

В.А. ФИННЕЛЬ

ВЫСОКО-  
ТЕМПЕРАТУРНАЯ  
РЕНТГЕНО-  
ГРАФИЯ  
МЕТАЛЛОВ

В. А. ФИНКЕЛЬ

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
РЕНТГЕНОГРАФИЯ  
МЕТАЛЛОВ**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»  
МОСКВА 1968**

**Высокотемпературная рентгенография металлов.** Ф и н к е л ь В. А. Изд-во «Металлургия», 1968, 204 с.

Систематически изложены теоретические основы, экспериментальные методики и основные приложения высокотемпературной рентгенографии для решения различных задач металлофизического исследования: изучения фазовых превращений первого и второго рода в металлах и металлических соединениях, исследования процессов упорядочения и высокотемпературных реакций на поверхности металлов, построения диаграмм равновесия металлических систем, изучения дефектов кристаллического строения металлов при высоких температурах и т. п. Табл. 39. Илл. 70. Библ. 498 назв.

ФИНКЕЛЬ Виталий Александрович

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства *М. С. Архангельская*

Технический редактор *О. А. Гурова*

Переплет художника *В. В. Евдокимова*

Сдано в производство 19/VI—1967 г.

Подписано в печать 13/XII 1967 г.

Бумага типографская № 2, 60×901/16 6,38 бум. л.

12,75 печ. л.

Уч.-изд. л. 12,21

Изд. № 4520

T-17212

Тираж 5000 экз.

Заказ 745

Цена 1 р. 42 к.

Издательство «Металлургия». Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14.  
Московская типография 21 Главполиграфпрома, Комитета по печати при  
Совете Министров СССР Москва, 88, Угрешская, 12.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	7
<b>Глава I. Теоретические основы высокотемпературной рентгенографии металлов . . . . .</b>	<b>9</b>
1. Некоторые тепловые свойства металлов . . . . .	9
2. Влияние температуры на дифракцию рентгеновских лучей . . . . .	26
<b>Глава II. Экспериментальные методы рентгенографирования при высоких температурах . . . . .</b>	<b>37</b>
1. Требования, предъявляемые к высокотемпературным рентгеновским камерам . . . . .	37
2. Нагреватели для высокотемпературных рентгеновских камер . . . . .	61
3. Измерение температуры . . . . .	69
4. Вакуумирование высокотемпературных рентгеновских камер . . . . .	75
5. Рентгенооптическое устройство высокотемпературных рентгеновских камер . . . . .	77
6. Изготовление металлических образцов для высокотемпературного рентгенографирования . . . . .	82
7. Некоторые установки для высокотемпературного рентгенографирования металлов . . . . .	83
8. Точность измерений периодов кристаллической решетки и интенсивности дифрагированных лучей . . . . .	104
<b>Глава III. Метод высокотемпературной рентгенографии в физическом металловедении . . . . .</b>	<b>120</b>
1. Изучение термического расширения и фазовых переходов в чистых металлах . . . . .	120
2. Изучение структуры металлических сплавов . . . . .	159
3. Изучение реакций на поверхности металлов при высоких температурах . . . . .	172

4. Изучение атомных колебаний в металлах . . . . .	174
5. Изучение диффузного рассеяния рентгеновских лучей при высоких температурах . . . . .	181
6. Изучение дефектов кристаллической решетки металлов при высоких температурах . . . . .	184
7. Индицирование рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний . . . . .	189
8. Некоторые новые методы высокотемпературной рентгенографии	192
Л и т е р а т у р а . . . . .	194

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Рентгеноструктурный анализ существует более пятидесяти лет. За это время наряду с методами исследования структуры металлов при комнатной температуре получил развитие и высокотемпературный вариант — высокотемпературная рентгенография металлов. В настоящее время число оригинальных работ в этой области составляет несколько сотен. Между тем до сих пор в отечественной и мировой литературе отсутствует сколько-нибудь подробный обзор теоретических и экспериментальных основ высокотемпературного рентгенографического метода.

Цель данной книги — по возможности восполнить этот пробел.

В первой главе книги наряду с вопросами, непосредственно относящимися к применению высокотемпературного рентгенографического метода в исследовании металлов, приведены те сведения из термодинамики, физики твердого тела и теории дифракции, которые лежат в основе излагаемых в дальнейшем методов исследования металлов.

Вторая глава содержит сведения об экспериментальных методах высокотемпературной рентгенографии: получении высоких температур в рентгеновской камере, измерении температур, вакуумировании установок и т. д. Приводятся описания некоторых существующих камер. Этот материал может помочь исследователю в выборе или конструировании аппаратуры для проводимых им экспериментальных работ.

И, наконец, в третьей главе описываются результаты применения метода в исследовании полиморфизма, теплового расширения, несовершенств кристаллического строения, магнитных превращений и т. д. Эта глава носит отчасти справочный характер, так как в ней приведено с достаточной полнотой большинство результатов высокотемпературных рентгенографических исследований, выполненных до настоящего времени.

Список литературы, приложенный к книге, включает около пятисот ссылок, однако он охватывает далеко не все работы в этой области, поскольку многие результаты исследования (в ос-

новном 20—30-х годов) уже устарели, некоторые методики оказались недостаточно корректными и, как говорится, «не выдержали испытания временем», ряд статей посвящен столь частным проблемам, что включение их в монографию, рассчитанную на широкий круг читателей, не представлялось целесообразным. С максимальной полнотой цитируются работы по изучению структуры чистых металлов, являющемуся, по нашему мнению, основной задачей высокотемпературной рентгенографии.

Книга рассчитана на самый широкий круг читателей: работников металлофизических и рентгенографических лабораторий, аспирантов и студентов старших курсов вузов, специализирующихся в области физики твердого тела, физической химии, рентгеноструктурного анализа и т. п.

## ВВЕДЕНИЕ

Современная физика твердого тела (в том числе важнейший ее раздел — физика металлов) изучает поведение вещества, находящегося в условиях, определяемых большим числом внешних параметров: температурой, давлением, напряженностью электрического и магнитного полей и т. д. Для создания материалов новой техники также необходимо знать, какими свойствами обладают те или иные вещества при возможных условиях эксплуатации.

При решении такого рода задач классические методы рентгеноструктурного анализа, являющегося мощным средством металлофизического исследования, основанные на изучении атомной структуры кристаллов при нормальных условиях, т. е. при комнатной температуре, атмосферном давлении, отсутствии облучения и сильных полей и т. д., зачастую оказываются бессильными. В силу этого на протяжении почти всей полувековой истории структурного анализа, и особенно в последнее время, интенсивно развиваются так называемые специальные методы рентгеноструктурного анализа, главным образом температурная рентгенография (низко- и высокотемпературная) и рентгенография высоких давлений.

В развитии высокотемпературной рентгенографии металлов видную роль играют советские ученые-металлофизики: В. Н. Гриднев, Г. С. Жданов, В. И. Иверонова, С. Т. Конобеевский, Г. В. Курдюмов, Л. С. Палатник, Б. Я. Пинес, Б. М. Ровинский, Н. Н. Сирота, В. И. Трефилов, М. М. Уманский, Я. С. Уманский, Н. Т. Чеботарев и многие другие. Велик также вклад зарубежных ученых: Баллуффи, Вестгрена, Гольдшмидта, Захариазена, Оуэна, Рейнора, Страуманиса, Юм-Розери и др.

Хотя при современном уровне развития техники физического эксперимента почти все методы рентгеноструктурного анализа могут быть «перенесены» в область высоких температур, на практике ограничиваются проведением довольно трудоемких высокотемпературных рентгенографических исследований только в тех случаях, когда тот или иной результат не может быть получен при помощи обычных дифракционных или иных физических методов.

Наибольший интерес в этой связи представляет изучение фазовых превращений в чистых металлах и металлических сплавах.



**Вопрос о существовании высокотемпературных модификаций металлов и о природе фазовых превращений по существу не может быть окончательно решен без применения методов высокотемпературной рентгенографии. Не удивительно поэтому, что большая часть экспериментальных работ начиная с первых исследований, относящихся к двадцатым годам нашего столетия, и до настоящего времени посвящена изучению фазовых переходов в металлах. Очень ценная информация может быть получена из рентгенографических измерений коэффициентов теплового расширения в различных кристаллографических направлениях: наличие и характер аномалий в температурной зависимости теплового расширения дают возможность установить природу фазовых переходов; величина коэффициентов термического расширения является мерой ангармонизма атомных колебаний и т. д. Весьма велики возможности высокотемпературной рентгенографии металлов в построении равновесных диаграмм состояния металлических систем, в изучении процессов атомного и магнитного упорядочения, реакций на поверхности твердых тел и т. п.**

В последние годы наряду с решением перечисленных выше до известной степени прикладных задач металлофизического исследования метод высокотемпературной рентгенографии находит применение и для проведения более тонких исследований, например для изучения спектров атомных колебаний атомов в широком интервале температур, для изучения поведения точечных и линейных дефектов при высоких температурах<sup>1</sup>, выяснения атомного механизма фазовых превращений, в том числе и осуществляемых посредством движения дислокаций, и т. п. Следует, однако, сразу же отметить, что развитие работ в этих направлениях, по существу только начинается, причем имеются трудности, связанные с несовершенством теории, лежащей в основе тех или иных методов исследования, а также и с низким качеством рентгеновской аппаратуры.

Выпуск стандартной высокотемпературной рентгеновской аппаратуры должен способствовать дальнейшему прогрессу в проведении исследований металлов при высоких температурах, хотя никакая стандартная аппаратура не в состоянии удовлетворить всех запросов исследователя.

Поскольку понятие «высокотемпературная рентгенография металлов» — сугубо прикладное, имеющее своим предметом изучение структуры при температуре выше комнатной, для различных металлов температуры исследования могут оказаться действительно высокими (при характеристической температуре ниже комнатной), низкими (дебаевская температура значительно выше комнатной) или промежуточными.

---

<sup>1</sup> В том числе и прямыми методами.

## ГЛАВА I

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ МЕТАЛЛОВ

### 1. Некоторые тепловые свойства металлов

Как уже отмечалось, высокотемпературная рентгенография изучает влияние температуры на структуру, а следовательно, и на свойства металлических кристаллов. Состояние кристаллов описывается, как известно, законами статистической термодинамики. Кристалл, состоящий из  $N$  атомов, рассматривается как совокупность  $3N$  независимых осцилляторов. Для одной колебательной степени свободы, согласно теории Л. Д. Ландау [86], свободная энергия ( $F_{\text{кол}}$  и внутренняя энергия  $E_{\text{кол}}$  соответственно составляют

$$\left. \begin{aligned} F_{\text{кол}} &= kT \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \\ E_{\text{кол}} &= \frac{h\nu}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана  $[1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{К}]$   
 $(1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/}^\circ\text{К})$ ;  
 $h$  — постоянная Планка  $[6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}]$   
 $(6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек})$ ;  
 $\nu$  — частота колебания;  
 $T$  — температура,  $^\circ\text{К}$ .

В интересующем нас случае высоких температур ( $h\nu \ll kT$ )

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln kT + kT \ln h\nu - \frac{h\nu}{2}. \quad (2)$$

Свободная энергия всего кристалла

$$F = Ne_0 + kT \cdot \Sigma \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (3)$$

$N\varepsilon_0$  представляет собой энергию взаимодействия атомов в условиях равновесия ( $T = 0, p = 0$ ), где  $p$  — давление. Суммирование проводится по всем  $3N$  колебательным степеням свободы. В случае высоких температур

$$F = N\varepsilon_0 + kT \sum_{3N} \ln \frac{h\nu}{kT} = N\varepsilon_0 - 3NkT \ln kT + 3NkT \ln h\bar{\nu}, \quad (4)$$

где  $\bar{\nu}$  — «средняя геометрическая» частота ( $\ln \bar{\nu} = \frac{1}{3N} \sum_{3N} \ln \nu_i$ ). Энергия твердого тела составляет

$$E = N\varepsilon_0 + 3NkT. \quad (5)$$

Ангармонизм атомных колебаний, особенно существенный при высоких температурах, приводит к появлению поправочных членов в выражениях для термодинамических величин:

$$F_{\text{анг}} = AT^2 + BT^3 + \dots \quad (6)$$

Свойства кристаллов при высоких температурах [в частности, постоянство теплоемкости всех металлов  $C_v = 3R$ , где  $R$  — газовая постоянная ( $8314,4 \text{ Дж/кг} \cdot \text{°K}$ )] хорошо описываются моделью Эйнштейна, в которой тепловые свойства решетки, состоящей из  $N$  атомов, можно трактовать как свойства системы из  $3N$  независимых одномерных гармонических осцилляторов, имеющих одну и ту же частоту  $\nu$ .

В модели Дебая вся совокупность атомных колебаний рассматривается как колебание однородной упругой среды (упругого континуума), состоящей из  $3N$  упругих волн. При этом считается, что колебательный спектр, начинаясь при  $\nu = 0$ , обрывается при некоторой конечной чистоте  $\nu = \nu_m$ .

В этом случае

$$F = N\varepsilon_0 + kT \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) d\nu.$$

Вводя характеристическую дебаевскую температуру  $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$ , получаем

$$F = N\varepsilon_0 + 9NkT \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} z^2 \ln (1 - e^{-z}) dz. \quad (7)$$

Обозначив

$$D \left( \frac{\theta}{T} \right) = D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{z^3 dz}{e^z - 1},$$

получим для внутренней энергии кристалла

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = N\epsilon_0 + 3NkTD \left( \frac{\theta}{T} \right). \quad (8)$$

Точные измерения термодинамических свойств при низких температурах обнаружили значительные отклонения от теории Дебая, однако величина их не превосходит того, чего можно было ожидать при принятых допущениях. Тем не менее теория Дебая полезна для качественного описания температурной зависимости термодинамических величин и для определения характеристической (дебаевской) температуры, которая указывает для каждого вещества ту область, где начинают становиться существенными квантовые поправки. Вклад электронов в термодинамические величины при высоких температурах не играет особой роли [70].

Был предложен еще ряд моделей атомных колебаний: модель изотропного континуума, в которой каждая ветвь колебаний характеризуется своей собственной «дебаевской температурой»; модель Борна — Кармана, модифицирующая модель изотропного упругого континуума введением дисперсионного множителя; модель анизотропного континуума; модель анизотропного континуума с дисперсией. Все эти модели, отличаясь сложностью математического аппарата, не имеют, однако, существенных преимуществ перед моделью Дебая.

В данной главе рассмотрим те тепловые характеристики металлов, которые могут быть изучены методами высокотемпературной рентгенографии: тепловое расширение, фазовые переходы I и II рода в металлах, термические дефекты кристаллической решетки при высоких температурах и т. п. Более подробные сведения о тепловых свойствах твердых тел содержатся в ряде монографий и обзоров, в частности в изданных на русском языке работах [46, 49, 70, 81, 90, 105].

### *Тепловое расширение металлов*

Коэффициент теплового расширения — одна из немногих термодинамических величин, доступных непосредственному (в том числе и рентгенографическому) измерению. Являясь второй производной от термодинамических потенциалов, коэффициент теплового расширения характеризует поведение системы, особенно в точках фазовых превращений. Тепловое расширение твердых тел связано с ангармонизмом атомных колебаний. Согласно Л. Д. Ландау [86], в результате ангармонической поправки к свободной энергии (6) появляются поправки и к термодинамическому потенциалу  $\Phi$ . В случае высоких температур

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln kT + Nc T \ln \bar{h\nu}(P), \quad (9)$$

где  $c$  — атомная теплоемкость.

Отсюда объем равен

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\nu} \frac{d\bar{v}}{dP}, \quad (10)$$

а коэффициент термического расширения\*

$$\alpha_v = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (11)$$

Коэффициент теплового расширения твердых тел при высоких температурах в приближении Л. Д. Ландау оказывается не зависящим от температуры. Очевидно, что  $\frac{d\bar{v}}{dP} > 0$ , так как при сближении атомов при увеличении давления амплитуда их колебания уменьшается, а частота увеличивается. Это означает, что коэффициент термического расширения должен быть положительным. Сразу же отметим, что оба эти положения не вполне верны. У большинства металлов  $\alpha$  непрерывно возрастает с температурой, хотя склонность к росту при высоких температурах действительно уменьшается. Коэффициент термического расширения металлов может принимать и отрицательные значения, но этот эффект обычно связывают с вкладом электронной составляющей [172, 456], неустойчивости в процессе колебания [145] и т. п.

Дебаевская теория дает возможность получить связь коэффициента линейного расширения ( $\alpha$ ) с теплоемкостью при постоянном объеме ( $C_V$ ). Так как, согласно уравнению (8), внутренняя энергия твердого тела может быть представлена как произведение температуры на некоторую функцию  $f\left(\frac{\theta}{T}\right)$ \*\* то, воспользовавшись известным термодинамическим тождеством

$$E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial \left( \frac{F}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_V, \quad (12)$$

можно представить и свободную энергию в виде

$$F = Tf \left( \frac{\theta}{T} \right), \quad (13)$$

где  $f$  — произвольная функция от  $\frac{\theta}{T}$ . Тогда

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = f' = \theta' \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \left( \frac{F}{T} \right) = \frac{E}{\theta}, \quad (14)$$

\* Здесь и в дальнейшем  $\alpha_V$  означает объемный коэффициент термического расширения; при отсутствии индекса, как правило, подразумевается коэффициент линейного расширения.

\*\* При высоких температурах можно пренебречь энергией взаимодействия при абсолютном нуле ( $N\epsilon_0$ ).

а так как

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E_0}{\partial V} - \frac{\partial F}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial V}, \quad (15)$$

можно, комбинируя (14) с (15) и вводя постоянную Грюнайзена

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta}{d \ln V}, \quad (16)$$

получить уравнение состояния твердого тела:

$$P = - \frac{\partial E_0}{\partial V} + \gamma \frac{E}{V}, \quad (17)$$

дифференцируя которое по температуре, получим

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma \frac{C_V}{V}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) легко находится связь линейного коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и теплоемкости:

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{3V} \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{\chi}{3} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma \frac{\chi C_V}{3V}, \quad (19)$$

где  $\chi = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$  — изотермическая сжимаемость. Уравнение (19) известно под названием закона Грюнайзена [272]. Этот закон означает, что (принимая величину  $\gamma$  не зависящей от температуры) отношение коэффициента теплового расширения твердых тел к теплоемкости не зависит от температуры. Из общих термодинамических соотношений можно получить, воспользовавшись законом Грюнайзена, уравнение

$$C_P - C_V = \frac{9\alpha^2 T^3}{\chi}, \quad (20)$$

связывающее теплоемкость при постоянном давлении ( $C_P$ ), теплоемкость при постоянном объеме и коэффициент линейного расширения. Согласно Юм-Розери [300], закон Грюнайзена может быть переписан в виде

$$\frac{V_T - V_0}{V_0} = \frac{E_T}{Q - KE_T}, \quad (21).$$

где  $Q = \frac{V_0}{\gamma \chi}$  и  $K$  — постоянные.

Поскольку в дебаевской модели, согласно уравнению (8),  $E \approx NkTD \left( \frac{\theta}{T} \right)$ , предполагалось [346, 347], что  $\frac{V_0}{V_T - V_0}$  или для

кубических кристаллов  $\frac{a_0}{a_T - a_0}$  линейно зависит от  $\frac{1}{TD\left(\frac{\theta}{T}\right)}$ . Методы

экстраполяции для нахождения величины параметра кристаллической решетки при 0 °К рассмотрены в работе [347]. Хотя для ионных кристаллов действительно существует почти линейная

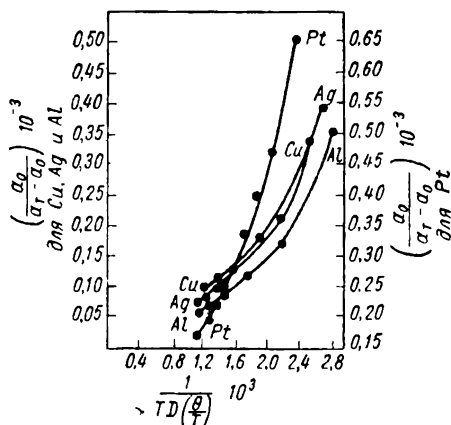


Рис. 1. Зависимость  $\frac{a_0}{a_T - a_0}$  от  $\frac{1}{TD\left(\frac{\theta}{T}\right)}$

для платины, серебра, меди и алюминия [346]

где  $\gamma_\nu = -\frac{d \ln \nu}{d \ln V}$  — константа Грюнрайzena для дискретной частоты  $\nu_i$ ,

а  $\bar{E}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$  — эйнштейновская функция  $\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$

ного осциллятора с частотой  $\nu_i$ .

Суммирование проводят по всем частотам.

Возможны два пути теоретической оценки величины и температурной зависимости коэффициента теплового расширения металлов, основанные на априорных предположениях о законе межатомных сил или о температурной зависимости свободной энергии [376], однако на современном этапе развития теории металлов вычисления  $\alpha$  требуют введения большого числа феноменологических констант и мало пригодны для практических расчетов. Так, например, в работе [348] силы межатомного взаимодействия аппроксимируются потенциалом Морзе:

$$U(r) = \Delta H_{\text{исп}} \{ \exp[-2\varepsilon(r-r_0)] - 2 \exp[-\varepsilon(r-r_0)] \}, \quad (22)$$

где  $r$  и  $r_0$  — расстояние и ближайшее расстояние между двумя атомами,

зависимость  $\frac{V_0}{V_T - V_0}$  от  $\frac{1}{TD\left(\frac{\theta}{T}\right)}$ ,

для металлов наблюдаются достаточно сильные отклонения (рис. 1), связанные с ограниченностью дебаевской теории и зависимостью константы Грюнрайzena от температуры.

Зависимость константы Грюнрайzena от температуры учитывается теорией термического расширения Блекмана [173], согласно которой:

$$\gamma = \frac{\sum \nu_i \bar{E}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\sum \left(\frac{h\nu}{kT}\right)}, \quad (21)$$

$\Delta H_{\text{исп}}$  — скрытая теплота испарения.

Величина  $\epsilon$  связана с коэффициентом сжимаемости  $\chi$  и коэффициентом упаковки  $c$  (равным для кубической гранецентрированной и кубической объемноцентрированной решеток соответственно  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  и  $\frac{4}{3\sqrt{3}}$ ) отношением

$$\frac{1}{\chi} = 2\epsilon \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2Lcr_0},$$

где  $L$  — число Авогадро, равное  $6,025 \cdot 10^{24}$  г.моль<sup>-1</sup>.

После несложных преобразований получаем уравнения для коэффициента линейного расширения:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{О.Ц.К.}} &= \frac{C_V}{2} \left( \frac{\chi}{L \cdot \Delta H_{\text{исп}} \cdot a^3} \right)^{\frac{1}{2}}; \\ \alpha_{\text{Г.Ц.К.}} &= \frac{C_V}{2} \left( \frac{\chi}{L \cdot \Delta H_{\text{исп}} \cdot a^3} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

В табл. 1 сопоставлены рассчитанные по формулам (23) и экспериментальные значения коэффициентов линейного расширения ряда металлов. Как видно, наряду с удовлетворительными совпадениями  $\alpha_{\text{расч}}$  и  $\alpha_{\text{эксп}}$  имеются и очень большие расхождения.

Таблица 1

Коэффициенты линейного расширения ОЦК и ГЦК металлов

Структура	Металл	$a$		$C_V$		$\chi$		$\Delta H_{\text{исп}}$		$\alpha_{\text{расч.}}$ град <sup>-1</sup> · 10 <sup>-6</sup>	$\alpha_{\text{эксп.}}$ град <sup>-1</sup> · 10 <sup>-6</sup>
		нм	А	динс град · моль	ккал град · моль	м <sup>2</sup> н	снз динс	кдинс моль	ккал моль		
ОЦК	Cr	0,288	2,88	22,63	5,43	0,62	0,62	333,3	80	12,9	7,5
	Cs	0,605	6,05	24,75	5,94	71,4	71,4	78,3	18,8	100,5	97,0
	$\alpha$ -Fe	0,287	2,87	21,92	5,26	0,60	0,60	404,2	97	11,3	11,7
	K	0,534	5,34	24,71	5,93	36,4	36,4	94,2	22,6	80,3	83,0
	Li	0,351	3,51	22,33	5,36	8,9	8,9	152,1	36,5	53,1	45,0
	Mo	0,315	3,15	22,42	5,38	0,37	0,37	645,9	155	8,9	5,2
	Na	0,429	4,29	24,46	5,87	15,9	15,9	108,3	26,0	69,3	71,0
	Ta	0,330	3,30	24,21	5,81	0,49	0,49	770,9	185	6,6	6,6
	W	0,316	3,16	24,17	5,80	0,33	0,33	837,5	201		
	Ag	0,409	4,09	24,13	5,79	1,00	1,00	287,5	69	15,8	18,9
ГЦК	Al	0,405	4,05	22,54	5,41	1,37	1,37	310,0	74,4	16,8	23,6
	Au	0,408	4,08	24,46	5,87	0,59	0,59	341,7	82	11,3	13,9
	$\alpha$ -Ca	0,557	5,57	24,13	5,79	5,8	5,8	191,7	46	29,1	22,5
	Cu	0,361	3,61	23,21	5,57	0,73	0,73	337,5	81	14,4	17,0
	Ir	0,384	3,84	23,71	5,69	0,28	0,28	687,5	165	5,8	6,5
	Ni	0,352	3,52	22,00	5,28	0,54	0,54	420,8	101	10,9	12,5
	Pb	0,495	4,95	24,71	5,93	2,42	2,42	191,7	46	23,1	28,8
	Pd	0,389	3,89	23,75	5,70	0,54	0,54	387,5	93	10,6	11,6
	Pt	0,392	3,92	24,08	5,78	0,37	0,37	508,3	122	7,6	8,9



При расчете температурного изменения коэффициента теплового расширения ряда металлов учитывали изменение постоянной Грюнайзена с температурой [210]. Неплохое совпадение с экспериментом показал расчет температурной зависимости теплового расширения с использованием уравнения состояния Брадбурна — Фюрта [180, 253]. Расчет проводили по формуле [376]

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{T_2} - a_{T_1}}{a_0} = \frac{3gR}{mn \cdot \Delta H_{\text{субл}}^0} (T_2 - T_1) + \frac{9R^2g(n-m)}{m^2n^2(\Delta H_{\text{субл}}^0)^2} \left[ 2h + \frac{3+3m-n}{n-m} g \right] (T_2^2 - T_1^2), \quad (24)$$

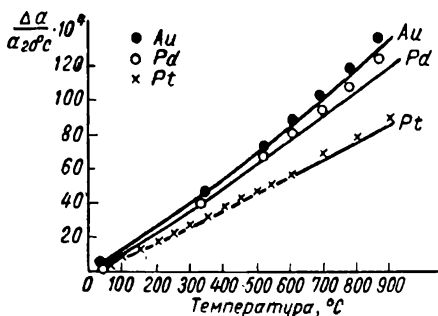


Рис. 2. Тепловое расширение золота, палладия и платины. Сплошные линии — расчет по уравнению (24) [376]. При расчете принято

Металл	$\Delta H_{\text{субл}}^0$		$m$ [253]	$n$ [253]	Литературный источник
	кдж	ккал			
	моль	моль			
Au	383,5	110	4	8	[226]
Pd	458,5	68	4	8	[227]
Pt	529,4	127	5	7	[379]

где  $\Delta H_{\text{субл}}^0$  — теплота сублимации при 0°K;

$R$  — газовая постоянная;

$g$  и  $h$  — константы, зависящие от структуры металла;

$m$  и  $n$  — константы, зависящие от характера взаимодействия атомов в металле.

На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные данные по термическому расширению Au, Pd и Pt.

Выше уже отмечалось, что вклад электронов в энергию кристалла незначителен при высоких температурах. По оценке Пайерлса [105], электронная теплоемкость при комнатной температуре составляет около

1% общей теплоемкости. Исходя из уравнения Грюнайзена (19), ряд авторов предпринимали попытку разделить и тепловое расширение металлов на фонную (решеточную) и электронную составляющие [456, 457, 460]:

$$\alpha = \alpha_{\phi} + \alpha_{\epsilon} = \frac{\chi}{3V} (\gamma_{\phi} C_{V\phi} + \gamma_{\epsilon} C_{V\epsilon}) \quad (25)$$

Термодинамику электронного газа в металлах изучали в работе И. М. Лифшица и М. И. Каганова [90]. Показано, что электрон-

ный коэффициент линейного расширения

$$\alpha_s = \frac{\pi^2}{3V} \frac{\partial}{\partial P} \rho(\epsilon_F) T, \quad (26)$$

где  $\rho(\epsilon_F)$  — плотность состояния электрона при энергии, равной энергии Ферми.

Показано, что полученное выражение для  $\alpha_s$  не зависит от закона дисперсии электронов.

При низких температурах электронная составляющая дает пропорциональный температуре вклад в тепловое расширение (иногда отрицательный), в то время как фоннная составляющая дает вклад в  $\alpha$ , пропорциональный  $T^3$ :

$$\alpha(T) = \alpha_s \cdot T + \alpha_f \cdot T^3. \quad (27)$$

При высоких температурах роль электронной составляющей, по-видимому, невелика.

До сих пор при рассмотрении теплового расширения речь шла об изотропно расширяющихся кристаллах, что является частным случаем. Тепловое расширение кристаллов относится к свойствам, описываемым симметричным тензором второго ранга [103]:

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \Delta T, \quad (28)$$

где  $\epsilon_{ij}$  — тензор деформации.

В случае кристаллов высшей и средних сингоний тензор теплового расширения может быть приведен к главным осям, совпадающим с основными кристаллографическими направлениями<sup>1</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{[100]} &= \alpha_{[100]} \cdot \Delta T; \\ \epsilon_{[010]} &= \alpha_{[001]} \cdot \Delta T; \\ \epsilon_{[001]} &= \alpha_{[001]} \cdot \Delta T. \end{aligned} \right\} \quad (28a)$$

Число независимых коэффициентов линейного расширения различно для кристаллов разных сингоний. Для кубических кристаллов тензор теплового расширения «вырождается» в скаляр; для тетрагональных, гексагональных и тригональных кристаллов имеются два, для ромбических — три, для моноклинных — четыре и для триклинных — шесть независимых коэффициентов. Топология поверхностей коэффициента теплового расширения исследовалась А. К. Шубниковым [139]. Показано, что коэффициент линейного расширения в любом произвольном направлении в кристалле, определяемом направляющими косинусами  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , равен

$$\alpha' = \alpha_{[100]} \cdot C_1^2 + \alpha_{[010]} \cdot C_2^2 + \alpha_{[001]} \cdot C_3^2. \quad (29)$$

<sup>1</sup>В общем случае приведение тензора теплового расширения к основным кристаллографическим направлениям не всегда возможно. Расчеты для этого случая приведены в работе [44].

В случае кубических кристаллов (изотропное расширение) поверхность коэффициентов линейного расширения имеет вид сферы (рис. 3,а), обладающей высшей симметрией  $\frac{\infty}{\infty \cdot m}$ . Для кристаллов средних сингоний, у которых  $\alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} \neq \alpha_{[001]}$ , поверхность коэффициентов линейного расширения становится овалоподобной, вытянутой при  $\alpha_{[001]} > \alpha_{[100]}$  (рис. 3,б) или сплюснутой при  $\alpha_{[001]} < \alpha_{[100]}$  вдоль оси [001] (рис. 3,в). Симметрия поверхности —  $\frac{m \cdot \infty}{m}$ . Если для тех же сингоний  $\alpha_{[001]} > 0, \alpha_{[100]} < 0$ ,

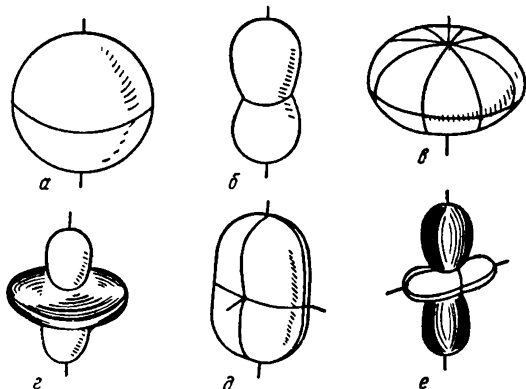


Рис. 3. Поверхности коэффициентов теплового расширения:

$$\begin{aligned}
 a - \alpha' &= \alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} = \alpha_{[001]} > 0; \quad б - \\
 \alpha' &= \alpha_{[100]} \cdot (C_1^2 + C_2^2) + \alpha_{[001]} \cdot C_3^2; \quad \alpha_{[100]} > 0; \quad \alpha_{[001]} > \alpha_{[100]}; \quad в - \\
 \alpha' &= \alpha_{[100]} \cdot (C_1^2 + C_2^2) + \alpha_{[001]} \cdot C_3^2; \quad \alpha_{[100]} > 0; \quad \alpha_{[001]} < \alpha_{[100]}; \quad г - \\
 \alpha' &= \alpha_{[100]} \cdot (C_1^2 + C_2^2) + \alpha_{[001]} \cdot C_3^2; \quad \alpha_{[100]} > 0; \quad \alpha_{[001]} < 0; \quad д - \\
 \alpha' &= \alpha_{[100]} \cdot C_1^2 + \alpha_{[010]} \cdot C_2^2 + \alpha_{[001]} \cdot C_3^2; \quad \alpha_{[100]} > 0; \quad \alpha_{[010]} > 0; \quad \alpha_{[001]} > 0; \quad е - \\
 \alpha' &= \alpha_{[100]} \cdot C_1^2 + \alpha_{[010]} \cdot C_2^2 - \alpha_{[001]} \cdot C_3^2; \quad \alpha_{[100]} > 0; \quad \alpha_{[010]} > 0; \quad \alpha_{[001]} < 0
 \end{aligned}$$

речисленные шесть видов поверхностей коэффициентов теплового расширения, очевидно, отражают все возможные случаи термического расширения металлов<sup>1</sup>.

Коэффициент объемного расширения ( $\alpha_V$ ) равен сумме трех главных коэффициентов линейного расширения [103].

<sup>1</sup> Случай  $\alpha_{[100]} < 0$  для кубических кристаллов топологически идентичен первому, соответствующая сфера — черного цвета (на рис. 3 не изображена).

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения тоже описывается тензором второго ранга; топология соответствующих поверхностей, очевидно, близка к топологии поверхностей коэффициента теплового расширения.

### Термодинамика фазовых превращений в металлах

Современная теория металлов пока еще не в состоянии, за редкими исключениями [71], ответить на вопрос, почему те или иные металлы имеют определенные кристаллические структуры. Тем более не ясен вопрос о возможности фазовых превращений в металлах и об условиях этих превращений: структура образующейся фазы, тепловой и объемный эффекты при превращении, температура превращения и т. п. Это во многом объясняется скудостью экспериментальных данных по термодинамике, кристаллографии и кинетике фазовых переходов I и II рода, особенно это относится к высокотемпературным превращениям. Современные методы металлофизического исследования, и в том числе высокотемпературная рентгенография, призваны восполнить этот пробел, что подготовило бы возможность создания микроскопической теории фазовых превращений в металлах.

Согласно теории фазовых переходов Л. Д. Ландау, точка фазового перехода не представляет собой какой-либо особой точки<sup>1</sup> для термодинамических величин вещества, так как каждая из фаз может существовать (хотя бы как метастабильная) и по другую сторону от точки перехода. Это хорошо видно на рис. 4, на котором схематически показано изменение термодинамического потенциала ( $\Phi = E - TS + PV$ ) для двух модификаций (A и B). В пространстве ( $P, T, \Phi$ ) существует некоторая линия (рис. 4, а), а на плоскости ( $T, \Phi$ ) — точка (рис. 4, б), в которой соблюдается условие

$$\Phi_A(P, T) = \Phi_B(P, T). \quad (30)$$

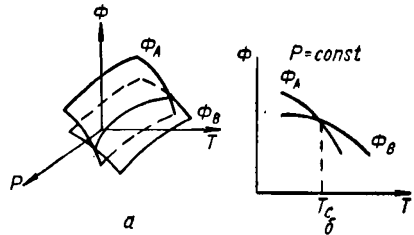


Рис. 4. Термодинамические потенциалы кристаллических модификаций вещества:

а — в пространстве ( $\Phi, P, T$ ); б — на плоскости ( $\Phi, T$ )

<sup>1</sup> В общем случае следует говорить о линии фазовых переходов.

Дифференцируя условие равновесия (30) по температуре, получим

$$\frac{\partial \Phi_A}{\partial T} + \frac{\partial \Phi_A}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \Phi_B}{\partial T} + \frac{\partial \Phi_B}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT}.$$

А так как

$$d\Phi = -SdT + VdP,$$

то

$$-S_A + V_A \frac{dP}{dT} = -S_B + V_B \frac{dP}{dT}$$

и окончательно:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{q_{AB}}{T(V_B - V_A)}, \quad (31)$$

где  $q_{AB} = T(S_B - S_A)$  скрытая теплота превращения. Выражение (31) носит название закона Клайперона — Клаузиуса и связывает изменение температуры и давления в точке равновесия фаз. Уравнение (31) имеет смысл только при условии, что

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= S_A - S_B \neq 0, \\ \Delta V &= V_A - V_B \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Превращения, для которых первые производные от термодинамических потенциалов ( $S$ ,  $V$  или  $P$ ) терпят разрыв в точке фазового перехода, носят название фазовых переходов I рода. К их числу относятся большинство превращений в твердом состоянии в чистых металлах (см. гл. III). В точке фазового перехода I рода симметрия кристаллов изменяется скачкообразно. Обычно под этим понимают скачкообразное изменение кристаллической структуры (изменение межатомных расстояний, углов между плоскостями и т. п.), но очевидно, что и скачкообразное изменение, например, магнитной симметрии при сохранении структуры в обычном смысле также может служить признаком фазового перехода I рода. Примером такого превращения может служить фазовый переход I рода в хrome при  $\sim -105^\circ \text{C}$  [125].

В табл. 2 приведены термодинамические данные о некоторых фазовых переходах I рода в металлах [450].

Существуют фазовые превращения, не сопровождающиеся скачками первых производных термодинамических потенциалов. Эти превращения носят название фазовых переходов II рода; они сопровождаются разрывом вторых производных от термоди-

**Объемные эффекты и теплоты превращений при фазовых  
переходах некоторых металлов**

Металл	Превращение	Температура превращения °С	$\frac{\Delta V}{V}$ , % н.т.ф.	Теплота превращения $q$	
				$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Co	$\alpha$ (ГПУ) $\longrightarrow$ $\beta$ (ГЦК)	447	+0,3	0,25	0,06
Fe	$\alpha$ (ОЦК) $\longrightarrow$ $\gamma$ (ГЦК)	910	-1,0	0,92	0,22
Mn	$\beta$ (куб.) $\longrightarrow$ $\gamma$ (ОЦК)	1101	+1,5	2,30	0,55
Ti	$\alpha$ (ГПУ) $\longrightarrow$ $\beta$ (ОЦК)	882	+5,5	3,98	0,95
Sn	$\alpha$ (куб. алм) $\longrightarrow$ $\beta$ (тетр.)	19	-21,3	1,30	0,31

$V_{\text{н.т.ф.}}$  — объем низкотемпературной фазы при температуре превращения  $T_c$ ;

ГПУ — гексагональная плотная упаковка;

ГЦК — гранцентрированная кубическая решетка;

ОЦК — объемноцентрированная кубическая; куб. — кубическая (сложная);

куб. алм. — кубическая типа алмаза; тетр. — тетрагональная.

намических потенциалов. Так, в точке фазового перехода II рода (точка Кюри):

$$\left. \begin{aligned} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} &= -\Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta C_P}{T} \neq 0; \\ \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \cdot \partial P} &= \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \Delta \alpha_V \cdot V \neq 0; \\ \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} &= \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \Delta \chi \cdot V \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

«Скачки» коэффициента теплового расширения, изотермической сжимаемости и теплоемкости при постоянном давлении в точке Кюри связаны так называемыми соотношениями Эренфеста [140]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{\partial}{\partial T} (\Delta S)}{\frac{\partial}{\partial T} (\Delta V)} = \frac{\Delta C_P}{T \cdot \Delta \alpha_V} = \frac{\frac{\partial}{\partial P} (\Delta S)}{\frac{\partial}{\partial P} (\Delta V)} = \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta \chi}. \quad (34)$$

Хотя симметрия кристалла изменяется скачкообразно (от «несимметричной» или упорядоченной фазы к «симметричной» или неупорядоченной), состояние его меняется постепенно, кристаллографические характеристики по обе стороны от точки Кюри остаются практически неизменными. Для характеристики состояния вещества при фазовом переходе в теории Л. Д. Ландау вводится дополнительный параметр  $\eta$ , характеризующий упорядочение. Параметр может принимать самые различные значения: намагниченность насыщения для ферромагнетиков, степень даль-

него порядка для упорядочивающихся сплавов и т. п.  $\eta$  изменяется от 0 (при полном разупорядочении) до единицы при полном упорядочении. Схематически изменение параметра упорядочения в зависимости от температуры фазовых переходов I и II рода показано на рис. 5.

