Диффузное рассеяние рентгеновских лучей кристаллом стареющего сплава

© В.М. Агишев, О.А. Гафиатуллина

Башкирский государственный педагогический институт,
450000 Уфа, Россия

E-mail: asu@bgpi.ufanet.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 1998 г.)

Рассматривается теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей на обобщенной модели структуры стареющего сплава. Выведена формула для расчета распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей на такой модели, которая позволяет получить теоретическое распределение интенсивности диффузного рассеяния на различных конкретных моделях.

Существует множество работ по теории диффузного рассеяния (ДР) рентгеновских лучей (РЛ) кристаллом стареющего сплава, предложенных для объяснения тех или иных особенностей распределения интенсивности ДР. Любая теория ДР на всевозможных дефектах кристаллической структуры связана с выбором модели структуры, в частности структуры кристалла стареющего сплава. В первых работах эффекты ДР объяснялись эффектом формы. При этом расчет интенсивности ДР проводился в рамках двухфазной или трехфазной моделей структуры кристалла стареющего сплава на начальных стадиях его распада. Появились теории рассеяния РЛ на различных модулированных структурах, образующихся как следствие спинодальнего механизма распада сплава, или как следствие взаимодействия дальнодействующих полей упругих напряжений, возникающих вокруг частиц новообразований. Были предложены также теории ДР на различных конкретных моделях структуры кристалла стареющего сплава. Однако все эти теории ДР пригодны для объяснения лишь некоторых особенностей картин распределения интенсивности ДР, наблюдаемых на эксперименте в некоторых сплавах на определенных стадиях их распада. Эти теории не могут быть использованы для анализа ДР РЛ кристаллом стареющего сплава через зонообразование, особенно для начальных его стадий. Поэтому расчет интенсивности ДР для этих случаев должен осуществляться принятием обобщенной модели структуры сплава: в сплаве образуются кластеры-комплексы Гинье (КГ), в которых состав легирующего компонента, параметры решетки, упругие и сдвиговые смещения атомов изменяются по определенному закону, описываемому некоторой функцией, а сами КГ распределены в матричном кристалле с определенной степенью порядка.

Рассмотрим кристалл стареющего сплава, в котором в результате флуктуационного распада образованы N кластеров-КГ.

Следуя [1], сначала вычислим распределение интенсивности ДР одним КГ [2], применяя метод флуктуационных волн Кривоглаза [3]. Это требует задания закона изменения состава в КГ и других его структурных характеристик. Затем, используя амплитуду рассеяния одним КГ, вычислим интенсивность ДР РЛ всеми N КГ с учетом определенного закона их распределения (корреляции) в кристалле стареющего сплава [4].

Пусть в кристалле стареющего сплава объема V_0 на начальных стадиях образуются N флуктуационных центров повышенной концентрации легирующего компонента, окруженных областями, обедненными легирующим компонентом — КГ произвольной формы с разными объемами. Это означает, что в КГ существует застывшая волна модуляции состава. Поэтому рассеивающую способность в КГ вдоль направления кристалла $\mathbf{r}(n)$ от центра КГ можно описать функцией [2]

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \overline{f} + (f_2 - f_1)\psi(\mathbf{r}) \\ &= \overline{f} + (f_2 - f_1)\left[\sum D(k)\sin\{\mathbf{kr}\} - c\right], \qquad (1) \end{aligned}$$

где $\psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c$, $\overline{f} = f_1 + (f_2 - f_1)c$ — средняя рассеивающая способность атомов второго компонента в КГ, причем $\psi(\mathbf{r}) = 1 - c$, если в узле $\mathbf{r}(n)$ находится атом легирующего компонента и $\psi(\mathbf{r}) = -c$, если в узле $\mathbf{r}(n)$ находится атом основного компонента. В общем случае непериодической функции $\psi(\mathbf{r})$ ряд Фурье трансформируется в интеграл Фурье [5], а застывшая волна модуляции состава влечет за собой возникновение застывших волн модуляции упругих и сдвиговых смещений [2].

