# БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВЕ Ni-14ат.%Іг

 $^{1}$ Энхтор Л.,  $^{2}$ Силонов В.М.,  $^{2}$ Белов Ю.К.

<sup>1</sup>Монгольский государственный университет, http://www.num.edu.nm Улан-Батор 210646, Монголия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, http://www.msu.ru Москва 119991, Российская Федерация

Поступила в редакцию 18.04.2018

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей исследован ближний порядок в поликристаллическом твердом растворе Ni-14ат.%Ir. Определены его параметры на первых пяти координационных сферах. Экспериментально доказано, что в нем существует ближний порядок по типу L1<sub>2</sub>. В приближении Кривоглаза-Клэппа-Мосса проведена оценка энергий упорядочения для рассмотренных координационных сфер. Выявлена стабилизирующая роль ближнего порядка в формировании кристаллической структуры сплава Ni-14 ат.%Ir.

*Ключевые слова:* ближний порядок, размерный эффект, диффузное рассеяние рентгеновских лучей

УДК: 539.1

#### Содержание

- 1. Введение (53)
- 2. Методика эксперимента и расчета параметров ближнего порядка (54)
- 3. Результаты эксперимента и их обсуждение (55)
- 4. Заключение (57)

Благодарность (57)

 $\Lambda$ итература (57)

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию системы никель-иридий посвящены работы [1-5]. Существование ближнего порядка в системе *Ni-Ir* ранее было установлено экспериментально диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) в [3-5]. На дифрактограмме сплава Ni-10at.%Ir было выявлено диффузное рассеяние, связанное с ближним порядком, и с помощью методики [6] найдены значения параметров ближнего порядка на первых трех координационных сферах. При этом значение параметра ближнего порядка на первой координационной сфере по модулю оказалось больше максимально возможного при однородном упорядочении. Этот факт

был объяснен авторами [3-5] реализацией в этих сплавах локального ближнего порядка.

Однако в системе Ni-Ir в сплавах, богатых никелем, не был установлен тип ближнего порядка [3-5].

Экспериментальные исследования ближнего порядка в неупорядоченных твердых растворах позволяют получать информацию о энергиях упорядочения

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \left( V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB} \right), \tag{1}$$

где  $i \neq j$ ,  $V_{ij}^{AA}$  — соответствует взаимодействию между атомами сорта A, находящимися в узлах решетки Изинга i и j, и т.д. Для этого используют, в частности, приближение Кривоглаза-Клэппа-Мосса (КСМ) [7, 8]

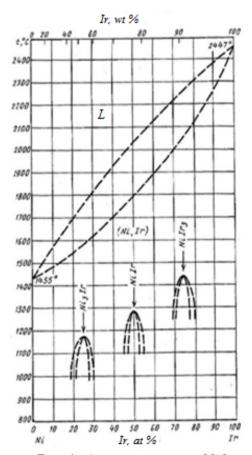
$$\alpha(k) = \frac{D}{1 + 2C_4 C_R \beta V(k)},\tag{2}$$

где  $\alpha(k)$  — интенсивность ДРРЛ в единицах Лауэ,  $\alpha(k)$  и V(k) — Фурье-образы параметров ближнего порядка  $\alpha(r)$  и энергий упорядочения V(r),  $C_A$  и  $C_B$  — концентрации компонент,  $\beta=1/k_BT$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана, T — температура. Достоверность этого приближения проверялась неоднократно [9-11].

Целью настоящей работы является определение параметров ближнего порядка, необходимых для установления его типа в твердом растворе Ni-14at.%Ir (с помощью прямого метода  $\Delta PP\Lambda$ ), использование этих параметров для нахождения энергий упорядочения (с помощью метода КСМ) и оценка энергии ближнего порядка для сплава Ni-14at.%Ir.

# 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Согласно диаграмме состояния сплавов Ni-Ir [12], приведенной на **рис. 1**, в сплавах богатых никелем, в интервале температур от 1200°С до линии солидуса, существует область твердых растворов. Учитывая существование области твердых растворов, для исследования ближнего порядка в никель-иридиевых твердых растворах выбран сплав Ni-14at%Ir.



