

О СУЩЕСТВОВАНИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В α - $Ag-Al$ Р. И. БАГДАСАРЯН, В. И. ИВЕРОНОВА, А. А. КАЦНЕЛЬСОН,
В. М. СИЛОНОВ, М. М. ХРУЩОВ

В работе методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей изучено существование ближнего порядка в сплавах α - $Ag-Al$. Установлено, что в этих сплавах существует ближний порядок ($\alpha_1 < 0$). Рассчитана энергия упорядочения.

Ближний порядок в богатых алюминием сплавах $Al-Ag$ изучался неоднократно [1—3], причем во всех работах было обнаружено существование ближнего расслоения, т. е. преимущественного соседства одноименных атомов. В то же время, согласно термодинамическим исследованиям, проведенным в [4], в сплавах $Ag-Al$, богатых серебром, должен существовать ближний порядок с преимущественным соседством разноименных атомов ($\alpha_1 < 0$). Этот же результат ($\alpha_1 > 0$ в $Al-Ag$ и $\alpha_1 < 0$ в $Ag-Al$) следует из рассмотрения, проведенного в [5—7] на основе различных вариантов электронной теории сплавов. Согласно ссылке в [4] на неопубликованную работу [8] в сплаве Ag с 18,5 ат. % Al был обнаружен ближний порядок, однако в дальнейшем никаких экспериментальных данных, подтверждающих это утверждение, опубликовано не было и поэтому, ввиду принципиальной важности надежного установления знака ближнего порядка (знака α_1) в этом сплаве, нами была предпринята данная работа.

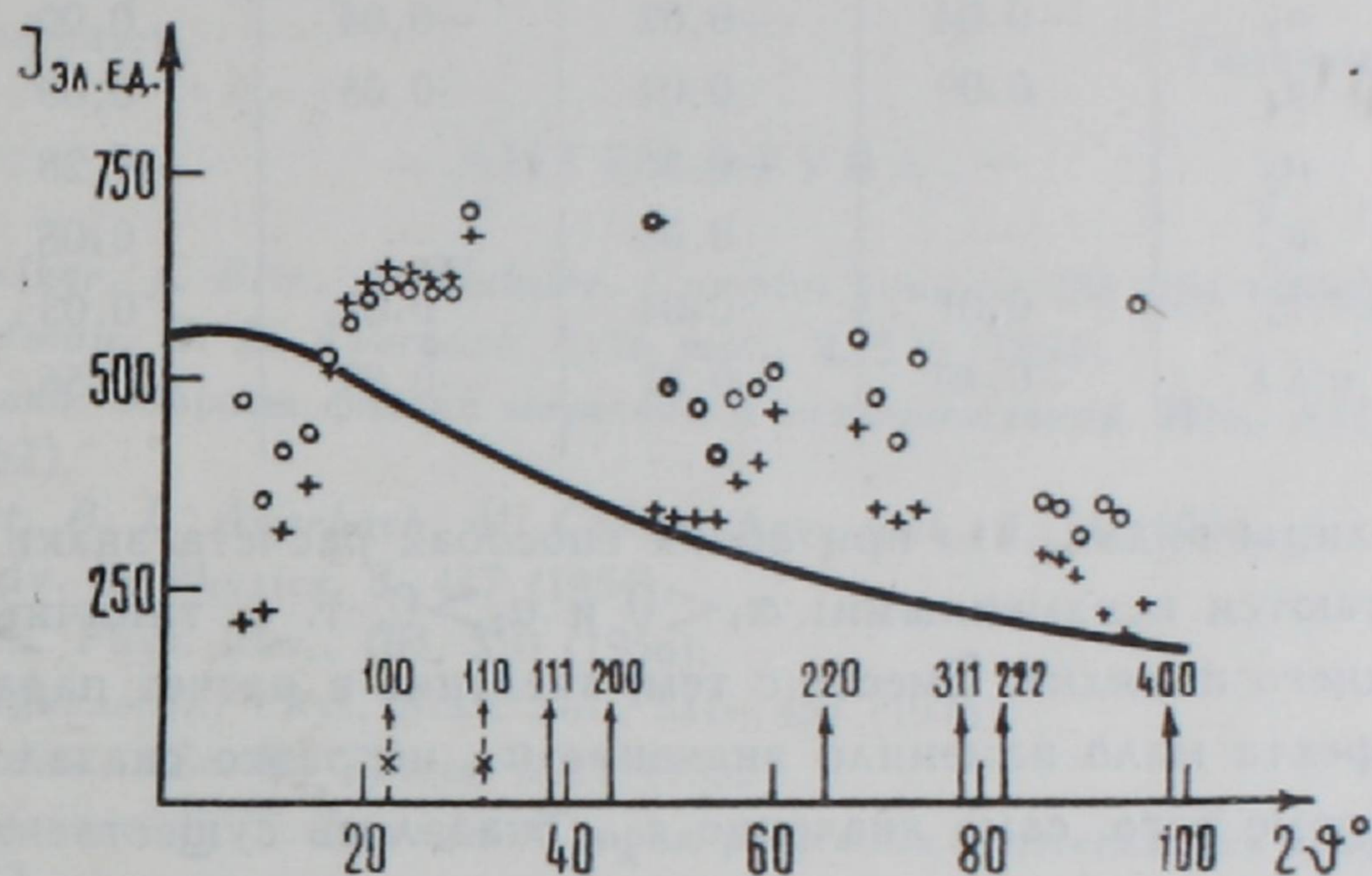
Методика эксперимента и приготовление образцов