Амплитуда ДР РЛ на обобщенной модели структуры КГ произвольной формы имеет вид [4]

$$\begin{aligned} A(h') = {} & (\overline{f} + \overline{f_m})N_A\Phi(\mathbf{G}) \\ & + N_A\Big\{\pi\mathbf{H}(h')\mathbf{k}_g\boldsymbol{\theta}(q)(\mathbf{a}''_{\mathbf{k}_q} - \mathbf{a}'_{\mathbf{k}_q})(\overline{f} - \overline{f_m}) \\ & + \frac{1}{2i}(f_2 - f_1)\Big\}D(k)\Phi(\mathbf{G} - \mathbf{K}) \\ & + N_A\Big\{\pi\mathbf{H}(h')\mathbf{k}_g\boldsymbol{\theta}(q)(\mathbf{a}''_{\mathbf{k}_g} - \mathbf{a}'_{\mathbf{k}_q})(\overline{f} - \overline{f_m}) \\ & - \frac{1}{2i}(f_2 - f_1)\Big\}D(k)\Phi(\mathbf{G} + \mathbf{K}) \\ & + N_A\pi\mathbf{H}(h')\boldsymbol{\theta}(\rho)(\mathbf{a}''_{\mathbf{k}_\rho} - \mathbf{a}'_{\mathbf{k}_\rho})\mathbf{k}_\rho(\overline{f} - \overline{f_m}) \\ & \times D(k)\Phi(\mathbf{G} \pm \mathbf{K}), \qquad (2) \end{aligned}$$

где $A(h')$ — амплитуда рассеяния РЛ одним КГ, вычисленная с учетом рассеяния на "дырке" по аналогии с принципом Бабине в оптике [6] при наличии статических волн модуляции состава, параметра решетки и волн статических сдвиговых смещений; $\Phi(\mathbf{G})$ — преобразование Фурье функции формы $s(\boldsymbol{\rho})$ КГ; $D(k)$ — преобразование Фурье функции $\psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c$ [2,4] по гармоникам волн модуляции состава в КГ; f_2, f_1 — рассеивающие способности атомов второго и основного компонентов; $\mathbf{H}(h')$ — произвольный вектор в пространстве обратной решетки; $\mathbf{G}$ — произвольный вектор отклонения от узлов обратной решетки КГ; k — порядок гармоник волн модуляции состава; $\mathbf{k}_q$ — волновой вектор волн модуляции состава; $\mathbf{k}_\rho$ — волновой вектор волн модуляции упругих смещений.

Следует отметить, что общий вид фукнции $\psi(\mathbf{r})$, учитывающий характер изменения состава (или рассеивающей способности атомов), в КГ, естественным образом должен получиться из решения уравнения диффузии по теории спинодального распада Кана [7] или уравнения баланса массы по теории самоорганизации Пригожина [8]. Конечно, последний подход является более общим, но к настоящему времени он не разработан.

При вычислении амплитуды волны, рассеянной всеми КГ, необходимо учесть разность хода между волнами, рассеянными разными КГ. Тогда интенсивность ДР всеми N КГ в электронных единицах может быть записана в виде [4]

$$I(h') = \sum_j \sum_m A_m(h') A_j^*(h') \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)\right\}$$
$$= |A(h')|^2 \Bigg(N \sum \Phi^2(\mathbf{G}) + \sum_{j \neq m} \sum_m \Phi^2(\mathbf{G}) \cos\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)\right\}\Bigg), \qquad (3)$$

если считать все КГ одинаковыми по форме и размерам. Далее это выражение для интенсивности необходимо усреднить по всем возможным положениям N КГ в матричном растворе. Для хаотического распределения N КГ среднее от суммы $\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)\right\}$ равно нулю. Тогда интенсивность ДР N беспорядочно распределенными в кристалле сплава КГ будет равна

$$I(h') = N|A(h')|^2 \Phi^2(\mathbf{G}), \qquad (4)$$

т.е. сумме интенсивностей ДР каждым из N КГ (за исключением интенсивности в точке $\mathbf{s} = 0$, т.е. по направлению первичного луча, где $I(h') = N^2|A(h')|^2\Phi^2(\mathbf{G})$). Однако, если имеется корреляция во взаимном расположении N КГ в кристалле сплава, то задача вычисления распределения интенсивности ДР N КГ существенно усложняется.