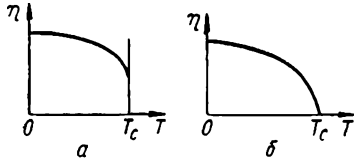


Рис. 5. Температурная зависимость параметра упорядочения при фазовом переходе:  
а — I рода; б — II рода

Так как  $\eta$  принимает малые значения вблизи точки фазового перехода II рода, термодинамический потенциал может быть разложен в ряд по четным степеням  $\eta$ . Члены с нечетными степенями  $\eta$  тождественно обращаются в нуль в силу свойств симметрии кристалла:

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0(T, P) + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots \quad (35)$$

Минимизируя  $\Phi$  по  $\eta$ , получим из условия  $\frac{d\Phi}{d\eta} = 0$ :

$$\eta(A + 2B\eta^2) = 0. \quad (36)$$

Решение уравнения (36)  $\eta = 0$  по определению соответствует симметричной фазе, устойчивой выше точки Кюри. Ниже температуры превращения  $T_c$

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T), \quad (37)$$

где  $a = \frac{\partial A}{\partial T} / T = T_c$  — постоянная, а  $B(T) = B(T_c)$ . Энтропия  $S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$  вблизи точки Кюри равна:

$$S = -\frac{\partial \Phi(T, P, \eta)}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2, \quad (38)$$

где  $S_0 = -\frac{\partial \Phi_0(T, P)}{\partial T}$ . Для симметричной (высокотемпературной) и несимметричной фаз энтропия соответственно равна:

$$\left. \begin{aligned} S_{\text{симм}} &= S_0; \\ S_{\text{несимм}} &= S_0 + \frac{A}{2B} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T_c - T). \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

При  $T = T_c$  энтропии обеих фаз, естественно, равны. Однако для теплоемкости при постоянном давлении  $\left[ C_p = T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = \right.$

$= -T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$  для симметричной и несимметричной фаз имеем:

$$\left. \begin{aligned} C_{P(\text{симм})} &= T \frac{\partial S_0}{\partial T} = C_{P(0)}; \\ C_{P(\text{несимм})} &= T \frac{\partial S_0}{\partial T} + \frac{\alpha^2 T C}{2B} = C_{P(0)} + \frac{\alpha^2 T C}{2B}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Величина «скачка» теплоемкости в точке Кюри составляет:

$$\Delta C_P = \frac{\alpha^2 T C}{2B}. \quad (41)$$

Аналогичным образом ведут себя в точке фазового перехода II рода и другие величины, являющиеся вторыми производными от термодинамических потенциалов. Если бы, в соответствии с теорией, всякое упорядочение полностью исчезло в точке Кюри, то наблюдалось бы резкое изменение температурного хода  $C_P$ ,  $\alpha$ ,  $\chi$  и т. п. (рис. 6). Согласно Пиппарду [385], величины  $C_P$ ,  $\chi$  и  $\alpha$  даже обращаются в бесконечность в точке фазового перехода II рода, а  $C_V$  и  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

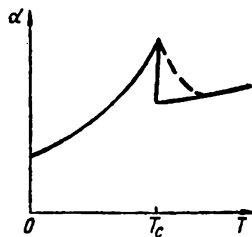


Рис. 6.  $\lambda$ -аномалия коэффициента теплового расширения. Сплошные линии ( $T > T_c$ ) — теоретические; пунктир — экспериментальные данные

имеют конечные «скачки». В действительности графическое представление температурной зависимости соответствующих величин напоминает греческую букву  $\lambda$  (рис. 6, пунктир), и соответствующий вид кривых носит название  $\lambda$ -аномалий. Причины существования «хвостов упорядоченности» связаны с флуктуациями дальнего порядка при  $T > T_c$  [27, 87]. Как известно, величина флуктуации параметра  $\eta$  —  $\Delta\eta$  пропорциональна  $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$  (где  $\Delta\Phi$  приращение термодинамического потенциала; вызванное флуктуацией  $\Delta\eta$ ;  $V$  — объем флуктуации). Для флуктуации теплоемкости при постоянном объеме получено

$$\overline{\Delta C_P} = \frac{kT_c}{2V} \cdot \frac{T}{(T - T_c)^2} \quad (42)$$

Отсюда можно найти величину флуктуаций и других вторых производных от термодинамических потенциалов вблизи  $\lambda$ -точки.

Примеры фазовых переходов II рода довольно многочисленны. Для чистых металлов — это переходы: ферромагнетизм — парамагнетизм, антиферромагнетизм — парамагнетизм, провод-



ник — сверхпроводник; для сплавов к перечисленным переходам добавляется переход из упорядоченного состояния (со сверхструктурой) в неупорядоченное<sup>1</sup>. Сегнетоэлектрические фазовые переходы также являются фазовыми переходами II рода, то же относится к переходу жидкого He I в сверхтекучий He II и т. д.

*Дефекты кристаллической решетки в металлах при  
высоких температурах*

До сих пор поведение металлических кристаллов при высоких температурах рассматривалось без учета дефектов кристаллической решетки. Между тем известно, что при высоких температурах решетка не становится идеальной. Необходимо, чтобы вклад дефектов в свободную энергию кристалла ( $\Delta F$ ) был отрицательным:

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S < 0. \quad (43)$$

Это возможно только при увеличении энтропийного слагаемого в уравнении (43).

Дислокации никогда не повышают свободной энергии кристаллической решетки [80] и с повышением температуры всегда стремятся исчезнуть. Единственный вид дефектов, которые могут достигать высокой концентрации при повышении температуры, — вакансии. Другой вид точечных дефектов — атом в междоузлии, или внедренный атом — в чистых металлах практически отсутствует, за исключением внедрения малых примесных атомов  $H$ ,  $C$ ,  $B$  и т. п. в решетку металла.

Вычислим изменение свободной энергии кристалла, содержащего  $N$  узлов, из коих  $\Delta N$  — вакантны ( $\Delta N \ll N$ ). Поскольку  $\Delta N$  атомов можно удалить из решетки  $\frac{N!}{(N-\Delta N)! \Delta N!}$  разными способами, то прирост конфигурационной энтропии при образовании  $\Delta N$  вакансий составит:

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N - \Delta N)! \Delta N!}.$$

Прирост внутренней энергии при образовании  $\Delta N$  вакансий составит  $\Delta N \cdot \epsilon_v$ , где  $\epsilon_v$  — энергия образования одной вакансии. Таким образом, изменение свободной энергии решетки при образовании вакансий равно

$$\Delta F = \Delta N \epsilon_v - kT \ln \frac{N!}{(N - \Delta N)! \Delta N!} \quad (44)$$

<sup>1</sup> Во всяком случае для сплавов состава  $AB$ .

Минимизируя  $\Delta F$  по  $\Delta N$  ( $\frac{d\Delta F}{d\Delta N} = 0$ ), получим, применяя известную формулу Стирлинга [20]:

$$c_v = \frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{e_v}{kT}}. \quad (45)$$

При выводе формулы (45) не учтено то, что присутствие точечных дефектов в металле изменяет энтропию не только из-за возрастания числа способов размещения вакансий в решетке, но и из-за уменьшения частот колебания атомов, находящихся по соседству с вакансией. Полагая это изменение частот колебания атомов не зависящим от температуры, можно записать:

$$c_v = \frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{e_v}{kT}} e^{\frac{S_v}{k}}. \quad (46)$$

$S_v$  обычно называют энтропией образования вакансий. Величина энтропийного сомножителя  $e^{\frac{S_v}{k}}$  по различным оценкам составляет  $\theta-2$  [379] или  $1-10$  [88] для гранецентрированных кубических металлов. Термическое расширение вносит в уравнение (46) еще один предэкспоненциальный множитель, который мало отличается от единицы [20].

Источниками вакансий при высоких температурах могут служить поверхность кристалла, границы зерен и блоков, залечивающиеся и пересекающиеся дислокации и т. п. [29]. Кроме одиночных вакансий, теоретически возможно и образование комплексов вакансий (двойные, тройные и т. д. вакансии), но вероятность их образования невелика.

Существует много теоретических методов вычисления энергии образования точечных дефектов, однако они дают, как правило, сильно различающиеся результаты. Так, для одиночной вакансии (моновакансии) в меди значения энергии образования колеблются в пределах  $1,3-2,9 \cdot 10^{-19}$  дж ( $0,8-1,8$  эв), для дивакансии  $1,9-4,8 \cdot 10^{-19}$  дж ( $1,2-3,0$  эв), для внедренного атома  $6,4-8,0 \cdot 10^{-19}$  дж ( $4-5$  эв) и т. д. [16].

Кроме описанных выше «объемных» вакансий, существуют и так называемые «поверхностные» вакансии [111], обладающие значительно меньшей энергией образования по сравнению с объемными вакансиями, в силу чего концентрация вакансий в приповерхностном слое металла должна быть выше, чем «в глубине». Впрочем, неидеальность кристаллического строения металлов может в значительной мере уменьшить это различие.

## 2. Влияние температуры на дифракцию рентгеновских лучей

В классической теории дифракции рентгеновских лучей рассматривается рассеяние на неподвижной решетке. На самом же деле атомы в кристаллической решетке всегда находятся в непрерывном колебательном движении, и амплитуда атомных колебаний возрастает с температурой. Колебательное движение атомов приводит к появлению ряда эффектов при рассеянии рентгеновских лучей. Главные из них — это, во-первых, появление рассеяния, не совпадающего по направлению с селективными отражениями (так называемое тепловое диффузное рассеяние), и, во-вторых, уменьшение интенсивности правильных (селективных) отражений при повышении температуры кристалла.

Кроме того, возможны и некоторые другие эффекты. Полиморфизм, естественно, приводит к полному изменению дифракционной картины при переходе к новой решетке<sup>1</sup>. Аномально сильное рассеяние рентгеновских лучей вблизи нормальных и сверхструктурных (в случае упорядочивающихся сплавов) отражений происходит в окрестности точки Кюри — теория этого эффекта рассмотрена Л. Д. Ландау [87] и М. А. Кривоглазом [83]. Изменение концентрации дефектов точечных и линейных также приводит к дифракционным эффектам, в частности к изменению интенсивности линий на рентгенограммах.

Обычно для теоретического рассмотрения влияния температуры на дифракцию рентгеновских лучей приходится привлекать какую-либо модель атомных колебаний в кристалле. Однако С. Г. Калашникову и М. А. Леонтовичу [65] удалось решить задачу о влиянии тепловых колебаний на рассеяние рентгеновских лучей без явного рассмотрения фононного спектра.

Согласно работе [65], интенсивность  $I_0$  рассеяния рентгеновских лучей кристаллом, состоящим из  $N$  атомов, при отсутствии атомных колебаний равна

$$I_0 = F^2 \sum_k \sum_l e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k - \vec{r}_l)}, \quad (47)$$

где  $F$  — атомный (в общем случае — структурный) фактор рассеяния;

$\vec{r}_k$  и  $\vec{r}_l$  — векторы, проведенные из произвольного узла кристаллической решетки к положению равновесия  $k$ -го и  $l$ -го атомов;

$\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  — волновые векторы падающей и рассеянной волны.

Если выполняются условия интерференции, каждый член двой-

---

<sup>1</sup> Этот эффект может еще усложняться различием характеристических (дебавеских) температур полиморфных модификаций.

ной суммы в уравнении (47) равен единице. Пусть атомы испытывают смещения  $\vec{u}_k$  и  $\vec{u}_l$  (компоненты векторов смещения по координатным осям:  $u_{kx}$ ,  $u_{ky}$  и т. д.).

Тогда

$$I = F^2 \sum_k \sum_l e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k + \vec{u}_k - \vec{r}_l - \vec{u}_l)} = F^2 \sum_k \sum_l K e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k - \vec{r}_l)}, \quad (48)$$

где  $K = e^{i[(\vec{S}_0 - \vec{S})_x (u_{kx} - u_{lx}) + (\vec{S}_0 - \vec{S})_y (u_{ky} - u_{ly}) + (\vec{S}_0 - \vec{S})_z (u_{kz} - u_{lz})]}$ ,

а  $(\vec{S}_0 - \vec{S})_x$  означает проекцию вектора  $(\vec{S}_0 - \vec{S})$  на соответствующую координатную ось.

Выражение (48) необходимо усреднить по времени, т. е. по всем возможным положениям атомов. Задача, таким образом, сводится к нахождению  $K$ .

Вводим обозначения<sup>1</sup>:

$$2M = [(\vec{S}_0 - \vec{S})_x]^2 \overline{u_x^2} + [(\vec{S}_0 - \vec{S})_y]^2 \overline{u_y^2} + [(\vec{S}_0 - \vec{S})_z]^2 \overline{u_z^2};$$

$$R_{kl} = [(\vec{S}_0 - \vec{S})_x]^2 \overline{u_{kx} u_{ly}} + (\vec{S}_0 - \vec{S})_x (\vec{S}_0 - \vec{S})_y \overline{u_{kx} u_{ly}} + \\ + \dots + [(\vec{S}_0 - \vec{S})_z]^2 \overline{u_{kz} u_{lz}}.$$

Как нетрудно показать,

$$I = F^2 \sum_k \sum_l e^{-2M + R_{kl}} e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k - \vec{r}_l)} = \\ = F^2 e^{-2M} \sum_k \sum_l e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k - \vec{r}_l)} + \\ + F^2 e^{-2M} \sum_k \sum_l e^{i(\vec{S}_0 - \vec{S}, \vec{r}_k - \vec{r}_l)} [e^{R_{kl}} - 1]. \quad (49)$$

Выражение (49) в самом общем виде описывает зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от величины смещения атомов из положения равновесия. Его удобно представить в следующем виде<sup>2</sup>:

$$I = I_0 e^{-2M} + F^2 N (1 - e^{-2M}). \quad (50)$$

<sup>1</sup> Очевидно, что  $\overline{u_{kx}^2} = \overline{u_{lx}^2} = \overline{u_x^2}$ .

<sup>2</sup> При условии отсутствия связи между атомами  $R_{kl} = 0$  при  $k \neq l$ .

Первый член описывает зависимость интенсивности правильных (селективных) отражений от среднеквадратичных смещений, второе слагаемое дает величину теплового диффузного рассеяния.

Отметим также, что тепловое движение атомов не приводит ни к какому уширению линий на рентгенограммах [32].

### Фактор Дебая — Уэллера

Множитель  $e^{-2M}$ , входящий в уравнение (50), носит название теплового фактора, или фактора Дебая — Уэллера. Кристалл, атомы которого находятся в тепловом движении, эквивалентен (в том, что касается дифракции) совершенному кристаллу с атомным фактором:

$$F = F_0 e^{-M}, \quad (51)$$

где  $F_0$  — атомный фактор неподвижного атома.

Так как входящие в выражения для  $2M$  среднеквадратичные отклонения атомов вдоль координатных осей в случае кубических кристаллов равны, то уравнение (51) можно представить в следующем «скалярном» виде

$$F = F_0 \cdot e^{-\frac{8\pi^2 \bar{u}^2}{3\lambda^2} \sin^2 \theta} \quad (52)$$

Для вычисления фактора Дебая — Уэллера необходимо вычислить  $\bar{u}^2$ , и более того, знать температурную зависимость величины среднеквадратичной амплитуды атомных смещений<sup>1</sup>. Поскольку не существует достаточно совершенной теории атомных колебаний, фактор Дебая — Уэллера не может быть вычислен в общем случае.

Рассматривая гармонические колебания кристалла в рамках теории Дебая, можно выразить временную зависимость смещения атома, колеблющегося с частотой  $\nu(u_\nu)$  в виде (для одноатомной кубической решетки)

$$u_\nu = A_\nu \cos 2\pi\nu t, \quad (53)$$

где  $A_\nu$  — амплитуда соответствующего колебания. Средняя квадратичная каждого отдельного смещения составляет

$$\bar{u}_\nu^2 = \frac{A_\nu^2}{2} \quad (54)$$

Для всех  $3N$  колебаний кристалла средняя квадратичная смещений равна

$$\bar{u}^2 = \int \frac{A_\nu^2}{2} f(\nu) d\nu, \quad (55)$$

<sup>1</sup> Тепловое атомное смещение принято называть динамическим в отличие от статических смещений, вызванных наклепом, разницей размеров атомов в твердом растворе и тому подобными причинами.

$$\text{Дебаевская функция } \Phi(x) = \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{T}{\theta} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{y dy}{e^y - 1}$$

	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,00	1,0000	0,9975	0,9950	0,9925	0,9900	0,9876	0,9851	0,9826	0,9802	0,9777
0,10	0,9753	0,9728	0,9704	0,9680	0,9655	0,9631	0,9607	0,9583	0,9559	0,9535
0,20	0,9511	0,9487	0,9463	0,9440	0,9416	0,9392	0,9369	0,9345	0,9322	0,9298
0,30	0,9275	0,9252	0,9228	0,9205	0,9182	0,9159	0,9136	0,9113	0,9090	0,9067
0,40	0,9044	0,9022	0,8999	0,8977	0,8954	0,8931	0,8909	0,8886	0,8864	0,8842
0,50	0,8819	0,8797	0,8775	0,8753	0,8731	0,8709	0,8687	0,8665	0,8643	0,8621
0,60	0,8600	0,8578	0,8556	0,8535	0,8513	0,8492	0,8470	0,8449	0,8428	0,8407
0,70	0,8385	0,8364	0,8343	0,8322	0,8301	0,8280	0,8260	0,8239	0,8218	0,8197
0,80	0,8177	0,8156	0,8136	0,8115	0,8095	0,8074	0,8054	0,8034	0,8013	0,7993
0,90	0,7973	0,7953	0,7933	0,7913	0,7893	0,7873	0,7854	0,7834	0,7814	0,7795
1,00	0,7775	0,7756	0,7736	0,7717	0,7697	0,7678	0,7658	0,7639	0,7620	0,7601
1,10	0,7582	0,7563	0,7544	0,7525	0,7506	0,7488	0,7469	0,7450	0,7432	0,7413
1,20	0,7394	0,7376	0,7357	0,7339	0,7321	0,7302	0,7284	0,7266	0,7248	0,7230
1,30	0,7212	0,7194	0,7176	0,7158	0,7140	0,7122	0,7105	0,7087	0,7069	0,7052
1,40	0,7034	0,7017	0,6999	0,6982	0,6964	0,6947	0,6930	0,6913	0,6896	0,6879
1,50	0,6861	0,6844	0,6828	0,6811	0,6794	0,6777	0,6760	0,6744	0,6727	0,6710
1,60	0,6694	0,6677	0,6661	0,6644	0,6628	0,6612	0,6595	0,6579	0,6563	0,6547
1,70	0,6531	0,6515	0,6499	0,6483	0,6467	0,6451	0,6435	0,6419	0,6403	0,6388
1,80	0,6372	0,6357	0,6341	0,6326	0,6310	0,6295	0,6280	0,6264	0,6249	0,6234
1,90	0,6219	0,6204	0,6189	0,6174	0,6159	0,6144	0,6129	0,6114	0,6099	0,6084
2,00	0,6069	0,6055	0,6040	0,6026	0,6011	0,5997	0,5982	0,5968	0,5953	0,5939
2,10	0,5925	0,5910	0,5896	0,5882	0,5868	0,5854	0,5840	0,5826	0,5812	0,5798
2,20	0,5784	0,5770	0,5757	0,5743	0,5729	0,5716	0,5702	0,5689	0,5675	0,5662
2,30	0,5648	0,5635	0,5621	0,5608	0,5595	0,5582	0,5568	0,5555	0,5542	0,5529
2,40	0,5516	0,5503	0,5490	0,5477	0,5464	0,5451	0,5439	0,5426	0,5413	0,5401
2,50	0,5388	0,5375	0,5363	0,5350	0,5338	0,5325	0,5313	0,5301	0,5288	0,5276
2,60	0,5264	0,5252	0,5239	0,5227	0,5215	0,5203	0,5191	0,5179	0,5167	0,5155
2,70	0,5143	0,5132	0,5120	0,5108	0,5096	0,5085	0,5073	0,5061	0,5050	0,5038
2,80	0,5027	0,5015	0,5004	0,4993	0,4981	0,4970	0,4959	0,4947	0,4936	0,4925
2,90	0,4914	0,4903	0,4892	0,4881	0,4870	0,4859	0,4848	0,4837	0,4826	0,4815
3,00	0,4804	0,4794	0,4783	0,4772	0,4762	0,4751	0,4740	0,4730	0,4719	0,4709
3,10	0,4698	0,4688	0,4678	0,4667	0,4657	0,4647	0,4636	0,4626	0,4616	0,4606
3,20	0,4596	0,4585	0,4575	0,4565	0,4555	0,4545	0,4536	0,4526	0,4516	0,4506
3,30	0,4496	0,4486	0,4477	0,4467	0,4457	0,4447	0,4438	0,4428	0,4419	0,4409
3,40	0,4400	0,4390	0,4381	0,4371	0,4362	0,4353	0,4343	0,4334	0,4325	0,4315
3,50	0,4306	0,4297	0,4288	0,4279	0,4270	0,4260	0,4252	0,4243	0,4234	0,4225
3,60	0,4216	0,4207	0,4198	0,4189	0,4180	0,4172	0,4163	0,4154	0,4146	0,4137
3,70	0,4128	0,4120	0,4111	0,4102	0,4094	0,4085	0,4077	0,4069	0,4060	0,4052
3,80	0,4043	0,4035	0,4027	0,4018	0,4010	0,4002	0,3994	0,3986	0,3977	0,3969
3,90	0,3961	0,3953	0,3945	0,3937	0,3929	0,3921	0,3913	0,3905	0,3897	0,3889
4,00	0,3882	0,3874	0,3866	0,3858	0,3850	0,3843	0,3835	0,3827	0,3820	0,3812
4,10	0,3804	0,3797	0,3789	0,3782	0,3774	0,3767	0,3759	0,3752	0,3744	0,3737

	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
4,20	0,3730	0,3722	0,3715	0,3708	0,3700	0,3693	0,3686	0,3679	0,3672	0,3664
4,30	0,3657	0,3650	0,3643	0,3636	0,3629	0,3622	0,3615	0,3608	0,3601	0,3594
4,40	0,3587	0,3580	0,3573	0,3566	0,3560	0,3553	0,3546	0,3539	0,3532	0,3526
4,50	0,3519	0,3512	0,3506	0,3499	0,3492	0,3486	0,3479	0,3473	0,3467	0,3460
4,60	0,3453	0,3447	0,3440	0,3434	0,3427	0,3421	0,3414	0,3408	0,3402	0,3395
4,70	0,3389	0,3383	0,3377	0,3370	0,3364	0,3358	0,3352	0,3346	0,3339	0,3333
4,80	0,3327	0,3321	0,3315	0,3309	0,3303	0,3297	0,3291	0,3285	0,3279	0,3273
4,90	0,3267	0,3261	0,3255	0,3249	0,3244	0,3238	0,3232	0,3226	0,3220	0,3215
5,00	0,3209	—	0,3197	—	0,3186	—	0,3175	—	0,3163	—
5,10	0,3152	—	0,3141	—	0,3130	—	0,3119	—	0,3108	—
5,20	0,3097	—	0,3087	—	0,3076	—	0,3065	—	0,3055	—
5,30	0,3044	—	0,3034	—	0,3023	—	0,3013	—	0,3003	—
5,40	0,2993	—	0,2982	—	0,2972	—	0,2962	—	0,2952	—
5,50	0,2942	—	0,2933	—	0,2923	—	0,2913	—	0,2903	—
5,60	0,2894	—	0,2884	—	0,2875	—	0,2865	—	0,2856	—
5,70	0,2846	—	0,2837	—	0,2828	—	0,2819	—	0,2810	—
5,80	0,2801	—	0,2792	—	0,2783	—	0,2774	—	0,2765	—
5,90	0,2756	—	0,2747	—	0,2738	—	0,2730	—	0,2721	—
6,00	0,2713	—	0,2704	—	0,2695	—	0,2687	—	0,2679	—
6,10	0,2670	—	0,2662	—	0,2654	—	0,2646	—	0,2638	—
6,20	0,2630	—	0,2621	—	0,2613	—	0,2606	—	0,2598	—
6,30	0,2590	—	0,2582	—	0,2574	—	0,2566	—	0,2559	—
6,40	0,2551	—	0,2543	—	0,2536	—	0,2528	—	0,2521	—
6,50	0,2513	—	0,2506	—	0,2499	—	0,2491	—	0,2484	—
6,60	0,2477	—	0,2469	—	0,2462	—	0,2455	—	0,2448	—
6,70	0,2441	—	0,2434	—	0,2427	—	0,2420	—	0,2413	—
6,80	0,2406	—	0,2399	—	0,2393	—	0,2386	—	0,2379	—
6,90	0,2372	—	0,2366	—	0,2359	—	0,2353	—	0,2346	—

	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
7,00	0,2339	0,2307	0,2276	0,2246	0,2216	0,2187	0,2159	0,2131	0,2104	0,2078
8,00	0,2052	0,2027	0,2003	0,1979	0,1956	0,1933	0,1911	0,1889	0,1868	0,1847
9,00	0,1826	0,1806	0,1787	0,1768	0,1749	0,1731	0,1713	0,1695	0,1678	0,1661

	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00
$\Phi(x)$	0,1644	0,1495	0,1371	0,1265	0,1175	0,1097	0,1028	0,0968	0,0914	0,0866	0,0822

где  $f(\nu)$  — функция распределения фононов.

В дебаевском приближении

$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2}{4\pi^2 mk\theta} \left[ \frac{T}{\theta} \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{4} \right] = \frac{9h^2 T}{4\pi^2 mk\theta^2} \left[ \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} + \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) \right], \quad (56)$$

где  $m$  — масса атома;

$$\Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{T}{\theta} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{y dy}{e^y - 1}$$

носит название функции Дебая; как и в уравнении (7),  $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$  — характеристическая (дебаевская) температура. Функция  $\Phi\left(\frac{\theta}{T}\right)$  входит во все формулы, связанные с температурной зависимостью интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Она протабули-

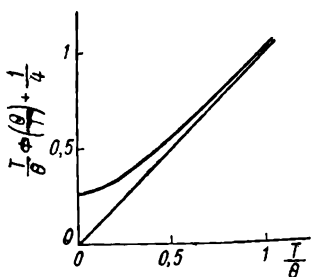


Рис. 7. Зависимость  $\frac{T}{\theta} \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{4}$  от приведенной температуры  $\frac{T}{\theta}$

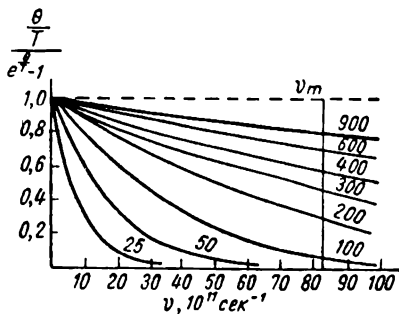


Рис. 8. Зависимость  $\frac{\theta}{T} \frac{1}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1}$  алюминия от частоты  $\nu$  для различных значений абсолютной температуры [42] (Цифры на кривых —  $T$  °K)

рована с высокой степенью точности; значения функции  $\Phi(x) = \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right)$  через малые интервалы  $x$  приведены в табл. 3 [199].

Зависимость величины  $\frac{T}{\theta} \Phi\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{4}$ , входящей в уравнение (56), от приведенной температуры  $\frac{T}{\theta}$  показана на рис. 7. Как видно, кривая асимптотически приближается к прямой с тангенсом угла наклона, равным 1.



Таким образом

$$M = \frac{6h^2T}{mk\theta^2} \left[ \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} + \Phi \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (57)$$

а фактор Дебая — Уэллера равен

$$e^{-2M} = \exp \left\{ - \frac{12h^2T}{mk\theta^2} \left[ \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} + \Phi \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\} \quad (58)$$

Величину  $M$  удобно представить в виде суммы двух частей, одна из которых ( $M_0$ ) не зависит от температуры,

$$\begin{aligned} M = M_0 + M_T &= \frac{3}{2} \frac{h^2}{mk\theta} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} + \frac{6h^2T}{mk\theta^2} \Phi \left( \frac{\theta}{T} \right) \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \\ &= \frac{3}{2} \frac{h}{m v_m} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} + \frac{6kT}{m v_m^2} \Phi \left( \frac{\theta}{T} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \end{aligned} \quad (59)$$

где  $v_m$  — максимальная частота дебаевского спектра.

Член  $M_T$  связан с температурой сложной зависимостью, так как  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right)$  и, по-видимому,  $v_m$  являются также функциями температуры. В первом приближении доля участия различных частей фононного спектра в  $M_T$  определяется множителем  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right)$ .

На рис. 8 подынтегральная функция  $\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - 1$  в интеграле, входящем в  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right)$ , нанесена в зависимости от частоты. Значение  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right)$  для кристалла с максимальной частотой  $v_m$  изображается отношением площадей над кривой, взятой от  $\nu = 0$  до  $\nu = v_m$ , к  $v_m$ . На рис. 8 в виде вертикальной черты нанесена  $v_m$  для алюминия ( $83 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ) [42].  $\theta_{Al}$  принята равной  $398^\circ \text{K}$ . При очень высоких температурах функция  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right)$  близка к единице для всех значений  $v_m$ , что означает приблизительно равномерное распределение энергии между различными нормальными колебаниями решетки. При низких температурах ( $\theta \gg T$ ) доля высоких частот ничтожна.

Член  $M_0$  связан с колебаниями атомов при абсолютном нуле и при высоких  $v_m$  (низкие значения  $\theta$ ) составляют большую часть  $M$ .

Влияние ангармонизма атомных колебаний на рассеяние рентгеновских лучей детально рассмотрено в работе М. А. Кривоглаза и Е. А. Тихоновой [84]. Ими показано, что ангармонизм приводит

к сложной температурной зависимости  $\bar{u}^2$ , а также к зависимости  $M$  от высоких степеней смещений атомов из положения равновесия. В результате этого выражение для  $M$  приобретает вид

$$M = M_0 + M_T^0 + M_T' + M_T'' \quad (60)$$

В этой формуле  $M_0$  не зависит от температуры.  $M_T^0$  вводится без учета ангармонизма атомных колебаний.  $M_T'$  связан с вызванной ангармонизмом нелинейностью зависимости  $\bar{u}^2$  от температуры.  $M_T''$  связан с появлением членов высоких порядков в разложении потенциальной энергии  $[U(u)]$  атомных колебаний по смещениям [70]:

$$U(u) = cu^2 - gu^3 - fu^4.$$

Оценка величин  $M_T'$  и  $M_T''$  показала, что

$$M_T' \approx 0,2M_T^0, \text{ а } M_T'' \approx (10^{-2} - 10^{-1})M_T^0.$$

Попытки учесть температурную зависимость  $v_m$  предпринимались рядом авторов в рамках дебаевской или эйнштейновской моделей атомных колебаний [369, 495]. Как правило, вводилась функция  $\theta_T = \theta(T)$ , не имеющая особого физического смысла, но дающая иногда возможность удобно представить экспериментальные результаты.

### *Тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей*

Как уже отмечалось, рассеяние рентгеновских лучей складывается из двух частей: селективных отражений, интенсивность которых пропорциональна фактору Дебая — Уэллера, и диффузного рассеяния, которое создается любыми видами неупорядоченности в структуре. Для любого кристалла диффузное рассеяние складывается из комптоновского рассеяния, возникающего в результате изменения энергии рентгеновских квантов при взаимодействии с электронами атома, рассеяния на колебаниях кристаллической решетки или теплового диффузного рассеяния и рассеяния, связанного с дефектами структуры, главным образом с неупорядоченностью расположения разнородных атомов в твердых растворах.

Величина комптоновского рассеяния

$$I_K = Z - \sum_i f_i^2 \quad (61)$$

где  $Z$  — атомный номер элемента;

$f_l$  — функция рассеяния рентгеновских лучей каждым электроном атома (рассчитывается методом самосогласованного поля);

$I_K$  — протабулировано для нерелятивистского и релятивистского случаев [95] и может быть легко вычтено из общего диффузного рассеяния.

Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей детально изложена в работах [28, 32, 42, 133 и др.]; ниже излагаются лишь отдельные вопросы теории теплового диффузного рассеяния.

Общая величина теплового диффузного рассеяния определяется вторым слагаемым в уравнении (50). Согласно первоначальным представлениям теории Дебая [215] предполагалось, что интенсивность теплового диффузного рассеяния распределена в обратном пространстве со сферической симметрией, однако экспериментально показано, что тепловое диффузное рассеяние анизотропно. Анизотропия теплового диффузного рассеяния связана с тем, что атомные колебания в кристалле не независимы, а представляют собой гармонические волны, охватывающие весь кристалл и смещающие все атомы. (Кстати, в этой связи экспериментальные исследования теплового диффузного рассеяния имеет смысл проводить только на монокристаллах во избежание эффектов, зависящих от границ зерен). Движение атомов, частота которых очень мала по сравнению с частотой рентгеновского излучения, не может быть экспериментально обнаружено. Частота же волн ( $\sim 10^{12}$ ) возникающих в результате тепловых колебаний, приводит к появлению дифракционного эффекта — теплового диффузного рассеяния и, кроме того, доплеровского изменения частоты рентгеновских лучей при рассеянии.

Рассеяние может происходить на одной упругой волне — тепловое диффузное рассеяние 1-го порядка, на двух волнах — рассеяние 2-го порядка, и т. д. Вклад диффузного рассеяния  $l$ -го порядка в общее тепловое диффузное рассеяние [178]

$$I_{\text{т.д.р.}} = \sum_{i=1}^{\infty} I_{\text{т.д.р.}}^i$$

пропорционален  $\frac{e^{-2M2M}^l}{l!}$ . Обычно рассеяние при  $l > 2$  уже невозможно экспериментально обнаружить, а доля рассеяния второго порядка редко достигает 10%.

При аналитическом рассмотрении диффузного рассеяния удобно волну, параллельную плоскости  $(hkl)$  кристаллической решетки и имеющую длину  $\lambda$ , в  $n$  раз превышающую межплоскостное расстоя-

ние, представить в виде обратной решетки с периодом  $\frac{1}{n}$  от периода обычной обратной кристаллической решетки

$$\vec{K}^* = \frac{1}{n} \vec{H}^* = \frac{h}{n} \vec{a}^* + \frac{k}{n} \vec{b}^* + \frac{l}{n} \vec{c}^*, \quad (62)$$

где  $\vec{H}^*$  — вектор обратной решетки:

$$\vec{H}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (63)$$

В этом случае скорость упругой волны  $v$  связана с частотой простой зависимостью

$$v^2 = \frac{v^2}{|\vec{K}^*|^2} \quad (64)$$

Каждый волновой вектор  $\vec{K}^*$ , в свою очередь, связан с вектором амплитуды упругой волны  $\vec{\xi}$ , а интенсивность теплового диффузного рассеяния первого порядка, вызванного любой упругой волной с вектором амплитуды  $\vec{\xi}$ , описывается уравнением

$$I(\vec{H}^*) \sim (\vec{\xi} \vec{H}^*)^2 = 2\pi^2 F^2 \sum_{L=1}^3 (\vec{\xi}_{(L)} \vec{H}^*)^2, \quad (65)$$

где  $F$  — атомный фактор для точки обратного пространства, ближайшей к узлу, определяемому  $\vec{H}^*$ . Введя направляющие косинусы для  $\vec{\xi}_{(i)}$  и  $\vec{H}^*$  —  $l_{(i)k}$  и  $g_i$  и подставив значения  $\xi_{(i)}^2$ , определяемые из соотношения

$$\xi_{(i)}^2 = \frac{kT}{2\pi^2 m} \frac{1}{v_{(i)}^2} = \frac{kT}{2\pi^2 m} \frac{1}{|\vec{K}^*|^2 v_{(i)}^2},$$

где  $m$  — масса, приходящаяся на элементарную ячейку, получим окончательно

$$I(\vec{H}^*) = F^2 \frac{kT}{m} \frac{|\vec{H}^*|^2}{|\vec{K}^*|^2} \sum_{i=1}^3 \frac{(l_{(i)k} g_k)^2}{v_{(i)}^2} \quad (66)$$

Температуры инверсии теплового диффузного рассеяния

Вещество	$\theta$ , °К	$T_0^h$ , °К	$T_{hkl}^h$ , °К												
			(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)	(422)	(333)	(440)	(531)	(620)
Медь	315	14450	4817	3612	1806	1314	1204	903	761	722	602	535	452	412	361
Свинец	88	6880	2293	1720	860	625	573	430	362	344	287	5422	4575	4183	3660
Алмаз	2430	146400	48800	—	18300	13309	—	9150	7705	—	6100	—	—	—	—

Выражение, стоящее под знаком суммирования, связано с матрицей упругих постоянных кристалла. Описание методов определения упругих постоянных и фононного спектра кристаллов имеется в монографии Вустера [28].

Как видно из уравнения (66), повышенные температуры влияют на интенсивность теплового диффузного рассеяния, уменьшая атомный фактор рассеяния и увеличивая амплитуду атомных колебаний:

$$I_{\text{т.д.р.}} \sim (F_0 e^{-M}) \cdot T \sim T e^{-2M}. \quad (67)$$

Минимизируя  $I_{\text{т.д.р.}}$  по температуре, определяем так называемую температуру инверсии, т. е. температуру, при которой тепловое диффузное рассеяние 1-го порядка достигает максимума ( $T^h$ ):

$$\frac{dI_{\text{т.д.р.}}}{dT} = e^{-2M} \left( T^h \frac{d(2M)}{dT} + 1 \right) = 0. \quad (68)$$

Воспользовавшись значением  $M$  из формулы (57) и принимая во внимание, что  $\Phi \left( \frac{\theta}{T} \right) + \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} \approx 1$  (при  $T > \theta$ ), имеем для температуры инверсии диффузного рассеяния от отражающих плоскостей ( $hkl$ ) кубического кристалла:

$$T_{hkl}^h = \frac{mka^2\theta^2}{3h^2} \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{T_0^h}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (69)$$

В табл. 4 приведены значения температуры инверсии теплового рассеяния для некоторых кристаллографических плоскостей решеток меди, свинца и алмаза. Как видно из таблицы, инверсия может наблюдаться методами высокотемпературной рентгенографии при больших углах дифракции. Экспериментально уравнение (69) проверено Картцем [198].

\* Имеется в виду тепловое диффузное рассеяние первого порядка.

## ГЛАВА II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОГРАФИРОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

#### 1. Требования, предъявляемые к высокотемпературным рентгеновским камерам

Хотя первая работа, использующая метод высокотемпературной рентгенографии, была выполнена еще в 1914 г. (экспериментальная проверка Бреггом [185] дебаевской теории температурной зависимости интенсивности рентгеновских интерференций [215]), конструирование специализированной рентгеновской аппаратуры для высокотемпературных металлофизических исследований началось несколько позднее. Первая камера для исследования металлов при умеренно высоких температурах методом обратной съемки была создана в 1920 г. [356], а несколько позднее — в 1921—1922 гг. — уже появляются классические работы Вестгрена по полиморфизму железа [469—471], выполненные при помощи высокотемпературной камеры типа Дебая — Шеррера, являющейся прообразом современных высокотемпературных камер.

Аппаратура и методика высокотемпературной рентгенографии непрерывно совершенствуются; в настоящее время в кристаллографических, металлографических, химических, минералогических исследованиях применяют несколько сот различных конструкций высокотемпературных рентгеновских камер и приставок к дифрактометрам.

Создание универсальной рентгеновской камеры — задача очень сложная, так как на выбор конструкции влияет ряд факторов: температурный диапазон исследования, характер исследуемых образцов (моно- или поликристалл, компактность, обрабатываемость, размеры, тепловые и электрические свойства, летучесть, химическая активность и т. д.), возможный способ измерения температуры, способ детектирования дифракционной картины и, что самое существенное, цель и характер проводимого исследования. Кроме того, многие требования, предъявляемые к высоко-

температурным рентгеновским камерам, взаимно исключают одно другое. Так, например, для изучения изотермических превращений требуются весьма стабильные по температуре нагреватели, для изучения же быстропотекающих (в особенности — неравновесных) превращений необходимы малоинерционные нагреватели; для точных измерений параметров кристаллической решетки и интенсивности дифракции при высоких температурах полезно применять очень узкие пучки рентгеновских лучей при малой облучаемой поверхности, для изучения же фазовых превращений в твердой фазе нужна светосильная рентгеновская оптика. Анализ «совместимости» некоторых требований, предъявляемых к высокотемпературным рентгеновским камерам, приведен в работе Гольдшмидта [260] (табл. 5).

Из табл. 5 видно, что в большинстве случаев требования, предъявляемые к высокотемпературным установкам, противоречат одно другому. Несмотря на это, можно сформулировать ряд более или менее общих требований.

Наиболее сложный участок — система нагрева образца, контроля и измерения температуры. Во-первых, нагреватель должен обеспечивать достижение достаточно высокой температуры, во-вторых, необходимо плавно регулировать температуру, т. е. практически получать любую желаемую температуру в изучаемом интервале, в-третьих, хотя температура и должна оставаться строго постоянной в процессе съемки, необходимо обеспечить возможность быстрого нагрева и охлаждения, в-четвертых, рассеяние тепла в камере должно быть минимальным во избежание перегрева и выхода из строя всей установки<sup>1</sup>, в-пятых, необходимо обеспечить прецизионное измерение температуры. Желательно, кроме того, иметь возможность легко заменять вышедший из строя нагреватель в лабораторных условиях. Суть перечисленных выше требований к системе нагрева и измерения температуры сводится к обеспечению возможности рентгенографически различать: а) две фазы, сосуществующие при измеряемой температуре, и б) две фазы, сменяющие одна другую вблизи измеряемой температуры.

В большинстве случаев высокотемпературное рентгеновское исследование приходится проводить в вакууме. Степень разрежения зависит от свойств рентгенографируемого металла и максимальной рабочей температуры — обычно работают при давлении остаточных газов  $1,3-0,1$   $\text{мм/м}^2$  ( $10^{-5}-10^{-6}$   $\text{мм рт. ст.}$ ) однако иногда приходится применять и более глубокий вакуум.