Для определения параметров порядка α_1 был применен метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Измерения интенсивности рассеяния от плоских образцов сплава проводились на дифрактометре УРС-50И на CuK_α излучении, монохроматизированном отражением от грани (111) кристалла Si . Измеренная интенсивность абсолютизировалась путем сравнения с рассеянием плавленым кварцем. Учет паразитных компонент рассеяния был проведен по методике [9]. При этом величина теплового диффузного фона вычислялась согласно [10].

Сплавы $Ag-Al$ были приготовлены из химически чистых серебра и алюминия в индукционной печи при $1100^\circ C$ в атмосфере аргона. Были получены 3 слитка сплава с содержанием алюминия 7,5, 11 и 14,3 ат. % Al . Эти слитки были подвергнуты гомогенизирующему отжигу в течение 50 часов при $700^\circ C$. После этого из них были вырезаны диски, имевшие диаметр около 20 мм и толщину порядка 3 мм. Рабочие плоскости образцов были отполированы во избежание влияния шероховатости на интенсивность рассеяния. Окончательные измерения интенсивности диффузного рассеяния проводились на этих образцах после деформации полировкой и после отжига в вакууме при температуре $500^\circ C$ с последующей закалкой в масло (в дальнейшем эти образцы называются отожженными).

Результаты эксперимента

Во всех изученных образцах была зарегистрирована картина диффузного рассеяния, характерная для ближнего порядка ($\alpha_1 < 0$). На рисунке отчетливо виден «провал» в области малых углов и подъем уровня диффузного фона выше уровня лауэвского в области существования первых сверхструктурных линий. Наиболее ярко выраженные картины получались в случае сплавов с 11 и 14,3 ат. % Al. Отжиг привел к заметному уменьше-



Значение интенсивности диффузного фона для сплава Ag—14,3 ат. % Al:
 ○ — экспериментальные значения интенсивности для деформированного образца; + — экспериментальные значения интенсивности для образца, отожженного при 500°C в течение 32 час.

нию интенсивности рассеяния под средними и большими углами и усиление модуляции фона. Величина рассеяния оказалась примерно одинаковой на образцах, отожженных при 500°C более 12 часов.

Параметры порядка α_1 на первых четырех координационных сферах для двух отожженных сплавов с наибольшим содержанием Al были рассчитаны на ЭВМ «МИР-1» методом наименьших квадратов. Так как атомные радиусы Al и Ag очень близки, можно было предполагать, что параметры размерного эффекта могут быть малы. С другой стороны, измерение периода решетки с возрастанием концентрации Al [11] существенно отклоняется от прямой Вегарда в сторону уменьшения значений периода решетки. Это указывает на то, что атомы алюминия входят в сплав с уменьшенным атомным радиусом. Это согласуется и с данными работ [12, 13] и объясняет, например, отсутствие размерного эффекта в сплаве Cu-Al [14], несмотря на значительную разницу в атомных радиусах компонент в этом сплаве.

Поэтому параметры порядка были рассчитаны в двух вариантах, с учетом размерного эффекта и без его учета. Результаты расчета приведены в таблице. Полученные значения α_1 для образцов, отожженных 12 и 32 часа, мало отличаются друг от друга, поэтому в таблице даны их усредненные значения.

Таблица

Сплав	Ag-11 ат. % Al		Ag-14,3 ат. % Al	
	без разм. эффекта	с разм. эффектом	без разм. эффекта	с разм. эффектом
α_1	-0,07	-0,05	-0,13	-0,10
α_2	0,16	0,03	0,19	0,04
α_3	-0,04	-0,02	-0,04	0,00
α_4	0,09	0,04	0,05	0,00
a_g	—	-0,35	—	-0,28
a_g^2	—	0,08	—	0,08
α_0	0,01	0,04	0,01	0,03
v/kT	-0,49	-0,31	-0,89	-0,56

Из таблицы видно, что при обоих способах расчета знаки параметров порядка остаются неизменными: $\alpha_1 < 0$ и $\alpha_2 > 0$, т. е. типичными для наличия ближнего порядка. Вместе с тем, введение в расчет параметров размерного эффекта мало изменило значение α_1 , но резко сказалось на параметре α_2 . Кроме того, само значение a_g оказалось существенно завышенным даже по сравнению с его оценками, сделанными по наклону кривой периода решетки как функции концентрации, взятой из [11].

