

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ СТРУКТУР В СТАЛЯХ

Соляник Алексей Евгеньевич

магистрант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, РФ, г. Томск

Зайцев Александр Игоревич

магистрант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, РФ, г. Томск

Мальцев Егор Андреевич

студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, РФ, г. Томск

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-01265.

Введение. Поверхностные явления, структура и свойства поверхностей вызывают острый интерес практически во всех разделах естественных наук и являются предметом фундаментальных исследований. Для изучения свойств поверхности привлекается мощный арсенал современных средств диагностики – электронная микроскопия, дифракция электронов, лазерная диагностика и так далее [1]. Среди физических методов важную роль играет рентгеноструктурный анализ (РСА). Настоящая работа посвящена одному из аспектов РСА – рассеянию рентгеновского излучения от аморфных тел.

Аморфное состояние твёрдого вещества характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, однако ближний порядок в пределах, по крайней мере, двух-трёх первых координационных сфер (КС) в аморфном веществе сохраняется [2, 3, 4]. В аморфном состоянии твёрдое тело имеет больший объём и энтропию, поэтому при переходе в кристаллическое состояние вещество уплотняется с выделением большого количества теплоты. По сравнению с кристаллическими материалами аморфные сплавы обладают высокой прочностью, твёрдостью и упругостью. Аморфные вещества обладают более высокой прочностью из-за отсутствия в них дислокаций, являющихся прямыми носителями пластичности [4, 5].

В настоящей работе, в качестве гипотезы, предполагается, что нанокластеры уже существуют в исходном расплаве, наследуются при охлаждении и фиксируются в межзёрнных границах любого типа или в плоскостях скольжения.

Растворённые атомы, вводимые в сталь в виде легирующих добавок, особенно, если их размер сильно отличается от размера атомов основного компонента, существенно сдерживают диффузию и, следовательно, стабилизируют аморфное состояние. Таким образом, стеклообразующая способность выше для многокомпонентных систем, имеющих более трёх элементов, и особенно повышается для систем, обладающих значительной разницей в размерах основных трёх химических элементов в сплаве (предпочтительно, чтобы она превышала 12 %), а также для элементов с отрицательной теплотой смешивания. Достаточно

часто в сплавы в качестве аморфизаторов добавляют такие элементы, как P, Si, C и B [4].

Это позволяет сделать предположение, что в классическом поликристаллическом теле (в том числе в сталях аустенитного класса, так как легирующих компонентов в них много и размеры атомов составляющих элементов достаточно сильно отличаются), кроме дальнего порядка в расположении атомов, формируется и ближний порядок, и притом такой, который похож на расположение атомов в соответствующем идеальном кристалле.

Целью настоящей работы является иллюстрация одной из областей применения РСА и перспектив его использования для углубления представлений о структуре поверхности стали и явлениях, в ней развивающихся.

Методические основы исследований. В кристаллических телах атомы или молекулы расположены в определенной последовательности, образуя трёхмерную решётку. В жидкостях и аморфных телах дальний порядок в расположении частиц исчезает, изменяется также и характер ближнего окружения. В этих условиях понятие «межплоскостное расстояние» утрачивает смысл, дифракционные линии на рентгенограмме аморфного вещества отсутствуют, поэтому методы, основанные на анализе уравнения Вульфа-Брэгга, неприменимы для анализа жидкостей и аморфных тел.

Для структурного анализа жидкостей и аморфных тел используются особенности рассеяния рентгеновского излучения электронами атомов и молекул. Рассеяние излучения свободным атомом определяется функцией [2, 3, 6]:

$$F(S) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \rho_e(r) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (1)$$

где: $S = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$ – параметр, зависящий от длины волны рентгеновского излучения и угла рассеяния θ ; $\rho_e(r)$ – плотность электронов на расстоянии r .

При нулевом угле рассеяния ($S \rightarrow 0$) значение $F(S)$ равно числу электронов атома Z . С увеличением параметра S функция $F(S)$ монотонно убывает.

Зависимость (1) является интегралом Фурье. Свойство обратимости этого интеграла позволяет определить функцию радиального распределения электронной плотности по данным об амплитуде рассеяния рентгеновского излучения на этом атоме [2, 3]:

$$4\pi r^2 \rho_e(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot F(S) \cdot \sin(Sr) dS \quad (2)$$

Рассеяние рентгеновского излучения совокупностью атомов одного элемента будет определяться интенсивностью рассеяния отдельными атомами при отсутствии интерференции между ними и интенсивностью рассеяния при наличии интерференции, обусловленной ближним порядком в расположении атомов.