**Рис.** 1. Диаграмма состояния Ni-Ir.

Сплав выплавлялся в дуговой печи в среде чистого гелия. Исходными материалами служили порошкообразный иридий чистоты 99,9% и электролитический никель чистоты 99,99%. Образец отжигался при 1400°С в течение 10 часов и закаливался в воде. Далее образец полировался на шкурках и алмазной пасте до зеркальной поверхности.

Диффузное рассеяние ренттеновских лучей измерялось рентгеновском на  $CuK\alpha$ дифрактометре на излучении с помощью СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО счетчика. Измеренные значения интенсивности рассеяния приводились электронным интенсивностью единицам сравнением с рассеяния плавленым кварцем. После приведения к электронным единицам из интенсивности ДРРЛ вычитали вклады рассеяния воздухом, комптоновского, теплового, двойного брэгговского Лауэвского рассеяний.

Учет эффектов статических смещений проводился на основе теории Кривоглаза М.А. [7]. Согласно этой теории связь интенсивности ДРРЛ монокристаллического сплава с Фурье-образом параметров ближнего порядка имеет вид

$$I_D = N^2 \left\langle \left| C_q \right|^2 \right\rangle \left[ \overline{f} \mathbf{q} \mathbf{A}_Q - (f_A - f_B) \right]^2, \tag{3}$$

где

$$\left\langle \left| C_{\mathbf{q}} \right|^{2} \right\rangle = \frac{1}{N} C_{A} C_{B} \left[ 1 + \sum_{m} \alpha(\mathbf{p}_{m}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}_{m}} \right] , \qquad (4)$$

 $I_D$  — интенсивность рассеяния, N — число атомов,  $C_A$ ,  $C_B$  — концентрации компонент,  ${\bf q}$  — вектор рассеяния,  ${\bf p}_m$  — радиус-вектор m-того атома,  ${\bf Q}$  — вектор рассеяния, приведенный к первой зоне Бриллюена,  $f_A$ ,  $f_B$  — атомные факторы рассеяния ренттеновских лучей,  $\overline{f} = C_A f_A + C_B f_B$  — средний по концентрации атомный фактор.

Векторные коэффициенты  $\mathbf{A}_{\mathbf{Q}}$  находились из системы алгебраических уравнений в модели Борна-Бегби:

$$\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{Q}}\mathbf{A}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{P}_{\mathbf{Q}_{ij}}, (i, j = 1, 2, 3),$$
 (5)

где для ГЦК-решеток:

$$\begin{split} &D_{Q_{xx}} = aC_{11} \left[ 2 - \cos \frac{Q_{x^a}}{2} \left( \cos \frac{Q_{y^a}}{2} + \cos \frac{Q_{z^a}}{2} \right) \right] + \\ &+ a(2C_{44} - C_{11}) \left( 1 - \cos \frac{Q_{y^a}}{2} \cos \frac{Q_{z^a}}{2} \right), \\ &D_{Q_{xy}} = D_{Q_{yx}} = a(C_{12} + C_{12}) \sin \frac{Q_{x^a}}{2} \sin \frac{Q_{y^a}}{2}, \\ &P_{Q_x} = \frac{a^2}{12} (C_{11} + 2C_{12}) \sin \frac{Q_{x^a}}{2} \left( \cos \frac{Q_{y^a}}{2} + \cos \frac{Q_{z^a}}{2} \right) \frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial c}. \end{split}$$

Остальные члены динамической матрицы  $\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{Q}}$  и вектора  $\mathbf{P}_{\mathbf{Q}_i}$  можно получить посредством циклической перестановки индексов (х  $\rightarrow$  у  $\rightarrow$  z).