Введем, как в теории рассеяния РЛ газами и жидкостями [9], функцию корреляции КГ $W(\mathbf{r}_m)$ следующим образом. Пусть КГ j находится в произвольном объеме dV_j кристалла объема V_0. Тогда вероятность того, что на расстоянии $\mathbf{r}_{jm} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m$ от него в элемете объема находится КГ m есть $W(\mathbf{r}_{jm})\frac{dV_m}{V_0}$, где $W(\mathbf{r}_{jm}) = |F(\mathbf{R}_{jm})|^2 |s(\boldsymbol{\rho})|^2$. Здесь функция $F(\mathbf{R}_{jm})$ берется по модулю в квадрате, так как сама эта функция может и не иметь смысла. Если распределение полностью хаотическое, то вероятность равна $|s(\boldsymbol{\rho})|^2 \frac{dV_m}{V_0}$ и $|F(\mathbf{R}_{jm})|^2 = 1$. При не полностью беспорядочном распределении $|F(\mathbf{R}_{jm})|^2 \neq 1$. В этих соотношениях $s(\boldsymbol{\rho})$ — функция формы КГ, равная 1, если $|\boldsymbol{\rho}| < \frac{|\mathbf{a}_\gamma|}{2}$, и 0, если $|\boldsymbol{\rho}| > \frac{|\mathbf{a}_\gamma|}{2}$, где $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_{jm} - \mathbf{R}_{jm}$ — отклонение произвольного вектора $\mathbf{r}_{jm}$ в пространстве решетки кристалла от центра КГ m, положение которого определяется вектором $\mathbf{R}_{jm}$, а $\mathbf{a}_\gamma$ — размеры КГ по трем основным направлениям.

Функция корреляции $W(\mathbf{r}_{jm})$ $(j \neq m)$ зависит только от разности расстояний $\mathbf{r}_{jm} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m$. Эта же разность входит как аргумент в экспоненту в (3). Поэтому центр одного из КГ в сплаве можно взять за начало отсчета и тогда $\mathbf{r}_{jm} = \mathbf{r}_{0m} = \mathbf{r}$, а положение центров других КГ, находящихся на расстоянии r от начала отсчета определяется как функция распределения $F(\mathbf{R}_{0m}) = F(\mathbf{R})$. Тогда для интенсивности ДР N КГ получим выражение

$$I(h') = |A(h')|^2 \Bigg\{ N\Bigg(\Phi^2(\mathbf{G}) - \int\limits_{V_0}\int\limits_{V_0} |F(\mathbf{R})|^2 |s(\boldsymbol{\rho})|^2 \times \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r})\right\} \frac{dV_\mathbf{R}}{V_0}\frac{dV_\mathbf{r}}{V_0}\Bigg) + N^2 \int\limits_{V_0}\int\limits_{V_0} |F(\mathbf{R})|^2 |s(\boldsymbol{\rho})|^2 \times \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r})\right\} \frac{dV_\mathbf{R}}{V_0}\frac{dV_\mathbf{r}}{V_0}\Bigg\}, \qquad (5)$$

где $\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{R}$ — произвольный вектор в пространстве решетки сплава. Вычисление интенсивности ДР сводится к вычислению интеграла

$$\int\limits_{V_0}\int\limits_{V_0} |F(\mathbf{R})|^2 |s(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r})\right\} dV_\mathbf{R} dV_\mathbf{r}, \qquad (6)$$

что требует задания в явном виде функции $F(\mathbf{R})$ и функции формы КГ $s(\boldsymbol{\rho})$.