Так как некоторые металлы при высоких температурах обладают высокой упругостью паров, должна быть обеспечена возможность работы в атмосфере газов, не взаимодействующих с исследуемым металлом и обладающих низким коэффициентом погло-

---

<sup>1</sup> Поскольку строго выполнить это требование невозможно, в большинстве конструкций предусмотрена возможность охлаждения наиболее «опасных» узлов.

щения рентгеновских лучей (обычно:  $H_2$ , He, Ar). Обычно давление газов в камере не превышает нескольких десятков миллиметров ртутного столба, но иногда его приходится значительно повышать (например, при исследовании марганца [156]). Необходимость рентгенографирования в высоком вакууме влечет за собой обязательное выполнение всех основных требований, предъявляемых к современному высоковакуумным установкам: применения эффективных вакуумпроводов, насосов, ловушек с жидким азотом, хороших уплотнений. В практике высокотемпературного рентгенографирования часто приходится применять подвижные вакуумные соединения, которые сами могут нарушить вакуум. Во всех случаях необходимо обеспечить точность рентгенографических измерений не ниже, чем в обычных (невакуумных) камерах<sup>1</sup>.

При высокотемпературном рентгенографировании, как правило, увеличиваются расстояния от источника рентгеновских лучей до образца и от образца до детектора, на пути падающего и дифрагированных пучков появляется ряд «препятствий», однако время высокотемпературной съемки должно быть минимальным. Поэтому необходимо обеспечить максимальную светосилу рентгеновской оптики. В этом смысле, безусловно, наиболее рационально применение фокусирующих видов съемки с широкими диафрагмами. Ввиду того что при высокой температуре уменьшается интенсивность дифракционных линий и возрастает интенсивность фона (см. гл. I), большое внимание должно быть уделено применению ловушек для прошедшего пучка и фильтров для  $\beta$ -линий и диффузного фона, а также правильному подбору излучения. Поскольку при конструировании высокотемпературных рентгеновских камер трудно избежать всякого рода «окон» для рентгеновских лучей на границе вакуум — воздух, необходимо по возможности уменьшить поглощение рентгеновских лучей в них, применяя соответствующие материалы (Be, Al, графит, целлофан и т. п.) минимально возможной толщины.

Применение радиоактивных источников характеристического рентгеновского излучения [91] может оказаться весьма перспективным для высокотемпературного рентгеноструктурного анализа, поскольку использование их значительно упрощает конструкцию рентгенооптических устройств, однако для создания высокотемпературных рентгеновских камер на радиоактивных источниках [ $Fe^{55}$ ,  $\lambda K_{\alpha} = 0,2103$  нм (2,103 Å) и  $V^{49}$ ,  $\lambda K_{\alpha} = 0,2749$  нм (2,749 Å)] требуется получить железо и ванадий с повышенной концентрацией соответствующих изотопов (до 25—30%) и применять высокочувствительные детекторы рентгеновских лучей.

---

<sup>1</sup> Как правило, погрешность при измерении параметров кристаллической решетки не должна превышать 0,01%.



# Требования, предъявляемые к высокотемпературным

1	2	3
	+	-
		+

1. Достижение максимально высокой температуры
2. Возможность точного измерения температуры
3. Большое время жизни печи
4. Химическая инертность нагревателя
5. Незначительная испаряемость нагревателя
6. Постоянство распределения температуры в камере
7. Стабильность работы системы нагрева
8. Минимальное рассеяние тепла
9. Быстрота регулировки температуры
10. Обеспечение возможности калибровки камеры по
11. Возможность быстрой замены нагревательных

Система  
нагрева и из-  
мерения темпе-  
ратур

В случае съемок в вакууме

12. Обеспечение высокого вакуума<sup>а</sup>
13. Эффективное измерение вакуума
14. Возможность легкого отыскания течи

Вакуумная  
камера

В случае съемок в

15. Наличие газа, инертного по
16. Незначительное рассеяние
17. Наличие контролируемой

- + - совместимые требования
- 0 - требования, совместимые в некоторых условиях
- - несовместимые требования

<sup>а</sup> Включает в себя:  
эффективные уплотнения,  
геттеры, вакуум-прободы  
большого сечения и т. п.

18. Наличие узких
19. Наличие зазора
20. Применение
21. Наличие
- 22.
- 23.

Рентгеновская  
оптика

24.

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
<i>температура</i>	0	-	+	+	0	0	0	+	+	+	+	0	+	+	0	-	+	+	-	+	+	+	0	-	-	0	+	+	
<i>элементов</i>	+	+	-	0	0	+	0	0	+	+	+	-	+	0	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	0	-	0
	-	+	+	+	+	0	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
	-	+	+	+	+	+	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+
		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	0	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
			+	+	0	+	0	0	+	+	0	+	0	0	-	+	+	+	+	+	0	+	-	+	0	+	-	-	
				+	-	0	0	0	+	+	0	+	0	0	+	+	0	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+	0
					0	-	0	+	+	+	-	0	+	-	-	+	+	+	0	+	+	0	0	0	0	+	+	+	
						0	+	+	+	-	+	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
							0	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

	0	0	+	+	0	+	+	-	-	+	+	+	+	0	-	+	+	0	-	-	
			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	+	+	+	+	+
			0	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	+	+	+	0	0

*газовой среде*  
*отношению к образцу*  
*рентгеновских лучей газом*  
*пдачи газа*

	0	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	0	+	+	+	+
		0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+
			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*диафрагм*  
*в печи*  
*внешнего детектора рентгеновских лучей*  
*слабопоглощающих "окон"*  
*Возможность работы при небольшом времени экспозиции*  
*Возможность прецизионного измерения параметров*  
*Обеспечение визуального наблюдения за образцом*  
25. *Возможность эфрективной юстировки*

	0	+	0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0
		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0
			+	-	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
				0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
					-	+	+	+	0	0	0	0	-	+	
						+	+	0	0	0	0	0	+		
							+	+	+	+	+	+	+		
								+	+	+	+	+	+		
									+	+	+	+	+		

26. *Возможность применения образцов произвольной формы*  
27. *Отсутствие взаимодействия образца с держателем*  
28. *Низкая температуропроводность держателя образцов*  
*Образец* 29. *Возможность применения защитного покрытия на образце*  
30. *Обеспечение вращения образца*  
31. *Обеспечение колебательного или поступательного движения*

	0	0	0	0	0
		+	+	+	0
			+	+	+
				+	+
					+

Высокотемпературные

Способ нагрева	$t_{\max}$	Прибор или способ измерения температуры	Атмосфера
Пропускание электрического тока через образец	1000 °C	Оптический пирометр	Водород
Пропускание тока через образец, закрепленный в центре бакелитового цилиндра. Рентгеновские лучи проходят через стенки цилиндра	1260 °C	Термопара, прижимаемая к образцу (до 700 °C) и (оптический пирометр (выше 700 °C))	Вакуум. Камера непосредственно связана с насосом рентгеновской трубки
Вся камера диаметром 64 мм помещена в термостат ( $\Delta t = 0,01$ °C)	70 °C	Ртутный термометр	Воздух
Две цилиндрические полупечи (асбестовые). Полупечи соединены стальным каркасом	500 °C	Термопара	Камера заключена в латунный вакуумный кожух
Две колоколообразные печи (проволочная обмотка на кварцевом основании) заключены во внешнюю кварцевую трубу	1000 °C	Круглая платина-платинородиевая термопара (окружает образец)	«Локальный» вакуум вокруг образца. В камере воздушная атмосфера
Две цилиндрические печи, связанные зубчатой передачей, могут вращаться вместе с образцом. Платиновая обмотка	1400 °C	Термопара вблизи образца	Камера—в вакуумном кожухе. Форвакуум
Две полупечи с платиновой обмоткой. Независимый нагрев полупечей	1000 °C	Подвижная круглая платина-платинородиевая термопара, Калибровка по точкам плавления	«Локальный» вакуум вокруг образца

## дебаевские камеры

Особенности рентгеновской оптики	Кассета, окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Сменные диафрагмы; ловушка отсутствует	Однокадровая кассета с пленкой в камере	Проволочный образец; без вращения	$\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение в Fe	Вестгей и др., 1921 г. [469, 470]
Диафрагмы внутри рентгеновской трубки. Диаметр камеры 127 мм	Пленка прижимается к бакелитовой трубке	Проволочный образец закрепляется вертикально; без вращения	Изучение текстур, $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение в сталях	Госс, 1935 г. [267]
Тонкие диафрагмы, ловушка	Рентгеновская пленка в камере	Проволочный образец диаметром 0,12—0,2 мм. Вращение	Термическое расширение Cr	Страуманис и Иевиньш, 1936 г. [437]
Круглые сменные диафрагмы, ловушка	Пленка в вакууме, крепится к латунному держателю. Окно из алюминиевой фольги (для падающего пучка)	Порошковый образец клеится к платиновой проволоке, закрепленной на стальном кожухе.	—	Дорн и Глохер, 1936 г. [222]
Система трех диафрагм; ловушка. Диаметр камеры 190 мм	Пленка в камере, укреплена на водоохлаждаемых фланцах	Порошковый образец помещен в откачиваемый кварцевый капилляр	Термическое расширение Ag	Юм-Розери и Рейнольдс 1938 г. [302]
Взаимозаменяемые щели. Микроскоп для наблюдения за образцом	Кассета в вакууме. Целлофановое окно для падающего пучка	Образец с печью вращается при помощи штока на вакуумном уплотнении	—	Шоссберггер 1938 г. [397]
Сменные щели. Ловушка. Диаметр 190 мм	Пленка в камере	Проволочный или порошковый образец в откачиваемой кварцевой трубке	Термическое расширение Al и Pb	Вильсон, 1941 г. [480]

Способ нагрева	$t_{\max}$	Прибор или способ измерения температуры	Атмосфера
Две подвижные цилиндрические полупечи с двойной обмоткой	1000 °С	Неподвижная платина-платинородиевая термопара	Камера—в вакуумном кожухе. Вакуум или инертный газ
Печь в виде цилиндрической спирали окружена двумя тепловыми алюминиевыми экранами	600 °С	Печь калибрована по мощности	Воздух
Две цилиндрические полупечи с платинородиевой обмоткой	1000 °С	Две термопары: радиальная (неподвижна) и аксиальная (подвижна)	Вакуум
Два плоских нагревателя запрессованных в алунд, закреплены в трубке из нержавеющей стали	1500 °С	Неподвижная термопара	Вакуум
Индукционный нагрев. Цилиндрические нагреватели из W, Mo, Pt или графита помещены в медный водоохлаждаемый кожух	2250 °С	До 850 °С—платина-платинородиевая термопара, выше—оптический пирометр	Вся камера вакуумируется. Можно работать в атмосфере инертного газа
Пропускание тока через платиновую проволоку, на которую наносится порошкообразный образец	1750 °С	Температура измерялась по стандарту (Pt)	Воздух

Особенности рентгеновской оптики	Кассета, окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Система коллимирования прикреплена к цилиндрической кассете. Ловушка. Диаметр 215 мм	Цилиндрическая кассета вне вакуумной камеры	Образец укреплен в стальном шпиделе, который вращается при помощи магнитной муфты	$\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение в Fe	Оуэн, 1943 г. [361]
Тонкие сменные диафрагмы. Ловушка. Диаметр 57,3 мм	Подвижная цилиндрическая кассета	Порошок клеится к миниатюрному стержню, который вращается электромотором	—	Бюргер и др., 1946 г. [190, 200]. Усовершенствована Коннелом, 1947 г. [211]
Сменные щели. Ловушка. Диаметр 150 мм. Микроскоп для юстировки и наблюдения	Цилиндрическая кассета вне камеры. Калибровка по меткам. Целлофановое окно	Порошок крепится к тонкой проволоке из инвара, которая вращается через магнитную муфту	—	Пайзер и др. (Ulicam—промышленная модель), 1946 г. [382]
Система диафрагм. Ловушка. Выпускается в трех модификациях: диаметром 100, 150, 190 мм	Цилиндрическая кассета вне камеры. Калибровка по меткам. Окна из Al, Ni	Образец в виде проволоки или нити. Вращение через вакуумное уплотнение	—	Пайзер и др. (Plessy—промышленная модель), 1949 г. [382]
Тонкий коллиматор проходит через кассету и водоохлаждаемый кожух. Ловушка. Диаметр 115 мм	Кассета в вакуумной камере. Пленка защиты на Al экраном	Проволока закреплена в танталовом держателе. Вращение через вакуумное уплотнение	Термическое расширение Ta, W, Mo, Pt	Эдвардс, Спейсер и Джонсон, 1949 г. [233, 234, 328]
Нагреватель вставляется в обычную дебаевскую камеру. Наблюдение за образцом через микроскоп	—	Нагреватель (держатель образца) колеблется в небольшом интервале углов дифракции	—	Кубо и Акалори, 1950 г. [323]

Способ нагрева	$t_{\max}$	Прибор или способ измерения температуры	Атмосфера
Две полусферические печи с платинородиевой обмоткой. Радиационные экраны	1450 °C	Платина-платинородиевая термопара	Печь с образцом вакуумируются
Две полусферические печи с обмоткой из вольфрама или молибдена	1100 °C	Круглая платина-платинородиевая термопара	Камера вакуумируется, а затем наполняется водородом до давления 2 мн/м <sup>2</sup> (20 ат)
Нагреваемый током графитовый цилиндр с выемкой для образца	1800 °C	Оптический пирометр	Вакуум
Пропускание электрического тока через образец	2200 °C	Оптический пирометр	Вакуум или инертный газ
Нагреватель имеет три секции: в основании, в крышке и в цилиндрической части камеры	400 °C	Измерение и регулировка температуры при помощи батарей хромель-алюмелиевых термопар	Воздух
Микропечь в камере РКД (алюминиевый радиационный экран)	300 °C	Термопара	Воздух
Термопара нагревается пропусканием электрического тока и служит также держателем образца	1850 °C (2500 °C)	—	Вакуум создается в откачиваемой кварцевой трубке.

Особенности рентгеновской оптики	Кассета, окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Система диафрагм. Ловушка. Диаметр 190 мм	Две полуцилиндрические кассеты вне вакуумной камеры	(а) Порошок или проволока в кварцевом капилляре, (б) пластинка. Вращение (а) или колебание (б) образца	Термическое расширение Pt и Ag $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение в стали	Гольдшмидт и Каннингхэм 1950 г. [262] (Unicam—промышленная модель), 1953 г. [382]
Коллиматор—никелевая трубка диаметром 0,8 мм	Кассета с пленкой вставляется в камеру. Окно из бериллия	Образец вращается микрометром, помещенным в камеру	Фазовые превращения в Mn	Базинский, Христиан 1954 г. [156]
Диаметр 200 мм	Кассета с пленкой вне камеры. Окна из алюминиевой фольги (0,1 мм)	Порошок или стержень диаметром $\sim 0,5$ мм	—	Мацуяма, 1955 г. [334]
	Кассета с пленкой вне камеры	Проволока	—	Аустен и др., 1956 г. [147]
Коллиматор—стеклянный капилляр диаметром 0,4 мм. Диаметр камеры 115 мм $5^\circ \leq \theta \leq 86^\circ$	Кассета вне камеры. Окна из бериллиевой фольги (0,2 мм) и ацетоцеллюлозной пленки	Образец в виде столбика или монокристалла закреплен на вращающейся гониометрической головке	—	В. В. Зубенко, М. М. Уманский, 1957 г. [54]
Оптическая система камеры РКД	—	Проволока	Изучение температурного фактора рассеяния рентгеновских лучей	Н. Н. Журавлев, А. А. Кацнельсон, 1958 г. [48]
—	Пленка вне камеры	Порошок, наносимый на спай терморпары	—	Аруйа и др. 1959 г. [146]



Способ нагрева	$t_{\max}$	Прибор или способ измерения температуры	Атмосфера
Цилиндрическая алунов- вая печь с вольфрамовой обмоткой. В керамике прорезь для рентгеновских лучей	1200 °C	Платина-платиноро- диевая термопара	Камера вакуумиру- ется до 0,13 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-3</sup> мм рт. ст.)
Образец нагревается излу- чением, фокусируемым эллипсоидальным рефлек- тором, расположенным вне стеклянной камеры. Возможен нагрев элек- тронной бомбардировкой	1500 °C	Микротермопара при- варена к образцу	Вся стеклянная ка- мера откачивается до 0,013 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-7</sup> мм рт. ст.)
Цилиндрический керами- ческий нагреватель с об- моткой из Pt 13% Rh или нагрев пропусканием тока	2200 °C	Термопара вблизи образца или оптиче- ский пирометр	Откачиваются ам- пула (или держа- тель) с образцом
Пропускание электричес- кого тока через проволоч- ный образец	3200 °C	Оптический пирометр	Вся камера откачи- вается до 1,3 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-5</sup> мм рт. ст.)

К образцам для высокотемпературного рентгенографирования предъявляют довольно высокие требования. Геометрия образца должна по возможности способствовать равномерному распределению температуры (высокое отношение длины к толщине или диаметру), должны отсутствовать пустоты или утолщения и т. д. Обычно образец — это порошок (запрессованный в контейнер или наклеенный на тугоплавкую нить), тонкая проволока, пластинка, реже шарик. Иногда применяют небольшие монокристаллы, обработанные в виде бруска и «натуральной» формы. Образец должен быть надежно закреплен в держателе во избежание смещений во время съемки, связанных с тепловым расширением образца, держателя или других узлов камеры. Желательно, чтобы

Особенности рентгеновской оптики	Кассета, окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Коллиматор состоит из двух частей: входной диафрагмы вне камеры и выходной диафрагмы в камере. Диаметр 115 мм	Полуцилиндрическая кассета вне камеры. Окна из бериллия (0,2 мм) и ацетоцеллюлозы	Цилиндрический образец	—	В. В. Зубенко и др., 1959 г. [52]
Съемка с монохроматором	Пленка (или счетчик Гейгера—Мюллера) вне камеры. Окна из силумина	Образец в виде проволоки или нити закреплен в алундовой трубке	Фазовые превращения в Ti—Cr и Ti—Zr-сплавах	Хэтт, Кент и Вильямс, 1960 г. [288]
Диафрагма диаметром 0,5 мм. Диаметр камеры 57,3 мм	Пленка вне камеры	Столбик диаметром ~0,1 мм. Колебание держателя образца	Термическое расширение и полиморфизм редкоземельных металлов	Хэнак и Даан, 1961 г. [283, 425]
W—коллиматор и ловушка. Диаметр кассеты 190 мм	Кассета вне камеры. Ве-окна (0,5 мм)	Проволока или порошок, приклеиваемый к проволоке. Проволока колеблется в двух подшипниках в интервале $\pm 180^\circ$	Термическое расширение W	Росс и Юм-Розери, 1963 г. [393]

была предусмотрена возможность автоматического устранения разьюстировки во время съемки [303, 304]\*.

Должна быть обеспечена возможность эффективного движения образца в процессе рентгенографирования (вращение, колебание, возвратно-поступательное движение и т. п.), чтобы по возможности устранить эффекты, связанные с интенсивным ростом зерен при высокой температуре (если, конечно, изучение этого роста не является предметом исследования).

\* В случае невозможности экспериментально устранить разьюстировку, необходимо при обработке результатов высокотемпературного рентгенографирования вводить соответствующие поправки.

Фокусирующие высоко

Способ нагрева	$t_{max}$	Способ измерения температур	Атмосфера
Нихромовый нагреватель в стальном кожухе. Возможен нагрев нонной бомбардировкой	1200 °C	—	Трубка и камера представляют единую вакуумную систему (вакуум 1,3 мм/м <sup>2</sup> ) (10 <sup>-5</sup> мм рт. ст.)
Две плоские стеатитовые полупечи с нихромовой обмоткой	800 °C	Камера калибруется по мощности или производится съемка со стандартом	Вся камера вакуумируется
Цилиндрический нагреватель	1000 °C	Неподвижная термopара прикреплена к образцу. Платиновый термометр сопротивления	Вакуум
Фокусирующая камера РКФ-86 помещается в термостат	100 °C	Батарея хромель-копелиевых термопар для измерения и стабилизации температуры. Термометр	Воздух
Пропускание тока через образец		Термопара прижимается к массивному образцу	Вакуум 1,3 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-5</sup> мм рт. ст.)
Танталовые и вольфрамовые бескерамические цилиндрические нагреватели. Радиационные экраны	2000 °C	Оптический пирометр наводится на «шахту», высверленную в образце	Вся камера вакуумируется

## температурные камеры

Особенности рентгеновской оптики	Установка пленки окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Фокус трубки, образец и пленка лежат на одной окружности	Многокадровая (10—40 кадров) кассета с пленкой внутри камеры	Диск диаметром 15 мм, толщиной до 100 мм	Превращения в сталях	В. А. Цукерман, 1940 г. [136]
Сменные щели. Диаметр камеры 190 мм	Цилиндрическая кассета вне камеры. Целлофановые окна	Плоский образец вращается в собственной плоскости при помощи магнитной муфты	—	Оуэн, 1949 г. [361]
Диафрагмы между кассетой и камерой. Ловушка. Диаметр 190 мм	Цилиндрическая кассета вне камеры. Калибровка пленки по меткам. Окно из алюминиевой фольги	Образец совершает сложное движение (вращение, колебание и поступательное движение)	Термическое расширение Cu и Al	Вильямс, 1950 г. [476]
Фокусировка по симметричной схеме Зеемана—Болна. Диаметр 86 мм	Пленка внутри камеры. На пленку при помощи специального осветителя наносится 4 метки	Образец с вогнутой по диаметру камеры цилиндрической поверхностью	—	В. В. Зубенко, М. М. Уманский, 1956 г. [53]
Фокусировка от шлифа $0^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$	Изогнутая по цилиндрической поверхности кассета вне камеры	Пластика 35×4×0,4 мм	—	А. В. Белоцкий, В. Н. Гриднев, 1958 г. [9]
Фокусировка по симметричной схеме Зеемана—Болина. Диаметр 120 мм	Пленка в кассете вне вакуума. Бериллиевое полуцилиндрическое окно	Образец (25,4×6,3×6,3 мм) с выточкой по диаметру 120 мм. Крепится на вольфрамовых стержнях	Термическое расширение Mo	Росс и Юм-Розерн, 1963 г. [393]

## Высокотемпературные

Способ нагрева	$t_{\max}$	Способ измерения температуры	Атмосфера
Алюминовая печь с платиновой обмоткой	1000 °C	Хромель-алюмелевая термопара вблизи образца. Новая термопара для каждого измерения	Печь с образцом и кассета с пленкой в вакуумной камере
Пропускание электрического тока		Термопара прижата к образцу	Вакуум 13,3 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-4</sup> мм рт. ст.)
Два молибденовых нагревателя	1100 °C	Термопара приварена к образцу	Вся камера вакуумируется
Микропечь в камере КРОС-1	500 °C	Термопара приварена к образцу	Воздух
Пропускание электрического тока через образец или нагрев миниатюрной печью сопротивления с вольфрамовой обмоткой	2700 °C	Термопара, приваренная к образцу, или оптический пирометр	Камера с образцом вакуумируется. Возможно заполнение камеры инертным газом до давления 65 кн/м <sup>2</sup> (500 мм рт. ст.)
Цилиндрическая печь с нихромовой обмоткой в вакуумном кожухе ставится вместо держателя образца камеры КРОС-1	500 °C	Термопара в контакте с образцом	Вся приставка вакуумируется

## камеры обратной съемки

Особенности рентгеновской оптики	Установка пленки; окна для рентгеновских лучей	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Вертикальные и горизонтальные щели. Сплавной (Fe—Co) анод	Цилиндрическая кассета диаметром 63 мм в вакуумной камере. Бериллиевое окно	Порошкообразный образец запрессовывается в бериллиевый держатель	Термическое расширение Ве	Гордон, 1949 г. [265]
Коллиматор со сменными диафрагмами $64 \leq \theta \leq 82$	Многокадровая кассета в камере	Пластинка $50 \times 4 \times 0,5$ мм	—	А. В. Белоцкий, 1958 г. [8]
Камера работает с острофокусной трубкой	Пятикадровая цилиндрическая кассета вне камеры. Целлофановое окно	Пластинка $20 \times 3 \times 2$ мм. Образец не вращается	Изучение превращений в сталях	Л. С. Палатник, И. А. Тананенко, 1959 г. [106, 107]
Применяется специальная заслонка «экспанометр» для точного измерения интенсивностей	Кассета камеры КРОС-1 (многокадровая, с вращением)	Пластинка	Изучение дефектов кристаллической решетки	Б. М. Ровинский и др., 1959 г. [116]
Острофокусная трубка. Без диафрагмирования	Многокадровая кассета надета на катодную часть трубки. Бериллиевое окно	Пластинка. Камера колеблется в плоскости образца	Фазовые превращения в Ве, Со и др.	Н. Н. Матюшенко и др., 1962 г. [94].
Рентгенооптическая система КРОС-1	Бериллиевое окно в центре приставки	Пластинка. Приставка колеблется в плоскости образца	Определение характеристических температур	О. И. Рыбайло, Г. П. Кушта, 1963 г. [118]

## Высокотемпературные рент

Способ нагрева	$t_{\max}$	Способ измерения температуры	Атмосфера
Плоский нагреватель из ВеО с вольфрамовой проволокой контактирует с образцом. Никелевый радиационный экран	1500 °С	Термопара приварена к плоскому образцу или к платиновой сетке (держателю порошкообразного образца). Автоматический контроль температуры	Вся камера из нержавеющей стали вакуумируется. Ловушка с жидким воздухом
Цилиндрическая алундовая печь с двойной платиновой обмоткой. Стальной радиационный экран	1500 °С	Платина-платинородиевая термопара вблизи поверхности образца	Воздух
Трубчатая печь с никровым нагревателем или пропускание тока через образец. Никелевые радиационные экраны	1000 °С	Хромель-алюмелевая термопара прижата к образцу	Вакуумируется вся латунная камера
Бескерамическая печь. Танталовый радиационный экран с прорезями	1600 °С	Хромель-алюмелевая термопара прижата к образцу. Выше 900 °С оптический пирометр	Вся приставка вакуумируется. Вакуумпровод проходит через главную ось гониометра
Цилиндрический нагреватель с обмоткой из платиновой проволоки	1500 °С	Платина-платинородиевая термопара	Воздух
Плоский нагревательный элемент с никромовой проволокой. Спирали закрыты алюминиевой пластинкой	600 °С	Термопара прижата к алюминиевой пластинке	Воздух

## геновские дифрактометры

Особенности рентгеновской оптики	Окна	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Фокусировка по Бреггу—Брентано	Ве-цилиндрическое окно вокруг всей камеры	Металлическая пластинка или порошок, заполняющий «соты» Pt-сетки	Изучение $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в углеродистой стали	Биркс и Фридман 1947 г. [171, 252]
Фокусировка по Бреггу—Брентано. Приставка монтируется на дифрактометре Norelco	Бериллиевое окно	Порошковый образец запрессовывается в специальный PtRh-держатель (полуцилиндрический)	—	Ван Валкенбург, Мак Мюрди, 1947 г. [454, 455]
Неподвижный счетчик для изучения изменения интенсивности во времени	Целлофановое окно для падающего и дифрагированных лучей	Тонкий плоский образец в алундовом держателе	Изучение изотермических превращений в стали (S—кривые)	Хил и Миккура, 1950 г. [290, 291]
Фокусировка по Бреггу—Брентано. Дифрактометр Norelco	Al-фольга для падающего и дифрагированных лучей	Брусок $8 \times 80 \times 5$ мм	—	Шюоттн 1954 г. [201]
—	—	Порошок	—	Н. А. Торопов и др. 1954 г. [128]
Фокусировка по Бреггу—Брентано	—	Образец в виде порошка наносится на пластинку, покрывающую нагреватель	—	Вуд, 1956 г. [481]



Способ нагрева	$t_{\max}$	Способ измерения температуры	Атмосфера
Цилиндрический нагреватель помещается между кварцевыми трубками. Внутри нагреваемого объема—турбулентный газовый поток	900 °С	Хромель-алюмелевые термопары для измерения и автоматической регулировки температуры	Инертный газ или воздух
Нагрев в потоке горячего газа	900 °С	Температура измеряется по изменению параметров изучаемого металла	Воздух
Цилиндрический алуодовый нагреватель с платинородиевой обмоткой. Раднационный экран из серебра	1600 °С	Платина-платинородиевая термопара приварена к образцу	Вакуум или окислительная атмосфера
Цилиндрический нагреватель с нихромовой обмоткой	850 °С	Хромель-алюмелевая термопара вблизи образца	Воздух
Бескерамический цилиндрический нагреватель	1100 °С	Термопара прижата к образцу	Приставка вакуумируется до 0,13 мм/м <sup>2</sup> (10 <sup>-6</sup> мм рт. ст.)
Нагрев образца осуществляется контактом с массивной медной втулкой, нагреваемой трубчатой печью с нихромовой обмоткой	600 °С	Термопара вблизи образца	Воздух
Цилиндрический нагреватель с обмоткой из платиновой проволоки	1400 °С	Платина-платинородиевые термопары для измерения и регулировки температуры	Вакуум, воздух или инертный газ

Особенности рентгеновской оптики	Окна	Тип и движение образца	Пример, применения	Автор
Фокусировка по Бреггу—Брентано	—	Пластинчатый образец вращается в собственной плоскости	Исследование систем Al—Zn, In—Ti, In—Pb	Вильямсон и Мур, 1956 г. [477]
—	—	Стержень диаметром 0,8 мм, Вращение	Измерение характеристической температуры Ag	Босковитс и др. 1958 г. [179]
Фокусировка по Бреггу—Брентано	Al-фольга (0,006 мм)	Пластина 12,5×6×90 мм в держателе из нержавеющей стали	Изучение окисления сталей	Кеннеди и Калверт 1958 г. [317, 318]
Рентгенооптическая система дифрактометра УРС-50И	—	Монокристалл размером 1—2 мм на кварцевой нити	—	Л. С. Зевин, Д. М. Хейкер, 1958 г. [51]
Фокусировка по Бреггу—Брентано	—	Пластина	Термическое расширение Ag и Ti	Спредборо и Христиан, 1959 г. [426, 427]
Фокусировка по Бреггу—Брентано. Дифрактометр УРС-50И	—	Пластинчатый образец вращается в собственной плоскости	Определение характеристических температур	А. С. Каган, Я. С. Уманский, 1960 г. [62]
Фокусировка по Бреггу—Брентано. Дифрактометр УРС-50И	Бериллиевая фольга	Вся приставка с образцом колеблется вокруг главной оси гониометра	—	О. С. Волков, Д. М. Хейкер, 1961 г. [26]

Способ нагрева	$t_{\max}$	Способ измерения температуры	Атмосфера
Бескерамический нагреватель в виде многослойной фольги, служащей также радиационным экраном	1200 °C	Термопара (запись изменения температуры на самописце)	—
Бескерамический танталовый нагреватель «платформа»	1500 °C	—	Вся приставка вакуумируется
Печь сопротивления	1500 °C	Термопара приварена к образцу	Вся камера вакуумируется до 0,13 мн/м <sup>2</sup> (10 <sup>-6</sup> мм рт. ст.)
Торроидальная бескерамическая печь в запаянном кожухе. Радиационные экраны из материала образца	—	Платина-платинородиевая термопара помещается вблизи образца (соблюдаются условия абсолютно черного тела)	Автоматический дифрактометр полностью помещается в вакуумную камеру диаметром 1,8 м
Печь с нагревателем из платинородиевой проволоки и радиационные экраны повторяют форму образца	2000 °C	Оптический пирометр	Вся приставка вакуумируется до 0,13 мн/м <sup>2</sup> (10 <sup>-6</sup> мм рт. ст.)
Радиационный вольфрамовый нагреватель или электронная бомбардировка	3000 °C	Градуировка системы нагрева ( $\Delta t = \pm 30$ °C) или термопара Rh—90% Rh 10% Pt	Приставка вакуумируется до 0,65 мн/м <sup>2</sup> (5 · 10 <sup>-6</sup> мм рт. ст.)

Особенности рентгеновской оптики	Окна	Тип и движение образца	Пример применения	Автор
Непрерывное сканирование в интервале $25^\circ \leq \theta \leq 46^\circ$ . Автоматическая запись интенсивности на той же диаграммной ленте, что и температуры	—	Пластинка	Автоматическое построение диаграммы состояния Al—Zn	Шимура, 1961 г. [405, 406]
Фокусировка по Бреггу—Брентано. Для вертикального или горизонтального дифрактометра	—	Порошкообразный образец помещается на нагреватель в виде платформы	—	Интрейтер, 1961 г. [304]
Дифрактометр имеет два счетчика Гейгера—Мюллера, настроенных на 2 линии	—	Пластинка $12 \times 20 \times 3$ мм	Прибор предназначен для изучения $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в Ti сплавах	Скулари, 1962 г. [419]
Монохроматизация. Фокусировка по Бреггу—Брентано. Сцинтилляционный счетчик	—	Образец диаметром 225 мм вращается в собственной плоскости	Термическое расширение Ag и Ti	Уилленс, 1962 г. [475]
Фокусировка по Бреггу—Брентано $65^\circ \leq 2\theta \leq 142^\circ$	Al-фольга	Пластинка. $28 \times 13 \times 0,5$ мм в танталовых держателях. Печь с образцом слегка колеблется вокруг главной оси гониометра	—	Хуска, Кеплин, 1964 г. [299]
Фокусировка по Бреггу—Брентано $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$	Be-фольга	Порошок, запрессованный в вольфрамовую или молибденовую кассету	—	А. Г. Боронов, А. П. Макаров, В. С. Руденко 1965 г. [13]

Поскольку по ряду причин работа на высокотемпературной рентгеновской установке значительно сложнее (чем с обычной камерой), конструктивно должна быть обеспечена возможность быстрой и надежной установки образца в держателях, юстировки, которую желательно проводить при комнатной температуре и без вакуумирования камеры, зарядки кассеты пленкой и жесткой установки кассеты в камере. Управление вакуумной системой и энергоснабжением установки должно быть по возможности упрощено, все приборы и ручки управления должны быть выведены на единый пульт.

Целесообразно автоматически фиксировать основные параметры работы камеры (режимы работы нагревателя, температуру, вакуум в системе и т. п.) при помощи самописцев. Все узлы высокотемпературной рентгеновской установки должны быть рассчитаны на многочасовую непрерывную и стабильную работу.

Материалы, идущие на изготовление высокотемпературной рентгеновской камеры, должны адсорбировать минимальное количество газов, не обладать заметной летучестью, не вступать во взаимодействие с исследуемым металлом и т. д.

Большинство сконструированных к настоящему времени высокотемпературных рентгеновских камер, предназначенных для исследования поликристаллических материалов, работают на принципе порошковой камеры Дебая — Шеррера.

Краткие технические характеристики некоторых из них приведены в табл. 6. Это объясняется тем обстоятельством, что эти камеры наиболее «универсальны» для большинства металловедческих исследований.

Значительно меньше известно камер, использующих принцип фокусировки от плоского или изогнутого шлифа (по Дебаю — Шерреру или Зеemannу — Болину). Технические характеристики некоторых фокусирующих камер приведены в табл. 7. Широкое распространение получили также камеры обратной съемки; технические характеристики некоторых высокотемпературных камер обратной съемки приведены в табл. 8. Камеры в основном предназначены для прецизионного измерения параметров кристаллической решетки металлов и сплавов при высоких температурах.

Камеры для высокотемпературной съемки монокристаллов, как правило, не представляют собой самостоятельных устройств, а являются слегка модернизированными высокотемпературными камерами Дебая — Шеррера (используемыми для съемки рентгенограмм вращения и качения) или обратной съемки (для получения лауэграмм). Иногда простейшие нагревательные устройства помещают непосредственно на гониометрической головке стандартного гониометра.

Первое описание высокотемпературных дифрактометров появилось в литературе еще в 1924 г. [209, 424], однако широкое распространение эти приборы получили начиная с сороковых годов.

Технические характеристики некоторых высокотемпературных дифрактометров и приставок к обычным дифрактометрам приведены в табл. 9.

Для изучения теплового диффузного рассеяния при высоких температурах созданы специальные приставки к дифрактометрам [67], позволяющие регистрировать рентгеновское излучение, рассеянное большой поверхностью монокристалла.

Описание некоторых, наиболее удачных, на наш взгляд, конструкций приведено в конце главы. Исходя из общих тенденций развития рентгеновского приборостроения в нашей стране и за рубежом, надо полагать, что в будущем наибольшее распространение для проведения большинства высокотемпературных рентгенографических исследований металлов получит высокотемпературный дифрактометр с автоматизированным или программным управлением.

## **2. Нагреватели для высокотемпературных рентгеновских камер**

Поскольку диапазон высокотемпературной рентгенографии металлов чрезвычайно широк (от комнатной температуры до 2000—3000 °С), применяют самые различные методы получения высоких температур. При выборе метода нагрева, а следовательно, и конструкции нагревателя, кроме температурного диапазона исследования, необходимо учитывать тип образца, его физические и химические свойства, а также характер проводимого исследования. Некоторые способы нагрева образцов при высокотемпературном рентгенографировании рассмотрены в работах [129, 135, 157, 195, 260].

Обычно применяют следующие методы получения высоких температур:

1) пропускание электрического тока через образец или проволоку (пластинку), к которой приклеен образец;

2) использование печи сопротивления (керамической и бескерамической);

3) индукционный нагрев образца токами высокой частоты;

4) дистанционный нагрев, при котором нагреватель помещают в центре рефлектора, сфокусированного на образец;

5) электронная бомбардировка;

6) использование потока горячего газа;

7) термостатирование всей рентгеновской камеры.

Возможны, конечно, и другие методы нагрева образцов, но перечисленные наиболее распространены. Иногда применяют также комбинированный нагрев путем сочетания различных способов получения высоких температур. Ряд конструкций рентгеновских камер предусматривает возможность перехода от одного типа нагревателя к другому.

Этот метод нагрева образцов был применен в первых конструкциях высокотемпературных рентгеновских камер для исследования металлов [470] и не утратил своего значения до сих пор из-за простоты и эффективности. Пропусканием электрического тока через металлический образец можно достигнуть весьма высоких температур — почти температур плавления соответствующих металлов. Так, применяя этот метод нагрева, удалось провести рентгенографирование вольфрама до 3200 °C [393].

Пропускание электрического тока через образец (обычно в виде проволоки) связано с большими потерями тепла на излучение в окружающее пространство, что приводит к необходимости применения интенсивного охлаждения рентгеновской пленки, корпуса камеры, держателя образца и т. п. Этот недостаток метода частично устраняется введением так называемых радиационных экранов, впервые предложенных Госсом [267]. Тепловые экраны должны быть прозрачными для рентгеновских лучей, но задерживать инфракрасное излучение нагретого образца. Наилучшие материалы для тепловых экранов — алюминий и бериллий, которые, в особенности алюминий, могут служить также вакуумными уплотнениями [262]. Применение радиационных экранов полезно не только при токовом способе нагрева, но и во всех случаях большого рассеяния тепла от нагревателя. Толщина алюминиевых и бериллиевых экранов обычно не превышает 0,1 мм.

Очень удачно использование тепловых экранов также в качестве фильтров для  $\beta$ -излучения [171, 391], для чего их следует изготавливать из металла с атомным номером на одну — две единицы меньше атомного номера материала анода. Наиболее распространен никелевый фильтр для  $\text{CuK}_\beta$ -излучения, обладающий; при удовлетворительных тепловых качествах очень высокой технологичностью.

Иногда при токовом нагреве исследуемый материал помещают в виде порошка на нагреваемую током пластинку или проволоку. Для крепления образца к «нагревателю» применяют жаростойкие связи или цементы. При этом, как правило, «нагревателем» служит проволока из благородного металла (серебро или платина) с хорошо известной зависимостью параметра кристаллической решетки от температуры  $a = f(T)$ , который может служить стандартом для измерения температуры (см. стр. 71).

Иногда совмещают функции держателя образца, нагревателя и термопары, пропуская ток через две проволоочки (Pt 5% Rh и Pt 20% Rh [146, 344]), к месту спая которых крепят порошкообразный или монокристаллический образец.

Обычно метод токового нагрева применяют для проволочных образцов, помещаемых в высокотемпературную камеру типа Дебая — Шеррера. Иногда этот способ нагрева применяют в фокуси-

рующих камерах и камерах обратной съемки [8, 9, 94], а также в высокотемпературных рентгеновских дифрактометрах, для которых предложен ленточный нагреватель-платформа (рис. 9) с насыпанным на нем исследуемым порошком [304]. Употребление такой гофрированной платформы очень целесообразно, так как наряду с достижением высоких температур, устройство обеспечивает строгое постоянство положения образца при нагреве до 1500 °С.

Метод токового нагрева эффективен для получения заданной температуры, так как, кроме температуры плавления исследуемого металла и энергетических параметров установки (мощность трансформаторов, конструкция стабилизаторов напряжения и т. п.), нет никаких препятствий для нагрева образца до самых высоких температур. Однако при исследовании металлов, имеющих полиморфные модификации, некоторые температурные зоны при токовом нагреве не удается реализовать из-за скачкообразного изменения электросопротивления образца (а следовательно, и его температуры) в точке фазового перехода [14].

Сильно ограничивает применение метода нагрева образцов пропусканием электрического тока требование постоянства сечения нагреваемых образцов из-за возможности локальных перегревов. При нанесении же порошкообразных образцов на проволочку-нагреватель или на пластинку требуется высокая степень равномерности покрытия. Кроме того, для получения зоны постоянной температуры значительной протяженности необходимо применять достаточно длинные образцы (до нескольких десятков миллиметров), так как теплоотвод к держателям-тоководам существенно влияет на распределение температуры по длине образца. Измерение температуры нагреваемых током образцов (в особенности — проволочных) связано с очень большими трудностями.

