

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕБАЕВСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМ Fe-Cr И Fe-V

А.А. Егоров, И.С. Монахов

Московский государственный институт электроники и математики

E-mail: met@miem.edu.ru

Сплавы с ОЦК - структурой системы Fe–Cr являются основой ферритных сталей и представляют практический интерес как материалы для оболочек ТВЭЛов для реакторов на быстрых нейтронах. Для практических целей применения ферритных сталей важно знание концентрационных зависимостей термодинамических свойств сплавов при повышенных температурах. Для вычисления последних следует учитывать как колебательный вклад в свободную энергию, так и вклад энергии упругих искажений кристаллической решетки, обусловленный наличием размерного фактора. Для реализации расчетов указанных вкладов в свободную энергию в качестве входных данных нужно знать концентрационные зависимости температуры Дебая, параметра кристаллической решетки, модулей упругости, среднего магнитного момента, и температуры Кюри [1]. Поэтому целью настоящей работы являлось получение концентрационных зависимостей температуры Дебая для ОЦК – сплавов системы Fe–Cr. Несомненный научный интерес представляет также получение аналогичных зависимостей для ОЦК – сплавов системы Fe-V.

Исследование выполнено на образцах сплавов железа, легированных хромом и ванадием в интервале концентраций 2-8 ат. %. Изготовление сплавов проводили путем сплавления исходных компонентов электрической дугой в атмосфере инертного газа. В качестве исходных материалов использовались особо чистые компоненты. Особые меры принимались для защиты расплава от неконтролируемого легирования примесями внедрения. Выплавленные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме.

Определение характеристической температуры Дебая осуществлялось рентгеновским методом при двух температурах – комнатной и температуре 90 К, близкой к температуре жидкого азота, согласно методике, описанной в [2, 3].

Известно, что нарушение периодичности расположения атомов в кристаллической решетке должно приводить к изменению интенсивности интерференционных линий. Причиной нарушений правильного расположения атомов могут служить дефекты кристаллического строения, а также тепловые колебания атомов. Для описания этого эффекта в формулу для суммарной интенсивности рассеяния вводят множитель e^{-2M} , носящий название фактора Дебая – Уэллера:

$$I = I_0 e^{-2M} + I_{\text{ГДР}} \quad (1)$$

В модели Дебая вся совокупность атомных колебаний кристалла, состоящего из N атомов, рассматривается как колебание однородной упругой

среды (упругого континуума), в которой распространяется $3N$ упругих волн. Считается, что колебательный спектр, начинаясь при $\nu = 0$, обрывается при некоторой конечной частоте $\nu = \nu_{max}$, которая становится эмпирическим параметром каждого материала. Само распределение частот $f(\nu)$ имеет по теории Дебая параболический характер:

$$q(\nu) = A \nu^2. \quad (2)$$

Обычно максимальную частоту умножают на постоянную Планка h и делят на постоянную Больцмана k . Эта величина называется дебаевской или характеристической температурой и обозначается Θ :

$$\Theta = \frac{h \nu_{max}}{k}; \quad (3)$$

Фактически экспериментально можно получить информацию только относительно температурной зависимости M :

$$\frac{dM}{dT} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln I}{dT}. \quad (4)$$

Развитая Г.В. Курдюмовым известная методика определения характеристических температур основана на том, что истинный колебательный спектр кристалла аппроксимируется дебаевским распределением частот. В этом случае

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\frac{\Theta}{T}} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (5)$$

где $\Phi(\Theta/T)$ – функция Дебая:

$$\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}. \quad (6)$$

Так как для кубических кристаллов $\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{\sqrt{\sum h_i^2}}{2a}$, где $\sum h_i^2 = h^2 + k^2 + l^2$, то для них уравнение (5) упрощается:

$$M = \frac{3}{2} \cdot \frac{h^2}{a^2 km\Theta} \left[\frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\frac{\Theta}{T}} + \frac{1}{4} \right] \sum h_i^2. \quad (7)$$

