_2 + B_1 B_2, \quad S = A_1, \quad T = A_1 B_2 - A_2 B_1, \quad U = B_1. \quad (18)$$

Тогда вместо (17) можно написать соотношение

$$I_{h + \frac{1}{Q}} - I_{h - \frac{1}{Q}} = 8 \frac{\beta^2 H^2}{\pi^2 a^2} k \sin^2 \omega x \frac{k + 1}{2}. \quad (19)$$

Это соотношение было получено в следующих приближениях:

а)  $\cos \omega x (k - 1) \sim 1$ ; б)  $\frac{\sin \omega x}{2}$  и  $\frac{\sin \omega k x}{2}$  достаточно малы и их можно заменить аргументом. Как видно из (19), разница интенсивностей сателлитов пропорциональна  $k$  и  $\sin^2 \omega x \frac{k + 1}{2}$ . Следовательно, по мере увеличения толщины зародышей  $x$  асимметрия интенсивностей возрастает. Эксперимент дает качественное подтверждение этого результата.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. J. Bradley, Proc. Phys. Soc. London, 52, 80 (1940). <sup>2</sup> V. Daniel, H. Lipson, Proc. Roy. Soc., A 181, 987 (1943); 182, 376 (1944). <sup>3</sup> M. E. Hargreaves, Acta Cryst., 4, 301 (1951).