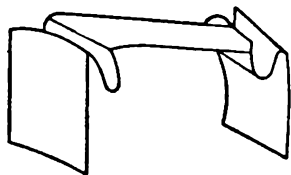


Рис. 9. Схема ленточного нагревателя-платформы\* [304]

### *Нагрев образцов в печах сопротивления*

Применяют бескерамические нагреватели, состоящие только из окружающего образец нагревательного элемента, и нагреватели, в которых нагревательный элемент монтируют на огнеупорном основании из алунда, шамота, окиси бериллия и т. п. Сведения об основных материалах для нагревательных элементов, применяющихся в практике высокотемпературной рентгенографии, приведены в табл. 10.

Бескерамические нагреватели крайне просты по своему устройству и эксплуатации. Нагревательным элементом может служить



тонкостенный графитовый цилиндр [334], металлическая трубка или конус [431, 451], одновременно являющийся  $\beta$ -фильтром, спираль из нескольких витков проволоки [190, 483] и т. п. Эти

Таблица 10

Нагреватели для высокотемпературных рентгеновских камер

Материал нагревателя	Максимальная рабочая температура в условиях длительной эксплуатации, °С	Рекомендуемая рабочая атмосфера
Медь	300	Воздух
Хромель (35% Ni)	760	»
Нихром	1060	»
Платина	1400	»
Pt—10% Rh	1540	»
Pt—13% Rh		
Pt—20% Rh		
Pt—40% Rh		
Молибден	1650—2200*	Вакуум, водород
Тантал	2000	Вакуум
Рений	2000	»
Вольфрам	1700—2500*	Вакуум, водород
SiC	1400—1600*	Воздух
MoSi <sub>2</sub>	1760—1860*	»
Графит	2500—3000*	Вакуум, инертный газ, водород

\* Верхний предел—для кратковременной эксплуатации.

нагреватели обладают малой тепловой инерцией, так что их целесообразно применять, включая в электрическую цепь малоинерционные электронные стабилизаторы режимов (напряжения, тока или мощности) или температуры, что обеспечивает высокую стабильность нагрева. При употреблении бескерамических нагревателей потери тепла весьма велики, сами же нагреватели, как правило, маломощны. Это приводит к необходимости применения миниатюрных образцов и вследствие этого увеличения времени экспозиции. Преимущество высокотемпературных рентгеновских камер, оснащенных бескерамическими печами сопротивления, — возможность получения в них высокого вакуума благодаря отсутствию материалов, выделяющих газы при нагреве.

Более распространены печи, состоящие из керамического основания и металлических нагревательных элементов. Керамические печи применяют, как правило, в различных конструкциях фотографических камер, а также в высокотемпературных приставках к дифрактометрам. При помощи этих печей легко получать и регулировать температуру до 2000 °С.

Наиболее просты по конструкции плоские керамические нагревательные элементы, применяющиеся обычно в рентгеновских

дифрактометрах и камерах, в которых используется принцип фокусировки от плоского шлифа. Они состоят из керамического блока с канавками для спирали; в контакте с блоком находится образец в форме пластинки или металлическая крышка, на которую наносится порошкообразный образец. Применение плоских нагревателей связано с довольно большими радиационными и конвекционными потерями. При работе в воздушной среде без применения тепловых экранов не удастся поднять температуру выше 500—600 °С; в вакууме же с эффективными отражательными экранами возможен нагрев образцов до 1500 °С [171]. Благодаря большой поверхности нагревателя (значительно большей облучаемой поверхности образца) градиент температур в плоскости образца невелик (5—10 град/см при температуре ~800 °С), но в перпендикулярном направлении градиент температур может достигать 500—600 град/см для материалов с низкой теплопроводностью [474, 477]. Применение отражательных экранов в случае нагрева плоскими печами уменьшает перепад температуры по толщине образца.

В высокотемпературных дебаевских камерах применяют печи цилиндрической или сферической формы. Такие печи имеют отверстия для впуска и выпуска рентгеновских лучей. Обычно нагреватель состоит из двух полупечей с зазором между ними. Зазор вносит сильное искажение в температурное поле внутри печи. Поэтому стараются по возможности уменьшить расстояние между полупечами (до нескольких миллиметров) и увеличить размер печи с тем, чтобы получить максимально однородное температурное поле вблизи образца, однако существенное увеличение размеров печи и связанное с этим увеличение размеров всей рентгеновской камеры мало целесообразно.

Как правило, обе половинки печи имеют цилиндрическую, колоколообразную или сферическую внутреннюю поверхность, по которой уложена проволока или спираль. Наиболее удачны для получения равномерного распределения температуры полусферические печи [143].

Хороших результатов можно добиться, применяя так называемую градиентную обмотку печи, т. е. обмотку, при которой плотность витков увеличивается по мере приближения к зазору [158, 262]. Очень важно, чтобы обе полупечи были максимально близки по своим электрическим и геометрическим показателям. В большинстве случаев печи подключены к электрической сети параллельно, но возможно и независимое питание печей [480]. С внешней стороны печи, как правило, устанавливают несколько коаксиальных полусферических тепловых экранов [143].

Цилиндрические печи применяют во многих конструкциях высокотемпературных приставок к рентгеновским дифрактометрам. В отличие от печей для камер Дебая — Шеррера нагреватели для работы с дифрактометром состоят из одного цилиндра с

прорезью для падающего и дифрагированных лучей. Тепловые отражательные экраны также имеют цилиндрическую (иногда — коробчатую [299]) форму. Печи, применяемые в высокотемпературных дифрактометрах и фокусирующих камерах, обычно гораздо мощнее, чем используемые в дебаевских камерах, ввиду больших размеров образцов.

Иногда (для не особенно высоких температур) применяют опосредственный нагрев образцов, используя цилиндрический нагреватель, насаженный на массивную металлическую втулку, в контакте с которой находится образец. Такой способ нагрева обеспечивает высокую стабильность температуры.

В ряде конструкций печи сопротивления отличаются более сложной конфигурацией, чем описанные выше. Так, в камере РКВТ-400 [187] нагреватель состоит из трех секций: в основании и в крышке имеются плоские нагреватели, а между ними — цилиндрический. В высокотемпературном дифрактометре Уилленса [475] применена сложная торроидальная печь большого размера.

В ряде приборов, не предназначенных для прецизионных измерений, применяют миниатюрные печи сопротивления, вставляя их в обычные (нетемпературные) камеры Дебая — Шеррера [48, 152, 211] или закрепляя их на гониометрической головке камер для исследования монокристаллов [190, 200].

Основным преимуществом способа нагрева образцов электрическими печами сопротивления перед остальными способами нагрева является его универсальность: очень широк интервал размеров печей и величины получаемых температур. Кроме того, в зависимости от конструкции печи и тепловых экранов, возможно или получение весьма протяженного равномерного температурного поля или, наоборот, локализация нагрева на небольшом рабочем участке.

### *Индукционный нагрев образцов*

Эдвардс, Спейсер и Джонсон впервые применили индукционный нагрев образцов в высокотемпературной рентгеновской камере при помощи токов высокой частоты [233, 234, 313, 496]. Обычно токами высокой частоты нагревается цилиндр из тугоплавкого металла (Ta) или графита, а сам образец, помещенный в центре цилиндра, нагревается излучением. Индуктор, как правило, помещают внутри камеры, он плотно окружает металлическую или графитовую трубку. Возможен также непосредственный нагрев образца токами высокой частоты. В большинстве конструкций индуктор и образец окружены массивным металлическим кожухом, охлаждаемым водой, в котором имеются бериллиевые окна для рентгеновских лучей. Индукционный нагрев применяют для получения очень высоких температур (до  $\sim 2700^\circ\text{C}$ ) за короткое время.

Оригинальное применение нашел метод индукционного нагрева в камере Ордвея [359]: токами высокой частоты нагревалась термopаpa с прикрепленным к ней монокристаллическим образцом, закрепленная на гониометрической головке камеры вращения монокристаллов.

Применение высокочастотного нагревателя дало возможность создать высокотемпературную приставку к вертикальному дифрактометру, позволяющую проводить измерения в вакууме, инертной или окислительной среде до 2000 °C [249]. Корпус камеры почти целиком выполнен из стекла.

Недостаток индукционного метода нагрева — возможность ионизации газа в рентгеновской камере и, как следствие этого, пробой. Потенциал ионизации зависит от многих причин: состава и давления газа в камере, рабочей частоты, размера камеры, расположения образца и индуктора. В этой связи рекомендуется для наиболее употребительных газов (воздух, аргон, гелий) снимать «кривые пробоия», т. е. находить на диаграмме «давление — температура образца» критические области, в которых и происходит пробой.

### *Дистанционный нагрев образцов*

В некоторых случаях, главным образом при необходимости обеспечить возможность работы в высоком вакууме, применяют нагрев образца в высокотемпературной рентгеновской камере без контакта с нагревателем. Для нагрева используют сфокусированные инфракрасные лучи [288, 468]. Для фокусировки теплового излучения нагреватель — проекционную лампу мощностью в

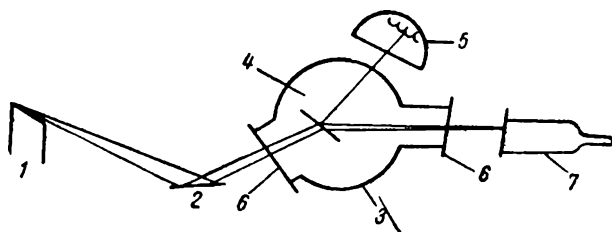


Рис. 10. Схема дистанционного нагрева образца в высокотемпературной рентгеновской камере [288]:

1 — рентгеновская трубка; 2 — монохроматор ( $LiF$ ); 3 — корпус камеры (стекло Пирекс); 4 — образец; 5 — отражатель; 6 — окно для рентгеновских лучей (сплав  $Al-Si$ , толщина 0,03 мм); 7 — детектор рентгеновских лучей (счетчик Гейгера-Мюллера или фотоленка)

750—1000 *вт* — помещают в фокусе полуэллипсоидного алюминиевого зеркала (в камере [288] длина большой оси эллипса 330,2 мм, малой — 203,2 мм); образец же, заключенный в стеклянную камеру, находится во втором фокусе. Для получения

температуры до 1000 °С требуется установка лампы и образца в фокусах эллипса с точностью до нескольких миллиметров. При дистанционном методе нагрева можно получить вакуум в рабочей камере не ниже 0,013  $\text{мм/м}^2$  ( $1 \cdot 10^{-7}$   $\text{мм рт. ст.}$ ).

Схема высокотемпературной рентгеновской установки с дистанционным нагревом образца изображена на рис. 10.

### *Нагрев образцов электронной бомбардировкой*

Для быстрого нагрева образцов до очень высоких температур применяют метод электронной бомбардировки [13, 248, 288].

Катодом, как правило, служат несколько витков вольфрамовой проволоки, окружающих образец; заземленный образец служит анодом. Метод электронной бомбардировки очень эффективен: при расстоянии от катода до анода 30  $\text{мм}$ , разности потенциалов 1000  $\text{в}$  и температуре на катоде 2000 °С удалось в течение нескольких минут нагреть массивный танталовый образец до 1500 °С [288]. Никакого верхнего предела по температуре этот метод нагрева не имеет. Для стабильности в работе электронной пушки требуется достаточно глубокий 0,13  $\text{мм/м}^2$  ( $10^{-6}$   $\text{мм рт. ст.}$ ) и постоянный во времени вакуум.

Очень близок к описанному методу способ нагрева образцов при помощи ионной бомбардировки, позволяющий работать в невысоком вакууме. Стальной диск диаметром 25  $\text{мм}$  и толщиной 5  $\text{мм}$  может быть нагрет ионной бомбардировкой до 1200 °С в течение 40—50  $\text{сек}$  [136].

Большой недостаток методов электронной и ионной бомбардировки — низкая стабильность температуры. Хотя этот недостаток может быть частично устранен увеличением размеров образца, трудно рассчитывать на дальнейшее широкое применение электронной бомбардировки в высокотемпературных рентгеновских камерах.

### *Нагрев образцов потоком горячего газа*

Высокой стабильности температуры на образце можно добиться, обдувая образец, помещенный в высокотемпературную рентгеновскую камеру, потоком горячего газа. Температура и скорость подачи газа легко регулируются. Температура, получаемая при этом способе нагрева, невелика — до 900 °С [179].

Важное преимущество метода — возможность работы в открытой камере, что значительно упрощает многие системы установки: манипулирование с образцом, установку пленки и т. п. [130]. Применение турбулентного газового потока невысокого давления  $\sim 1333$   $\text{н/м}^2$  ( $\sim 10$   $\text{мм рт. ст.}$ ) очень удобно при работе с высокотемпературными рентгеновскими камерами, оснащенными печами сопротивления, так как оно способствует выравниванию температуры по поверхности образца [477].

Иногда применяют нагрев образцов в пламени газовой горелки [277]. Стабильности нагрева в этом случае легко добиться регулировкой скоростей газового и кислородного потока. Возможно получение температуры выше 1200 °С, однако для высокотемпературного рентгенографирования металлов этот метод нагрева в потоке горячего газа не имеет практического значения.

Метод нагрева образцов потоком горячего газа, очевидно, представляет интерес только как вспомогательный при применении более эффективных методов нагрева и только в тех случаях, когда не требуется проводить рентгенографирование в вакууме.

### *Термостатирование рентгеновских камер*

Кроме рентгенографических исследований в широком интервале температур, в практике металлофизического исследования встречается необходимость проводить исследование в сравнительно узком интервале температур вблизи комнатной температуры (до 70—90 °С). Для таких исследований целесообразно применять термостатирование всей рентгеновской камеры. Применяют жидкостные термостаты и термостаты с токовым нагревом. Точность стабилизации температуры при работе с жидкостным термостатом — до 0,05 град.

Так как при термостатировании рентгеновская пленка находится под действием относительно высокой температуры, то продолжительность эксперимента не должна превышать 1—2 ч. В связи с существенным изменением размера пленки при термостатировании необходимо изменять асимметричную закладку пленки по Страумансу [439] или нанесение световых меток по М. М. Уманскому [129].

Из всех рассмотренных выше способов нагрева образцов при высокотемпературном рентгенографировании предпочтение следует отдать методу нагрева при помощи печей сопротивления, который совмещает в себе относительно высокий температурный предел, стабильность и возможность работать с любым типом образцов. Для хорошо обрабатывающихся больших образцов можно рекомендовать также метод токового нагрева, все же остальные способы получения температур, по-видимому, следует применять лишь в специальных случаях или в качестве вспомогательных.

### **3. Измерение температуры**

При высокотемпературном рентгенографировании весьма существенна проблема точного измерения температуры. Основные трудности при измерении температуры связаны с малыми размерами образцов и неоднородностью температурного поля вблизи образца.

Наиболее легко достигается точное измерение температуры в случае термостатирования рентгеновских камер: при этом температурное поле внутри камеры однородно, и температуру можно из-

мерять с высокой степенью точности ртутным термометром или термометром сопротивления, помещенными в любую точку вблизи образца.

В принципе наиболее простой метод измерения температуры — это калибровка электрической системы нагрева<sup>1</sup> по реперным точкам (табл. 11). Для калибровки можно использовать любые ве-

Таблица 11

Вещества для калибровки высокотемпературных рентгеновских камер

Вещество, калибрующее по		Температура °С	Вещество, калибрующее по		Температура °С
фазовому превращению	плавлению		фазовому превращению	плавлению	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	—	85,4	—	Алюминий	660,0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	—	126,2	—	Серебро	960,8
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	—	236,5	—	Медь	1083,0
KClO <sub>4</sub>	—	295,7	—	Никель	1453,0
—	Свинец	337,42	—	Железо	1536,5
Кварц	—	573,0	—	Платина	1769,0
—	Сурьма	630,5			

щества с быстро протекающими полиморфными превращениями. Если при питании электрообмоток печи можно получить две различные рентгенограммы — по одной с каждой стороны полиморфного превращения, то вместе с тем можно зарегистрировать и энергию, подаваемую в печь между этими двумя точками, т. е. соответствующую температуре фазового перехода в стандартном веществе. Можно для градуировки применять точки плавления металлов, т. е. определять режимы, при которых исчезают рефлекссы на рентгенограмме [477, 480]. Применяют и метод визуального наблюдения за расплавлением образца [66, 174], который обеспечивает более высокую точность. Распределение температуры в печи удобно изучать, направляя рентгеновский пучок на различные участки образца [476], но при этом возрастает время экспозиции, и становятся необходимыми учет эксцентриситета и введение поправок.

Из визуальных методов калибровки высокотемпературных рентгеновских камер наиболее совершенен метод, предложенный Уилкинсоном и Калвертом [474], который был применен для градуировки наиболее распространенной в Великобритании высокотемпературной рентгеновской камеры типа Дебая — Шеррера «Unitas». Были применены прозрачные вещества (табл. 12), обладающие в твердом состоянии двойным лучепреломлением, не взаимодействующим с кварцевой трубкой, в которую они были заключе-

<sup>1</sup> Имеется в виду нагрев небольшого образца печью сопротивления.

## Вещества для визуальной калибровки

Вещество	Чистота, %	Температура плавления, °С
NaCl	Спектральная чистота	804,0±3,0
KCl	99,99	776,0
TlBr	99,99	459,0±0,5
KNO <sub>3</sub>	*	333,6±0,2
	**	332,8±0,8
Антрацен	Спектральная чистота	217,0±1,0
Бензойная кислота	То же	122,0±0,5
Дифенилметан	99,998	27,0

\* Зонная очистка х. ч. KNO<sub>3</sub>.\*\* Перекристаллизация из водного раствора х. ч. KNO<sub>3</sub>.

ны. В жидком состоянии эти вещества двойным лучепреломлением, естественно, не обладали. К камере присоединили специальную оптическую систему, позволяющую с помощью микроскопа наблюдать за образцами<sup>1</sup>. Метод обеспечивает градуировку высокотемпературной рентгеновской камеры с точностью ±1 град.

Другой метод калибровки высокотемпературных рентгеновских камер заключается в съемке стандартного вещества, для которого требуется знание зависимости параметра кристаллической решетки от температуры  $a = f(T)$  с высокой степенью точности. Для повышения точности калибровки желательно, чтобы стандартное вещество имело большой коэффициент линейного расширения. Кроме того, оно должно быть достаточно тугоплавким, чтобы можно было проводить градуировку в широком интервале температур, быть достаточно чистым, не окисляться и т. д. Чаще всего в качестве стандарта при калибровке применяют серебро ( $\alpha = 19,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), однако оно имеет низкую температуру плавления ( $t_{\text{пл}} = 960,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Используют и более тугоплавкие металлы: платину ( $t_{\text{пл}} = 1769 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и вольфрам ( $t_{\text{пл}} = 3410 \text{ }^\circ\text{C}$ ), однако они обладают меньшими коэффициентами линейного расширения ( $\alpha_{\text{Pt}} = 8,99 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{W}} = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ). Для этой цели также пригодны золото, медь, алюминий и некоторые другие металлы.

Для получения точности в измерении температуры ±1 град необходимо обеспечить (при работе с Ag-стандартом) точность в измерении параметра кристаллической решетки  $\frac{\Delta a}{a} = \pm 0,001\%$  [196], что является довольно сложной задачей. В качестве стандарта рекомендуется применять металл, служащий одновременно «плечом» высокотемпературной термопары, например золото (термопара Au—Pt) [342].

<sup>1</sup> В поляризованном свете.



Иногда, не калибруя камеру, пользуются так называемым внутренним стандартом, т. е. веществом с известной зависимостью  $a = f(T)$ , которое подмешивают к образцу и рентгенографируют вместе с ним [74—78]. Способы «подмешивания» могут быть самыми различными: подмешивание в собственном смысле слова, если и исследуемое и стандартное вещество измельчены в порошок; нанесение тонкого слоя стандартного вещества на образец. Кроме того, цилиндрический образец может состоять из двух полуцилиндров (из исследуемого вещества и стандарта), проволока из Ag или Pt может быть обмотана вокруг образца и т. п.

Можно проградуировать высокотемпературную рентгеновскую камеру, используя подвижную («плавающую») термопару [226, 320], которая меняется местами с образцом с помощью специальной механической системы. Такая методика градуировки подвергалась критике, так как различие теплопроводности и коэффициента лучеиспускания образца и термопары, а также их держателей, может служить серьезным источником погрешностей [381, 476]. Ошибки в измерениях могут возникнуть также из-за передвижения образца и термопары в пространстве печи.

Применение калибровки камер и эталонирования не всегда возможно и целесообразно, в большинстве случаев прибегают к стандартным методам измерения высоких температур при помощи термопар и оптических пирометров. В некоторых случаях употребляют термометры сопротивления, но они дают усредненную величину температуры на сравнительно большом участке. Обычно применяют платина-платинородиевые, хромель-алюмелевые, медь-константановые и некоторые другие термопары. За рубежом находят широкое применение термопары из двух сплавов платины с различной концентрацией родия.

При измерении температуры на образцах с помощью термопар возможны большие ошибки из-за отвода тепла термопарами, различия излучательной способности образца и термопары, изменения химического состава (а следовательно, и термо-э. д. с.) термопары в процессе эксперимента из-за испарения легколетучих компонентов, диффузия вещества образца в термопару и т. п. Наибольшие трудности вызывает учет отвода тепла термопарой. Если  $T_1$  — температура образца,  $T$  — температура (показание) термопары и  $T_0$  — комнатная температура, то количество тепла ( $Q_1$ ), полученное термопарой от образца за 1 сек, составит

$$Q_1 = A \cdot \sigma \cdot e \cdot T_1^4, \quad (70)$$

где  $A$  — площадь контакта;

$\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана

[5,6686  $10^{-12}$  дж/см<sup>2</sup>·сек·град<sup>4</sup> (5,6686  $\cdot 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup>·сек·град<sup>4</sup>)];

$\epsilon$  — коэффициент лучеиспускания. Тепло, излученное термопарой за 1 сек, равно

$$Q = A\epsilon T^4. \quad (71)$$

Тепло ( $\Delta Q$ ), отводящееся от образца через термопару, составляет

$$\Delta Q = \frac{Ka}{L} (T - T_0), \quad (72)$$

где  $K$  — константа, зависящая от коэффициента теплопроводности материала термопары;

$a$  — площадь сечения термопары;

$L$  — эффективная длина термопары.

Поскольку  $\Delta Q = Q_1 - Q$ ,

$$T_1^4 - T^4 = \frac{Ka}{LA\epsilon} (T - T_0) = C (T - T_0). \quad (73)$$

Разложим левую часть уравнения (73) в ряд, обозначив  $T_1 - T = \Delta T$ .

$$4T^3\Delta T + 6T^2(\Delta T)^2 + \dots = C(T - T_0). \quad (74)$$

В первом приближении

$$\Delta T = \frac{C(T - T_0)}{4T^3} \quad (75)$$

Как видно из выражения (75) перепад температур  $\Delta T$  уменьшается при увеличении температуры и имеет максимум. Экспериментально зависимость перепада температур между образцом и термопарой, т. е. погрешности измерения, от температуры исследована в работе Бранда и Гольдшмидта [186]. Уменьшение диаметра термопары, как видно из рис. 11, приводит к уменьшению ошибки в измерении температур.

Для уменьшения ошибки в измерении температур из-за изменения химического состава термопар на их поверхность наносятся защитные покрытия из  $Al_2O_3$ , муллита и т. п.

Очень важно подведение термопары к образцу. Так, вокруг плоских образцов рекомендуется делать нечто вроде петли и только после этого подводить спай термопары к поверхности; на цилиндрический образец следует навивать спираль и т. п. Для микрообразцов очень эффективно устройство, предложенное Юм-Розери и Рейнольдсом [302] и усовершенствованное Базинским, Пирсоном и Христианом [158]. Оно схематически показано на рис. 12. Как видно из рисунка, термопара не касается образца. Образец окружен двумя кольцами, состоящими из платиновых и платинородиевых полуколец, имеющих значительную теплоемкость. К полукольцам подведены тонкие измерительные проводочки. Термопара показывает среднюю арифметическую темпера-

туру на участке образца, заключенном между кольцами. Для массивных образцов проблема точного измерения температур упрощается: можно вводить спай термопары в специальное отверстие, высверленное в образце [476], однако для химически активных образцов предпочитают все же располагать термопару на некотором

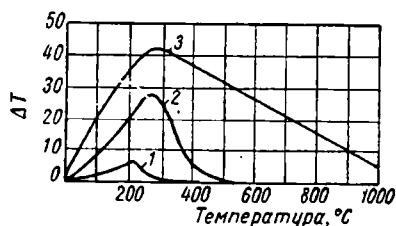


Рис. 11. Зависимость ошибок в измерении температуры ( $\Delta T$ ) от температуры для камеры «Улицат» [186] при измерении платина-платинородиевой термопарой диаметром: 1 — 0,05 мм; 2 — 0,1 мм; 3 — 0,3 мм

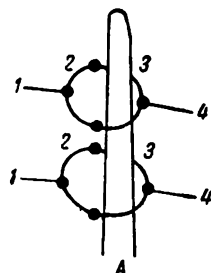


Рис. 12. Бесконтактный подвод термопары к микрообразцу:  
 1 — Pt-проволочка diam. 0,18 мм; 2 — Pt-проволочка diam. 0,54 мм;  
 3 — Pt 13% Rh-проволочка diam. 0,54 мм;  
 4 — Pt-13% Rh-проволочка diam. 0,18 мм;  
 А — образец

расстоянии от образца и вводить соответствующие поправки или менять термопару после каждой съемки [265]. Второй путь очень трудоемок. Во многих высокотемпературных рентгеновских установках термопары связаны с электронной контурной следящей системой для регулировки электропитания нагревателя [53, 54]. Иногда разделяют измерительную и регулирующую термопары во избежание наводок в измерительной цепи.

Измерение температуры при помощи оптических пирометров очень распространено, так как пирометрическим измерениям в принципе не присущи многие систематические ошибки термометрического метода. К сожалению, большинство выпускаемых пирометров обладает низкой точностью измерения. Кроме того, довольно трудно создать на поверхности образца условия абсолютно черного тела, вследствие чего приходится вводить ряд поправок. Чтобы приблизиться к условиям абсолютно черного тела, необходимым для прецизионных измерений температуры, можно высверлить в массивном образце достаточно глубокую «шахту» и на нее наводить пирометр [393]. Применение пирометров возможно при температуре не ниже 850—900 °C. При температурах выше 1500—1600 °C пирометрический способ измерения становится единственным возможным, поскольку высокотемпературные термопары (например, W — Mo или W — Re) обладают низкой термо-э. д. с. и нелинейностью характеристики при высоких температурах.

#### 4. Вакуумирование высокотемпературных рентгеновских камер

Как уже отмечалось, для защиты от окисления следует высокотемпературное рентгенографирование металлов проводить в вакууме или в инертной атмосфере. Вакуумирование рентгеновской камеры — задача довольно сложная, так как современная высокотемпературная камера представляет собой весьма сложный агрегат с большим количеством тоководов, движущихся частей, окон и т. п. Поэтому в ряде конструкций, предназначенных для исследования малоактивных металлов при умеренно высоких температурах (до 400—500 °С), вообще не предусмотрена откачка на вакуум. В некоторых камерах, не отличающихся высокой герметичностью, вместо откачки применяют непрерывную продувку газом, не взаимодействующим с образцом. Можно также, не вакуумируя камеру, покрывать образец защитным покрытием из бериллия, прозрачным для рентгеновских лучей.

В некоторых конструкциях высокотемпературных рентгеновских камер применен так называемый локальный вакуум, т. е. вакуумирование только тонкостенной кварцевой или стеклянной ампулы, в которую заключен образец [282, 308, 480]. Контейнер для образца может вакуумироваться до установки в камере или постоянно откачиваться в процессе эксперимента. В обоих случаях полезно заполнять пространство вокруг образца, помещенного в ампулу, магниевой стружкой для поглощения газа, попадающего внутрь капилляра или выделяемого образцом при нагреве [429]. Кварцевым капилляром можно пользоваться до температуры ~1200 °С, при которой кварц начинает размягчаться. Для более высоких температур (до 2200 °С) Спеддинг, Хэнак и Даан [425] предложили очень простой метод: на поверхность медного держателя, в котором был закреплен образец, наносили распылением слой пластика, после чего его обертывали сарановой<sup>1</sup> лентой. Сарановая лента позволяла откачивать держатель с образцом до вакуума порядка 0,13 мн/м<sup>2</sup> (10<sup>-6</sup> мм рт. ст.)\* и, кроме того, обеспечивала очень прозрачное окно для рентгеновских лучей.

Наиболее распространенный способ защиты образцов от окисления — вакуумирование всей высокотемпературной рентгеновской камеры или приставки к обычным камерам и дифрактометрам. При этом применяют обычные средства вакуумной техники: резиновые уплотнения, вакуумную смазку, сильфонные соединения, ловушки с жидким азотом для вымораживания паров масла и т. п. Для откачки используют форвакуумные, паромасляные, ртутные и (реже) титановые насосы. Металлические шли-

<sup>1</sup> Саран — промышленное название любого из многочисленных термопластичных каучуков, получаемых полимеризацией или сополимеризацией некоторых винилпроизводных; обрабатывается выдавливанием или плавлением.

\* При непрерывной откачке.

фы в настоящее время практически не применяют в качестве средства вакуумного соединения. Основными материалами для изготовления корпуса высокотемпературных вакуумных рентгеновских камер служат латунь, бронза и нержавеющая сталь, в последние годы начинают применять также стекло и кварц [146, 245, 288]. Для улучшения вакуума в камеры вводят титановые или циркониевые геттеры [233, 234, 393].

В некоторых конструкциях рентгеновская трубка (разборная) и камера представляют единую вакуумную систему [136], что приводит к значительному сокращению времени экспозиции, так как в них не приходится пропускать рентгеновские лучи через окна со значительными коэффициентами поглощения.

Очень оригинально решена проблема вакуумирования в высокотемпературном дифрактометре Уилленса [475]: весь дифрактометр, имеющий программное управление, помещают в большую вакуумную камеру.

Наиболее «опасное» место в вакуумной системе высокотемпературной рентгеновской камеры — окна для входа и выхода рентгеновских лучей. Обычно окна изготавливают из целлофана (или аналогичных материалов), слюды или металлов, прозрачных для рентгеновских лучей — бериллия и алюминия. Недостаток бериллиевой фольги, используемой для изготовления окон, — хрупкость и плохая обрабатываемость, но зато можно применять довольно толстые окна (до 0,5 мм). Алюминиевые же окна должны быть значительно тоньше. Металлические окна играют роль дополнительных тепловых экранов, в то время как целлофановые требуют тепловой защиты при помощи интенсивного охлаждения мест крепления их к корпусу камеры и установки специальных тепловых защитных экранов из алюминия. Иногда в качестве материала для изготовления окон используют фольгу из железа или никеля, служащую одновременно фильтром  $\beta$ -компоненты соответствующего излучения, но эта фольга должна быть чрезвычайно тонкой.

Окошки могут крепиться на резиновых или свинцовых уплотнениях, а также припаиваться к корпусу камеры с помощью легкоплавких припоев типа эпизона, шеллака и т. п.<sup>1</sup>. Большой недостаток целлофановых окошек — их деформируемость (вплоть до разрушения) под действием атмосферного давления; поэтому предпочтительно употребление металлических, лучше всего бериллиевых окон.

Высокотемпературные вакуумные рентгеновские камеры иногда приходится наполнять инертными газами. Перед этим камеру откачивают, обычно до форвакуума, а затем несколько раз «промывают» соответствующим газом. Для напуска газа камеры должны

---

<sup>1</sup> Иногда применяют более тугоплавкие припои, например сплав Al с 11,6% Si, который употребляют с флюсом из фторидов щелочных металлов [69].

быть оснащены специальным вакуумным клапаном. Как правило, употребляют не технические, а высокочистые инертные газы, или дополнительно очищают их перед напуском в высокотемпературную камеру.

## **5. Рентгенооптическое устройство высокотемпературных рентгеновских камер**

Геометрия высокотемпературной рентгеновской съемки принципиально ничем не отличается от геометрии обычной съемки. Некоторые особенности, связанные с прохождением рентгеновских пучков через окна, отверстия в печах, тепловые экраны и т. п., также не влекут никаких принципиальных изменений. Разница заключается только в конструкциях отдельных узлов высокотемпературной камеры.

Коллиматор (в случае рентгенографирования при высоких температурах) не должен вносить возмущений в температурное поле печи, а также менять свое положение при нагреве. Поэтому диафрагмы и держатель диафрагм (в том случае, если они не представляют собой единого целого) изготавливают из жаростойких сплавов или металлов и располагают на большем, чем в обычных камерах, расстоянии от образца [382]. Для камер, предназначенных для работы при умеренно высоких температурах, удобен коллиматор, состоящий из стеклянного капилляра длиной около 65 мм (диаметр отверстия 0,4 мм), вставленный в латунный корпус и запрессованный в нем [54]. Благодаря малой теплопроводности стекла такой коллиматор практически не искажает теплового поля печи. Как и в случае обычных камер, металлические диафрагмы, как правило, делают взаимозаменяемыми; используют прямоугольные и круглые диафрагмы, а также регулируемые коллиматорные щели, позволяющие плавно изменять ширину отверстия. Парриш и Кисни [377] применили коллиматор, у которого первое отверстие имеет прямоугольную форму, а второе — круглую; по сравнению с обычным коллиматором (два маленьких цилиндрических отверстия) достигается выигрыш в интенсивности пучка почти в три раза. В большинстве конструкций высокотемпературных рентгеновских камер типа Дебая — Шеррера коллимационная система жестко связана с корпусом. В фокусирующих камерах и камерах обратной съемки коллиматор либо может вообще отсутствовать, либо жестко связывается с кассетой. Поскольку в рентгеновских дифрактометрах высокотемпературная приставка находится на большом расстоянии от системы щелей, никаких изменений в конструкции коллиматора, как правило, не делают.

При конструировании высокотемпературных рентгеновских камер большое внимание следует уделять устройству ловушек для прошедшего пучка, так как вторичное излучение от частей рентгеновской камеры может ослабить и без того слабые дифракционные

линии. Для защиты от флуоресцентного излучения служит также предохранительная диафрагма, поглощающая излучение от краев ограничительной диафрагмы [438] и тепловые экраны, являющиеся одновременно фильтрами мягкого излучения. Окно для выхода прямого пучка (если оно предусмотрено конструкцией) должно быть прозрачным по отношению к рентгеновским лучам и вакуум-плотным, чтобы тень от образца просматривалась на флуоресцирующем экранчике.

Большое значение имеет расстояние образец — детектор. Обычно в высокотемпературных дифрактометрах и камерах обратной съемки это расстояние такое же, как и в случае съемки при комнатной температуре<sup>1</sup>. Высокотемпературные камеры Дебая — Шеррера имеют обычно увеличенный диаметр — 115 мм [52, 220, 233], 127 мм [267], 190 мм [262, 302, 480], 200 мм [334], 215 мм [361] и т. д. — по сравнению с принятым у нас в стране диаметром 57,3 мм. Это позволяет предохранить рентгеновскую пленку от нагревания и повысить точность измерения параметров кристаллической решетки. Однако в некоторых камерах, не предназначенных для прецизионных измерений параметров или работающих при относительно невысоких температурах (до 100 °С), сохранен стандартный диаметр (57,3 мм) [191] или близкий к нему (64 мм [437]). Высокотемпературные камеры, в которых используется фокусировка от плоского или изогнутого образца, тоже имеют увеличенный диаметр. Время экспозиции, естественно, возрастает при увеличении диаметра камер.

Диапазон углов дифракции в большинстве высокотемпературных рентгеновских камер стремятся расширить (до  $\theta=88^\circ$  [53]) соответствующим расположением рентгеновской трубки, окон для выпуска дифрагированных лучей и детектора излучения. В фотографических камерах применяют два способа расположения рентгеновской пленки: внутри вакуумной камеры и вне ее. Если кассету с пленкой помещают в вакуум, то несколько сокращается время экспозиции (до 45 сек [136]) и упрощается вся конструкция, но сильно усложняется методика работы из-за необходимости останавливать камеру при каждой перезарядке кассеты. Разработано несколько конструкций многокадровых (до 40 кадров) кассет, помещаемых в вакуумную камеру, с автоматической сменой кадров [104, 136, 397]. Для защиты пленки от теплового и светового излучений применяют черную бумагу и экраны из алюминиевой фольги, кассета обычно охлаждается проточной водой. Для учета изменения размеров пленки предусматривается асимметричная закладка пленки или нанесение световых меток; во многих камерах применяют устройство Ван Аркеля [452], позволяющее наносить

---

<sup>1</sup> Очень большие расстояния образец — пленка (до 600 мм) применяют только в светосильной высокотемпературной камере обратной съемки конструкции А. З. Жмудского [47]

на пленку серию меток при помощи клинообразных (вернее — «лезвиеобразных») выступов, сделанных в кассете.

В современных высокотемпературных рентгеновских камерах пленка, как правило, располагается вне вакуумной камеры. В цилиндрических камерах применяют внешнюю кассету в виде цилиндра или двух полуцилиндров. Применение двух полуцилиндрических кассет позволяет использовать жесткую коллимирующую систему, в то время как цельноцилиндрическая кассета может быть установлена на камере более точно. Внешняя кассета состоит обычно из жесткого каркаса с очень тщательно обработанной внутренней поверхностью, к которой пленка прижимается пружинками или распорками. Как и в случае кассет, помещаемых в вакуум, предусматривается защита пленки от светового и теплового излучений и обеспечивается возможность учета изменения размеров пленки.

В камерах обратной съемки в большинстве случаев применяют внешние плоские кассеты, предназначенные для получения большого числа кадров. В высокотемпературной рентгеновской камере обратной съемки конструкции Н. И. Сандлера [121] съемку одновременно проводят на две кассеты, одна из которых укреплена на крышке камеры, а другая — на катодной части острофокусной трубки конструкции Б. Я. Пинеса. Такое расположение кассет позволяет одновременно фокусировать две линии под большими углами дифракции.

Монохроматизацию первичного пучка рентгеновских лучей редко применяют в фотографических высокотемпературных рентгеновских камерах [288], но иногда используют в высокотемпературных рентгеновских дифрактометрах [290, 430, 475]. Уилленс [475] рассмотрел условия получения монохроматизированных лучей максимальной интенсивности. Показано, что линейный источник рентгеновских лучей шириной  $2\delta$  надо сдвигать с круга фокусировки на расстояние  $\frac{2\delta}{\alpha_0}$ , где  $2\alpha_0$  — дуга, которую кристалл-монохроматор охватывает на окружности фокусировки. Расстояние  $\frac{2\delta}{\alpha_0}$  в точности равно расстоянию, при котором истинный источник заполняет угол расхождения рентгеновских лучей позади источника нулевой ширины<sup>1</sup>, расположенного на круге фокусировки. В той же работе описано устройство для автоматической фокусировки характеристического излучения с различной длиной волны, основанное на использовании принципа приблизительной фокусировки.

Очень перспективны методы скоростной рентгенографии [37—40, 259]. В методах «флуорекс» и «астракон» [259] используется принцип усиления детектируемого сигнала. В методе «флуорекс»

---

<sup>1</sup> Так называемый виртуальный источник.



рентгеновские кванты, попадая на флуоресцирующий экран, образуют некоторое количество световых квантов. Флуоресцирующий экран находится в контакте с катодом фотоэлектронного умножителя, в котором световые кванты «рождают» фотоэлектроны. Электроны ускоряются напряжением 25 кВ и фокусируются электростатическими линзами. Достигается усиление яркости до 1000 раз.

В методе «астракон» фотокатод заключен в вакуумную камеру, кроме того, в камере находится система параллельных плоских пленок, играющих роль динодов, и флуоресцирующий экран. На пленках происходит умножение, как в обычном фотоумножителе. Для фокусировки электронов используют продольное магнитное поле, фокусирующее электроны между каскадами усилителя. Разрешающая способность рабочей части флуоресцирующего экрана (диаметром 25 мм) до 15 линий на миллиметр. Усиление яркости — до 100 000 раз.

В. Н. Гриднев, В. Н. Минаков и В. И. Трефилов [37—40] предложили метод осциллографирования распределения интенсивности в интерференционных максимумах за время  $10^{-3}$  сек

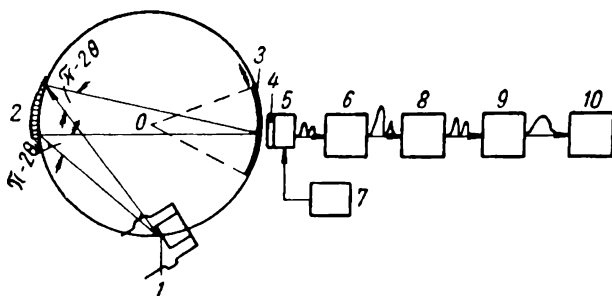


Рис. 13. Блок-схема высокотемпературной установки для скоростного рентгенографирования [40]:

1 — фокус рентгеновской трубки БСВ-3; 2 — образец; 3 — подвижная щель фотоумножителя; 4 — люминофор (NaI); 5 — фотоумножитель; 6 — широкополосный усилитель VIII-10 (коэффициент усиления 200—2000); 7 — источник питания фотоумножителя; 8 — амплитудный дискриминатор; 9 — интегрирующая цепочка с катодным повторителем; 10 — шлейфовый осциллограф МПО-2

через каждые  $3 \cdot 10^{-2}$  сек при скоростном нагреве или охлаждении. Одновременно с интенсивностью линии на той же осциллограмме записывается изменение температуры образца. Блок-схема установки изображена на рис. 13.