Детальное рассмотрение дифрактограмм показывает наличие роста интенсивности при приближении к структурным линиям, особенно вблизи линии (III) со стороны малых углов, и достаточно заметное отклонение интенсивности от значений лауэвского фона на больших углах. Первое обстоятельство может быть объяснено как размерным эффектом, так и большим значением α_2 , но второе однозначно указывает на влияние размерного эффекта. Завышенные значения a_g , полученные из расчета, по всей видимости, означают, что в решетке наряду с искажениями, связанными с разницей атомных радиусов компонент, существуют и другие типы искажений, устойчивые при отжиге, дающие некоторое дополнительное рассеяние. Наличие такого дополнительного рассеяния было показано, например, в работе [15]. Согласно [16] и [17], возникновение в решетке областей, создающих сильные поля искажений, приводит к появлению рассеяния, растущего при приближении к структурным узлам решетки, но асимметрично по отношению к ним. Такое рассеяние может быть аппроксимировано суммой линейного и квадратичного эффектов и при его наличии значения a_g и a_g^2 в сплаве будут завышенными. Однако не исключено, что полученные нами завышенные значения a_g связаны с тем, что в расчете не учтены координационные сферы высших порядков.

Во всяком случае, вне зависимости от типа расчета можно достоверно утверждать, что взаимное распределение атомов разного сорта в сплавах α -Ag-Al характеризуется преимущественным соседством разноименных атомов в соответствии с критериями [5, 6]. Значения энергии упорядочения v_1 , рассчитанные по формуле

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^2} = C_A C_B \left[\exp \left(\frac{2v_1}{kT} - 1 \right) \right],$$

приведены в последней строке таблицы. Они имеют отрицательный знак и несколько превосходят по абсолютной величине «термодинамические» данные [4]. Последнее обстоятельство может быть вызвано фиксацией при закалке состояния, соответствующего температуре, более низкой, чем температура закалки.

Московский государственный
университет

Поступила 23.IX.1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Walker, J. Blin, A. Guinier. Comptes rendus, 235, 254 (1952).
2. P. S. Rudman, B. L. Averbach. Acta met., 2, 576 (1954).
3. А. С. Лашко. Вопросы физики металлов и металловедения, Изд. АН УССР, № 5, 80 (1962).
4. M. Hillert, B. L. Averbach, M. Cohen. Acta met., 4, 31 (1956).
5. Fridel. Adv. in Physics, 3, 447 (1954).
6. P. A. Flin. Phys. Rev., 104, 350 (1956).
7. А. А. Кацнельсон. Phys. Stat. Sol., 51B, 457 (1972).
8. P. S. Rudman. Sc. D. Thesis, MET (1955).
9. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей, Изд. МГУ, М., 1972.
10. А. А. Кацнельсон и др. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 12, СКБ, Л., 1973.
11. T. B. Massalski, B. Cockayne. Acta met., 7, 762 (1959).
12. М. В. Невитт. В кн. Устойчивость фаз в металлах и сплавах, Изд. Мир, М., 1970.
13. Т. Б. Массальский. В кн. Физическое металловедение, вып. 1, 170, Изд. Мир, М., 1967.
14. А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич. Кристаллография, 10, 592 (1965).
15. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич. Неорганические материалы, 2, 823 (1966).
16. М. А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами, Изд. Наука, М., 1967.
17. P. H. Dederichs. J. Phys., ser. F, Metal Physics, 3, 471 (1973).

ՄՈՏԱԿԱ ԿԱՐԳԻ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆԸ α -Ag-Al ՉՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ի. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Ի. ԻՎԵՐՈՆՈՎԱ, Ա. Ա. ԿԱՏՆԵԼՍՈՆ,
Վ. Մ. ՍԻԼՈՆՈՎ, Մ. Մ. ԽՐՈՒՇՉՈՎ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է α -Ag-Al ձուլվածքներում $\alpha_1 < 0$ մոտակա կարգի գոյությունը և հաշվված է կարգավորման էներգիան:

ON THE EXISTENCE OF SHORT-RANGE ORDER IN α -Ag-Al

R. I. BAGDASARYAN, V. I. IVERONOVA, A. A. KATSNELSON,
V. M. SILONOV, M. M. KHRUSHCHOV

The existence of short-range order in α -Ag-Al alloys was investigated by means of the method of X-ray diffuse scattering. The existence of the short-range order in these alloys was established. The ordering energy was calculated.