Для определения характеристической температуры необходимо провести съемку одного и того же образца при двух температурах в одинаковых геометрических условиях. Как из физических, так и из методических соображений следует производить съемки при низкой (обычно температуре кипения жидкого азота) и комнатной температурах. Действительно, с одной стороны при $T < \Theta$ колебательный спектр изменяется незначительно, и можно использовать дебаевское приближение; с другой стороны, производная dM/dT велика именно при низких температурах, когда малы ангармоничные эффекты. Наиболее рационально определять Θ дифрактометрическим методом. При использовании дифрактометра

интенсивность первичного пучка во время съемки практически не изменяется. Поэтому для кубических кристаллов

$$\ln \frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = 2[M(T_2) - M(T_1)] = \frac{3h^2}{a^2 km} \cdot \frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_1}\right)}{\frac{\Theta}{T_1}} - \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_2}\right)}{\frac{\Theta}{T_2}} \right] \sum h_i^2. \quad (8)$$

Практически в эксперименте определяют величину

$$\varphi(T_1, T_2, \Theta) = \frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_1}\right)}{\frac{\Theta}{T_1}} - \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_2}\right)}{\frac{\Theta}{T_2}} \right]. \quad (9)$$

Затем для температур T_1 и T_2 (например, комнатной и азотной) рассчитывают зависимость φ от Θ – рис. 1, по которой и находят значение характеристической температуры.

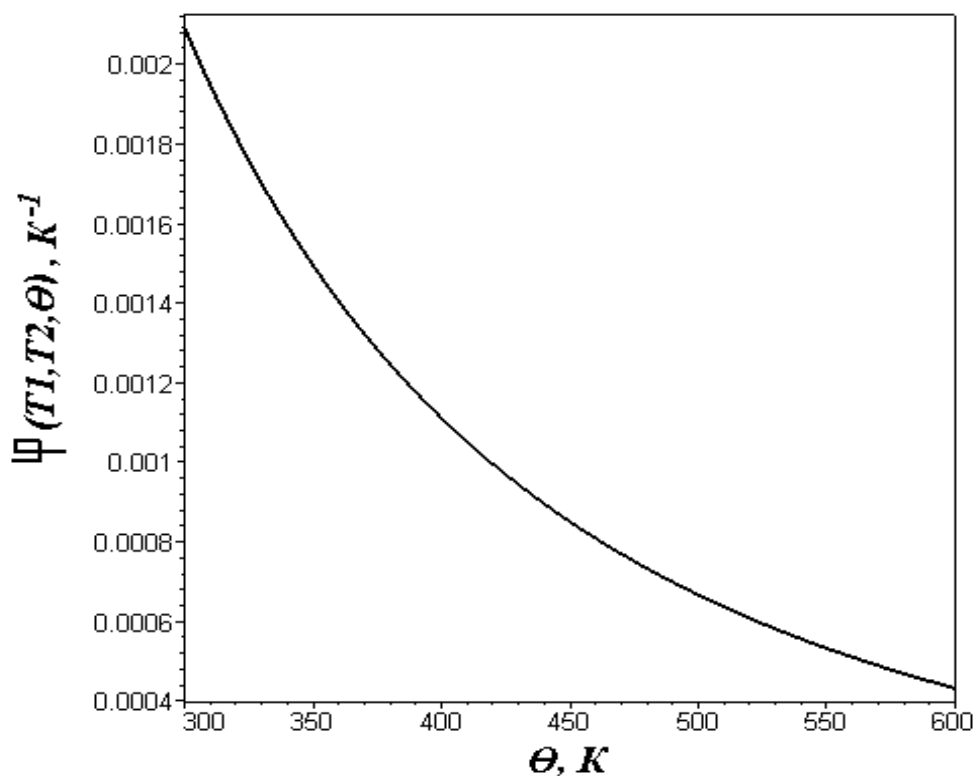


Рис. 1: Зависимость $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$ от Θ при $T_1=90$ K, $T_2=295$ K

Поскольку в расчете используются экспериментальные результаты измерения интенсивностей дифракционных линий, более надежным является определение Θ на основании измерения относительных интенсивностей не одной пары линий, а для отражений в большом диапазоне $\sum h_i^2$ - рис. 2.