Образец 2 в виде пластины толщиной 0,3 мм изогнут по радиусу 50 мм, используется фокусировка по Зеemannу — Болину. Два счетчика ФЭУ-35 с люминофором NaI настраивают на две дифракционные линии. Подвижная щель 3 совершает возвратно-поступа-

тельное движение при помощи редуктора и кулачкового механизма. Начальное положение щели фиксируется на осциллограмме, и эта отметка служит репером для измерения величины параметров кристаллической решетки [ $\Delta a \approx \pm 0,0003$  нм ( $\pm 0,003$  Å)]. Точность измерения температуры  $\pm 8$  град.

Большой интерес для высокотемпературных рентгенографических исследований представляют автоматические методы получения температурной зависимости интенсивности и положения дифракционных пиков. В частности, Шимура [405, 406] разработал методику построения диаграмм состояния, получения температурной зависимости межплоскостных расстояний, параметров кристаллической решетки и т. п. при помощи усовершенствованного высокотемпературного дифрактометра. Температура изменяется с постоянной скоростью, для чего используются бескерамические безынерционные нагреватели; движение ленты самописца синхронно изменению температуры.

Для задач, связанных с построением областей равновесия фаз, используют метод многих пиков: детектор излучения (счетчик Гейгера — Мюллера) движется в выбранном интервале углов дифракции, подобным же образом движется по диаграммной ленте перо. В момент, когда счетчик проходит через дифракционный максимум, скорость изменения интенсивности равна нулю и перо автоматически поднимается. Кроме того, каждый раз, когда счетчик подходит к границе углового интервала, специальный отметчик фиксирует температуру. На диаграммную ленту, таким образом, наносится информация о температурах фазовых переходов и об относительном количестве фаз, находящихся в равновесии.

В методе одного пика используется сдвоенный счетчик Гейгера — Мюллера, состоящий из двух электродов, заключенных в общий баллон с двумя окошками, следящий за изменением положения дифракционного пика. Сдвоенный счетчик передвигается таким образом, чтобы интенсивности, фиксируемые обоими счетчиками, были равны. На ленте самописца автоматически строится зависимость межплоскостного расстояния или параметра кристаллической решетки от температуры  $d = f(T)$  или  $a = f(T)$ . Можно также автоматически построить зависимость коэффициента теплового расширения от температуры  $\alpha = f(T)$ . Потенциометрическая схема дает напряжение, пропорциональное значению угла дифракции, зафиксированного сдвоенным счетчиком. С помощью системы импульсной модуляции это напряжение преобразуется в серию импульсов, а вычитающая схема определяет разность числа импульсов, соответствующих соседним температурным интервалам. С помощью преобразователя дискретных сигналов в непрерывные полученный сигнал преобразуется в постоянное напряжение, пропорциональное коэффициенту линейного расширения.

## 6. Изготовление металлических образцов для высокотемпературного рентгенографирования

В высокотемпературных рентгенографических исследованиях применяют различные виды образцов: порошки, стержни, проволоки, нити, неограниченные монокристаллы, пластинки и т. п., приемы работы с которыми существенно различаются.

Из металлических порошков, как правило, готовят цилиндрические образцы для камер типа Дебая — Шеррера. Порошки можно помещать в тонкостенные стеклянные, кварцевые, графитовые или керамические трубки (из «прозрачных» огнеупоров —  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ); метод применим в том случае, если материал образца не вступает во взаимодействие с контейнером.

Часто прибегают к механическим методам изготовления металлических цилиндрических образцов: выдавливанию, фигурному прокатыванию, прессованию, вытяжке и т. п. При прессовании обычно применяют связки типа канадского бальзама, но при изготовлении образцов для рентгенографирования при весьма высоких температурах их следует избегать, так как не исключена возможность карбидизации образцов. Наиболее предпочтительны образцы в виде проволочек или тонких выдавленных стерженьков<sup>1</sup>.

Иногда порошки наклеивают на кварцевые нити, однако лучше их наносить на металлические проволочки, которые одновременно могут служить внутренним стандартом для измерения температуры. Можно также наносить порошки непосредственно на спай термопары [146].

Пластинчатые образцы, применяемые в высокотемпературных дифрактометрах, в камерах для обратной съемки и в некоторых фокусирующих камерах, наиболее просты в изготовлении. Для некоторых камер требуются специальные образцы сложной конфигурации.

В связи с ростом зерен при высоких температурах, а также в связи с необходимостью прецизионного измерения параметров кристаллической решетки и интенсивности дифрагированных пучков, в большинстве конструкций высокотемпературных рентгеновских камер должно быть обеспечено эффективное движение образца во время съемки. При решении этой задачи возникает ряд технических трудностей, связанных с разъюстировкой образца, нарушением герметичности, изменением температуры и т. п. Поэтому зачастую вообще отказываются от движения образца, но зато увеличивают площадь облучаемой поверхности — это в особенности относится к работе на высокотемпературных рентгеновских дифрактометрах.

---

<sup>1</sup> Для рентгеновских дифрактометров допустимо применение стержней большего диаметра, чем для дебаевских камер.

В высокотемпературных рентгеновских камерах типа Дебая — Шеррера образец вращается. Обычно образец в виде стерженька механически или при помощи цемента прикрепляют к трубке или стержню из жаропрочного материала, вставленному в подшипник, охлаждаемый проточной водой. Образец юстируется при комнатной температуре обычными приемами: при помощи двух штоков-«толкателей» [480] или вручную [302]. Вращение от электромотора передается образцу, закрепленному в подшипнике, при помощи вакуумного ввода (на уплотнении или на сильфоне) или, что предпочтительнее, при помощи магнитной муфты [288, 361, 475], которая состоит из постоянного магнита, связанного со стержнем-держателем образца и находящегося в вакуумной камере, и вращающегося магнита (вне вакуума). Стенка между магнитами должна быть выполнена из немагнитного материала (латунь или бронза). Имеет смысл также вращать образец при помощи миниатюрного электромотора, введенного в вакуумную камеру [156]. Часто вращение проволочного образца заменяют качанием в интервале  $\pm 180^\circ$  [323]. В некоторых устройствах образец вращается вместе с печью [486], но это требует применения сложной кинематической и электрической схемы.

При рентгенографировании плоских образцов в высокотемпературной камере типа Дебая — Шеррера в качестве держателей применяют миниатюрные «платформы» или «чашечки», которые через систему передач совершают довольно сложное движение (колебание, вращение в собственной плоскости, возвратно-поступательное движение [429]). Для камер обратной съемки можно ограничиться покачиванием в собственной плоскости в небольшом интервале углов [94, 118] или вращением [121], однако вращение, незначительно улучшая качество рентгенограмм, сильно усложняет систему электропитания нагревателя, так как приходится применять скользящие контакты.

В дифрактометрах обычно применяют вращение пластинчатого образца в собственной плоскости [62, 475, 477] или колебание с большой частотой вокруг главной оси гониометра [26].

## **7. Некоторые установки для высокотемпературного рентгенографирования металлов**

Выше уже отмечалось, что число созданных до настоящего времени высокотемпературных рентгеновских камер и дифрактометров чрезвычайно велико. Возможно, это объясняется тем, что «гораздо легче спроектировать высокотемпературную камеру, чем освоить ее в работе [127]». Ниже приводится краткое описание некоторых конструкций высокотемпературных камер, предназначенных для проведения основных видов высокотемпературных исследований металлов. Основной целью материала, изложенного ниже, является иллюстрация (на конкретных примерах) общих

принципов проектирования высокотемпературных рентгеновских камер. В этой связи приведены описания конструкций, отличающиеся одна от другой по назначению, температурному диапазону работы, способу получения высоких температур и т. д.

*Прецизионная камера типа Дебая — Шеррера для температур до 100 °С*

Для проведения рентгенографирования при относительно невысоких температурах, но с большой точностью стабилизации температуры, в работе [434] предложено помещать всю рентгеновскую камеру в термостат, в котором постоянство температуры поддерживается с помощью циркулирования нагретой воды. На рис. 14 приведен общий вид камеры, заключенной в термостат и установленной вместе со всем относящимся к ней оборудованием на столе рентгеновской установки.

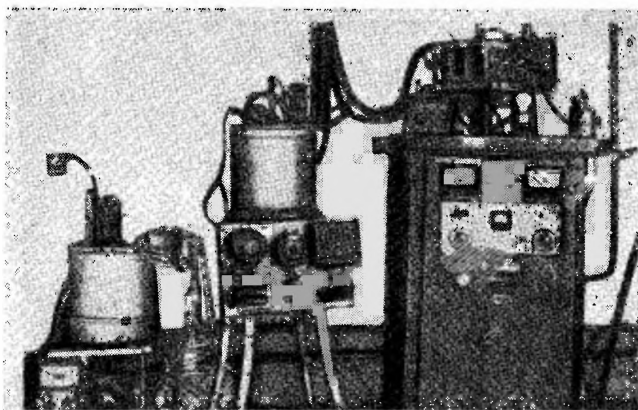


Рис. 14. Камера конструкции Страуманиса [434] в рабочем положении

Камера в разрезе изображена на рис. 15. Ось 5 соединяется с миниатюрной гониометрической головкой (на рисунке не показана) или непосредственно с образцом (проволочка или порошок в тонкостенном капилляре). Любой участок образца может быть прорентгенографирован, так как ось 5 может двигаться в вертикальном направлении при помощи винта 4. Коллиматор вырезает круглый пучок диаметром 1 мм. При помощи винтов 6 и 7 подшипник 3 выставляется по оси камеры. Приспособления 1 и 2 дают возможность получать на пленке один кадр шириной в 80 мм или два шириной по 40 мм. Применяют асимметричную закладку пленки. Специальные распорки прижимают ее к очень тщательно обрабо-

танной цилиндрической внутренней поверхности камеры диаметром 64 мм. Высокая точность измерения параметров кристаллической решетки  $\frac{\Delta a}{a} = 0,005-0,01\%$  достигается исключительно тщательностью изготовления камеры и высокой культурой эксперимента. Так, юстировку образца проводят с помощью специального микроскопа с тем, чтобы эксцентриситет не превышал 0,02 мм; диаметр образца составляет не более 0,2 мм и т. д.

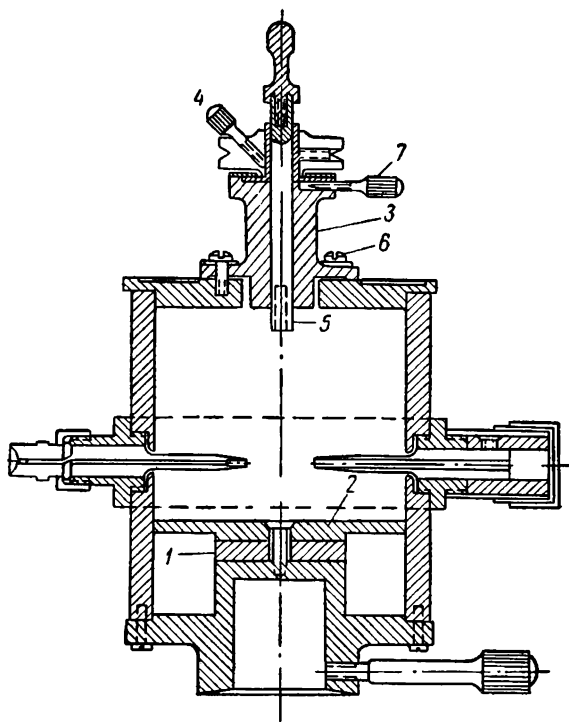


Рис. 15. Камера конструкции Страуманиса [434]  
(разрез)

Камеру полностью помещают в небольшой латунный термостат, в котором имеется много каналов для циркуляции жидкости. Холодная и горячая вода подается от двух больших термостатов (см. рис. 14). Для регулировки температуры применяют электронную следящую систему. Точность термостатирования 0,05 град.

Недостаток камеры Страуманиса — то, что работа с ней требует очень много времени из-за частой перезарядки пленки.

Камера РКВТ-400 [54], сконструированная В. В. Зубенко и М. М. Уманским, работает по принципу камеры Дебая — Шеррера или камеры вращения для монокристаллов. Она предназначена в основном для прецизионного измерения параметров кристаллической решетки при сравнительно невысоких температурах — до 400 °С. Рентгенографирование в камере РКВТ-400 проводится на воздухе. Регистрация дифрагированных лучей — в диапазоне  $5^\circ \leq \theta \leq 84^\circ$ .

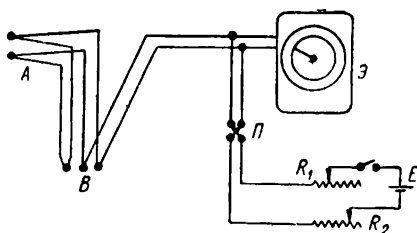


Рис. 16. Схема включения батарей термопар и электронного потенциометра для камеры РКВТ-400 [54]:

$E$  — сухой элемент;  $R_1$  и  $R_2$  — переменные сопротивления, обеспечивающие грубую и тонкую регулировку подаваемой э. д. с.;  $\Pi$  — переключатель полярности;  $A$  — «горячие» спай термопар;  $B$  — «холодные» спай термопар (0 °С);  $\text{Э}$  — потенциометр ЭПД-17

Для стабилизации и изменения температур в установке применена батарея из нескольких последовательно соединенных хромелькопелиевых термопар. Холодные спаи термопар

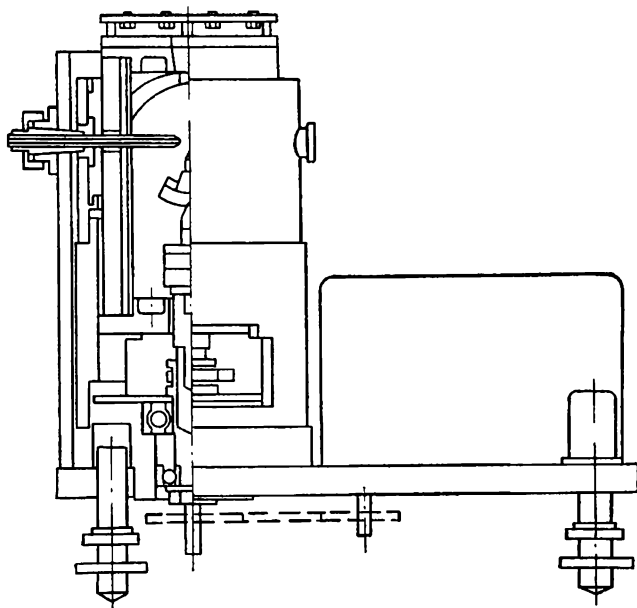


Рис. 17. Камера РКВТ-400 (схема) [54]

находятся при  $0^{\circ}\text{C}$ . Измерение и регулировку проводят при помощи электронного потенциометра ЭПД-17 (рис. 16), позволяющего создавать различные скорости нагрева. Схема обеспечивает стабилизацию температуры с точностью до десятых долей градуса.

Схематический чертеж камеры РКВТ-400 изображен на рис. 17. Основная часть камеры — термостат изготовлен из асбоцементной трубы. В термостате расположены три секции проволочного нагревателя: в основании, в цилиндрической части корпуса и в крышке. Для выравнивания температурного поля в месте расположения образца применяют металлический полусферический экран. В боковой поверхности термостата имеются прорезы для входа и выхода рентгеновских лучей. Кассета камеры расположена вне термостата и может сниматься без нарушения теплового режима камеры. Кассета охлаждается проточной водой. В качестве коллиматора используют стеклянный капилляр (диаметр внутреннего отверстия  $0,4\text{ мм}$ , длина  $65\text{ мм}$ ), не вносящий нарушения в температурное поле камеры. Для передачи вращения на гониометрическую головку от моторчика СД-2 используют систему шестерен и составную (металл плюс асбоцемент) ось, входящую в термостат.

*Высокотемпературная вакуумная камера  
для рентгенографирования порошковых и плоских образцов  
при температурах до  $1400^{\circ}\text{C}$*

Высокотемпературная рентгеновская камера конструкции Гольдшмидта и Каннингхэма [262] — одна из наиболее универсальных камер. На ее основе была создана промышленная модель «Upicat», получившая широкое распространение в лабораториях многих стран. Схема камеры изображена на рис. 18.

Все высокотемпературное оборудование размещено в вакуумной камере 1 (диаметр  $139,7\text{ мм}$ ; высота  $76,2\text{ мм}$ ), состоящей из основания и крышки, соединенных резиновой прокладкой 2. Корпус вакуумной камеры охлаждается проточной водой. Коллиматор, состоящий из трубки и сменных диафрагм, выполнен из жаропрочной стали и также охлаждается проточной водой. Окна 3 из алюминиевой фольги<sup>1</sup> ставятся на резиновых уплотнениях. Предельный угол дифракции  $\theta$  равен  $86^{\circ}$ .

Термопару устанавливают с небольшим эксцентриситетом относительно образца ( $\sim 1\text{ мм}$ ). Специальное устройство 5, 6 позволяет приближать термопару к образцу для измерения температуры и удалять ее на время съемки. Это же устройство обеспечивает вращательное движение плоского образца в собственной плоскости.

<sup>1</sup> Толщина  $0,025\text{ мм}$ .



Для вращения проволочного или порошкового образца 4 в верхней части камеры установлен электродвигатель 8. Механизм юстировки образца, заключенный в неопределенный цилиндр, обеспечивает движение держателя образца в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для вращения плоского образца служит электродвигатель 7.

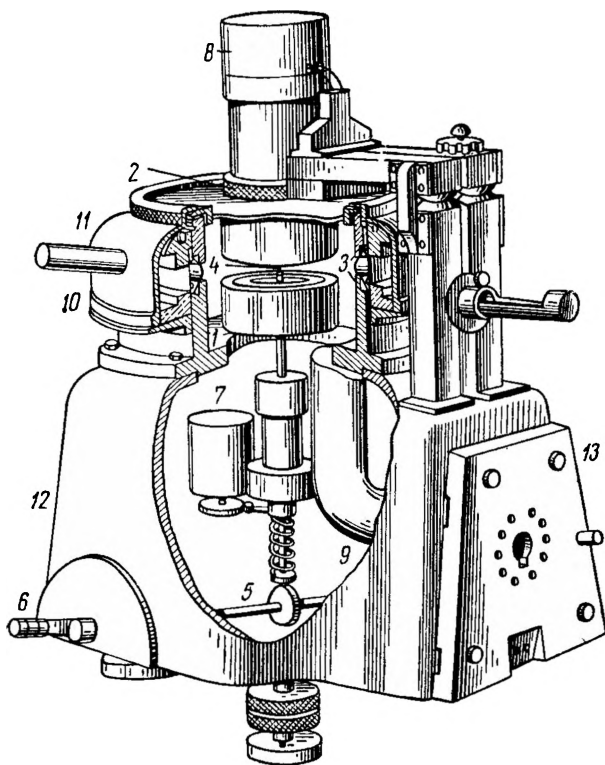


Рис. 18. Схема высокотемпературной рентгеновской камеры конструкции Гольдшмидта и Каннынгхэма [262]

Различные части установки охлаждаются через распределительную колонку. Для откачки вакуумной камеры имеется вакуумпровод 9. В установке предусмотрена возможность рентгенографирования в регулируемой атмосфере. Рентгеновскую пленку размером  $270 \times 10$  мм помещают в две полуцилиндрические кассеты 11 диаметром 190 мм, установленные на специальной платформе 10, выступающей из корпуса камеры 12. Кассеты состоят из алюминиевых рамок, к которым пленка прижимается пружинящей крышкой из бериллиевой бронзы.

Корпус камеры выполнен из алюминия. Все управление камерой размещено на панели 13. Здесь же имеется гнездо для подключения вакуумметра.

Печи камеры, изображенные отдельно (в разрезе) на рис. 19, имеют полусферическую форму<sup>1</sup>. Применяют сложную систему укладки нагревательной спирали из сплава Pt 13% Rh. Нагреватели закрыты экраном из платиновой фольги толщиной 0,25 мм.

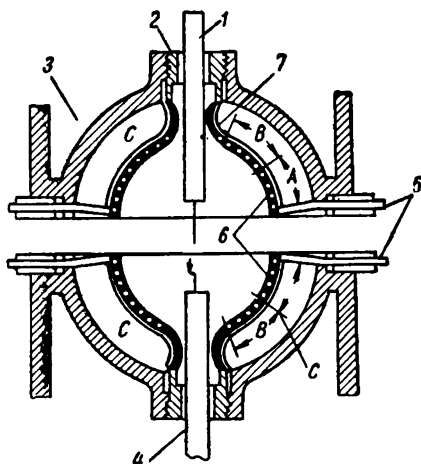


Рис. 19. Разрез печи высокотемпературной камеры Гольдшмидта и Каннингэма [262]:

1 — держатель порошкового образца ( $Al_2O_3$ ); 2 — стеатитовая втулка; 3 — водоохлаждаемая «чаша»; 4 — держатель термопары; 5 — изолированные подводящие провода к печи из платинородиевой проволоки диаметром 0,9 мм; 6 — нагреватели печи (проволока 87% Pt — 13% Rh диаметром 0,6 мм, покрытая тонким слоем алунда); 7 — экран (платина, толщина 0,25 мм); А — 10 витков, 2 вывода, 4 витка на 1 см; В — 6 витков, 2 вывода, 2, 4 витка на 1 см; С — поверхности, покрытые родием

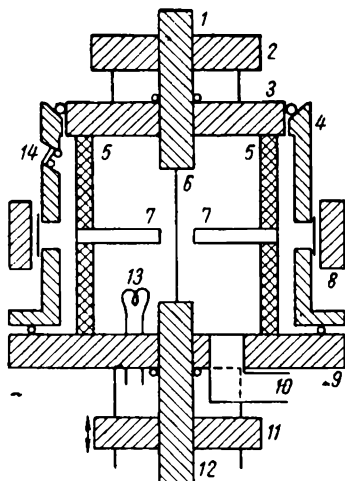


Рис. 20. Схема высокотемпературной вакуумной рентгеновской камеры конструкции Росса и Юм-Розери [393]

Печи крепят к вакуумной камере при помощи стеатитовых втулок. Образец и термопару крепят на отдельных держателях из алунда и вводят в вакуумную камеру через резиновые уплотнения.

*Камера типа Дебая — Шеррера с токовым нагревом для работы при температурах до 3200 °С*

Высокотемпературная вакуумная камера, сконструированная Россом и Юм-Розери [393], предназначена для работы с проволочными образцами, нагреваемыми пропуском электрического

<sup>1</sup> Зазор между печами 7,8 мм.

тока. Авторы мотивируют свой возврат к способу нагрева, предложенному еще в двадцатых годах [469, 470], прогрессом в получении тонких проволочек из различных металлов, являющихся идеальным объектом для высокотемпературного рентгенографического исследования<sup>1</sup>.

Схема камеры показана на рис. 20. Основание камеры 9 опирается на три юстировочных винта (на схеме не показаны).

На вертикальных стойках 5 крепится верхняя крышка 3; в этих же стойках высверлены отверстия для коллиматора и ловушки 7, выполненных из вольфрама. Проволочный образец 6 укреплен в держателях 1 и 12, проходящих через основание и крышку камеры. Держатели, в свою очередь, вставлены в шарикоподшипники, закрепленные в бакелитовых пластинках 2 и 11, из которых нижняя (11) подвижна, благодаря чему проволока предохраняется от коробления в результате теплового расширения. Все внутреннее устройство камеры заключено в вакуумный кожух 4; откачку проводят через вакуумпровод 10 диаметром 2,5 мм. В системе поддерживают вакуум  $1,3 \text{ мн/м}^2$  ( $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ). Для работы в инертной атмосфере предусмотрена дополнительная очистка газа от кислорода и азота при помощи геттера 13, состоящего из прогреваемой током танталовой полоски. В корпусе камеры имеется прорезь для выхода дифрагированных лучей, которая закрыта бериллиевой фольгой толщиной 0,5 мм, и смотровое окошко 14 для измерения температуры при помощи оптического пирометра. Кассета 8 крепится к корпусу камеры.

Бакелитовые пластинки 2 и 11 изолируют держатели от корпуса камеры. К держателям подается стабилизированное напряжение от понижающего трансформатора. Специальное устройство синхронно «покачивает» держатели вместе с образцом в интервале  $\pm 180^\circ$ . Держатели, стойки, корпус, основание и крышка камеры охлаждаются проточной водой.

Стандартная кассета диаметром 190 мм крепится с внешней стороны камеры.

Недостаток высокотемпературной рентгеновской камеры конструкции Росса и Юм-Розери — низкая точность в измерении температуры: погрешность в измерении при помощи оптического пирометра составляет  $\pm 50$  град при  $3000^\circ\text{C}$ .

#### *Высокотемпературная вакуумная рентгеновская камера типа Дебая — Шеррера с индукционным нагревом*

Высокотемпературная камера конструкции Эдвардса, Спейсера и Джонсона [233, 313] предназначена для исследования тугоплавких металлов при очень высоких температурах (до  $2700^\circ\text{C}$ ) и от-

<sup>1</sup> Оптимальный размер образцов — диаметр 0,5 мм, длина 80 мм — благоприятствует уменьшению градиента температуры в центральной части образцов.

личается чрезвычайной быстротой нагрева образца — менее одной минуты для достижения максимальной температуры.

Схема камеры показана на рис. 21. Образец в виде стерженька, спрессованного цилиндрика или порошка, заключенного в ампулу, помещен в центре цилиндрической вакуумной камеры. Печь 11 состоит из двух коротких цилиндров из танталовой жести толщи-ной 0,25 мм, она прогревается при помощи медного водоохлаждае-

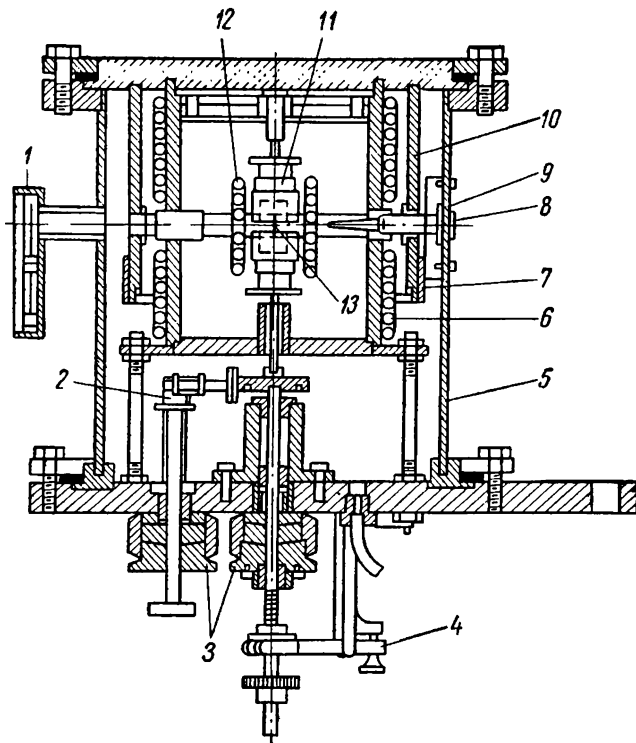


Рис. 21. Высокотемпературная рентгеновская камера с индукционным нагревом [233, 313]:

1 — смотровое окно; 2 — приспособление для центрирования образца; 3 — уплотнение; 4 — приспособление для вертикальной юстировки и вращения образца; 5 — вакуумный кожух; 6 — водоохлаждаемый кожух; 7 — рентгеновская пленка; 8 — коллиматор; 9 — крепление коллиматора; 10 — кассета; 11 — танталовая печь; 12 — индуктор; 13 — образец

мого индуктора 12. Печь и индуктор окружены медным водоохлаждаемым кожухом 6, в котором имеются отверстия для коллиматора и ловушки. В нижней части камеры имеются приспособления 2 и 4 для юстировки образца в вакууме и при высокой температуре. Пленка 7 в кассете 10 диаметром 114,6 мм помещена внутрь камеры. Вся камера закрыта вакуумным кожухом 5. Вращение

образцу передается от электромотора при помощи штока, пропущенного через вакуумное уплотнение 3.

В описываемой камере применена весьма совершенная система стабилизации температуры, обеспечивающая точность стабилизации  $\pm 0,25$  град при температурах ниже 1200 и  $\pm 2$  °С при более высоких температурах. Специально прокалиброванный оптический пирометр позволяет измерять температуру с точностью  $\pm 0,2$  град при самых высоких температурах.

*Высокотемпературная вакуумная фокусирующая камера с бескерамическим нагревателем*

В рентгеновской камере, сконструированной Россом и Юм-Розери [393], используется принцип симметричной фокусировки от изогнутого кристалла (по Зеemannу — Болину). Камера предназначена для прецизионных измерений параметров кристаллических решеток металлов при температурах до 2000 °С. Круг фокусировки диаметром 120,3 мм расположен вертикально. Применяемые образцы размером 25,4 × 6,3 × 6,3 мм обрабатывают со стороны, обращенной к падающему пучку рентгеновских лучей, по

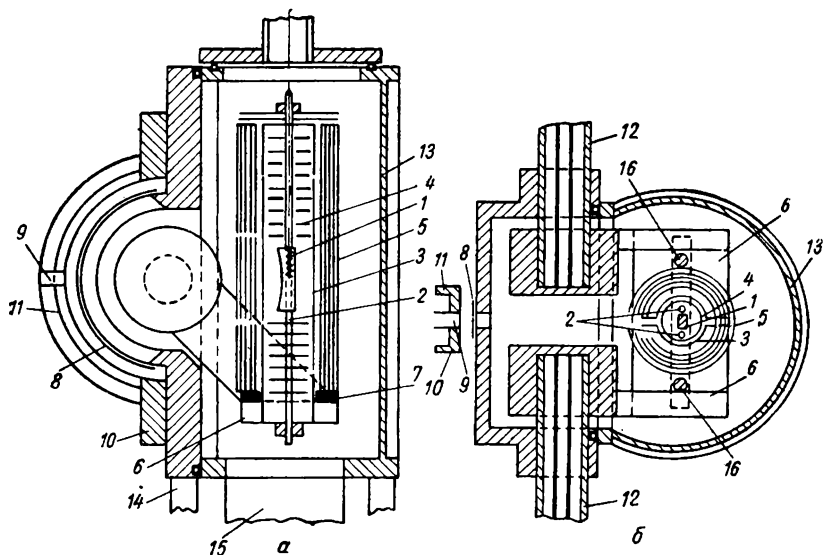


Рис. 22. Схема высокотемпературной вакуумной фокусирующей камеры с бескерамическим нагревателем [393]:

а — вертикальный разрез (в плоскости фокусировки); б — горизонтальный разрез; 1 — образец с «шахтой» для изменения температуры; 2 — вольфрамовые стерженьки; 3 — нагреватель; 4 — тепловые экраны, расположенные внутри нагревателя; 5 — концентрические тепловые экраны; 6 — основание; 7 — диски из алунда для изоляции тепловых экранов от основания; 8 — бериллиевое окно; 9 — отверстие для входа рентгеновских лучей; 10 — кассета; 11 — рентгеновская пленка; 12 — пустотелые штифты-тоководы; 13 — вакуумный кожух; 14 — подставки; 15 — диффузионный насос

кругу фокусировки. В образцах высверливают «шахту» длиной 12,7 мм и диаметром 0,8 мм для пирометрических измерений температуры в условиях абсолютно черного тела.

Схема фокусирующей высокотемпературной камеры изображена на рис. 22. Образец 1 крепится при помощи двух вольфрамовых стерженьков 2 в вертикальных стойках 16. Стойки расположены внутри цилиндрического нагревателя 3, имеющего прорезь шириной 4,8 мм для прохождения рентгеновских лучей. Нагреватель окружен большим числом концентрических экранов 5, также имеющих прорези для рентгеновских лучей. Внутри нагревателя (выше и ниже образца) также расположены миниатюрные вольфрамовые экраны, которые закреплены на стойках 16. Стойки, нагреватель и экраны установлены на водоохлаждаемом медном основании 6, оно, в свою очередь, укреплено на двух штифтах 12, оси которых совпадают с диаметром круга фокусировки. Штифты 12 обеспечивают колебательное движение образца и служат тоководами для нагревателя 3; по ним же поступает вода для охлаждения основания 6. Все нагревательное устройство заключено в вакуумный кожух 13, в котором имеется бериллиевое окно 8 для рентгеновских лучей. Рентгеновскую пленку 11 помещают в съемную кассету 10.

Камера откачивается при помощи диффузионного 15 и форвакуумного насосов до вакуума  $1,3 \text{ мм/м}^2 (10^{-5} \text{ мм рт. ст.})$ . Для измерения температуры в верхней части камеры имеется стеклянное окно.

### *Высокотемпературная рентгеновская камера обратной съемки*

Высокотемпературная вакуумная камера обратной съемки, сконструированная в Физико-техническом институте АН УССР [6, 94], предназначена для рентгенографирования металлов при температурах до 3000 °С.

Схема установки приведена на рис. 23 и 24. Источником рентгеновских лучей служит острофокусная рентгеновская трубка конструкции Б. Я. Пинеса [110] со сменными анодами; на катодную часть трубки надевается многокадровая плоская кассета. Трубка вместе со своим диффузионным паромасляным насосом М-40 может перемещаться в горизонтальном и вертикальном направлениях и вращаться на коническом шлифе вокруг вертикальной оси; это обеспечивает возможность эффективной юстировки камеры и фокусировки дифрагированных лучей. Благодаря применению острофокусной трубки дифрагирование падающего пучка необязательно.

Вакуумная камера изготовлена из латуни. Крышка камеры имеет окно ( $100 \times 10 \text{ мм}$ ), закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0,2 мм. На цилиндрическую поверхность вакуумной камеры посажено бронзовое червячное колесо, с которым связан червяк.

От трехфазного электромотора вращение через редуктор передается на червяк и всю камеру; электрический переключатель фаз срабатывает при повороте камеры на заданный угол — и враща-

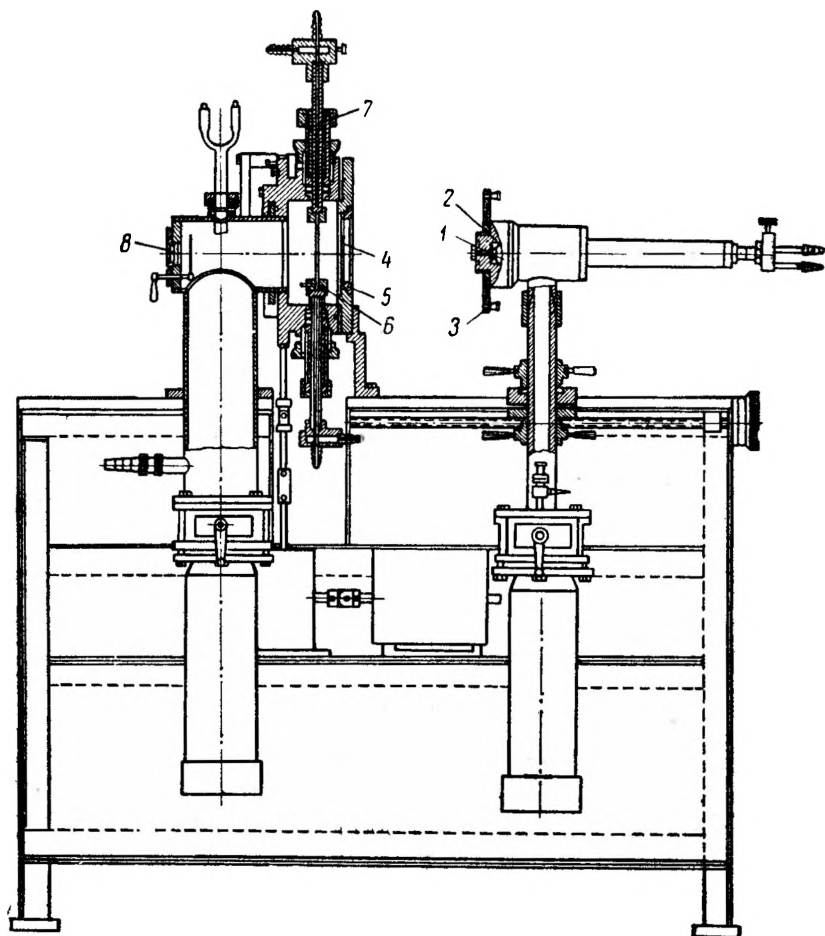


Рис. 23. Высокотемпературная рентгеновская камера обратной съемки. Общий вид [6, 116]:

1 — анод трубки; 2 — катод трубки; 3 — кассета; 4 — крышка камеры; 5 — бериллиевое окно; 6 — образец (пластинка); 7 — электроды-держатели; 8 — окно для замера температуры оптическим пирометром

тельное движение преобразуется в покачивание камеры (в плоскости образца) в небольшом интервале углов. Предельное разрежение в камере  $1,3 \text{ мн/м}^2$  ( $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ); для работы в инертной атмосфере камера имеет специальный патрубок.

Возможен нагрев образца при помощи пропускания электрического тока через образец (рис. 23), а также миниатюрной печи сопротивления (рис. 24). В первом случае образец непосредственно закрепляется между водоохлаждаемыми держателями-токовводами из красной меди; максимальная температура ограничивается по существу только точкой плавления исследуемого материала. Небольшие пружинки, вставленные внутри держателей и работающие на растяжение, предохраняют образцы от коробления в результате теплового расширения.

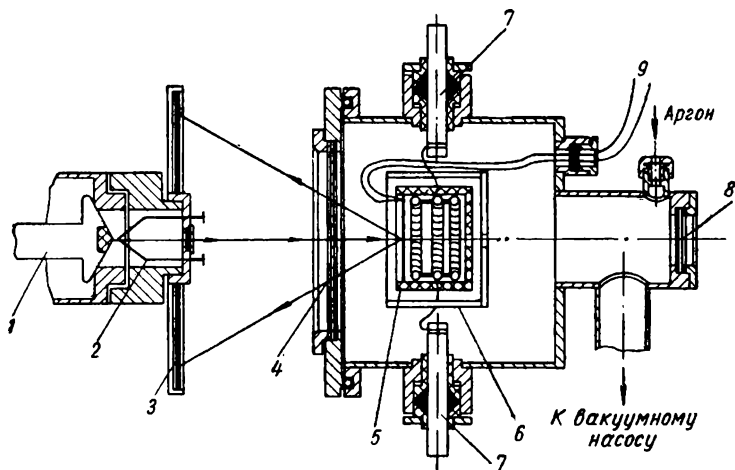


Рис. 24. Высокотемпературная камера обратной съемки (с печью сопротивления) [6, 116]:

1 — анод трубки; 2 — катод трубки; 3 — кассета; 4 — крышка камеры; 5 — образец; 6 — печь сопротивления с вольфрамовыми спиралями; 7 — электроды-держатели; 8 — окно; 9 — термопара

Печь сопротивления 6 (рис. 24) состоит из керамического тигелька ( $ZrO_2$ ) с наружными экранами из молибдена и нержавеющей стали; внутри тигелька помещены вольфрамовые нагревательные спирали. Круглый тонкий образец имеет диаметр несколько меньший, чем диаметр печи, и служит «крышкой» тигелька. В дне печи просверлено отверстие для измерения температуры оптическим пирометром, при этом соблюдаются условия абсолютно черного тела. Максимальная температура при нагреве печью сопротивления  $\sim 1400^\circ C$ . В обоих вариантах нагрева образца напряжение в цепи питания образца стабилизировано; применяется система понижающих трансформаторов и вариаксов. Кроме оптических пирометров, для измерения температуры применяют тонкие термопары, спаи которых приваривают к образцу в месте падения рентгеновского пучка.



Типичная рентгенограмма, полученная в высокотемпературной вакуумной камере обратной съемки, приведена на рис. 25.

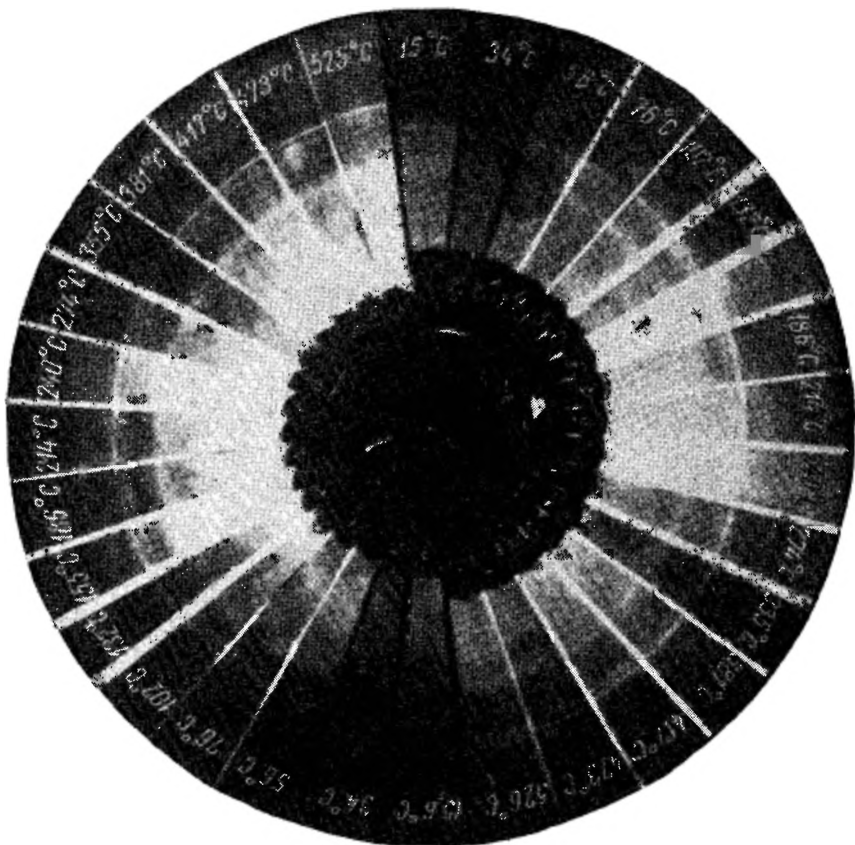


Рис. 25. Рентгенограмма, полученная в высокотемпературной рентгеновской камере ФТИ АН УССР Хром, линия (211),  $\lambda\text{Cr}$

*Высокотемпературная приставка ПД СПВ-2 к рентгеновскому дифрактометру УРС-50И*

Высокотемпературная вакуумная приставка ПД СПВ-2, сконструированная О. С. Волковым и Д. М. Хайкером [26, 135], предназначена для установки на гониометре ГУР-3 дифрактометра УРС-50И.