Интенсивность рентгеновского излучения, измеряемая экспериментально, для атомарных жидкостей и аморфных тел определится выражением [2, 3]:

$$I(S) = N \cdot F^2(S) \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi x^2 [\rho_{ат}(x) - \bar{\rho}_{ат}] \cdot \frac{\sin Sx}{Sx} dx \right\} \quad (3)$$

где: N – число атомов; $\rho_{ат}$ – атомная плотность; x – текущая координата.

Применяя к этому уравнению Фурье-преобразование, можно получить функцию радиального распределения плотности вещества $\rho(R)$ около произвольного атома [2, 3]:

$$4\pi R^2 \rho_{\text{ат}}(R) = 4\pi R^2 \bar{\rho}_{\text{ат}} + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{I(S)}{NF^2(S)} - 1 \right] \sin SR dS, \quad (4)$$

где: R – расстояние между атомами; на расстоянии R в сферическом слое между радиусами R и $(R+dR)$ находится $4\pi R^2 \rho_{\text{ат}}(R)dR$ атомов; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол между первичным и рассеянным лучами; F – функция атомного рассеяния; N – число атомов с атомным фактором F . Это уравнение лежит в основе изучения структуры атомарных жидкостей и аморфных тел.

Применительно к поликристаллическим материалам на дифрактограммах наряду с обычным дифракционным спектром от кристаллических плоскостей выявляется второй дифракционный спектр – диффузное рассеяние от КС данного вещества. Первый спектр дает возможность фиксировать дальний порядок расположения атомов в решётке, а второй позволяет получать сведения о степени ближнего порядка в расположении атомов.

Анализ распределения атомной плотности (4) позволяет определять наиболее вероятные расстояния между атомами, среднее число соседних атомов и некоторые другие структурные параметры.

Таким образом, идентификация аморфной составляющей твёрдого тела сводится к установлению межатомных расстояний по гало на рентгенограммах поликристаллов. Гало представляют собой отражения от КС. Каждому межатомному расстоянию соответствует своя КС. Набор межатомных расстояний даст набор дифракционных спектров от КС. Площади гало пропорциональны числу отражающих атомов на сфере.

Численным или графическим интегрированием для разных значений R можно получить зависимость $4\pi R^2 \rho_{\text{ат}}(R)$ от R .

В экспериментальные значения интенсивности, полученные на рентгеновском дифрактометре, должны быть внесены некоторые поправки.

Рентгеновское излучение при рассеянии веществом частично поляризуется, вследствие чего ослабляется его интенсивность. Если кривая интенсивности получена в фильтрованном излучении, то поправка на поляризацию вычисляется по формуле [3]:

$$P(\theta) = \frac{(1 + \cos 2\theta^2)}{2}. \quad (5)$$

Поправка на поглощение при съёмке на отражение от плоской поверхности задается формулой [3]:

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu} \cdot \frac{\sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}; \quad I'_{\text{эксп}} = \frac{I_{\text{эксп}}}{P(\theta) \cdot A(\theta)}, \quad (6)$$

где α – угол, под которым излучение падает на поверхность образца; μ – линейный коэффициент поглощения.

В уравнении (4) величины $I(S)$ и $F^2(S)$ выражены в электронных единицах, поэтому экспериментальные значения необходимо нормировать. Получить кривую рассеяния в электронных единицах можно, если все экспериментальные значения интенсивности умножить на нормирующий множитель – k , который вычисляется из соотношения [3]:

$$k \int_0^{\infty} S^2 I_{\text{эксп}}(S) dS = \int_0^{\infty} S^2 [F_k^2(S) + I_{\text{нк}}(S)] dS \quad (7)$$

При рассеянии рентгеновских лучей в рассеянном излучении присутствуют волны с измененной длиной волны, что является следствием эффекта Комптона. Первичный фотон, соударяясь с внешним слабо связанным электроном атома, отдает ему часть энергии и импульса. Отклоненный от первоначального направления, фотон обладает уже меньшей энергией и импульсом и имеет большую длину волны. При этом в РСА по сравнению с самим фактом изменения длины волны вклад некогерентного рассеяния в суммарную интенсивность более важен. Некогерентное рассеяние учитывается поправкой, которая вычитается из общего рассеяния [3]:

$$I_{\text{нк}}(S) = \frac{1}{R^3} [Z - \sum_{j=1}^Z f_j^2(S)], \quad B = 1 + \frac{2h\lambda}{mc} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, \quad (8)$$

где: Z – атомный номер элемента; h – постоянная Планка; m – масса электрона, c – скорость света.