Для поликристаллического сплава выражение (1) можно переписать в виде

$$I_D(q) = C_A C_B \Phi_0^{AB}(q) + C_A C_B \sum_i C_i \alpha(r_i) \Phi_i^{AB}(q) \quad (7)$$

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

$$\Phi_0^{AB}(q) = \left\langle \left[ (f^A - f^B) + \langle f \rangle (\mathbf{q} \mathbf{A}_Q^{AB}) \right]^2 \right\rangle_{\varphi, \gamma}, \tag{8}$$

$$\Phi_{i}^{AB}(q) = \left\langle \Sigma_{\mathbf{R}_{s}} \left[ (f^{A} - f^{B}) + \langle f \rangle (\mathbf{q} \mathbf{A}_{\mathbf{Q}}^{AB}) \right]^{2} \cos(\mathbf{q} \mathbf{R}_{s}) \right\rangle_{\varphi, \gamma}, \quad (9)$$

где i – номер координационной сферы,  $C_i$  координационное число, α, — параметр ближнего порядка для *і-*й координационной сферы,  $|\mathbf{q}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $\mathbf{Q} = \mathbf{q} - \mathbf{G}$ ,  $\mathbf{G}$ вектор обратной решетки твердого раствора,  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения, усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния (в сферических координатах по углам ф, ү). 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

$$\langle \mathbf{q} \mathbf{A}_{\mathbf{Q}} \rangle_{\varphi, \gamma} = \frac{12}{\pi} \int_{0}^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_{0}} (\mathbf{q} \mathbf{A}_{\mathbf{Q}}) \cos \gamma d\gamma,$$

$$\langle (\mathbf{q} \mathbf{A}_{\mathbf{Q}})^{2} \rangle_{\varphi, \gamma} = \frac{12}{\pi} \int_{0}^{\pi/4} d\varphi \int_{\pi/2}^{\gamma_{0}} (\mathbf{q} \mathbf{A}_{\mathbf{Q}})^{2} \cos \gamma d\gamma, \qquad (10)$$

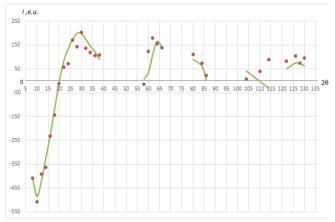
$$\gamma_{0} = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left( \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 + \sin^{2} \varphi}} \right).$$

Значения параметров решетки изучавшихся сплавов ДΛЯ находились рефлексам дифрактограмм. ПО задним Упругие постоянные *Ni* брались из [13] и Ir из [14]. Параметры искажений  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \hat{x}}$ рассчитывались экспериментальной параметров зависимости кристаллических решеток от концентрации a(i) [1] с помощью соотношения  $\beta = \frac{3}{a} \frac{a_1 - a_2}{c_1 - c_2}$ . Тепловоедиффузное рассеяние рассчитывалось согласно [15]. При этом использовалось значение дебаевской температуры сплава из [1].

Атомные факторы и дисперсионные поправки никеля и иридия брались из [16] и [17] соответственно.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей за вычетом побочных компонент сплавом Ni-14at.%Ir приведены на рис. 2.



Видно, что в первом интервале углов наблюдается резкий рост интенсивности с ростом угла скольжения 20. При этом кривая ДРРЛ проходит через максимум при 2⊖ равном 30°. В последующих интервалах значения интенсивности оказались малыми по величине и слабо осциллирующими. Выявленный максимум лежит между возможными сверхструктурными максимумами (100) и (110), располагающимися соответственно на углах 25.1 и 35.8 градусах по  $2\Theta$ . Подобные изменения интенсивности ДРРА свидетельствуют о существовании в сплаве Ni-14at.%Ir ближнего порядка. Значения параметров ближнего порядка сплава *Ni-*14*at.*%*Ir* находились экспериментальной зависимости интенсивности диффузного рассеяния от угла  $2\Theta$  (рис. 2) и приведены в **Таблице**. Видно, что значение параметра α, отрицательно и в отличие от [3-5] не превышает максимально возможного значения параметра ближнего порядка при однородном упорядочении. На третьей и пятой координационных значения также  $\alpha$ отрицательными, а на второй и четвертой сферах положительными. Т.е. для сплава Ni-14at.%Ir экспериментально установлено для первых пяти координационных сфер чередование знаков параметров ближнего порядка.

Достоверность найденных значений параметров ближнего порядка α проверялась обратным пересчетом, т.е. восстановлением значений исходной

Таблица
Значения параметров ближнего порядка - α<sub>і</sub>
и энергий упорядочения - V<sub>і</sub> для сплава *Ni*14*at*.%*Ir* и параметров ближнего порядка - α<sub>і</sub> для
сверхструктуры *L*1<sub>2</sub>.