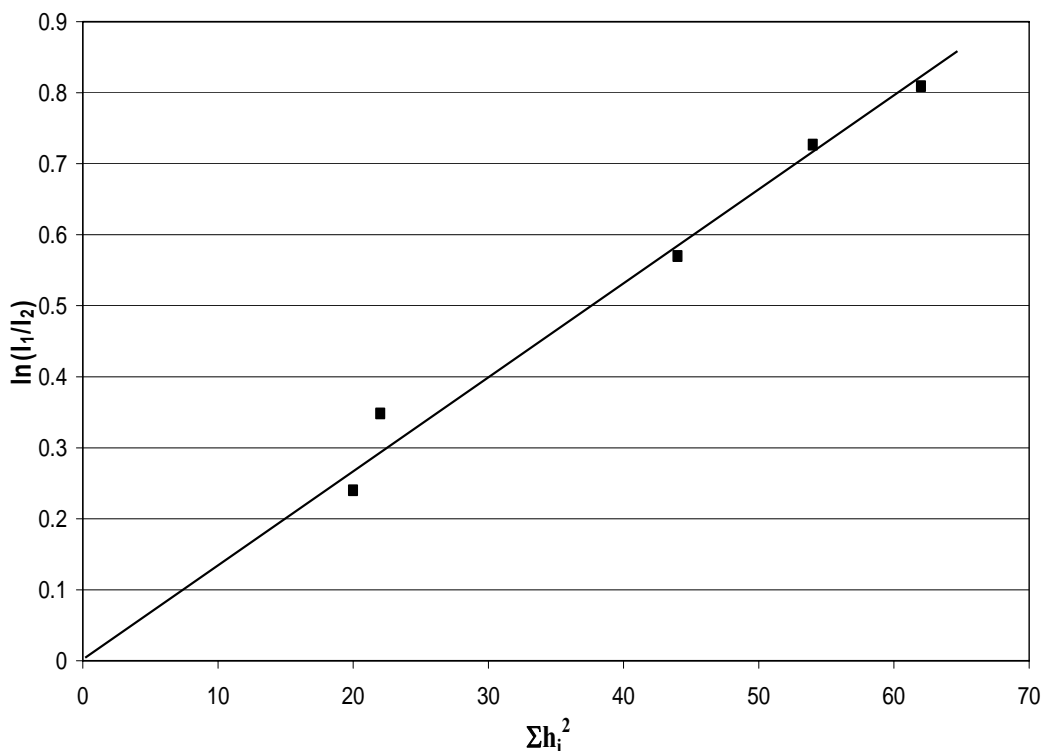


Рис. 2: Зависимость $\ln(I_{T1}/I_{T2})$ от $\sum h_i^2$ для трех линий образца № 16 (6% Cr – ост. Fe)

В этом случае получают ряд отношений I_{T1}/I_{T2} и по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln(I_{T1}/I_{T2}) - \sum h_i^2$ определяют Θ .

Измерения проводились на дифрактометре ДРОН-3, оснащенный автоматизированной системой управления. Чтобы получить несколько отражений в области больших углов, было использовано излучение MoK_α , с помощью которого удалось зафиксировать отражения (420), (332), (622), (633) и (732). Использование коротковолнового излучения и отражений с большими индексами дифракции позволяет также снизить влияние экстинкции и текстуры на результаты измерений. Результаты измерения интенсивностей линии (420) для образца № 12 (2% Cr, ост. Fe) для температур – 295 К и 90 К приведены на рис. 3.

С понижением температуры измерений интенсивность дифракционных линий возрастает вследствие уменьшения величины среднеквадратичных атомных смещений. Это увеличение тем сильнее, чем больше угол 2θ , т.к. роль фактора Дебая-Уэллера пропорциональна квадрату вектора дифракции. С понижением температуры уменьшается параметр решетки сплава, что приводит к некоторому сдвигу дифракционных максимумов в область больших углов по сравнению с измерениями при комнатной температуре – рис.3. Аналогичные экспериментальные зависимости были получены для всех образцов.