Схема высокотемпературной приставки изображена на рис. 26. Для нагрева плоских образцов применяют печь сопротивления

со спиралью из платинородиевого сплава. Печь состоит из двух половин: верхней и нижней, которые могут устанавливаться одна относительно другой в двух положениях для съемки при

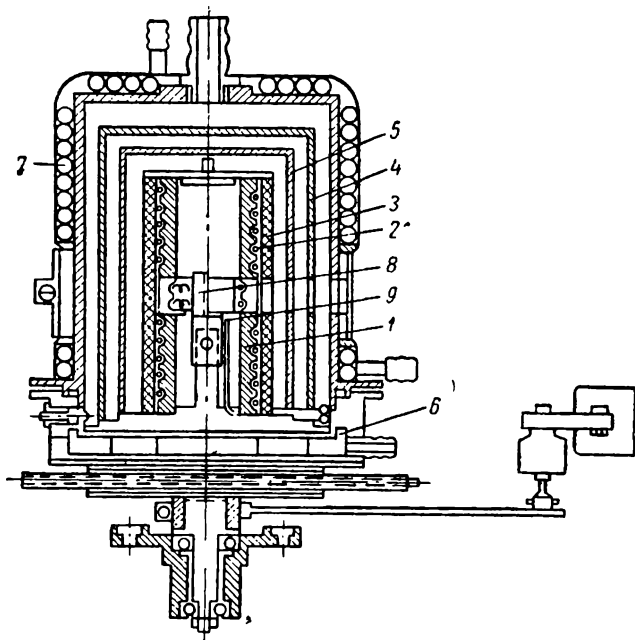


Рис. 26. Схема высокотемпературной приставки ПД СПВ-2 к дифрактометру УРС-50И [26]:

- 1 — печь; 2 — нагревательная спираль; 3 — керамический экран; 4, 5 — никелевые экраны; 6 — нижняя часть корпуса приставки; 7 — верхняя часть корпуса приставки; 8 — платиновый держатель образца; 9 — измерительная термопара

$0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$  и для съемки при углах дифракции  $\theta > 50^\circ$ . Печь окружена тремя экранами: керамическим 3 и двумя никелевыми 4 и 5 толщиной 0,1 мм. Для прохождения рентгеновских лучей в экранах сделаны прорезы, которые закрыты никелевой фольгой толщиной 10 мкм. Герметический корпус камеры состоит из верхней и нижней половин, соединенных резиновым вакуумным уплотнением, он охлаждается проточной водой. Имеющееся в корпусе окно для рентгеновских лучей закрыто бериллиевой фольгой толщиной 0,2 мм. Держатель образца выполнен из платины. Температуру измеряют платина-платинородиевой термопарой 9, прижатой к образцу. Вблизи нагревателя помещена вторая термопара, включенная в цепь электронной регулировки и стабилизации температуры. Вся приставка ПО СПВ-2 может колебаться относительно главной оси гониометра с частотой 25 циклов в минуту.

Высокотемпературная приставка ПД СПВ-2 к рентгеновому дифрактометру ГУР-3 позволяет работать в вакууме, на воздухе и в регулируемой атмосфере и может быть применена для решения широкого круга задач высокотемпературной металлофизики.

*Высокотемпературная приставка с бескерамическим нагревателем к вертикальному рентгеновому дифрактометру «Norelco»*

Высокотемпературная приставка конструкции Спредборо и Христиана [427] предназначена для работы с распространенным на Западе вертикальным дифрактометром «Norelco». Максимальная температура, полученная авторами, 1100 °С, однако она

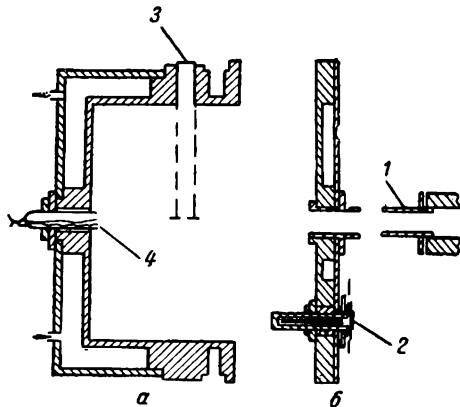


Рис. 27. Схема высокотемпературной приставки с бескерамическим нагревателем [427] (разрез):  
*a* — приставка; *b* — основание приставки;  
 1 — полый вал; 2 — водоохлаждаемый медный электрод; 3 — окно; 4 — термопара (в стеклянной трубке)

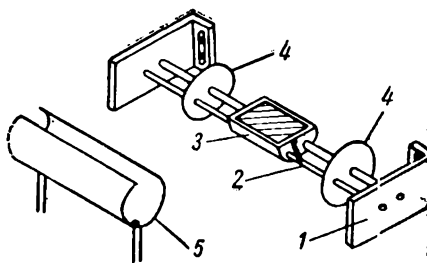


Рис. 28. Устройство для нагрева и крепления образца в высокотемпературной приставке конструкции Спредборо и Христиана [427]

может быть повышена применением более мощной системы электропитания системы нагрева. Приставку откачивают до давления остаточных газов 0,65—1,34  $\text{мм/м}^2$  ( $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$   $\text{мм рт. ст.}$ )

Камера Спредборо и Христиана показана на рис. 27. Она состоит из двух основных частей: основания (*b*) и собственно камеры (*a*), между которыми проложено резиновое уплотнение. В центр основания вставлен вал, соединяющий приставку с гониометром, и служащий также вакуумпроводом для откачки всей системы. В основание же камеры введены уплотнения и изолирующие прокладки два медных водоохлаждаемых электрода, с которыми связан нагреватель. Устройство для нагрева и крепления образца показано отдельно на рис. 28. Медные держатели 1 крепят к основанию камеры таким образом, что они могут перемещаться в вертикальном направлении. Держатели соединяют алундовыми

трубочками 2, на которых укреплен массивный металлический держатель образца 3 или сам образец, если он имеет достаточный размер, и концевые тепловые экраны 4. Термопарные проволочки проходят через алундовые трубки и держатель образца. Цилиндрический танталовый нагреватель 5, имеющий щель для прохождения рентгеновских лучей, окружает образец. Нагреватель окружен двумя концентрическими танталовыми тепловыми экранами толщиной 0,1 мм.

Собственно камера имеет окно шириной 9,4 мм для впуска и выпуска рентгеновских лучей, которое позволяет детектировать рентгеновские лучи в широком диапазоне углов дифракции. Окно закрывается бериллиевой фольгой толщиной 0,5 мм или фольгой из сплава Al — 4% Si толщиной 0,05 мм. Стеклообразная трубка в центре камеры служит для ввода термопары. Корпус камеры — полый, и в нем циркулирует вода.

Приставка, сконструированная Спредборо и Христианом, позволяет с довольно высокой точностью ( $\Delta T = \pm 2$  град) рентгенографировать металлические образцы в «чистом» вакууме (благодаря применению бескерамического нагревателя). К приставке Спредборо и Христиана очень близка по конструкции приставка, сконструированная Шюотти [201], позволяющая получать температуру до 1600 °С.

### *Высокотемпературный вакуумный рентгеновский дифрактометр*

Высокотемпературный дифрактометр, сконструированный Уилленсом [475], является, по-видимому, наиболее сложным и прецизионным прибором для высокотемпературного рентгенографирования металлов. Весь дифрактометр полностью помещается в вакуумную камеру диаметром 1830 мм и высотой 1220 мм.

Схема дифрактометра (в плане) приведена на рис. 29. Пучок лучей от рентгеновской трубки 1 попадает на изогнутый кварцевый кристалл-монокроматор 2, который фокусирует его на щель 3. Монохроматический пучок с расходимостью менее 1° и высотой около 10 мм попадает на образец, находящийся внутри печи 4. Дифрагированные лучи регистрируются сцинтилляционным счетчиком 5, который вращается относительно главной оси дифрактометра 6 по радиусу 500 мм. Вращение на счетчик и образец (отношение угловых скоростей вращения 2 : 1) передается от электродвигателя через передаточный механизм 7, редуктор 8 (передаточное отношение 50 : 1) и червячную передачу 9. Почти все металлические детали прибора выполнены из нержавеющей стали; кроме нее, внутри вакуумной камеры используют только стекло и тефлон. Система откачки камеры состоит из форвакуумного насоса, трехступенчатого ртутного диффузионного насоса и двухсекционной охлаждаемой азотом ловушки. В системе достигается вакуум 0,26 мн/м<sup>2</sup> ( $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст.). После откачки ка-

меры на высокий вакуум ее несколько раз «промывают» очищенным аргоном. Для поглощения остатков кислорода и азота применяют титановый геттер. Эти меры приводят к понижению парциальных давлений кислорода и азота на несколько порядков по сравнению с общим давлением внутри вакуумной камеры.

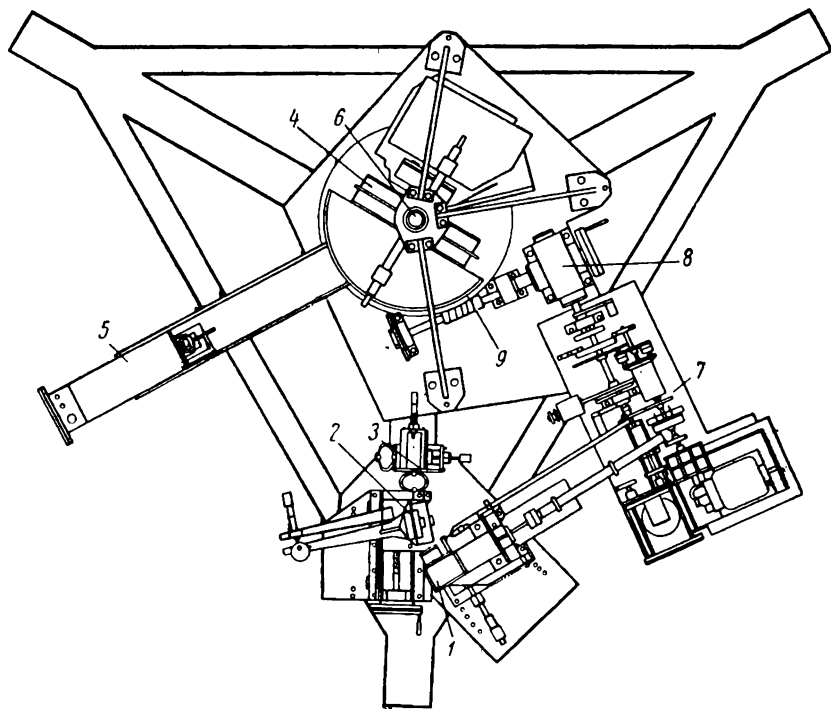


Рис. 29. Схема высокотемпературного рентгеновского дифрактометра (вид сверху) [475]

В установке Уилленса особого интереса заслуживает гониометрическое устройство. Для устранения люфтов в механизме вращения образца и счетчика в червячных парах, приводящих их во вращательное движение, к червячным колесам постоянно приложен противоположный момент, создаваемый винтовой пружиной. Для успешной работы такого устройства требуется высокая точность установки осей вращения, которая достигается применением двух пар прецизионных конических подшипников.

Для уменьшения влияния роста зерен на интенсивность дифрагированных лучей применяют образец специальной формы (рис. 30). К ободу колеса прикрепляют 15 трапециевидных пластинок из исследуемого материала, образующих кольцо диаметром 225 мм.

Толщина пластинок 3 мм. Колесо изготовляют из того же материала, что и образец. Колесо с образцом вращается в тороидальной печи, в нижней части которой прорезана щель для входа и выхода рентгеновских лучей. Место падения пучка на образец находится на расстоянии 90 мм от оси вращения колеса; таким образом, луч пробегает по поверхности образца путь в 565 мм, и в отражении участвует большое число зерен.

Печь дифрактометра (рис. 31) рассчитана на нагрев образца до 1200 °С. В ней абсолютно не используется керамика. Нагревательный элемент 4 помещен в водоохлаждаемый медный никелированный кожух 1. Окно для пропуски рентгеновских лучей 2 закрыто алюминиевой фольгой; между нагревателем и кожухом расположены два радиационных экрана 3. Обмотка нагревателя в виде системы спиралей 5 с алундовыми бусами-изоляторами 6 заключена в сварной герметический кожух 7; питание к спиральям подводится через металло-стеклянные вводы 8. Перед установкой

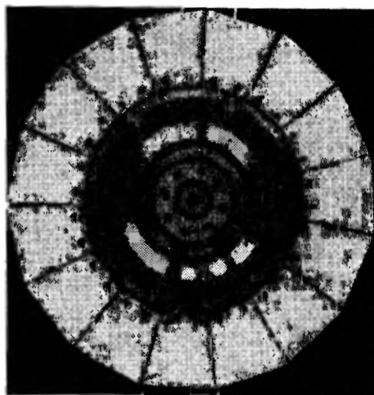


Рис. 30. Образец для высокотемпературного дифрактометра [475]

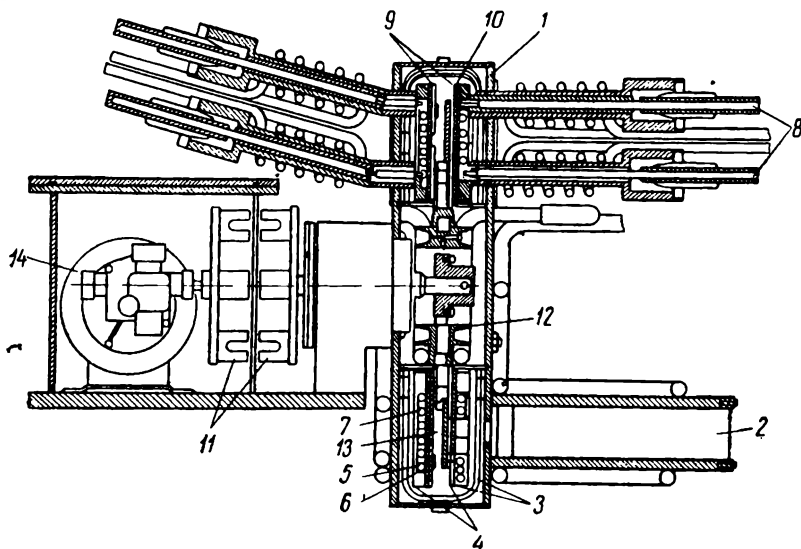


Рис. 31. Печь для высокотемпературного дифрактометра [475] (разрез)

нагревателя в дифрактометр кожух откачивают, заполняют аргоном и запаивают. Между образцом 10 и нагревателем ставят два экрана 9 из материала образца, предохраняющие его от паров никеля. Для уменьшения передачи тепла к валу образца на ступице образца сделаны охлаждающие ребра 12. В точке, для которой, согласно расчету, лучше всего соблюдаются условия абсолютно черного тела, устанавливают спай платина-платинородиевой термодуэлы 13. Электродвигатель 14, вращающий образец через магнитную муфту 11, также помещен в наполненный аргоном кожух из нержавеющей стали.

Приводной механизм высокотемпературного дифрактометра обеспечивает возможность непрерывного и ступенчатого сканирования. Схема управления дифрактометром позволяет работать и так, что вблизи пиков интенсивности сканирование ступенчатое (с шагом 0,01; 0,02 и 0,05°), а в промежутках — непрерывное, для чего в систему управления вводят соответствующую программу. Управление нагревом и охлаждением образца также программируют. После того как программы введены, эксперимент проводится автоматически.

Точность измерения параметров кристаллической решетки при высоких температурах при работе на дифрактометре Уилленса составляет  $\pm 0,0025\%$ .

#### *Высокотемпературная вакуумная приставка к дифрактометру УРС-50ИМ с рабочей температурой 2500—3000 °С*

Высокотемпературная приставка для порошкообразных образцов, сконструированная А. И. Богановым, А. П. Макаровым и В. С. Руденко [13], имеет, по-видимому, максимально высокую рабочую температуру среди приборов такого рода. В ней предусмотрены две системы нагрева: радиационный и при помощи электронной бомбардировки.

Схема приставки изображена на рис. 32. Порошкообразный образец запрессовывают в молибденовую или вольфрамовую кассету 1, вблизи которой расположен нагреватель в виде спирали из вольфрамовой проволоки диаметром 1,5 мм (2). С противоположной стороны образца помещается вольфрамовый катод 3 электронной пушки 10. При помощи радиационного нагрева достигается температура 2000 °С, при электронной бомбардировке образца — анода 2500—3000 °С.

Корпус держателя кассеты 4, выполненный из молибдена, коническими ножками опирается через цилиндрические экранные колпачки 5 на теплоизоляторы 6 из  $ZrO_2$ , запрессованные в стальной опорный диск 7. Вся система удерживается от перемещений при нагреве при помощи вольфрамовой пружины 8. Ток к электронной пушке или нагревателю подается через специальные шпильки 11 с системой водяного охлаждения 12. Вся нагреватель-

ная система окружена системой экранов 13. Для юстировки приставки имеются установочные микрометрические винты 9.

Корпус камеры охлаждается проточной водой. Падающий и дифрагированный лучи проходят через бериллиевые окна. Приставку откачивают сверху через U-образный патрубок при помощи диффузионного насоса ЦЗЛ-100 и форвакуумного насоса. Без

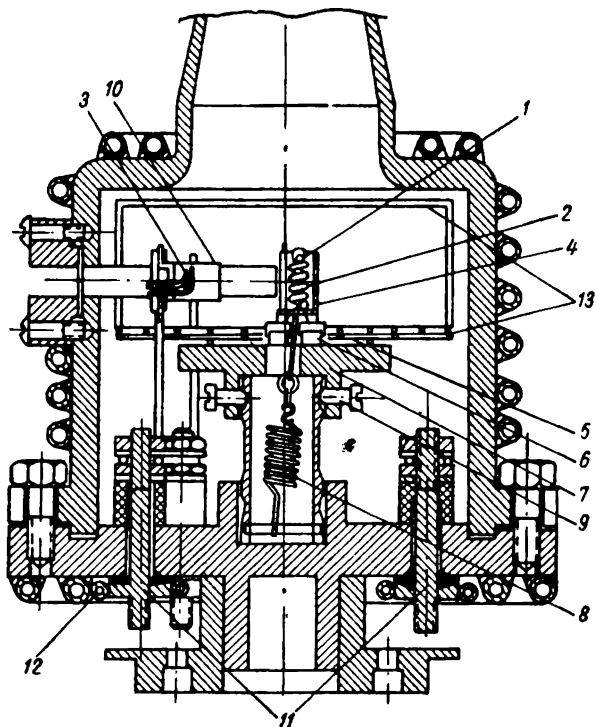


Рис. 32. Схема высокотемпературной приставки к дифрактометру УРС-50ИМ [13]

азотной ловушки в камере достигается вакуум  $0,65 \text{ мм/м}^2$  ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ ), с азотной ловушкой  $0,13 \text{ мм/м}^2$  ( $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ ). Диапазон углов дифракции  $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ .

Температуру образца, как правило, определяют по предварительной градуировке камеры. До  $1800^\circ \text{C}$  применяют высокотемпературную термопару Rh — 90% Rh 10% Pt. Точность измерения температуры  $\pm 30 \text{ град}$ . Камера [13] в основном предназначена для изучения высокотемпературных фазовых превращений тугоплавких окислов, однако может быть применена и для исследования металлов.



## 8. Точность измерений периодов кристаллической решетки и интенсивности дифрагированных лучей

Конечной целью высокотемпературного рентгенографического исследования является, как правило, отыскание (в исследуемом интервале температур) функциональной зависимости между периодами кристаллической решетки, интенсивностью дифракционных линий и диффузного рассеяния и температурой, из которой затем можно получить информацию о процессах, происходящих в металле при высоких температурах. Для получения этой функциональной зависимости, очевидно, необходимо в первую очередь обеспечить прецизионность при каждом отдельном измерении ( $T = \text{const}$ ), а затем построить соответствующую температурную зависимость с учетом точности каждого отдельного измерения и точности измерения температуры.

Все погрешности, присущие измерениям параметров кристаллической решетки при комнатной температуре, естественно, имеются и при высокотемпературном рентгенографировании. Эти погрешности обуславливаются физическими факторами: поглощением рентгеновских лучей образцом, сдвигом максимума интенсивности из-за неравномерности распределения фона, преломлением рентгеновских лучей. Они также зависят от приборов (эксцентриситет образца по отношению к оси цилиндрической камеры или главной оси гониометра, изменение размера рентгеновской пленки в результате фотографической обработки, относительное смещение линий на разных сторонах двусторонней пленки, расходимость рентгеновского пучка и т. п.). Характер величины ошибок измерения параметров кристаллической решетки в зависимости от угла дифракции рассмотрен в ряде работ [131, 320, 382, 458].

Основная закономерность, лежащая в основе всех методов прецизионного определения параметров кристаллической решетки, это то, что все ошибки измерения стремятся к нулю при приближении к углу дифракции  $\theta = 90^\circ$ . Действительно, дифференцируя уравнение Вульфа — Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (76)$$

по  $\theta$  и делая несложные преобразования, получим

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta. \quad (77)$$

Обычно результаты измерений параметров кристаллической решетки графически обрабатывают по одной из экстраполяционных функций, приведенных в табл. 13. Наиболее удовлетворительные результаты получаются при обработке по методу Нельсона и Райли. Все экстраполяционные функции протабулированы

и приводятся в соответствующих справочниках и руководствах [95].

Большое значение, в частности для высокотемпературной рентгенографии, имеют аналитические методы экстраполяционного нахождения уточненных значений параметров кристаллической решетки, основанные на методе наименьших квадратов [129, 207, 295]. Широко распространенный метод Когена [207] основан на том, что ошибки измерения полагают пропорциональными  $\cos^2\theta$ :

$$\frac{\Delta d}{c} \approx \cos^2 \theta. \quad (78)$$

Логарифмируем и возводим в квадрат уравнение Вульфа — Брега:

$$2 \ln d = -\ln \sin^2 \theta + 2 \ln \frac{n\lambda}{2}. \quad (79)$$

### Экстраполяционные функции

Таблица 13

Экстраполяционная функция	Характер экстраполяции	Литературный источник
$a = f(\theta)$	Криволинейная	[319]
$a = f\left[\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \cdot \operatorname{ctg} \theta\right]$		[443]
$a = f(\cos^2 \theta)$	Прямолинейная	[181]
$a = f\left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta}\right)$		[181]
$a = f\left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta}\right)$		[466]
$a = f\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}\right)\right]$		[443, 352]

Дифференцируя, получаем

$$2 \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{2n\Delta\lambda}{\lambda} \quad (80)$$

Так как  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \equiv 0$ , то

$$2 \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \quad (81)$$

Подставив выражение (78) в уравнение (81), получим:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \approx \cos^2 \theta \quad (82)$$

или

$$\Delta \sin^2 \theta \approx \sin^2 \theta \cos^2 \theta. \quad (83)$$

Откуда:

$$\Delta \sin^2 \theta = D \sin^2 \theta, \quad (84)$$

где  $D$  — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех линий, зафиксированных на данной рентгенограмме, но изменяющийся при переходе к другой рентгенограмме.

Для кубических кристаллов

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2), \quad (85)$$

а с учетом возможной ошибки в величине  $\sin^2 \theta$ :

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) = \sin^2 \theta_i - \Delta \sin^2 \theta_i. \quad (86)$$

Обозначив  $\frac{\lambda^2}{4a^2} = A$ ;  $h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 = \alpha_i$ ;  $10 \sin^2 2\theta_i = \delta_i$  и учитывая выражение (84), получим

$$A\alpha_i + D\delta_i = \sin^2 \theta_i. \quad (87)$$

Вследствие случайных ошибок величина  $A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i$  не равна в точности нулю. Для каждой рентгеновской интерференции имеет место отклонение  $v_i$ :

$$A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i = v_i. \quad (88)$$

Согласно методу наименьших квадратов наиболее точными значениями коэффициентов  $A$  и  $D$  является те, для которых

$$\Sigma v_i^2 = \min, \quad (89)$$

т. е.

$$\Sigma_i (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i)^2 = \min. \quad (90)$$

Для минимизации суммы в уравнении (90) нужно приравнять нулю первые производные  $\Sigma_i v_i^2$  по  $A$  и  $D$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \left( \sum_i v_i^2 \right) &= \sum_i \alpha_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \theta_i) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial D} \left( \sum_i v_i^2 \right) &= \sum_i \delta_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \theta_i) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

Отсюда получим систему так называемых нормальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (\sum_i \alpha_i^2) A + (\sum_i \alpha_i \delta_i) D &= \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ (\sum_i \alpha_i \delta_i) A + (\sum_i \delta_i^2) D &= \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

Легко находим  $A$  (величина  $D$  не представляет интереса):

$$A = \frac{\begin{vmatrix} \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i & \sum_i \alpha_i \delta_i \\ \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i & \sum_i \delta_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum_i \alpha_i^2 & \sum_i \alpha_i \delta_i \\ \sum_i \alpha_i \delta_i & \sum_i \delta_i^2 \end{vmatrix}} \quad (93)$$

Определив  $A$ , можно вычислить величину параметра кристаллической решетки кубического кристалла. При обработке экспериментальных данных, как правило, используют линии, для которых  $\theta \geq 60^\circ$ .

Для иллюстрации применения метода наименьших квадратов при высокотемпературном рентгенографировании металлов в табл. 14 приводятся результаты расчета параметра кристаллической решетки алюминия при  $298^\circ\text{C}$  по рентгенограмме, полученной в излучении медного антикатада [480].

Таблица 14  
Определение постоянной решетки алюминия при  $298^\circ\text{C}$   
по методу наименьших квадратов

$hkl$	$\lambda$	$\theta^\circ$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta}{(K_{\alpha_2} \rightarrow K_{\alpha_1})}$	$\delta$	$\alpha$
331	$K_{\alpha_1}$	55,486	0,67896	—	8,7	19
	$K_{\alpha_2}$	55,695	0,68236	0,67897		
420	$K_{\alpha_1}$	57,714	0,71468	—	8,2	20
	$K_{\alpha_2}$	57,942	0,71827	0,71470		
422	$K_{\alpha_1}$	67,763	0,85681	—	4,9	24
	$K_{\alpha_2}$	68,107	0,86096	0,85668		
331	$K_{\alpha_1}$	78,963	0,96334	—	1,4	27
511	$K_{\alpha_2}$	79,721	0,96814	0,96333	1,2	

Из табл. 14 получаются нормальные уравнения:

$$4132 \cdot A + 259,6 \cdot D = 147,5320;$$

$$959,6 \cdot A + 334,6 \cdot D = 34,2786.$$

Отсюда:  $A = 0,035671$ ;  $a = 0,40782_6$  нм ( $4,0782_6$  Å).

Метод Когена может быть распространен и на кристаллы тетрагональной и гексагональной сингоний. В этом случае уравнение (87) заменяется следующим:

$$A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i = \sin^2 \theta_i, \quad (94)$$

$$\text{где } A = \frac{\lambda^2}{4a^2}; \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}; \quad \alpha_i = h_i^2 + k_i^2; \quad \gamma_i = l_i^2; \quad \delta_i = 10 \sin^2 2\theta_i$$

для тетрагональных кристаллов и  $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$ ;  $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$ ;  $\alpha_i = h_i^2 + h_i k_i + k_i^2$ ;  $\gamma_i = l_i^2$ ;  $\delta_i = 10 \sin^2 2\theta_i$  — для гексагональных кристаллов. В этом случае система нормальных уравнений записывается в виде

$$\left. \begin{aligned} (\Sigma \alpha_i^2) A + (\Sigma \alpha_i \gamma_i) C + (\Sigma \alpha_i \delta_i) D &= \Sigma \alpha_i \sin^2 \theta_i; \\ (\Sigma \alpha_i \gamma_i) A + (\Sigma \gamma_i^2) C + (\Sigma \gamma_i \delta_i) D &= \Sigma \gamma_i \sin^2 \theta_i; \\ (\Sigma \alpha_i \delta_i) A + (\Sigma \gamma_i \delta_i) C + (\Sigma \delta_i^2) D &= \Sigma \delta_i \sin^2 \theta_i. \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

Аналогичным образом могут быть составлены уравнения и для кристаллов ромбической сингонии. В частности, метод Когена был применен для расчета параметров кристаллической решетки ромбического  $\alpha$ -U при высоких температурах [188].

При использовании для расчета параметров кристаллической решетки линий, полученных в широком интервале углов дифракции, ошибки измерения полагают пропорциональными  $\left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$  [311]:

$$\frac{\Delta d}{d} \approx \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (96)$$

При этом система нормальных уравнений (92) или (95) остается без изменений, а величина  $\delta$  приобретает значение

$$\delta = 10 \sin^2 2\theta \left( \frac{1}{\sin \theta} - \frac{1}{\theta} \right) \quad (97)$$

Существенный недостаток метода наименьших квадратов — то, что в нем не учитывается надежность проводимого измерения. Этот недостаток до некоторой степени устраняется при использовании модернизированного метода наименьших квадратов [295], в котором каждому измерению приписывается соответствующий вес, однако получающиеся при этом уравнения столь громоздки, что для решения их требуется использование средств машинной мате-

матики [351]. М. М. Уманский [129] предлагает принять в качестве весовой функции величину  $I \cdot \operatorname{tg} \theta$ , где  $I$  — интенсивность соответствующей интерференции. В этом случае расчеты менее громоздки.

Как видно из изложенного, применение аналитических методов экстраполяции при прецизионном измерении периодов кристаллической решетки довольно трудно, а в случае необходимости обработки большого числа рентгенограмм (как при высокотемпературных рентгеноструктурных исследованиях) вообще невозможно без применения электронных счетных машин. Большой интерес для высокотемпературной рентгенографии представляет графический безэталоновый метод прецизионного определения постоянных решетки, предложенный Б. М. Ровинским [115], основанный на том, что в узком интервале изменения величин периодов кристаллической решетки существует линейная зависимость между диаметрами дебаевских колец на рентгенограмме и периодом решетки. Для определения  $a$  в случае метода обратной съемки графически строят аналитические зависимости  $\operatorname{tg}(\pi - 2\theta) =$

$= \frac{D}{2A} = f(a)$  (где  $D$  — диаметр дебаевского кольца,  $A$  — расстояние образец — пленка) для линий  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ , а затем с помощью измеренных значений  $D_{K_{\alpha_1}}$  и  $D_{K_{\alpha_2}}$  строят графики в координатах  $A$ — $a$ . Такое построение (рис. 33) позволяет определить период решетки (или в общем случае межплоскостное расстояние  $d$ ) по пересечению прямых  $A = f(a)$  для  $K_{\alpha_1}$ - и  $K_{\alpha_2}$ -излучений с высокой степенью точности [ $\pm 0,000003$  н.м. ( $\pm 0,00003$  Å)] [115].

Метод Б. М. Ровинского автоматически учитывает изменения расстояния образец — пленка при высокотемпературных съемках; благодаря своей простоте и высокой точности этот метод нашел широкое применение при высокотемпературных рентгеновских исследованиях.

В настоящее время в связи с широким распространением дифрактометрических методов в высокотемпературной рентгенографии большое внимание уделяется точности измерения периодов кристаллической решетки при помощи рентгеновских дифрактометров. При дифрактометрических измерениях могут возникать ошибки в определении  $a$  в результате действия самых различных факторов: чисто физических эффектов (дисперсия, поляризация,

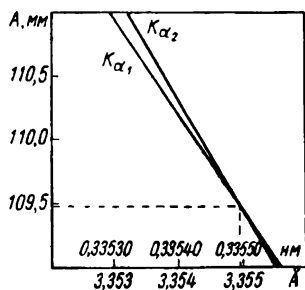


Рис. 33. Определение периода кристаллической решетки тантала при 1840 °С по безэталоновому методу. Линия (411,330);  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ -излучение;  $a = 0,335494 \pm 0,000003$  н.м. ( $3,35494 \pm 0,00003$  Å)

преломление рентгеновских лучей и т. п.); геометрии съемки (дивергенция рентгеновского пучка, влияние ширины диафрагм, поглощение в образце и т. п.); неисправности дифрактометра (неточность шкал, передаточных чисел шестерен, мертвые хода); неточности юстировки прибора, субъективных ошибок в измерении углов дифракции и т. д. Не останавливаясь детально на роли тех или иных ошибок при измерении периодов кристаллической решетки (этот вопрос детально рассмотрен в монографии Д. М. Хайкера и Л. С. Зевина [135]), следует указать на некоторые практические приемы обеспечения высокой точности измерений при работе на дифрактометре [458]: тщательная юстировка прибора по источнику рентгеновских лучей и эталонному кристаллу; изготовление идеально плоских образцов, поверхность которых строго совпадает с главной осью гониометра; рациональный выбор щелей; выбор условий измерения положения дифракционного пика, исключающих мертвые хода в гониометре и просчеты счетчика квантов; проведение измерений при  $2\theta > 155^\circ$ , что избавляет от необходимости применения экстраполяции.

Для экспериментального определения абсолютной точности измерения периодов кристаллической решетки Международный союз кристаллографов организовал в лабораториях многих стран прецизионное измерение постоянных решетки алмаза, кремния и вольфрама. Результаты измерений, выполненных на различной аппаратуре и с применением различных методик, представлены в табл. 15 (все данные приведены к  $25^\circ\text{C}$ , введена поправка на преломление рентгеновских лучей). Рассчитанная по результатам измерений средняя ошибка ( $\sim 0,01\%$ ) представляет, по-видимому, реальный предел абсолютной точности измерения периодов кристаллической решетки, хотя точность относительных измерений может быть значительно выше (например,  $0,00005\%$  при измерении на германии [436],  $0,0005\%$  при измерениях на вольфраме [169]).

Программирование задачи о температурной зависимости параметров кристаллической решетки произведено Спеддингом, Хэнаком и Дааном [425] для быстродействующей электронной счетной машины *IBM-650*. Для расчета параметров кубических кристаллов составленная ими программа требовала в качестве входных данных только значения углов дифракции и миллеровских индексов отражающих плоскостей. Для гексагональных кристаллов составляли программу, требующую предварительного знания приближенных значений параметров кристаллической решетки с точностью  $\pm 0,001 \text{ нм}$  ( $\pm 0,01 \text{ \AA}$ ). Затем методом последовательных приближений достигалось совпадение расчетной и экспериментальной дифракционной картины. Конечный результат выражается в виде эмпирической зависимости параметра  $R$  ( $R$  — период решетки или связанные с ним величины) от температуры в виде степенного ряда:

$$R = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (98)$$

При недостаточной точности измерений или при работе в узком интервале температур приходится ограничиваться первыми двумя членами в уравнении (98):

$$R = A + BT. \quad (99)$$

Представление результатов измерения параметров кристаллической решетки в виде степенного ряда, коэффициенты которого определяются по методу наименьших квадратов, общепринято. Для нахождения коэффициентов степенного ряда необходимо решить систему нормальных уравнений, которая для четырехчленного ряда (98) имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} An + B\sum_i T_i + C\sum_i T_i^2 + D\sum_i T_i^3 &= \sum_i R_i; \\ A\sum_i T_i + B\sum_i T_i^2 + C\sum_i T_i^3 + D\sum_i T_i^4 &= \sum_i T_i R_i; \\ A\sum_i T_i^2 + B\sum_i T_i^3 + C\sum_i T_i^4 + D\sum_i T_i^5 &= \sum_i T_i^2 R_i; \\ A\sum_i T_i^3 + B\sum_i T_i^4 + C\sum_i T_i^5 + D\sum_i T_i^6 &= \sum_i T_i^3 R_i, \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

где  $n$  — число измерений.

При определении по методу наименьших квадратов коэффициентов уравнения

$$R = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + \dots \quad (101)$$

возникает вопрос о числе членов ряда. Очевидно, что если  $R$  есть однозначная функция от температуры и имеется  $n$  пар значений  $R$  и  $T$ , то можно получить уравнение типа (101), содержащее  $n$  слагаемых в правой части, имеющих  $n$  коэффициентов, причем полученное уравнение будет хорошо описывать экспериментальную зависимость  $R = f(T)$ . Необходимо поэтому иметь критерий для ограничения числа членов полинома (101).

Можно воспользоваться критерием, основанным на теореме о гауссовом среднеквадратичном отклонении.