	$\alpha_{i}$	Vi	$\alpha_{i}$
1	-0.039	14.7	-0.333
2	0.092	-39.0	1
3	-0.018	7.5	-0.333
4	0.052	-20.5	1
5	-0.026	12.8	-0.333

интенсивности в зависимости от угла скольжения (синтезированная кривая). Эта зависимость также приведена на рис. 2. Видно, что синтезированная кривая близка к экспериментальной кривой, что является одним из критериев достоверности найденных значений параметров ближнего порядка а..

В последнем столбце таблицы приведены значения параметров ближнего порядка для сверхструктуры  $L1_2$ .

Видно, эта сверхструктура характеризуется чередованием знаков параметров ближнего порядка α,. Сопоставляя найденные знаки параметров ближнего порядка для сплава Ni-14at.%Ir и сверхструктуры L1, можно утверждать, что в нем реализуется ближний порядок по типу сверхструктуры L1<sub>2</sub>. Параметры ближнего порядка и энергии упорядочения для первых пяти координационных сфер, приведенные в таблице, можно использовать для оценки значения энергии ближнего порядка  $E_{\rm spo}$ сплава с помощью выражения [18]:

$$E_{SRO} = C_A C_B \sum_i C_i V_i \alpha_i. \tag{11}$$

Входящие в это выражение значения энергий упорядочения  $V_{:}$  рассчитывались по следующей схеме. Сначала с использованием экспериментальных значений параметров ближнего порядка α, находились значения  $\alpha(\mathbf{k}) = \sum \alpha(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ .  $\triangle$ anee c помощью выражения (2) определялись значения функции  $V(\mathbf{k})$  для значений принадлежащих неприводимой части зоны Бриллюэна. После этого находились значения энергий упорядочения для первых пяти координационных сфер  $V(r_i) = \sum V(k) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)$ , приведенные также в таблице. Оказалось, что они, как и параметры ближнего порядка α, носят знакопеременный C использованием характер. найденных значений энергий упорядочения первых пяти координационных сфер и с использованием выражения (11) проводилась

оценка энергии ближнего порядка сплава Ni-14at.%Ir. Она оказалась отрицательной и равной -6.3 meV. Полученное значение энергии ближнего порядка для сплава Ni-14at.%Ir говорит о том, что ближний порядок вносит заметный стабилизирующий вклад в энергию его кристаллической структуры.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет статических смешений атомов методом ДРРА Кривоглаза М.А. позволил определить параметры ближнего порядка в твердом растворе Ni-14at.%Ir на пяти координационных сферах. В зависимости координационной номера знакопеременный выявлен ИХ характер, свидетельствующий о существовании в сплаве ближнего порядка типа L1<sub>2</sub>. Показано, что в сплаве Ni-14at.%Ir ближний порядок играет стабилизирующую роль в формировании его кристаллической структуры.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа финансовой выполнена при P2016-1127 поддержке проекта Монгольского передовых исследований государственного университета по теме "Изучение фазовых переходов и статических смещений в твердых растворах" и проекта Фонда науки и технологии при Министерстве науки, образования и культуры Монголии по теме "Изучение динамики решетки и упорядочения в интерметаллических твердых растворах".

#### **ЛИТЕРАТУРА**

- 1. Bucher E, Brinkman WF, Maita JP. et al. Properties of the Ni-Ir alloy system. *Phys. Rev.*, 1970, 1(1):274-277.
- 2. Бернард ВБ. Фазы Курнакова в системе никель-иридий. *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*, 1976, 6:696-701.
- 3. Аббас Т. Исследование фазовых превращений в сплавах никель-иридий, магний-гольмий и магний-тербий. Дисс. канд. физ.мат. наук, М., МГУ, 1981, 137 с.