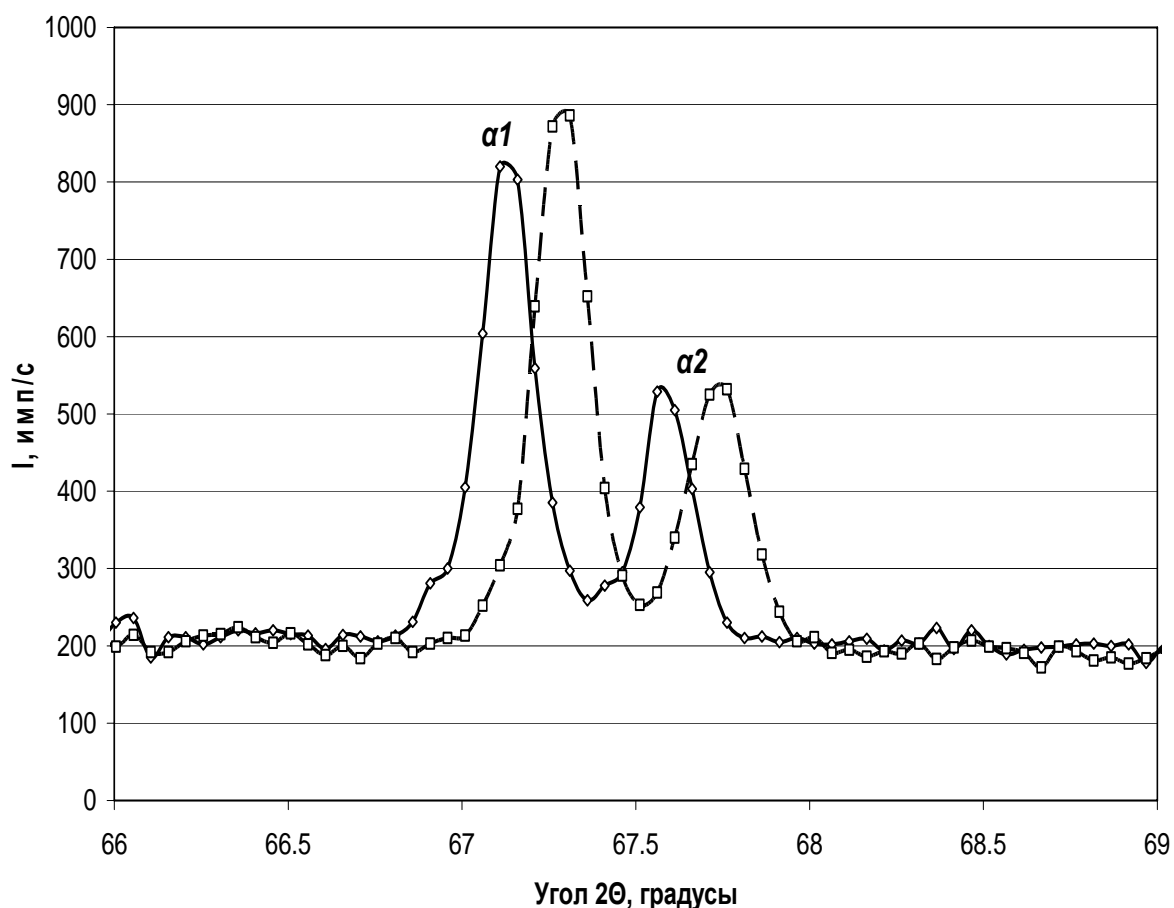


Рис. 3: Дифрактограмма линии (420) при комнатной (сплошная линия) и азотной (пунктир) температурах

Во всех случаях измерения проводились в угловом интервале, ширина которого превышала область расположения α_1 - α_2 дублета. Это позволяло определить уровень фона, который вычитался из измеренной интенсивности в предположении его линейной зависимости от угла. Далее по результатам измерений определялась интегральная интенсивность линий, после чего строилась зависимость $\ln(I_{T1}/I_{T2})$ от Σh_i^2 . По полученным точкам в математическом пакете MATLAB проводилась прямая методом наименьших квадратов. Одной из точек было начало координат. По тангенсу угла наклона этой прямой определялась величина $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$, с помощью которой находилась характеристическая температура (9). Полученные результаты приведены на рис. 4. Точность полученных данных, оцененная по результатам экспериментальных измерений, не превышает 8 %.