Если  $m$  — интересующее нас число членов полинома,  $n$  — число измерений, а  $R'$  — значение измеряемой величины  $R$ , полученной из уравнения (101), то

$$\Omega = \frac{\sum (R - R')^2}{n - m} = \min. \quad (102)$$

Практическое применение гауссового критерия требует весьма трудоемких выкладок. Поэтому в большинстве случаев пользуются более простым табличным способом. Функция  $R = f(T)$  представляется в виде таблицы, причем значения  $R$  берут через рав-



Международные определения периодов кристаллических решеток алмаза, кремния и вольфрама

Рентгеновая установка	Алмаз			Кремний			Вольфрам			Автор
	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	
Камера Unicam 70 диаметр 19 см. Термостатирование. Обработка результатов по методу Когена	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$	331 400 620	$0,356658 \pm 0,000013$ (3,56658 ± 0,00013)	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$	444 531 620	$0,543071 \pm 0,000010$ (5,43071 ± 0,00010)	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$	400 321	$0,316525 \pm 0,000022$ (3,16525 ± 0,00022)	В. Г. Пердок (Нидерланды)
(1) Камера Unicam диаметр 19 см и (2) камера Philips диаметр 11,46 см. Обработка результатов по Хессу	—	—	—	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ $\text{CuK}_{\beta}$	—	$(1)0,543047 \pm 0,000005$ (5,43047 ± 0,000007) (2)0,543055 ± 0,000007 (5,43055 ± 0,000007)	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ $\text{CuK}_{\beta}$	—	$(1)0,316513 \pm 0,000005$ (3,16513 ± 0,00005) (2)0,316530 ± 0,000003 (3,16530 ± 0,00003)	М. Франком(Si) и А. А. Балшин (W) (Великобритания)
Камера диаметр 6,4 см. Термостатирование	$\text{CoK}_{\beta}$	331	$0,356688 \pm 0,000003$ (3,56688 ± 0,00003)	$\text{CuK}_{\alpha_1}$	444	$0,543041 \pm 0,000009$ (5,43041 ± 0,00009)	$\text{CuK}_{\alpha_1}$ $\text{CuK}_{\beta}$	400 420	$0,316514 \pm 0,000005$ (3,16514 ± 0,00005)	М. Е. Спраунанис, В. Л. Джеймс (США)
Камера диаметр 19 см. Термостатирование. Экстраполяция по $\theta$	—	—	—	$\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$	—	$0,543072 \pm 0,000008$ (5,43072 ± 0,00008)	—	—	—	Дж. Адам (Великобритания)

Камера Norelco диаметром 11,46 см	—	—	—	CuK	—	0,543076 ± ±0,00007 (5,43076 ± ±0,00007)	—	—	Л. Е. Александр, Ж. Ж. Саммер (США)
Камера Norelco диаметром 11,46 см	CuK <sub>α<sub>1,2</sub></sub> CuK <sub>β</sub>	0,356703 ± ±0,000006 (3,56703 ± ±0,00006)	—	CuK <sub>α<sub>1,2</sub></sub> CuK <sub>β</sub>	—	0,543020 ± ±0,00011 (5,43020 ± ±0,00011)	—	0,316500 ± ±0,000008 (3,16500 ± ±0,00008)	К. Е. Бью (США)
Камера образной съемки. Измерение $\alpha$ по безэталонному методу	—	—	533 444	CuK <sub>α<sub>1</sub></sub>	—	0,543086 ± ±0,000004 (5,43086 ± ±0,00004)	—	—	Б. М. Ровинский, Е. П. Костоюкова (СССР)
Камера диаметром 6,3 см	—	—	444	CuK <sub>α<sub>1</sub></sub>	—	0,542949 ± ±0,000005 (5,42949 ± ±0,00005)	331	0,316491 ± ±0,000005 (3,16491 ± ±0,00005)	А. Ф. Ивиньш (СССР)
(1) РКУ-95 [129] (2) РКУ-114 [129] (3) РКФ-86Т [129] (4) КМСП [129]	—	—	—	—	—	(1,290,543040 ± ±0,000005 (5,43040 ± ±0,00005) (3,40,54305 ± ±0,00002x (5,4305x ± ±0,0002x)	—	(1,290,516530 ± ±0,000004 (5,16530 ± ±0,00004)	М. М. Уманский, З. К. Золтна, В. В. Зубенко (СССР)

Продолжение табл. 15

Рентгеновская установка	Алмаз			Кремний			Вольфрам			Автор
	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	(hkl)	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	
Камера Philips диаметром 11,46 см Экстраполяция по $\theta$	—	—	—	—	—	0,54304x ± ±0,00006x (5,4304x ± ±0,00006x)	—	—	—	Ж. Л. Аморос (Испания)
Симметричная фокусирующая камера диаметром 12 см. Экстраполяция по $\theta$ tg $\theta$	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ 400 331	—	0,356719 ± ±0,000006 (3,56719 ± ±0,000006)	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ 620 533 444	—	0,543052 ± ±0,000006 (5,43052 ± ±0,000006)	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ 321 400	—	0,316523 ± ±0,000004 (3,16523 ± ±0,000004)	С. Ф. Кемпгер (США)
Камера Norelco диаметром 11,46 см	—	—	—	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ $\text{CuK}\beta$ $\text{CrK}\alpha_{1,2}$ $\text{CrK}\beta$	—	0,543061 ± ±0,000015 (5,43061 ± ±0,000015) 0,543056 ± ±0,000015 (5,43056 ± ±0,000015)	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ WL $\alpha_1$	—	0,316531 ± ±0,000010 3,16531 ± ±0,00010 0,316532 ± ±0,000010 (3,16532 ± ±0,000010)	С. М. Митчелл (Канада)
(1) Дифрактометр Norelco. (2) Камера Philips диаметром 11,46 см	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$	—	(1)0,356709 ± ±0,000013 (3,56709 ± ±0,000013)	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$	—	(1)0,543019 ± ±0,000015 (5,43019 ± ±0,000015) (2)0,54303x ± ±0,00002x (5,4303x ± ±0,00002x)	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$	—	(1)0,316528 ± ±0,000013 (3,16528 ± ±0,00013) (2)0,316533 ± ±0,000030 (3,16533 ± ±0,000030)	М. Турнари (Франция)

(1) Дебьевская камера диаметром 5,7 см (2) Камера обратной съемки. Экстраполяция по $\lg \theta \cdot \sin 4\theta$ (3) Симметричная фокусирующая камера. Экстраполяция по $\cos^2 \theta$ . Все камеры помещали в вакуумный термостат	—	—	CuK $\alpha_1$ NiK CoK	—	(1)0,543066± ±0,00004 (5,43066± ±0,00004) (2)0,543069± ±0,00001 (5,43069± ±0,00001) (3)0,543063± ±0,00002 (5,43063± ±0,00002)	—	Х. Вейерер (ФРГ)
Дифрактометр Philips экстраполяция по $\cos^2 \theta$	—	—	CuK $\alpha_1$	444 533 620 531	0,543067± ±0,000003 (5,43067± ±0,00003)	—	Р. А. Койл, Р. И. Гаррод (Австралия)
Камера обратной съемки. Термостатирование	331	0,356696± ±0,000007 (3,56696± ±0,00007)	(1) CrK $\beta$ (2) CoK $\alpha_{1,2}$ (3) CuK $\alpha_1$	333 531 444	(1)0,316519± ±0,000016 (5,43063± ±0,00016) (2)0,543051± ±0,00011 (5,43051± ±0,00011) (3)0,543058± ±0,000008 (5,43058± ±0,00008)	222 400 420  (1) CoK $\alpha_{1,2}$ (2) CuK $\alpha_{1,2}$ (3) CuK $\beta$	М. Уилкенс (ФРГ)
Средние значения		0,356703± ±0,000010 (3,56703± ±0,00010) [0,009%]			0,543054± ±0,000017 (5,43054± ±0,00017) ±0,00009 [0,012%]		Средние значения

Продолжение табл. 15

Рентгеновская установка	Алмаз			Кремний			Вольфрам			Автор
	$\lambda$	$(hkl)$	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	$(hkl)$	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	$\lambda$	$(hkl)$	$a \pm \Delta a$ , нм (Å)	
Камера Philips диаметром 11,46 см Экстраполяция по $\theta$	—	—	—	—	—	0,54304x ± ± 0,00006x (5,4304x ± ± 0,0006x)	—	—	—	Ж. Л. Аморос (Испания)
Самметричная фокусирующая камера диаметром 12 см. Экстраполяция по $\theta$ ; ig $\theta$	$CuK_{\alpha_{1,2}}$ 400 331	—	0,356719 ± ± 0,000006 (3,56719 ± ± 0,00006)	$CuK_{\alpha_{1,2}}$ 620 533 444	—	0,543052 ± ± 0,000006 (5,43052 ± ± 0,00006)	$CuK_{\alpha_{1,2}}$ 321 400	—	0,316523 ± ± 0,000004 (3,16523 ± ± 0,00004)	С. Ф. Кемптер (США)
Камера Norelco диаметром 11,46 см	—	—	—	$CuK_{\alpha_{1,2}}$ $CuK_{\beta}$ $CrK_{\alpha_{1,2}}$ $CrK_{\beta}$	—	0,543061 ± ± 0,000015 (5,43061 ± ± 0,00015) 0,543056 ± ± 0,000015 (5,43056 ± ± 0,00015)	$CuK_{\alpha_{1,2}}$ $WLa_1$	—	0,316531 ± ± 0,000010 3,16531 ± ± 0,00010 0,316532 ± ± 0,000010 (3,16532 ± ± 0,00010)	С. М. Митчелл (Канада)
(1) Дифрактометр Norelco. (2) Камера Philips диаметром 11,46 см	$CuK_{\alpha_{1,2}}$	—	(1) 0,356709 ± ± 0,000013 (3,56709 ± ± 0,00013)	$CuK_{\alpha_{1,2}}$	—	(1) 0,543019 ± ± 0,000015 (5,43019 ± ± 0,00015) (2) 0,54303x ± ± 0,00002x (5,4303x ± ± 0,0002x)	$CuK_{\alpha_{1,2}}$	—	(1) 0,316528 ± ± 0,000013 (3,16528 ± ± 0,00013) (2) 0,316533 ± ± 0,000030 (3,16533 ± ± 0,00030)	М. Турнари (Франция)

<p>(1) Дебевская камера диаметром 5,7 см (2) Камера обратной съемки. Экстраполяция по <math>\lg \theta \cdot \sin 4\theta</math> (3) Симметричная фокусирующая камера. Экстраполяция по <math>\cos^2 \theta</math>. Все камеры помещали в вакуумный термостат</p>	—	—	CuK NiK CoK	—	<p>(1) 0,543066 ± 0,00004 (5,43066 ± 0,00004) (2) 0,543069 ± 0,00001 (5,43069 ± 0,00001) (3) 0,543063 ± 0,00002 (5,43063 ± 0,00002)</p>	—	—	—	Х. Вейерер (ФРГ)
<p>Дифрактометр Philips экстраполяция по <math>\cos^2 \theta</math></p>	—	—	CuK $\alpha_1$	<p>444 533 620 531</p>	<p>0,543067 ± 0,000003 (5,43067 ± 0,00003)</p>	—	—	—	Р. А. Коил, Р. И. Гаррод (Австралия)
<p>Камера обратной съемки. Термостатирование</p>	331	<p>0,356696 ± 0,000007 (3,56696 ± 0,00007)</p>	<p>(1) CrK<math>\beta</math> (2) CoK<math>\alpha_{1,2}</math> (3) CuK<math>\alpha_1</math></p>	<p>(1) CoK<math>\alpha_{1,2}</math> (2) CuK<math>\alpha_{1,2}</math> (3) CuK<math>\beta</math></p>	<p>(1) 0,543063 ± 0,000016 (5,43063 ± 0,00016) (2) 0,543051 ± 0,000011 (5,43051 ± 0,00011) (3) 0,543058 ± 0,000008 (5,43058 ± 0,00008)</p>	<p>222 400 420</p>	<p>(1) 0,316519 ± 0,000006 (3,16519 ± 0,00006) (2) 0,316521 ± 0,000007 (3,16521 ± 0,00007)</p>	—	М. Уилкенс (ФРГ)
<p>Средние значения</p>	—	<p>0,356703 ± 0,000010 (3,56703 ± 0,00010) [0,009%]</p>	—	—	<p>0,543054 ± 0,000017 (5,43054 ± 0,00017) [0,012%]</p>	—	—	—	Средние значения

## Обработка результатов изучения теплового расширения хрома

Температура °С	$a$		$\Delta a$		$\Delta^2 a'$		$\Delta^3 a$	
	$н.м.$	$\text{Å}$	$н.м. \cdot 10^5$	$\text{Å} \cdot 10^4$	$н.м. \cdot 10^5$	$\text{Å} \cdot 10^4$	$н.м. \cdot 10^5$	$\text{Å} \cdot 10^4$
50	0,28852	2,8852						
100	0,28862	2,8862	10	10	1	1		
150	0,28873	2,8873	11	11	1	1	0	0
200	0,28885	2,8885	12	12	1	1	0	0
250	0,28898	2,8898	13	13	0	0	0	0
300	0,28911	2,8911	13	13	1	1	-1	-1
350	0,28925	2,8925	14	14	1	1	1	1
400	0,28940	2,8940	15	15	1	1	0	0
450	0,28956	2,8956	16	16	1	1	0	0
500	0,28973	2,8973	17	17	0	0	-1	-1
550	0,28990	2,8990	17	17	0	0	0	0
600	0,29007	2,9007	17	17	3	3	3	3
650	0,29027	2,9027	20	20				
700	0,29046	2,9046	19	19	-1	-1	-4	-4

ные интервалы изменения температуры. Затем находят последовательные разности

$$\left. \begin{aligned} \Delta R &= R(T_1) - R(T_2); \\ \Delta^2 R &= \Delta R(T_1, T_2) - \Delta R(T_2, T_3); \\ \Delta^3 R &= \Delta^2 R(T_1, T_2, T_3) - \Delta^2 R(T_2, T_3, T_4) \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

и если последовательные разности  $m$ -го порядка от  $R(\Delta^m R)$  при постоянном  $\Delta T$  являются постоянными или, начиная с  $m$ -го порядка, меняются очень мало и имеют случайный характер ( $\sum \Delta_i^m R = 0$ ), то  $R(T)$  принимает форму многочлена относительно

$T$ , причем наивысший показатель степени в нем равен  $m$  [134]. Для примера в табл. 16 приведены результаты обработки данных по температурной зависимости параметра кристаллической решетки хрома в интервале 40—725 °C. Как видно из таблицы, можно ограничиться членами с  $T^2$ . В некоторых работах, в особенности — в выполненных в тридцатых годах (например, [373]), наблюдается тенденция представлять результаты в виде степенного ряда с большим числом членов (до 5—6), что вряд ли целесообразно.

В случае нерегулярностей в температурном ходе параметров кристаллической решетки, например вблизи  $\lambda$ -точки, применение обработки результатов по методу наименьших квадратов затруднительно. На практике в таких случаях кривые  $R = f(T)$  приходится строить по точкам, что вызывает особо высокие требования к проведению экспериментов.

При решении большинства задач высокотемпературной рентгенографии металлов приходится иметь дело с двумя различными случаями измерения интенсивности (или скорости счета импульсов счетчиком): алгебраическим сложением интенсивностей (вычитание фона, измерение интегральной интенсивности и т. п.) и нахождением отношения интенсивностей (фазовый анализ, температурная или временная зависимость интенсивности и т. п.). Для этих двух случаев проведен анализ условий минимизации ошибок в интенсивности дифракционных пиков. Установлено, что в первом случае следует использовать автоматический метод регистрации при постоянном времени измерения, а во втором — автоматическую регистрацию с прибавлением к измеряемой скорости счета постоянной частоты [135].

Точное измерение интенсивности дифрагированных лучей при высокотемпературном рентгенографировании — задача очень сложная. Не говоря уже о том, что измерения интенсивности сами по себе не особенно точны в силу несовершенства регистрирующей аппаратуры и статистических ошибок счета импульсов<sup>1</sup>, на изме-

<sup>1</sup> При регистрации дифракционной картины при помощи ионизационной установки.



ряемую (по сути дела) температурную зависимость атомного фактора рассеяния

$$F_T = F_0 e^{-M(T)}$$

накладывается большое число эффектов. Кроме эффектов, связанных с некоторым изменением геометрии съемки, которые могут быть учтены, имеются эффекты, связанные с физическими процессами, протекающими при высоких температурах: изменение поглощения рентгеновских лучей, изменение степени влияния экстинкции, изменение характера текстуры, рекристаллизация и рост зерен и т. д. Очевидно, что количественно учесть все побочные факторы, влияющие на интенсивность дифрагированных лучей при высокотемпературном рентгенографировании, практически невозможно.

Поэтому даже при работе на самой совершенной высокотемпературной рентгеновской аппаратуре вряд ли можно количественно интерпретировать информацию, полученную из температурной зависимости интенсивности дифракции рентгеновских лучей, особенно если измерения проводят в широком интервале температур. Однако, проводя эксперимент в сравнительно узком интервале температур и используя в качестве объектов исследования чистые металлы (лучше всего в виде монокристаллов), можно добиться получения количественных данных об изменении интенсивности дифракции рентгеновских лучей в зависимости от изменения тепловых свойств кристаллической решетки.

По-видимому, дальнейшее усовершенствование рентгеновской аппаратуры (создание рентгеновских трубок, позволяющих проводить скоростные съемки с кристаллами-монокроматолами, улучшение электронного оборудования дифрактометров, применение высокоэффективных счетчиков квантов, автоматических дифференциальных фильтров, дискриминаторов и т. п.) будет способствовать более широкому применению измерений интенсивности при высокотемпературном рентгенографическом исследовании металлов.

В ряде случаев при высокотемпературном исследовании структуры металлов приходится изучать форму дифракционных пиков. Не останавливаясь подробно на методике решения такого рода задач, отметим, что измеренные дифракционные профили являются сверткой «идеального» профиля и функции, описывающей влияние инструментальных факторов [7]. Как правило, ограничиваются определением ширины интерференционных линий, используя для исключения инструментальных факторов измерение ширины линий стандартного образца из металла с большими областями когерентного рассеяния, в котором отсутствуют искажения II рода. Однако этот метод практически не применим для высокотемпературных съемок из-за невозможности введения эталона.

Безэталонный метод гармонического анализа формы линий мало применим из-за его трудоемкости и трудности получения достаточно точной записи формы пиков при высоких температурах. По этой причине в настоящее время обычно прибегают к довольно грубым оценкам изменения профиля дифракционных линий при высокотемпературном рентгенографировании металлов.

## ГЛАВА III

### МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ В ФИЗИЧЕСКОМ МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ

#### 1. Изучение термического расширения и фазовых переходов в чистых металлах

Среди многочисленных приложений метода высокотемпературной рентгенографии в физическом металловедении важнейшим является изучение фазовых переходов I и II рода и термического расширения металлов. Задача сводится к изучению кристаллической структуры (т. е. взаимного расположения атомов и расстояний между ними) металлов при высоких температурах и получению температурной зависимости межатомных расстояний или параметров кристаллической решетки. Кристаллическую структуру изучают, естественно, теми же методами, которые используются для определения кристаллической структуры при комнатной температуре.

Высокотемпературная рентгенография во многих случаях — единственный надежный метод установления наличия и природы фазовых переходов в металлах, поскольку высокотемпературные модификации чистых металлов, как правило, не могут быть закалены, стабилизация же этих модификаций введением легирующих элементов и закалкой полученных сплавов связана с большими трудностями. Кроме того, эта методика может привести к образованию металлостабильных фаз. Изучение же температурной зависимости физических свойств металлов: термического расширения (дилатометрия), электропроводности, теплоемкости, эффекта Мёссбауэра и т. п., хотя и может дать сведения о наличии или отсутствии фазовых превращений, но не дает прямых сведений о структуре. Без результатов высокотемпературных рентгенографических исследований никакие суждения о полиморфизме чистых металлов и тем более о структуре высокотемпературных фаз нельзя считать окончательными. Существует много примеров ошибочных суждений о фазовых переходах I рода в металлах,

сделанных на основании изучения косвенных свойств или структуры сплавов после закалки и опровергнутых затем прямыми экспериментами по изучению высокотемпературной структуры.

Изучение теплового расширения чистых металлов методом высокотемпературной рентгенографии, казалось бы, — достаточно тривиальная задача, поскольку те же вопросы с меньшими экспериментальными трудностями и зачастую с большей точностью решаются с применением дилатометрического метода. Однако несомненным преимуществом метода высокотемпературной рентгенографии является возможность проведения исследования на микрообразцах, что особенно ценно при изучении радиоактивных, редких или не существующих в природе металлов (например, америция и кюрия). Изучение анизотропии термического расширения (в общем случае — тензора термического расширения) не только на монокристаллических [54], но и на поликристаллических образцах, а также измерение «парциальных» коэффициентов теплового расширения в смеси фаз могут быть проведены при помощи метода высокотемпературной рентгенографии.

«Рентгеновская дилатометрия», кроме того, дает возможность дифференцировать фазовые переходы I и II рода, что методами обычной дилатометрии весьма затруднительно, так как даже самые прецизионные дилатометры в силу своей инерционности не всегда могут отличить изменение длины образца с температурой  $l = f(T)$  при фазовых переходах II рода от разрыва непрерывности кривой  $l = f(T)$  при фазовых переходах I рода.

Расшифровка рентгенограмм, полученных при высокой температуре, обычно не связана с существенными трудностями, поскольку большинство металлов при высоких температурах имеет простые кристаллические структуры типа  $\alpha$ -Fe (объемноцентрированная кубическая — ОЦК, пространственная группа  $O_h^h - Im\bar{3}m$ ), Si (гранецентрированная кубическая — ГЦК, пространственная группа  $O_h^h - Fm\bar{3}m$ ) или Mg (гексагональная плотноупакованная — ГПУ, пространственная группа  $D_{6h}^{2d} - P_{6/mmc}^{6_3}$ ); в большинстве случаев для установления взаимного расположения атомов не приходится прибегать к анализу интенсивностей дифракционных линий. Однако для таких металлов, как Mn, U, Np, Pu и некоторые другие (связи в которых могут носить смешанный ковалентно-металлический характер), обладающих и при высоких температурах сложными кристаллическими решетками, расшифровка структуры представляет достаточно сложную задачу, для решения которой требуется прецизионное измерение интенсивностей рентгеновских интерференций и последующая трудоемкая обработка результатов с привлечением средств машинной математики [72, 137, 138].

Определение коэффициентов теплового расширения сводится к дифференцированию (аналитическому или графическому) урав-

нения для температурной зависимости параметров кристаллической решетки  $a = f(T)$ .

Ниже приводятся результаты изучения структуры чистых металлов, полученные методом высокотемпературной рентгенографии. Из рассмотрения выпали легкоплавкие металлы (Rb, Cs, Hg, Ga и т. п.), для которых понятие высокотемпературной рентгенографии, т. е. рентгенографирования при температуре выше комнатной, теряет смысл, и металлы, структура которых при высоких температурах еще не исследовалась (Ba, Ra, Tc и т. д.).

**А л ю м и н и й.** Высокотемпературному рентгенографическому исследованию алюминия посвящено большое число работ [2, 205, 237, 240, 353, 360]. Структура гранцентрированного куба сохранялась вплоть до предплавильных температур. Значения параметров кристаллической решетки алюминия при высоких температурах, полученные разными авторами, хорошо совпадают. Температурная зависимость постоянной решетки описывается уравнением<sup>1</sup> [480]:

$$a_{i, \text{с}} = 4,04723 (1 + 22,30 \cdot 10^{-6}t + 10,69 \cdot 10^{-9}t^2). \quad (104)$$

Для коэффициента линейного расширения в интервале 20—100 °C получены хорошо совпадающие значения:  $24,3 \cdot 10^{-6}$  [53],  $23,8 \cdot 10^{-6}$  [480],  $22,5 \cdot 10^{-6}$  [321],  $24,4 \cdot 10^{-6}$  [61],  $23,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [434].

**Б е р и л л и й.** Вопрос о существовании фазовых превращений в бериллий в течение длительного времени оставался открытым. В 1933 г. Джегер и Занстра [306] высказали предположение, что при 500—700 °C гексагональная плотноупакованная решетка  $\alpha$ -Be переходит в сложную гексагональную решетку, содержащую 60 атомов в элементарной ячейке [ $a = 0,71$  нм (7,1 Å);  $c = 1,08$  нм (10,8 Å);  $\frac{c}{a} = 1,52$ ]. Сходные результаты были получены Сидху и Генри [410] при изучении закаленных образцов сплавов бериллия с золотом [0,02—30,0% (ат.) Au] и А. И. Бубликом и Б. Я. Пинесом [17] при исследовании тонких пленок сплавов бериллия ванадием. С другой стороны, при высокотемпературных рентгенографических исследованиях бериллия в интервале 20—1000 °C [78, 79, 265, 362, 467] никаких фазовых переходов обнаружено не было. Значения параметров кристаллической решетки бериллия при комнатной и повышенных температурах, полученные в различных работах, существенно отличаются одни от других, так как примеси в бериллии значительно влияют на величину параметров [5].

Высокоочищенный бериллий чистотой 99,96% исследовали в работе В. М. Амоненко и др. [6] при температурах 20—1280 °C. На рис. 34 приведена температурная зависимость параметров

<sup>1</sup> Здесь и далее уравнения, описывающие температурную зависимость периодов кристаллической решетки, даны в ангстремах.

кристаллической решетки бериллия. При температурах выше 1254 °С, в случае съемки в  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении, линии от плоскостей (112) и (201)  $\alpha$ -Ве исчезали (рис. 35). Для определения структуры высокотемпературной модификации проводили съемки в  $\text{CuK}_\alpha$ -,  $\text{CoK}_\alpha$ - и  $\text{VK}_\alpha$ -излучениях. В кобальтовом излучении наблюдалась линия под углом  $82^\circ 30'$ , незначительно смещающаяся при возрастании температуры в область меньших углов дифракции; в ванадиевом излучении линия наблюдалась под углом  $\sim 78^\circ$  (рис. 35). Полученные линии были проиндицированы как (200) ( $\text{VK}_\alpha$ -излуче-

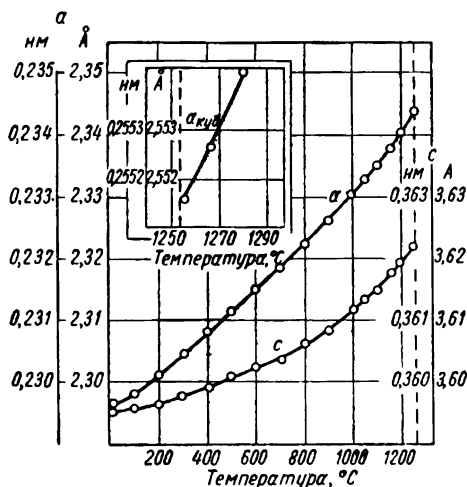


Рис. 34. Зависимость параметров кристаллических решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -бериллия от температуры [6]

ние) и (220) ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) объемноцентрированной кубической решетки с параметром 0,25515 нм (2,5515 Å) при температуре превращения. Гранецентрированной кубической решетке эти линии принадлежать не могли, так как в этом случае наблюдалась бы интенсивная линия (311) в медном излучении, чего на самом деле не происходит.

Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения (линейных —  $\alpha_{||}$  и  $\alpha_{\perp}$  для  $\alpha$ -Ве и  $\alpha_{\text{куб}}$  для  $\beta$ -Ве и объемных —  $\alpha_V$ ) приведена на рис. 36. Коэффициенты теплового расширения  $\beta$ -Ве значительно выше, чем  $\alpha$ -Ве. Это, а также резкое возрастание диффузного фона на рентгенограммах при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе свидетельствует о том, что характеристическая (дебаевская) температура  $\beta$ -Ве ниже, чем  $\alpha$ -Ве. В точке фазового перехода I рода (1254 °С) значение атомного объема претерпевает скачок ( $\frac{\Delta V}{V} = -3,5\%$ ).

Аналогичные результаты получены Мартином и Муром [332] при изучении структуры бериллия промышленной чистоты.

Ванадий. Структуру ванадия в интервале температур 10—60 °С исследовали Джеймс и Страуманис [308]. Чистота металла существенно влияет на величину параметра кристаллической решетки объемноцентрированного кубического ванадия и на величину коэффициента теплового расширения (табл. 17).

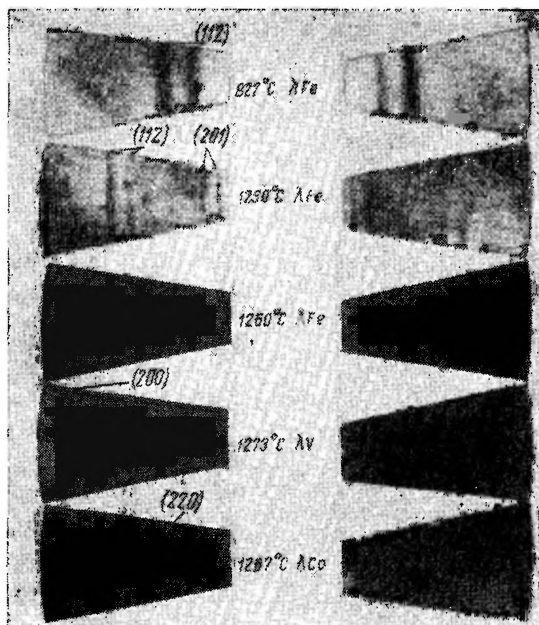


Рис. 35. Рентгенограммы бериллия, полученные при высоких температурах в камере обратной съемки [6]

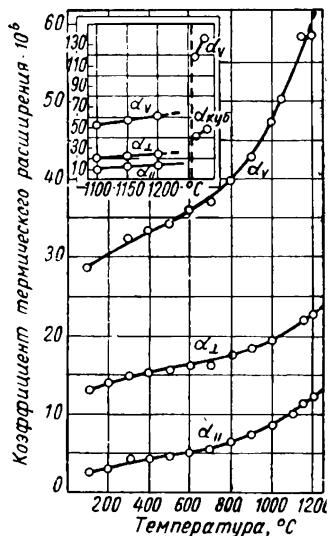


Рис. 36. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ве [5]:

$\alpha_{II}$  — коэффициент линейного расширения  $\alpha_{II}$  Ве вдоль гексагональной оси [001];  $\alpha_I$  — коэффициент линейного расширения в направлениях, перпендикулярных [001];  $\alpha_{куб}$  — коэффициент линейного расширения  $\beta$ -Ве;  $\alpha_V$  — коэффициент объемного расширения

В интервале 20—720 °С структуру ванадия изучал Сейболт [402]: никаких фазовых превращений при этих температурах не найдено, среднее значение коэффициента линейного расширения составляет  $(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Имеются противоречивые сведения о фазовом переходе в ванадии при  $1550 \pm 10 \text{ °C}$  [334, 403]. Однако последние исследования [21] показывают, что в интервале температур 20—1650 °С фазовые превращения в ванадии отсут-

Влияние степени чистоты на тепловое расширение ванадия

Чистота, %	$a_{20} \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ нм } (\text{Å})$	$\alpha_{10-60} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$
99,972	$0,30240 \pm 0,00001 (3,0240 \pm 0,0001)$	8,96
99,87	$0,303183 \pm 0,000005 (3,03183 \pm 0,00005)$	11,57

ствуют. Температурная зависимость периода  $a$  ОЦК решетки ванадия в исследуемом интервале выражается уравнением

$$a_t, \text{ } ^\circ\text{C} = 3,0296 (1 + 7,314 \cdot 10^{-6}t + 2,944 \cdot 10^{-10}t^2). \quad (105)$$

В и с м у т. Результаты высокотемпературных рентгенографических исследований висмута, проведенных рядом авторов [53, 258, 473], в основном совпадают. Ромбоэдрическая решетка висмута стабильна во всем исследованном интервале температур (18,5—268 °C), хотя при 246—268 °C наблюдается некоторая аномалия коэффициента теплового расширения [109], которую иногда объясняют фазовым переходом I рода. Наличие фазового перехода при 75 °C при высокотемпературном рентгенографическом исследовании не подтвердилось. Коэффициент линейного расширения вдоль главной оси элементарной ячейки ( $\alpha_{[111]}$ ) составляет [267]:

$$\alpha_t, \text{ } ^\circ\text{C} = 14,4 \cdot 10^{-6} + 25,4 \cdot 10^{-9} (t - 25). \quad (106)$$

В о л ь ф р а м. Структуру вольфрама исследовали при температурах 20—3100 °C [216, 227, 296, 393]. Так называемый  $\beta$ -W обнаружен не был; по мнению Хегга и Шенберга [279],  $\beta$ -W является не модификацией вольфрама, а оксидной фазой  $W_3O$ . При 25—878 °C зависимость параметра объемноцентрированной кубической решетки вольфрама от температуры имеет вид [227]

$$a_t, \text{ } ^\circ\text{C} = 3,1646 (1 + 4,549 \cdot 10^{-6}t + 1,000 \cdot 10^{-9}t^2). \quad (107)$$

Среднее значение коэффициента линейного расширения в интервале 20—3000 °C составляет  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [393].

Г а ф н и й. Предположение о наличии у гафния фазового перехода I рода (ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК) было высказано Цвикером в 1926 г. [498]; основанием служило наличие такого перехода у аналогов гафния — титана и циркония. По результатам измерения электросопротивления довольно чистого гафния температура перехода была определена равной  $1950 \pm 100 \text{ } ^\circ\text{C}$  [243], а по данным рентгеноструктурного анализа закаленных с различной температуры сплавов Hf — Zr при экстраполяции их на чистый металл [310 °C [227].



Высокотемпературное рентгенографическое исследование гафния при 1420—2115 °С было проведено Россом и Юм-Розери [393] на металле, содержащем ~3,1% Zr и менее 0,001% других примесей. Результаты измерения параметров кристаллической решетки приведены на рис. 37. Как видно, при 1990 ± 50 °С компактная гексагональная решетка α-Nf переходит в объемноцентрированную кубическую, принадлежащую β-Nf. Значение атомного объема в точке фазового перехода претерпевает скачок ( $\frac{\Delta V}{V} \approx -1,5\%$ ). Высокочистый гафний исследовали рентгенографи-

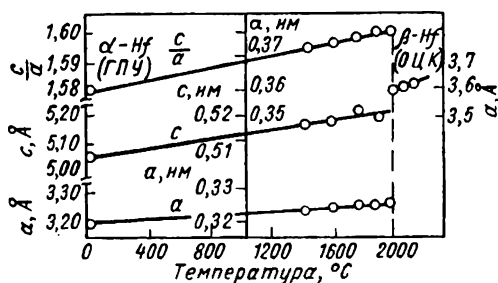


Рис. 37. Температурная зависимость параметров кристаллических решеток α- и β-гафния [393]

чески в интервале температур 25—1800 °С [392]. Температура фазового перехода составляет для него 1750—1766 °С, результаты измерения параметров кристаллических решеток α- и β-Nf приведены в табл. 18.

Таблица 18

Периоды кристаллической решетки гафния при высоких температурах

Температура, °С	a		c		Примечание
	нм	Å	нм	Å	
25	0,3198	3,198	0,5061	5,061	} α-Nf
500	0,3210	3,210	0,5081	5,081	
1000	0,3218	3,218	0,5112	5,112	
1500	0,3227	3,227	—	—	
1800	0,3615	3,615	—	—	

Германий. Тепловое расширение решетки германия в интервале 10—50 °С изучали Страуманис и Ака [435]. Результаты измерения параметров кристаллической решетки германия чистой 99,99 и 99,999% представлены в табл. 19. Коэффициенты ли-

Периоды кристаллической решетки германия различной чистоты

Температура °C	a для германия чистоты			
	99,99%		99,999%	
	н.м.	Å	н.м.	Å
10	0,565676	5,65676	0,5656809	5,656809
20	0,565718	5,65718	—	—
30	0,565747	5,65747	0,5657477	5,657477
40	0,565782	5,65782	—	—
50	0,565828	5,65828	0,5659857	5,659857

нейного расширения соответственно составляют  $6,65 \cdot 10^{-6}$  и  $5,92 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Еще более низкое значение  $\alpha$  получено в работе Е. М. Гололобова и Н. М. Сироты [34] —  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

В интервале температур 20—840 °C структура германия чистой 99,9% изучалась в работе Нитки [357]: кубическая решетка алмазного типа не претерпевает никаких превращений, среднее значение коэффициента линейного расширения составляет  $7,13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Для температурной зависимости параметра кристаллической решетки германия чистой 99,9999% в интервале 20—900 °C получено уравнение [409]:

$$a_{t, \text{ } ^\circ\text{C}} = 5,64573 (1 + 5,019 \cdot 10^{-6}t + 1,230 \cdot 10^{-9}t^2 + 5,420 \cdot 10^{-12}t^3 - 4,000 \cdot 10^{-15}t^4). \quad (108)$$

Согласно работе [221] среднее значение коэффициента линейного расширения германия при 20—800 °C составляет  $6,01 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

В тонких пленках иногда наблюдают образование метастабильной тетрагональной модификации германия  $a = 0,593 \pm \pm 0,001 \text{ н.м.}$  ( $5,93 \pm 0,01 \text{ Å}$ ),  $c = 0,698 \pm 0,001 \text{ н.м.}$  ( $6,98 \pm 0,01 \text{ Å}$ ) [315].

**Железо.** Первые работы по изучению высокотемпературной структуры железа были проведены Вестгреном [243, 469, 470], в них показано, что  $\beta$ -железо по структуре аналогично  $\alpha$ -железу, что  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение заключается в переходе объемноцентрированной кубической решетки в гранецентрированную кубическую и что  $\delta$ -железо имеет структуру  $\alpha$ -железа. В ряде последующих работ [183, 240, 266, 285, 361, 375] были подтверждены результаты Вестгрена и вычислены коэффициенты теплового расширения модификаций железа. Наиболее чистое железо (99,97%) исследовали в работе Базинского, Юм-Розери и Саттона [157]; результаты измерения параметров кристаллических реше-

ток  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -Fe в интервале 20—1502 °С показаны на рис. 38. Температуры  $\alpha \rightarrow \beta$ - и  $\gamma \rightarrow \delta$ -переходов в железе определены равными 916 и 1389 °С соответственно, что очень близко к значениям, принятым в настоящее время (911 и 1392 °С [25]).

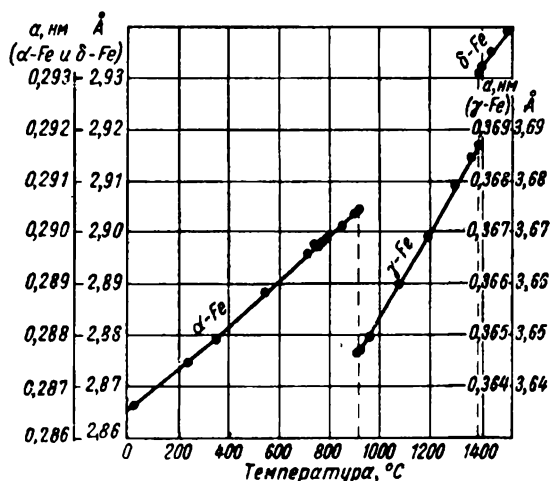


Рис. 38. Температурная зависимость параметров кристаллических решеток модификаций железа [157]

На кривой  $\alpha_{\alpha\text{-Fe}} = f(T)$ , по данным работ [157, 260], вблизи температуры ферромагнитного превращения (770 °С) не обнаружена аномалия теплового расширения, вероятно, в связи с тем, что параметр кристаллической решетки измеряли через довольно большие температурные интервалы.

Результаты измерения параметров кристаллических решеток модификаций железа, полученные разными исследователями, в основном совпадают. Несколько особняком стоят данные, полученные в работе [321]: при измерении параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe в интервале 22—366 °С обнаружена некоторая анизотропия коэффициента линейного расширения вдоль кристаллографических направлений [310] и [111]:

Интервал температур, °С.	22—100	22—200	22—300
$\alpha_{[310]} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	10,83	11,02	11,42
$\alpha_{[111]} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	11,64	11,78	12,06

Этот эффект связывался с присущей кубическим кристаллам анизотропией упругих постоянных. Такое объяснение маловероятно, но возможно, что это различие в коэффициентах линейного расширения ферромагнитного  $\alpha$ -Fe (если оно не связано с чисто приборными эффектами, так как линии (310) и (222) в работе [321] рентгенографировались в излучениях с разной длиной волны) связано с магнитной анизотропией железа.

В точках  $\alpha \rightarrow \gamma$ - и  $\gamma \rightarrow \delta$ -переходов величина атомного объема железа претерпевает скачки (рис. 39), причем кривые  $V_{am} = f(t)$  для  $\alpha$ -Fe и  $\delta$ -Fe по существу продолжают одна другую.

**Золото.** Структура золота при высоких температурах исследовалась в ряде работ [240, 268, 347] до температуры 1050 °C. Гранецентрированная кубическая структура устойчива в широком интервале температур. Согласно данным Дутта и Дайала

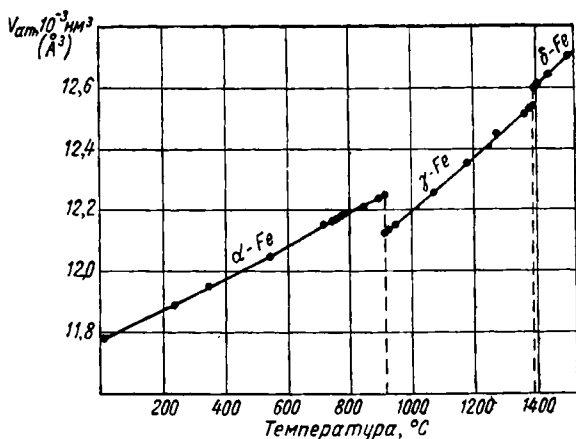


Рис. 39. Зависимость атомного объема железа от температуры [157]

[226], температурная зависимость коэффициента линейного расширения описывается уравнением

$$\alpha_{t^{\circ}\text{C}} = 13,99 \cdot 10^{-6} + 4,91 \cdot 10^{-9}t. \quad (109)$$

В работе В. А. Вальчииковской, О. И. Рыбайло и Г. П. Кушта [19] для температурной зависимости параметра кристаллической решетки золота в интервале температур 16—700 °C получено уравнение:

$$a_{t^{\circ}\text{C}} = 4,07812 (1 + 17,22 \cdot 10^{-9}t + 1,8 \cdot 10^{-9}t^2). \quad (110)$$

**Индий.** Структуру индия изучали методом высокотемпературной рентгенографии до температур 135—141 °C (температура плавления 156,17 °C) [396, 407, 422]. При всех температурах исследования стабильна тетрагональная объемноцентрированная решетка (пространственная группа  $D_{4h}^2 - I_{mmm}^4$ ). Согласно Грехему [270] для температурной зависимости параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения в интервале — 183 ÷ + 135 °C справедливы следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned}
 a_{t, \text{ } ^\circ\text{C}} &= 4,5514 [1 + 2,59 \cdot 10^{-5}(t + 273) + 1,15 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2]; \\
 c_{t, \text{ } ^\circ\text{C}} &= 4,9240 [1 + 2,59 \cdot 10^{-5}(t + 273) - 1,15 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2]; \\
 \left(\frac{c}{a}\right)_{t, \text{ } ^\circ\text{C}} &= 1,0819 [1 - 2,30 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2]; \\
 \alpha_{\perp} &= \frac{1}{a} \frac{da}{dT} = 2,59 \cdot 10^{-5} + 3,45 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2; \\
 \alpha_{\parallel} &= \frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = 2,59 \cdot 10^{-5} - 3,45 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2; \\
 \alpha &= \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} = 2,59 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-10}(t + 273)^2.
 \end{aligned} \right\} (111)$$

**И р и д и й.** Структуру иридия при 23—1720 °С изучал Дрейкорн [225]. Структура объемноцентрированного куба сохранялась во всем исследованном интервале температур. Результаты измерения параметра кристаллической решетки и коэффициента линейного расширения при высоких температурах приведены в табл. 20.

Таблица 20

**Тепловое расширение иридия**

Температура °С	a		α <sub>23-T</sub> · 10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup>
	нк	А	
23	0,3839	3,839	—
990	0,3867	3,867	7,5
1330	0,3876	3,876	7,4
1660	0,3884	3,884	7,2
1720	0,3888	3,888	7,5

Аномальный характер изменения коэффициента теплового расширения в работе [225] не обсуждается

**К а д м и й.** Структуру кадмия изучали до температуры 280 °С [76, 77, 223, 232, 396, 408]: гексагональная плотноупакованная решетка стабильна во всем исследованном интервале температур. Результаты измерений параметров кристаллической решетки кадмия, полученные различными авторами, совпадают довольно хорошо. Ниже приведены значения коэффициентов теплового расширения:

Интервал температур, °С	26—100	26—145	26—189
α <sub>⊥</sub>	1,73	1,95	2,21
α <sub>∥</sub>	4,87	4,85	4,83

Как видно из этих данных, решетка расширяется преимущественно в направлении [001], при этом отклонение осей незначительно увеличивается:  $\frac{c}{a} = 1,888$  при 16 °С,  $\frac{c}{a} = 1,904$  при 280 °С

[396]. Эти экспериментальные данные находятся в противоречии с теоретической работой В. К. Григоровича [35], согласно которой отношение  $\frac{c}{a}$  при повышении температуры должно стремиться к «идеальному» значению 1,633.