Интеграл (6) легко вычислить, используя теорему о свертке: трансформанта свертки двух функций есть произведение трансформант самих функций. Следовательно, интеграл (6) будет равен $|F(\mathbf{G})|^2\Phi^2(\mathbf{G})$, где $|F(\mathbf{G})|^2$ — Фурье-образ функции $|F(\mathbf{R})|^2$. Тогда формулу (5) можно представить в виде

$$I(h') = |A(h')|^2 \Big\{ N\big(1 - |F(\mathbf{G})|^2\big)\Phi^2(\mathbf{G}) + N^2 |F(\mathbf{G})|^2 \Phi^2(\mathbf{G}) \Big\}. \qquad (7)$$

Таким образом, как это следует из формулы (7), для вычисления распределения интенсивности ДР N КГ в сплаве нужно задать функции: $\psi(\mathbf{r})$ и $s(\boldsymbol{\rho})$, которые необходимы для вычисления $A(h')$, а также $W(\mathbf{r})$, определяющую корреляцию КГ в кристалле.

Формула (7) не включает рассеяния на усредненной решетке матричного кристалла, дающее брэгговские отражения в положениях, определяемых углами θ_B. В зависимости от глубины флуктуационного распада содержание легирующего компонента в матричном кристалле может меняться от содержания его в α — твердом растворе c_0 до содержания его в матричном равновесном твердом растворе c_1 при соответствующих условиях нахождения сплава. Правда в некоторых случаях матричный кристалл может и отсутствовать, как например в случае образования модулированных структур при спинодальном механизме распада сплава.

В работе [4] данный подход к расчету интенсивности ДР применен для модели сферических КГ по Герольду [10] и Гинье [11] в случае их хаотического и трехмерно-периодического распределения в кристалле сплава. Полученные формулы легко поддаются обработке на ЭВМ с широким спектром изменения параметров структуры сплава. Таким образом, используя формулу (8), можно вычислить распределение интенсивности ДР от кристалла стареющего сплава с N КГ в зависимости от θ с широким спектром разумных значений вводимых величин, определяющих структуру сплава, и построить график зависимости $I(h')$ от угла отклонения θ вблизи всех отражений (hkl) от усредненной решетки КГ. Для установления реальной структуры кристалла сплава необходимо полученные кривые распределения сравнить с экспериментальным распределением интенсивности ДР.

Принятый подход к вычислению распределения интенсивности ДР позволяет рассмотреть теорию ДР РЛ на любой модели структуры кристалла стареющего сплава. Для этого необходимо выбрать функцию корреляции $W(\mathbf{r})$ более общего вида и функцию $\psi(\mathbf{r}(n))$, содержащие некоторые параметры, изменение которых даст возможность описать изменение состава и параметра решетки в КГ от ступенчатого до периодического (синусоидального).

На основе полученной формулы (8) можно сделать следующие выводы.

1) При флуктуационном начале распада сплава на дифракционной картине всегда наблюдаются сателлитные отражения, симметрично расположенные относительно брэгговских отражений от усредненной решетки комплексов.

2) Сателлиты размыты за счет эффекта формы, также как и брэгговские максимумы от усредненной решетки КГ.

3) Вклад в размытие дифракционных эффектов от комплексов будет зависеть и от особенностей структуры КГ, и от характера их распределения.

4) В общем случае сателлиты асимметричны относительно брэгговских отражений от матричного кристалла, причем чем больше разница в параметрах матрицы и комплекса Гинье, тем больше эта асимметрия.

5) Интенсивность сателлитов всегда асимметрична вследствие зависимости рассеивающей способности атомов от угла рассеяния.

Список литературы

[1] Ю.А. Багаряцкий. ДАН СССР. **92**, *6*, 1157 (1953).
[2] В.М. Агишев. Изв. АН СССР **3**, 159 (1975).
[3] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Наука, М. (1967). 336 с.
[4] В.М. Агишев. Изв. АН СССР. Металлы **4**, 161 (1981).
[5] Е.К. Титчмарш. Теория интегралов Фурье. ИИЛ, М. (1950). 260 с.
[6] М. Борн, К. Вольф. Принципы оптики. Наука, М. (1970). 640 с.
[7] J.W. Cahn. Trans. AIME **242**, *2*, 166 (1968).
[8] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М. (1979). 512 с.
[9] В.И. Иверонова, В.И. Ревкевич. Теория дифракции рентгеновских лучей. Изд-во МГУ, М. (1978). 277 с.
[10] V. Gerold. Phys. Stat. Sol. **1**, *1*, 37 (1961).
[11] A. Guinier. Acta met. **3**, *5*, 5 (1955).