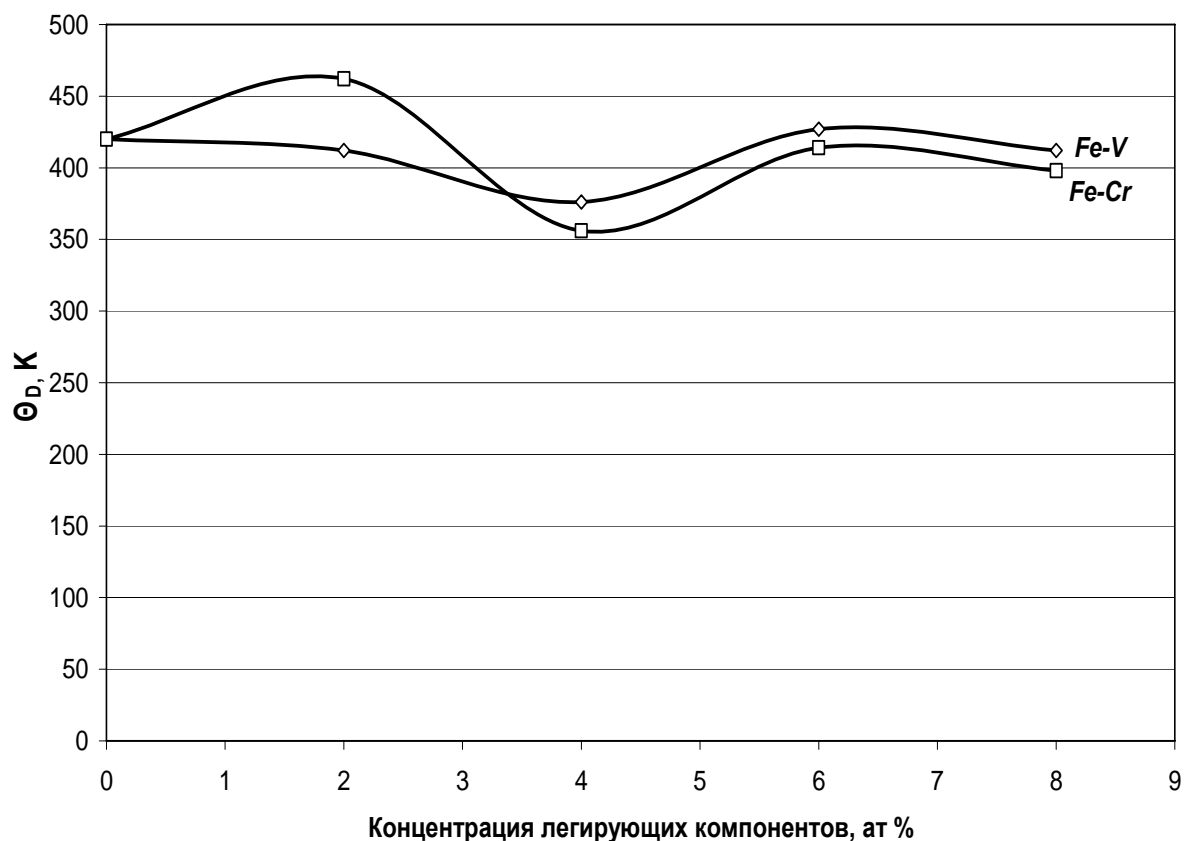


Рис. 4: Зависимость характеристической температуры Дебая твердых растворов Fe-Cr и Fe-V от концентрации легирующих компонентов.

Из представленной на рис. 4 зависимости видно, что температура Дебая остается практически постоянной во всем интервале концентраций легирующих примесей с учетом погрешности измерений. Исключение составляет лишь сплав Fe-2 % Cr, для которого температура Дебая заметно больше. По-видимому, этот факт не является случайным, т. к. хорошо согласуется с результатами, полученными в [4] методом мессбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-00983-а.

1. Монахов И.С., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Удовский А.Л. Влияние легирования на структурные характеристики и физические свойства сплавов Fe-Cr и Fe-V. Труды XXI международной конференции "Радиационная физика твердого тела", Изд-во ФГБНУ "НИИ ПМТ", 2011, том 1, с. 139-147.
2. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Изд-во "Металлургия", 1970, 2-е изд., 366 с.
3. Низкотемпературная рентгенография металлов. Финкель В.А. Изд-во "Металлургия", 1971, 256 с.
4. S.M. Dubiel, J.Cieslak, B.F.O. Costa. Debye temperature of disordered bcc-Fe-Cr alloys// J.Phys.: Condens.Matter v.22 (2010), 055402.