Координационное число можно установить по площади под максимумом в соответствии с формулой [3]:

$$n = \int_{R_1}^{R_2} 4\pi R^2 \rho(R) dR \quad (9)$$

Положение КС в кристалле можно определить по известной формуле Эренфеста [7]:

$$2R \sin \theta = 1,23\lambda \quad (10)$$

где: λ – длина волны; θ – угол дифракции от КС; R – межатомное расстояние.

Ниже приведены межатомные расстояния для ОЦК-решетки α -Fe:

- первая координационная сфера имеет восемь атомов на расстоянии $2r$;

- вторая координационная сфера – шесть атомов на расстоянии $2r\sqrt{\frac{4}{3}}$;

- третья – двенадцать атомов на расстоянии $2r\sqrt{\frac{8}{3}}$;

- четвертая – двадцать четыре атома на расстоянии $2r\sqrt{\frac{11}{3}}$;

- пятая – восемь атомов на расстоянии $2r\sqrt{\frac{12}{3}}$;

- шестая – шесть атомов на расстоянии $2r\sqrt{\frac{16}{3}}$;

$$2r\sqrt{19/3}$$

- седьмая - двадцать четыре атома на расстоянии

Формулы для расчёта межатомных расстояний на КС для ОЦК и ГЦК решёток представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Формулы для расчёта межатомных расстояний на координационных сферах для ОЦК и ГЦК решёток

Номер КС	Решётка		Номер КС	Решётка	
	ОЦК	ГЦК		ОЦК	ГЦК
1	$r = 2R$	$r = 2R$	5	$r = 2R\sqrt{12/3}$	$r = 2R\sqrt{12/3}$
2	$r = 2R\sqrt{4/3}$	$r = \sqrt{2} \cdot 2R$	6	$r = 2R\sqrt{16/3}$	$r = 2R\sqrt{16/3}$
3	$r = 2R\sqrt{8/3}$	$r = \sqrt{3} \cdot 2R$	7	$r = 2R\sqrt{19/3}$	$r = 2R\sqrt{19/3}$
4	$r = 2R\sqrt{11/3}$	$r = \sqrt{4} \cdot 2R$			

R - атомный радиус, Å

Расчётные значения межатомных расстояний для КС ОЦК- фазы α - железа с атомным радиусом $r = 1,26 \text{ \AA}$ и ГЦК- фазы γ - железа с атомным радиусом $r = 1,2895 \text{ \AA}$ представлены в табл.2.

Таблица 2

Параметр r для различных координационных сфер

рентгеновское излучение: $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$; $\lambda_{\text{ср}} = 1,54178 \text{ \AA}$

Тип решётки - ОЦК фаза α -Fe; атомный радиус: $r = 1,26 \text{ \AA}$						
Номер КС	1	2	3	4	5	6
R, расстояние между атомами на КС, Å	2,52	2,91	4,12	4,83	5,04	5,83
2θ , град	44,2	38,03	26,6	22,64	21,69	18,7
Тип решётки - ГЦК фаза γ -Fe; атомный радиус: $r = 1,2895 \text{ \AA}$						
Номер КС	1	2	3	4	5	6
R, расстояние между атомами на КС, Å	2,579	3,647	4,467	5,158	5,767	6,31
2θ , град	43,14	30,14	24,51	21,19	18,93	17,2

Анализ рассеяния от аморфных структур стали может быть выполнен на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН с монохроматизацией рентгеновского излучения при помощи селективно-поглощающих фильтров в зависимости от экспериментального спектра рентгеновских лучей.

Экспериментальную интенсивность необходимо измерять как можно точнее для значений $S = 0,5 - 7,6$ с шагом $0,1$. Интегрирование следует проводить при фиксированных значениях R в диапазоне значений от $1,0 \text{ \AA}$ до $7,0 \text{ \AA}$ с шагом $0,1 \text{ \AA}$.

Данные расчёта функции (4) будут, в целом, соответствовать межатомным расстояниям, рассчитанным по формуле Эренфеста (10).

Заключение. Таким образом, в работе изложены физические и экспериментальные основы рентгенографии для построения кривой радиального распределения атомов в аморфных структурах стали с использованием преобразования Фурье.

Список литературы:

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
2. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.-Л.: ГТТЛ, 1959. – 588 с.
3. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
4. Белозеров В.Я., Стародубцев Ю.Н. Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 86-89.
5. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.
6. Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г. Рентгеноанализ строения жидких кристаллов с помощью функций распределения, Докл. АН СССР, 1963, том 153, № 2, С. 326-329.
7. Сюзин Ю.И. Изучение структуры и свойств с помощью дифрактограмм координационных сфер вещества. – Заводская лаборатория. – 1994. – № 8. – С. 39-42.