- 4. Abbas T, Khawaja FA. Local atomic ordering in nickel based Ir and Rh alloys. *Solid State Commun.*, 1984, 49(7):641-644.
- 5. Кацнельсон АА, Силонов ВМ, Аббас Т. Анализ устойчивости твердых растворов Ni-Ir и эффекты атомного упорядочения. *ФММ*, 1985, 39(2):372-377.
- 6. Иверонова ВИ, Кацнельсон АА. *Ближний* порядок в твердых растворах. М., Наука, 1977, 256 с.
- 7. Кривоглаз МА. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., Наука, 1967, 336 с.
- 8. Clapp PC, Moss SC. Correlation functions of disordered binary alloys. I. *Phys Rev.*, 1966, 142(2):418-427.
- 9. Schweika W, Haubold HG. Neutron-scattering and Monte Carlo study of short range order and atomic interaction in  $Ni_{0.89}Cr_{0.11}$ . *Phys.* Rev. B, 1988, 37(16):9240-9248.
- 10. Massanskii IV, Tokar VI, Grishchenko TA. Pair interactions in alloys evaluated from diffuse scattering data. *Phys. Rev. B*, 1991, 44(9):4647-4649.
- 11. Schonfeld B, Engelke M, Ruban AB. Lack of support for adaptive superstructure *NiPt<sub>7</sub>*: Experiment and first-principles calculations. 2009, 79:064201-1–064201-12.
- 12. Аякишев НП (Ред.). Диаграмма состояния двойных металлических систем. Т. 3, Книга 1. М., Машиностроение, 1999, 873 с.
- 13. Францевич ИН, Воронов ФФ, Бакута СА. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев, Наук. думка, 1982, 286 с.
- 14. Mac Farlane RE, Rayne JA, Jones CK. Temperature dependence of elastic moduli of iridium. *Physics Letters*, 1966, 20(3):234-235.
- 15. Borie B. Temperature diffuse scattering for cubic powder patterns. *Acta Cryst.*, 1961, 14:566-568.
- 16. Hubbell JH, Veigele WmH, Briggs EA, et. al. Atomic form factors, incoherent scattering functions and photon scattering

- cross sections. J. Phys. Chem. Data, 1973, 4(3):471-538.
- 17. Cromer T, Liberman P. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for x-rays. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53(5):1891-1898.
- 18. Katsnelson AA, Silonov VM, Khwaja Farid A. Electronic theory of short-range order in alloys using the pseudopotential approximation and its comparison with experiments. *Phys. Stat. Sol. B*, 1979, 91:11-33.

### Энхтор Лхамсурэнгийн

д.ф.-м.н., профессор

Монгольский государственный университет

г. Улан-Батор 210646, Монголия enkhtor@num.edu.mn

#### Силонов Валентин Михайлович

д.ф.-м.н., проф., действительный член РАЕН МГУ им. М.В.Ломоносова

1/2, Ленинские горы, Москва 119991, Россия silonov\_v@mail.ru

### Белов Юрий Кириллович

студент

МГУ им. М.В. Ломоносова

1/2, Ленинские горы, Москва 119991, Россия jk.belov@physics.msu.ru.

## SHORT-RANGE ORDER IN ALLOY Ni-14at.%Ir.

## Lkhamsuren Enkhtor

National University of Mongolia, http://www.num.edu.nm Ulaanbaatar 210646, Mongolia

#### Valentin M. Silonov, Yuri K. Belov

Lomonosov Moscow State University, http://www.msu.ru Moscow 119991, Russian Federation

enkhtor@num.edu.mn, silonov\_v@mail.ru, jkbelov@physics.msu.ru

Abstract. The diffuse scattering of X-rays was used to study the short-range order in a polycrystalline solid solution of Ni-14at.%Ir. Its parameters are determined in the first five coordination spheres. It has been experimentally proved that there is a short-range order in type L1<sub>2</sub>. In the Krivoglaz-Klapp-Moss approximation, the ordering energies for the considered coordination spheres are estimated. The stabilizing role of the short-range order in the formation of the crystal structure of the Ni-14 at.%Ir alloy was revealed.

Keywords: short-range order, size effect, diffuse X-ray scattering

**UDC: 539.1** 

Bibliography - 18 references

DOI: 10.17725/rensit.2018.10.53

Received 18.04.2018

RENSIT, 2018, 10(1):53-58

1 HOMEP | TOM 10 | 2018 | РЭНСИТ