**К а л ь ц и й.** Во всех работах, посвященных изучению структуры кальция при высоких температурах, указывается на наличие высокотемпературной аллотропии, однако сведения о структуре высокотемпературной фазы противоречивы: по данным Графа [269] высокотемпературная модификация кальция обладает объемноцентрированной кубической решеткой, по Эберту [230] — компактной гексагональной ( $\frac{c}{a} = 1,64$ ), согласно Мелсерту [340] для кальция характерно наличие двух фазовых переходов I рода: при  $\sim 250^\circ\text{C}$  гранецентрированный кубический  $\alpha$ -Ca переходит в  $\beta$ -Ca с ГПУ-решеткой [ $a = 0,394$  нм (3,94 Å),  $c = 0,644$  нм (6,44 Å) при  $300^\circ\text{C}$ ], который при  $\sim 500^\circ\text{C}$  превращается в объемноцентрированный кубический  $\gamma$ -Ca [ $a = 0,438$  нм (4,38 Å) при  $\sim 500^\circ\text{C}$ ].

В работах Смита [420, 421] изучалась высокотемпературная структура кальция различной чистоты. Для металла чистотой 99,66%, как и в работе [340], наблюдалось два фазовых перехода, причем при  $300$ — $375^\circ\text{C}$  на рентгенограммах присутствовали линии  $\alpha$ -Ca и  $\beta$ -Ca. Для более чистого металла (99,85%-ного) линии  $\beta$ -Ca не обнаружены, но при  $300$ — $400^\circ\text{C}$  наблюдались линии какой-то фазы со сложной структурой (или смеси фаз). При более высоких температурах для кальция чистотой 99,66% или 99,85% образуется  $\gamma$ -Ca. При исследовании металла самой высокой чистоты (99,96%) наблюдалось только одно фазовое превращение гранецентрированного кубического  $\alpha$ -Ca [ $a = 0,5582$  нм (5,582 Å) при  $20^\circ\text{C}$ ] в объемноцентрированный кубический  $\gamma$ -Ca [ $a = 0,4477$  нм (4,477 Å) при  $500^\circ\text{C}$ ], температура превращения  $464^\circ\text{C}$ .

Коэффициент линейного расширения  $\alpha$ -Ca в интервале температур  $26$ — $371^\circ\text{C}$  составляет  $(22,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а  $\gamma$ -Ca при  $467$ — $603^\circ\text{C}$   $(33,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [167].

**К о б а л ь т.** Структуру кобальта при высоких температурах неоднократно исследовали методом рентгеноструктурного анализа закаленных образцов и методом высокотемпературной рентгенографии [170, 334, 354, 355, 364]. Установлено, что кобальт существует в двух модификациях: компактной гексагональной (низкотемпературной) и гранецентрированной кубической (высокотемпературной) — и  $\beta \rightarrow \alpha$ -переход имеет мартенситный характер [298]. Обе модификации кобальта ферромагнитны, температура Кюри по результатам магнитных измерений составляет  $\sim 1115^\circ\text{C}$  [112].

В ряде работ утверждается, что при  $\sim 1150^\circ\text{C}$  имеется второй

фазовый переход I рода, причем структура высокотемпературного  $\gamma$ -Со идентична структуре  $\alpha$ -Со [223, 343, 401].

Изучение структуры кобальта усложняется тем, что из-за ошибок упаковки, а также температурной зависимости вероятности образования этих ошибок параметры кристаллических решеток модификаций кобальта не постоянны (при  $T = \text{const}$ ), а также тем, что из-за низкого значения теплоты  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (см. табл. 2) температура полиморфного превращения и степень его протекания могут сильно изменяться в зависимости от чистоты материала, величины зерен и блоков мозаики, скорости охлаждения или нагрева и т. п. Равновесная структура высокочистого кобальта (99,98%) изучалась в работе И. С. Болгова, Ю. Н. Смирнова и В. А. Финкеля [14]. Так как структуры обеих модификаций кобальта довольно близки, отражения от важнейших плоскостей кристаллических решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -Со почти совпадают. В табл. 21 указаны примененные в работе излучения, индек-

Таблица 21  
Съемки  $\alpha$ - и  $\beta$ -Со в различных излучениях [14]

Излучение	$\alpha$ -Со (ГПУ)					
	(hkl)	$t_1$ , °C	$t_2$ , °C	$\theta_{20}$ °C	$d_{20}$ °C, нм	$d_{20}$ °C, Å
Fe $K_{\alpha_1}$	(004)	20—1300	20—401	71°50'	0,10187	1,0187
Ni $K_{\alpha_1}$	(203)	20—1300	20—401	77°50'	0,08480	0,8480
V $K_{\alpha_1}$	(110)	20—1300	20—400	86°59'	0,12534	1,2534
Cr $K_{\alpha_1}$	(103)	20—1300	20—403	83°49'	0,11515	1,1515
Fe $K_{\beta_1}$	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 21

Излучение	(ГЛК)					
	(hkl)	$t_1$ , °C	$t_2$ , °C	$\theta_{20}^*$ °C	$d_{20}^*$ °C, нм	$d_{20}^*$ °C, Å
Fe $K_{\alpha_1}$	(222)	20—1300	428**—1300	71°13'	0,10224	1,0224
Ni $K_{\alpha_1}$	—	—	—	—	—	—
V $K_{\alpha_1}$	(220)	20—1300	429**—1300	88°33'	0,12521	1,2521
Cr $K_{\alpha_1}$	—	—	—	—	—	—
Fe $K_{\beta_1}$	(400)	20—1300	430**—1300	82°39'	0,08856	0,8856

\* Получено экстраполяцией.

\*\* Получить при нагревании кобальта пропуская ток температуры в интервале 403—428 °C не удалось из-за скачка электросопротивления в точке превращения.

сы ( $hkl$ ) отражающих плоскостей, температуры  $t_1$ , при которых эти отражения могли наблюдаться при обратной съемке, температуры  $t_2$ , при которых отражения наблюдались в эксперименте, углы дифракции  $\theta$  и межплоскостные расстояния  $d$  при  $t = 20^\circ\text{C}$ . Из таблицы видно, что для идентификации  $\alpha$ -Co характерны отражения от плоскостей (203) ( $\text{NiK}_\alpha$ -излучение) и (103) ( $\text{CrK}_\alpha$ -излучение), а для  $\beta$ -Co — (400) ( $\text{FeK}_\beta$ -излучение). Для расчета же параметров кристаллических решеток можно воспользоваться отражениями (004) и (203) для  $\alpha$ -Co и (220) для  $\beta$ -Co.

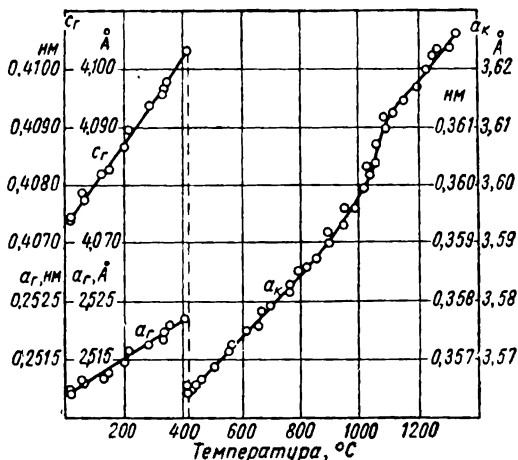


Рис. 40. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки кобальта [14].  $a_r$ ,  $c_r$  — параметры кристаллической решетки  $\alpha$ -Со,  $a_k$  — параметр  $\beta$ -Со

Результаты измерения параметров кристаллических решеток, величин атомного объема и коэффициентов теплового расширения модификаций кобальта при температурах 20—1300 °C приведены на рис. 40—42. Скачок величины атомного объема при  $\sim 403^\circ\text{C}$  свидетельствует о том, что  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в кобальте является фазовым переходом I рода, а малая величина скачка ( $\frac{\Delta V}{V} = +0,2\%$ ) хорошо согласуется с низким значением теплоты превращения. Переход  $\beta$ -Со (ГЦК-решетка) в  $\alpha$ -Со (ГПУ-решетка) является классическим примером аллотропического превращения, осуществляемого посредством движения дислокаций, т. е. мартенситного превращения в чистом металле. Дислокационный механизм  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в кобальте подробно изучен Зеегером [400], который показал, что гранецентрированная кубическая решетка переходит в компактную гексагональную без дополни-



тельного искажения из-за того, что в превращении участвует специальная частичная дислокация — полудислокация, вектор Бюргера, который (типа  $\frac{a}{6} [\bar{1}\bar{1}2]$ ) лежит в габитусной плоскости  $[(111) \beta\text{-Co}$  или  $(001) \alpha\text{-Co}]$ . Две такие полудислокации дают обычную краевую дислокацию в кубической решетке:

$$\frac{a}{6} [\bar{2}11] + \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] = \frac{a}{2} [\bar{1}10].$$

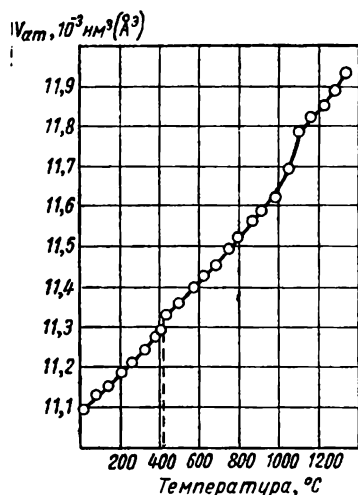


Рис. 41. Температурная зависимость величины атомного объема кобальта  $V_{ат}$  [14]

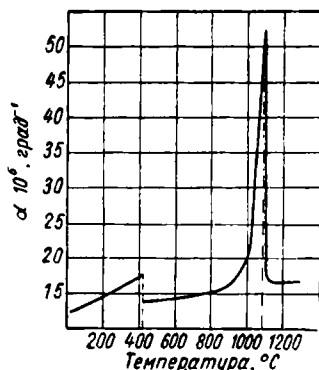


Рис. 42. Температурная зависимость изотропного коэффициента линейного расширения кобальта [14]. Для  $\alpha\text{-Co}$   $\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}$ ;

$$\text{для } \beta\text{-Co } \bar{\alpha} = \alpha$$

Если такая дислокация перемещается в габитусной плоскости  $(111)$  ГЦК решетки, то в ней возникают ошибки упаковки, и если каждая вторая плоскость имеет ошибку упаковки, то вся решетка в целом приобретает гексагональную структуру. Описанное превращение может развиваться только при некотором переохлаждении  $\sim 10$  град [50], которое действительно наблюдалось при высокотемпературном рентгенографическом исследовании [14].

Аномалия на кривых  $\alpha = f(T)$  (рис. 40),  $V_{ат} = f(T)$  (рис. 41) и  $\alpha = f(T)$  (рис. 42) при  $1090 \pm 10$  °С связана с фазовым переходом II рода ферромагнитного  $\beta\text{-Co}$  в парамагнитное состояние. Величина аномалии коэффициента теплового расширения у кобальта  $\Delta\alpha = 36 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  значительно превышает  $\Delta\alpha$  для других ферромагнетиков, что, по-видимому, связано с высокими значениями обменной энергии.

Кремний. Структуру кремния изучали в интервале температуры 10—900 °С [159, 345, 482]. Решетка алмазного типа ста-

бильна при всех этих температурах, хотя в тонких пленках иногда образуется метастабильный объемноцентрированный кубический кремний [ $a = 0,6636 \text{ нм}$  ( $6,636 \text{ \AA}$ )] [315]. Температурная зависимость величины параметра кристаллической решетки описывается уравнением [281]:

$$a_t, \text{ \AA} = (5,429788 \pm 0,000139) [1 + (3,0843 \pm 0,1050) \cdot 10^{-6}t + (9,789 \pm 2,823) \cdot 10^{-10}t^2]. \quad (112)$$

Для очень чистого кремния (99,9999%) температурная зависимость параметра кристаллической решетки в интервале 20—900 °C выражается уравнением [409]:

$$a_t, \text{ \AA} = 5,41921 (1 + 3,893 \cdot 10^{-6}t - 2,101 \cdot 10^{-9}t^2 + 5,125 \cdot 10^{-12}t^3 - 1,833 \cdot 10^{-15}t^4). \quad (113)$$

Страуманис [435] получил для коэффициента линейного расширения кремния чистой 99,97% при комнатной температуре величину  $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , что несколько превышает значение  $\alpha$ , получаемое из уравнения (112),  $3,13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Для чистых же монокристаллов кремния *n*-типа (удельное сопротивление при комнатной температуре 20—30 *ом·см*) Н. Н. Сирота и А. У. Шелл получили  $\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [123]. Очевидно, что коэффициент теплового расширения кремния сильно зависит даже от малых количеств примесей, так же как у аналога кремния — германия.

Интересно отметить, что в ряде Ge—Si—алмаз значение коэффициента линейного расширения резко понижается:  $5,92 \cdot 10^{-6} - 4,15 \cdot 10^{-6} - 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [435]. Для сплавов Ge—Si значение коэффициента линейного расширения монотонно зависит от состава [221].

**Магний.** Компактная гексагональная решетка магния устойчива в широком интервале температур: (—252) ÷ (+600) °C [85, 193, 284, 389]. Результаты измерений параметров кристаллической решетки, проведенные рядом авторов, хорошо совпадают. Значения коэффициентов теплового расширения магния приведены в табл. 22. Интересно отметить, что значения  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  очень близки при всех температурах исследования.

**Марганец** существует в четырех аллотропических модификациях, структуру которых исследовали в ряде работ [154—156, 181, 386, 473].  $\alpha$ -Mn устойчив до температуры 742 °C, он обладает сложной кубической решеткой с 58 атомами в элементар-

Тепловое расширение магния

Температура °C	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$
0—160	27,0	27,9	27,3
160—310	27,3	28,2	27,6
310—455	30,6	31,8	31,0
455—600	39,3	40,2	39,6

ной ячейке<sup>1</sup> (пространственная группа  $T_d^2$ —  $\bar{1}\bar{4}3m$ ). Решетка содержит атомы марганца четырех видов, обладающих различной валентностью [184]. Среднее значение коэффициента линейного расширения в интервале 20—742 °C составляет  $37 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [312].

$\beta$ -Mn имеет сложную кубическую решетку с 20 атомами в элементарной ячейке (пространственная группа  $O^6$  —  $R\bar{4}_23$ ), он устойчив в интервале температур 742—1095 °C. Решетка содержит атомы марганца двух видов. При 20 °C  $a = 0,63145 \text{ нм}$  (6,3145 Å). Среднее значение коэффициента линейного расширения  $43 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [156, 312].

$\gamma$ -Mn обладает при высоких температурах (1095—1134 °C) типично металлической структурой гранецентрированного куба [ $a = 0,38624 \text{ нм}$  (3,8624 Å) при 1095 °C], однако при закалке решетка претерпевает тетрагональное искажение и при комнатной температуре  $\frac{c}{a} = 0,94$ . Среднее значение коэффициента линейного расширения  $45,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

$\delta$ -Mn, устойчивый при температурах выше 1134 °C, имеет объемноцентрированную кубическую решетку. При 1134 °C  $a = 0,30806$  (3,0806) Å. Среднее значение  $\alpha$   $41,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

При образовании всех высокотемпературных модификаций марганца имеются небольшие положительные скачки величины атомного объема.

**М е д ь.** Структуру меди при высоких температурах изучали многие авторы [239, 240, 301, 346, 476], большинство исследований проведено на металле весьма высокой чистоты. Полиморфных превращений в меди не обнаружено. Для температурной зависимости параметра кристаллической решетки гранецентрированной кубической меди в широком интервале температур получено уравнение [347]:

$$a_t, \text{°C} = 3,61293 (1 + 1,61 \cdot 10^{-5}t + 1,02 \cdot 10^{-8}t^2 - 1,4 \cdot 10^{-11}t^3). \quad (114)$$

<sup>1</sup> При 20 °C  $a = 0,89120 \text{ нм}$  (8,9120 Å).

Молибден. Структуру молибдена при температурах 20—2000 °С изучали в работах [94, 234, 393]. При всех этих температурах стабильна объемноцентрированная кубическая решетка. Ниже приведены параметры кристаллической решетки:

Температура, °С	21,5	900	1060	1159	1255
<i>нм</i>	0,31470	0,31640	0,31677	0,31703	0,31719
$\alpha$ : Å	3,1470	3,1640	3,1677	3,1703	3,1719
Температура, °С	1321	1425	1553	1648	1733
<i>нм</i>	0,31734	0,31749	0,31795	0,31799	0,31825
$\alpha$ : Å	3,1734	3,1749	3,1795	3,1799	3,1825

Согласно Эдвардсу, Спейсеру и Джонсону [234] относительное изменение параметра кристаллической решетки молибдена равно

$$\frac{\Delta a}{a_{18^\circ\text{C}}} = 0,987 \cdot 10^{-3} + 2,40 \cdot 10^{-6}t + 2,20 \cdot 10^{-9}t^2 \quad (115)$$

Молибден обладает аномально низким значением коэффициента теплового расширения ( $\alpha_{700^\circ\text{C}} = 5,61 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $\alpha_{1900^\circ\text{C}} = 10,90 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

Мышььяк. Структуру кристаллического  $\alpha$ -As при 22—400 °С исследовали в работе [443]. Показано, что расширение мышьяка происходит исключительно вдоль оси [001] гексагональной решетки. В исследованном интервале температур  $\alpha_{II} = 47,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , в то время как  $\alpha_{\perp} \approx 0$ .

Натрий изучали методом высокотемпературной рентгенографии в работе [441]: установлено, что объемноцентрированная кубическая решетка устойчива вплоть до температуры плавления.

Никель. Исследование структуры гранцентрированного кубического никеля при высоких температурах (до  $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) [61, 240, 311] показало, что никель не имеет фазовых превращений 1 рода. Хотя в литературе и имеются указания на существование гексагонального парамагнитного  $\alpha$ -Ni [ $a = 0,266 \text{ нм}$  (2,66 Å),  $c = 0,432 \text{ нм}$  (4,32 Å)], образующегося при бомбардировке кубического  $\beta$ -Ni ионами с энергией 12 кэв ( $1,92 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}$ ) [447] или при отжиге  $\beta$ -Ni в атмосфере окиси углерода при 170 °С [325] и переходящего в обычную форму при отогреве при 250 °С, сомнительно, что  $\alpha$ -Ni представляет собой равновесную модификацию никеля. Вероятно,  $\alpha$ -Ni идентичен нитриду никеля Ni<sub>3</sub>N [305], хотя в слоях толщиной 200 Å, полученных испарением в вакууме, также наблюдался  $\alpha$ -Ni [293].

До температуры  $\sim 370^\circ\text{C}$  никель ферромагнитен, вблизи точки Кюри наблюдается  $\lambda$ -аномалия коэффициента линейного расширения [108, 374] (рис. 43) и аномальное изменение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей [108, 132] (рис. 44) (в работе

[24] аномалия интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в  $T_c$  не обнаружена).

Н и о б и й. Структуру ниобия в интервале температур 20—2200 °С изучали Эдвардс, Спейсер и Джонсон [234], которые показали, что объемноцентрированная кубическая решетка ниобия не претерпевает фазовых превращений. Относительное изменение параметра кристаллической решетки равно:

$$\frac{|\Delta a|}{a_{18^\circ\text{C}}} = 7,591 \cdot 10^{-8} (t - 18) + 6,96 \cdot 10^{-10} (t - 18)^2. \quad (116)$$

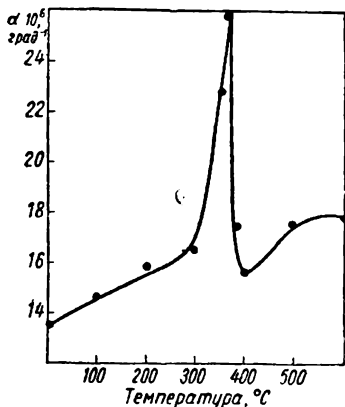


Рис. 43. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения никеля [374]

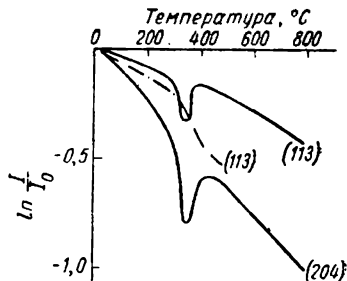


Рис. 44. Температурная зависимость относительной интенсивности рентгеновских дифракционных рефлексов от плоскости (113) и (204) Ni: — порошкообразный образец [10]; - - - массивный образец [132]

В работе [21] показано, что для температурной зависимости параметров кристаллической решетки ниобия чистой 99,9% в интервале температур 20—2400 °С имеет место следующее соотношение:

$$a_t, \text{Å} = 3,3001 (1 + 7,223 \cdot 10^{-8}t + 7,867 \cdot 10^{-10}t^2). \quad (117)$$

Величина параметров кристаллической решетки ниобия зависит от предшествующей термообработки.

О л о в о. Структуру олова весьма высокой чистоты изучали в ряде работ [78, 278, 326, 333, 434, 438] методом высокотемпературной рентгенографии. При температурах выше 13,2 °С существует так называемое белое олово ( $\beta$ -Sn), имеющее металлическую объемноцентрированную тетрагональную решетку. Для температурной зависимости коэффициентов теплового расширения  $\beta$ -олова получены следующие уравнения [219]:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\perp} &= \frac{1}{a_{25^{\circ}\text{C}}} \frac{\Delta a}{\Delta t} = 14,64 \cdot 10^{-6} + 6,00 \cdot 10^{-8}t - 0,576 \cdot 10^{-10}t^2; \\ \alpha_{\parallel} &= \frac{0}{c_{25^{\circ}\text{C}}} \frac{\Delta c}{\Delta t} = 28,14 \cdot 10^{-6} + 9,36 \cdot 10^{-8}t + 0,029 \cdot 10^{-10}t^2. \end{aligned} \right\} (118)$$

Коэффициент линейного расширения  $\alpha$ -Sn значительно ниже —  $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; он близок к коэффициентам линейного расширения остальных элементов IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, обладающих структурой алмаза (Si, Ge, алмаз).

Предположение о фазовом переходе  $\beta$ -Sn в ромбическое  $\gamma$ -Sn при  $161-200^{\circ}\text{C}$  [329] не подтвердилось [219].

О с м и й, являющийся одним из наиболее тугоплавких металлов (температура плавления  $3010^{\circ}\text{C}$ ), исследован рентгенографически только до  $600^{\circ}\text{C}$  [367]. При  $20-600^{\circ}\text{C}$  устойчива компактная гексагональная решетка. Значения коэффициентов теплового расширения приведена в табл. 23.

Таблица 23

Тепловое расширение осмия

Температура $^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$
50	4,0	5,8	4,8
150	4,3	6,25	5,0
250	4,6	6,6	5,3
350	4,9	7,1	5,7
450	5,3	7,65	6,2
550	5,85	8,3	6,9

П а л л а д и й. Структуру палладия чистотой не ниже 99,9% изучали Оуэн и Джонс [363] при  $10-286^{\circ}\text{C}$  и Дутта и Дайал [227] при  $10-878^{\circ}\text{C}$ . Во всем исследованном интервале температур стабильна гранецентрированная кубическая решетка. Согласно работе [227]:

$$a_t, \text{ \AA} = 3,8890(1 + 11,576 \cdot 10^{-6}t + 3,523 \cdot 10^{-9}t^2). \quad (119)$$

П л а т и н а. Исследованию структуры платины методом высокотемпературной рентгенографии посвящено значительное число работ [165, 234, 240, 262, 373]. Параметры кристаллической решетки гранецентрированной кубической платины измерены до температуры  $1732^{\circ}\text{C}$  [234] (температура плавления  $1769^{\circ}\text{C}$ ); температурная зависимость  $a_{\text{Pt}}$  представлена на рис. 45. Для калибровки высокотемпературных рентгеновских камер обычно используют табличные данные Оуэна [373] (табл. 24).

Фазовые переходы и тепловое расширение редкоземельных металлов

Металл	Модификация	Структура	R	$R_{20}$ °C	Коэффициенты уравнения $R_t = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$				Температура преобразования в высокотемпературную фазу, °C	Чистота металла %
					A	B·10 <sup>5</sup>	C·10 <sup>8</sup>	D·10 <sup>11</sup>		
Скандий	$\alpha$ -Sc	ГПУ	a	0,33090 нм (3,3090 Å)	3,3080	2,46	0,78	0,01	1335	99,6
			c	0,52733 нм (5,2733 Å)	5,2653	8,06	-0,52	0,79		
	$\beta$ -Sc*1	ОЦК	c	1,5936	1,5917	1,23	-0,51	0,22	—	—
			a	—	—	—	—	—		
Иттрий	$\alpha$ -Y	ГПУ	a	0,36474 нм (3,6474 Å)	3,6451	2,76	-1,92	2,16	1460	99,8
			c	0,57306 нм (5,7306 Å)	5,7305	12,40	-3,13	2,92		
	$\beta$ -Y	ОЦК	c/a	1,5711	1,5722	2,21	-0,09	-0,09	—	—
			a	0,411 нм (4,11 Å)	—	—	—	—		
Лантан	$\alpha$ -La	ГПУ (тип $\alpha$ -La)	a	0,3770 нм (3,77 Å)	3,770	1,7	—	—	310	99,8
			c	1,2159 нм (12,159 Å)	12,13	33,0	—	—		
	$\beta$ -La	ГЦК	c/a	3,226	—	—	—	—	868	—
			a	0,5304 нм (5,304 Å)	5,303	3,4	1,0	0,0		
$\gamma$ -La	ОЦК	a	0,426 нм (4,26 Å)	—	—	—	—	—	—	





Продолжение табл.

Металл	Модификация	Структура	R	R <sub>20</sub> °C	Коэффициенты уравнения R <sub>1</sub> = A + Bt + Ct <sup>2</sup> + Dt <sup>3</sup>				Температура пре- вращения в высоко- температур- ную фазу °C	Чистота металла %
					A	B·10 <sup>5</sup>	C·10 <sup>8</sup>	D·10 <sup>11</sup>		
Самарий	α-Sm	Ромбод- рическая	a	0,8966 нм (8,966 Å) 23°13	—	—	—	—	719	99,0
	β-Sm	ОЦК	a	0,407 нм (4,07 Å) <sup>*3</sup>	—	—	—	—	—	—
Европий	Eu	ОЦК	a	0,45820 нм (4,5820 Å)	4,578	17,4	-28,2	31,0	—	98—99
Гадолиний	α-Gd	ГПУ	a	0,36360 нм (3,6360 Å)	3,631	4,26	-5,49	5,05	1264	99,7
			c	0,57826 нм (5,7826 Å)	5,777	4,8	5,4	-3,5		
			c/a	1,5904	1,590	-0,27	3,02	-2,36		
β-Gd	ОЦК	a	0,406 нм (4,06 Å)	—	—	—	—	—	—	
Тербий	α-Tb	ГПУ	a	0,36010 нм (3,6010 Å)	3,5990	3,37	-0,72	1,03	1317	99,9
			c	0,56936 нм (5,6936 Å)	5,696	6,9	3,8	0,6		
			c/a	1,5811	1,5827	1,38	-0,31			
β-Tb	ОЦК	a	0,402 нм (4,02 Å)	—	—	—	—	—	—	

Дистрозий	$\alpha$ -Dy	ГПУ	$a$	0,35903 нм (3,5903 Å)	3,5923	2,73	-3,53	3,69	1390±10	99,8
				$c$	0,56475 нм (5,6475 Å)	5,6545	8,74	1,43		
	$\beta$ -Dy	ОЦК	$\frac{c}{a}$	1,5730	1,5741	1,24	1,93	-0,68		
				$a$	0,398 нм (3,98 Å)	—	—	—	—	
Гольмий	$\alpha$ -Ho	ГПУ	$a$	0,35773 нм (3,5773 Å)	3,5761	2,64	-2,55	2,42	1440±10	99,4
				$c$	0,56158 нм (5,6158 Å)	5,6174	11,13	-3,78		
	$\beta$ -Ho	ОЦК	$\frac{c}{a}$	1,5698	1,5708	1,95	0,05	0,25		
				$a$	0,396 нм (3,96 Å)	—	—	—	—	
Эрбий	$\alpha$ -Er	ГПУ	$a$	0,35588 нм (3,5588 Å)	3,5590	2,95	-2,99	4,37		99,8
				$c$	0,55874 нм (5,5874 Å)	5,592	11,9	-4,1		
	$\beta$ -Er	ОЦК	$\frac{c}{a}$	1,5700	1,5711	2,06	0,13	-0,56		
				$a$	0,394 нм (3,94 Å)	—	—	—	—	
Тулий	$\alpha$ -Tm	ГПУ	$a$	0,35375 нм (3,5375 Å)	3,5372	3,19	-1,41	1,19		99,9
				$c$	0,55546 нм (5,5546 Å)	5,5619	12,51	-3,89		
	$\beta$ -Tm	ОЦК	$\frac{c}{a}$	1,5702	1,5723	2,15	-0,55	0,43		
				$a$	0,392 нм (3,92 Å)	—	—	—	—	

Металл	Модификация	Структура	R	R <sub>20</sub> °C	Коэффициенты уравнения R <sub>1</sub> = A + Bt + Ct + Dt <sup>2</sup>				Температура вращения в высокую температурную фазу °C	Чистота металла %
					A	B · 10 <sup>5</sup>	C · 10 <sup>8</sup>	D · 10 <sup>11</sup>		
Иттербий	α-Yb	ГЦК	a	0,54862 нм (5,4862 Å)	5,481	14,1	7,0	-6,2	798	99,9
	β-Yb	ОЦК	a	0,445 нм (4,45 Å)* <sup>6</sup>	—	—	—	—	—	
Лютеций	α-Lu	ГПУ	a	0,35081 нм (3,5031 Å)	3,5050	0,77	4,83	-2,17	1340 ± 80	99,9
			c	0,55509 нм (5,5509 Å)	5,5486	11,50	-4,55	3,16		
	β-Lu	ОЦК	$\frac{c}{a}$	1,5845 0,390 нм (3,90 Å)	1,5831	2,90	-3,44	1,86	—	—
Активный	As	ГЦК	a	0,5311 нм (5,311 Å)	—	—	—	—	—	—

Примечания. \*1 Согласно [153] β-Sr имеет ГЦК решетку, a<sub>20</sub> °C = 4,541 ± 5 Å.

\*2 t > 730 °C.

\*3 t = 800 °C.

\*4 t > 862 °C.

\*5 t > 719 °C.

\*6 t > 798 °C.

примесей; выяснение этого вопроса требует изучения полиморфизма на металлах максимальной чистоты.

Таблица 26

Коэффициенты линейного расширения редкоземельных металлов при 400 °С

Металл	Коэффициент линейного расширения, $\times 10^6$ , град <sup>-1</sup>		
	$\alpha_{  }$	$\alpha_{\perp}$	$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{  }}{3}$ или $\alpha_{куб}$
$\alpha$ -Sc	15,2	9,3	11,4
$\alpha$ -Y	19,7	6,2	10,8
$\beta$ -La	—	—	7,9
$\gamma$ -Ce	—	—	6,7
$\alpha$ -Pr	11,3	4,5	6,8
$\alpha$ -Nd	11,7	6,5	8,3
Eu (50 °С)	—	—	32,2
Eu (300 °С)	—	—	19,2
Eu (400 °С)	—	—	2,1
$\alpha$ -Gd	13,0	6,3	8,9
$\alpha$ -Tb	17,9	9,1	12,1
$\alpha$ -Dy	20,3	4,7	9,9
$\alpha$ -Ho	18,4	4,9	9,5
$\alpha$ -Er	19,5	7,5	11,5
$\alpha$ -Tm	19,7	7,5	11,6
$\alpha$ -Yb	—	—	30,6
$\alpha$ -Lu	16,9	10,2	12,5

Определенные рентгенографически средние коэффициенты теплового расширения близки к коэффициентам, полученным из dilatометрических измерений [153]. В табл. 26 приведены коэффициенты линейного расширения редкоземельных металлов при 400 °С. Высокое значение коэффициентов теплового расширения европия и иттербия, по-видимому, связано с тем, что эти металлы, в отличие от остальных, трехвалентных, редкоземельных элементов — двухвалентные. Коэффициент теплового расширения объемноцентрированного кубического европия уменьшается при повышении температуры, что, возможно, связано с переходом одного из 4f-электронов в зону проводимости. Увеличение же числа электронов в зоне проводимости способствует сжатию кристаллической решетки.

Рен и й. Структуру рения изучали в интервале температур 20—1917 °С [142]. Никаких фазовых переходов компактной гексагональной решетки рения при этих температурах не наблюдалось. Рентгенографически определены средние значения коэффициентов линейного расширения при 20—1917 °С:

$$\alpha_{\perp} = 4,67 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}; \quad \alpha_{||} = 12,45 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

**Родий.** Структура родия изучена до температуры 1950 °С [263, 334, 371]. Параметры гранецентрированной кубической решетки родия, измеренные при высоких температурах различными авторами, удовлетворительно совпадают. Исключением являются значения постоянных расширений, приведенные в работе [150]. Величина коэффициента линейного расширения родия в интервале температур 23—200 °С составляет  $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а в интервале 20—1950 °С —  $12,4 \cdot 10^{-6}$  [393].

**Рутений.** Структуру рутения изучали в ряде работ [117, 280, 334, 366, 367, 393] при температурах до 2180 °С (температура плавления  $\sim 2250$  °С). Гексагональная плотноупакованная решетка не испытывает полиморфных превращений. Отношение осей возрастает от  $\frac{c}{a} = 1,58$  при 20 °С до  $\frac{c}{a} = 1,60$  при 2180 °С. Значения коэффициентов теплового расширения приведены в табл. 27.

Таблица 27

## Тепловое расширение рутения

Температура °С	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$
25--1500	7,0	11,1	8,5
25--2200	8,7	14,7	10,9

**С в и н ц.** В работах [220, 244, 432] методом высокотемпературной рентгенографии изучали свинец чистотой не ниже 99,997%.

Для температурной зависимости параметра гранецентрированной кубической решетки свинца в интервале 12—320 °С (температура плавления 327, 42 °С) получено уравнение

$$a_t, \text{ °С} = 4,94684 (1 + 28,15 \cdot 10^{-6}t + 12,18 \cdot 10^{-9}t^2) \quad (120)$$

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения и теплоемкости показывает отклонения от закона Грюнайзена [432] (табл. 28).

Таблица 28

## Тепловое расширение и теплоемкость свинца

Температура °С	$\frac{\alpha_T}{\alpha_0 \text{ °С}}$	$\frac{C_p(T)}{C_p(0 \text{ °С})}$
0	1,000	1,000
100	1,084	1,038
200	1,168	1,064
300	1,252	1,096

Селен имеет одну металлическую модификацию — «серый»  $\gamma$ -Se (гексагональная решетка, пространственная группа  $D_{3d}^2-C_{3,2}$ ) и две неметаллические модификации:  $\alpha$ -Se и  $\beta$ -Se.

Структуру  $\gamma$ -Se изучал Страуманис [433, 434] при 20—60 °С; в более поздних работах [176, 217, 303] параметры кристаллической решетки  $\gamma$ -Se измерены вплоть до температуры плавления (217 °С). В результате прецизионных измерений периодов решетки  $\gamma$ -Se [217] получены следующие уравнения для температурной зависимости коэффициентов теплового расширения при 30—162 °С:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\perp} &= 64,69 \cdot 10^{-6} + 15,92 \cdot 10^{-8}t + 1,40 \cdot 10^{-12}t^2; \\ \alpha_{\parallel} &= 1,96 \cdot 10^{-6} - 8,3 \cdot 10^{-8}t - 4,41 \cdot 10^{-10}t^2. \end{aligned} \right\} \quad (121)$$

Моноклинный  $\alpha$ -Se исследовали при температурах 20—80 °С в работе [331].

Результаты изучения структуры  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Se приведены в табл. 29.

Таблица 29

Параметры кристаллических решеток  $\alpha$  и  $\gamma$ -Se

Модификация	Параметр $R$	$R_{20} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$
$\alpha$ -Se	$a$	0,9064 нм (9,064Å)	—1,5
	$b$	0,9072 нм (9,072Å)	84,7
	$c$	1,1596 нм (11,596Å)	63,3
	$\beta$	90°52'	5,5
	$V_{\text{ат}}$	29,79 · 10 <sup>3</sup> нм <sup>3</sup> (Å <sup>3</sup> )	145,0
$\gamma$ -Se	$a$	0,436397 нм (4,36397Å)	74,09
	$c$	0,450854 нм (4,50854Å)	—17,89
	$\frac{c}{a}$	1,1365	—
	$V_{\text{ат}}$	9,2947 · 10 <sup>-3</sup> нм <sup>3</sup> (Å <sup>3</sup> )	130,29

Серебро. Структура серебра изучена во многих работах вплоть до температуры плавления [194, 370, 395, 415]. Все исследования проведены на серебре высокой чистоты (не ниже 99,95%), результаты измерения параметров гранцентрированного кубического серебра при высоких температурах совпадают достаточно хорошо. При градуировке высокотемпературных рентгеновских камер обычно пользуются величинами параметров кристаллической решетки серебра, полученными в работе Оуэна и Роберта [368] (табл. 30).

Температурная зависимость периода кристаллической  
решетки серебра

Температура °С	а		Температура °С	а	
	нм	Å		нм	Å
18	0,40854	4,0854	318	0,41104	4,1104
97	0,40920	4,0920	326	0,41112	4,1112
135	0,40950	4,0950	398	0,41174	4,1174
185	0,40991	4,0991	401	0,41180	4,1180
207	0,41009	4,1009	457	0,41228	4,1228
299	0,41088	4,1088	486	0,41253	4,1253
313	0,41101	4,1101	557	0,41316	4,1316

Стронций. В работе Шелдона и Кинга [404] изучали стронций чистой 99,5%. Установлено, что  $\alpha$ -Sr имеющий гранцентрированную кубическую структуру [ $a = 0,60849$  нм (6,0849 Å) при 20 °С], при  $215 \pm 10$  °С переходит в гексагональный  $\beta$ -Sr [ $(a = 0,432$  нм (4,32 Å);  $c = 0,706$  нм (7,06 Å);  $\frac{c}{a} = 1,63$  при 248 °С)]. При  $605 \pm 10$  °С  $\beta$ -Sr переходит в объемноцентрированный кубический  $\gamma$ -Sr [ $a = 0,485$  нм (4,85 Å) при 614 °С], устойчивый до температуры плавления (768 °С).

Схема фазовых превращений в стронции (ГЦК → ГПУ → ОЦК) аналогична схеме переходов в аналоге стронция — кальции низкой чистоты. Это позволяет предполагать, что одна из модификаций ( $\beta$ -Sr) может быть метастабильной и не наблюдаться при повышении чистоты металла.

Сурьма. Структуру сурьмы изучали в работе Дорна и Глокера [223] в интервале температур 25—170 °С и в работе В. А. Самойлова и А. А. Преснякова [120] при 20—450 °С. При этих температурах устойчива ромбоэдрическая решетка (пространственная группа  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ). Согласно Ю. И. Петрову [109], у сурьмы вблизи температуры плавления (630,5 °С) возможен фазовый переход I рода.

Таллий. Структуру таллия при высоких температурах неоднократно исследовали [396, 399, 407]. Установлено, что таллий имеет две модификации:  $\alpha$ -Tl обладает гексагональной компактной структурой, при 230 °С происходит фазовый переход I рода. Структура  $\beta$ -Tl до последнего времени служила предметом дискуссий. В работе Е. Г. Понятовского и А. И. Захарова [113] показано, что  $\beta$ -Tl обладает объемноцентрированной кубической решеткой ( $a = 3,871 \pm 0,002$  Å при 250 °С), а не гранцентрированной кубической, как предполагалось ранее. В ряде работ отмечается почти мгновенная рекристаллизация таллия в  $\beta$ -фазе. По-видимому,

это связано с большой разницей коэффициентов самодиффузии модификаций таллия ( $D_{\beta-Tl} : D_{\alpha-Tl} \approx 25 : 1$ ).  $\alpha$ -Tl обладает сильной анизотропией теплового расширения:

$$\alpha_{\perp} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}; \quad \alpha_{\parallel} = 72 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

**Т а н т а л.** Структуру тантала при 20—2600 °C изучали в работах [3, 22, 234]. Во всем интервале температур устойчива объемноцентрированная кубическая решетка. Для температурной зависимости параметра кристаллической решетки тантала чистотой 99,98% получено уравнение [3]:

$$a_t, \text{ \AA} = 3,3090 (1 + 6,848 \cdot 10^{-6}t + 8,82 \cdot 10^{-10}t^2). \quad (122)$$

На величину параметров кристаллической решетки тантала при высоких температурах существенно влияет давление остаточных газов в высокотемпературной рентгеновской камере и продолжительность эксперимента, так как тантал, будучи активным геттером, интенсивно поглощает газы, которые входят в твердый раствор, и увеличивает параметр кристаллической решетки. В этой связи измерения параметра кристаллической решетки и коэффициента теплового расширения тантала (а также таких металлов, как V, Nb, Zr, Ti и т. п.) следует проводить или в высоком вакууме [0,013—0,133 нм/м<sup>2</sup> ( $\sim 10^{-7}$ — $10^{-8}$  мм рт. ст.)] или в высококипящей инертной среде (Ar, He).

**Т е л л у р.** Структуру теллура изучали в работах [218, 433]. Гексагональная решетка типа  $\gamma$ -Te не претерпевает фазовых превращений. Тепловое расширение теллура отличается сильной анизотропией:

$$\left. \begin{aligned} a_t, \text{ \AA} &= 4,4522 (1 + 37,80 \cdot 10^{-6}t - 2,85 \cdot 10^{-8}t^2); \\ c_t, \text{ \AA} &= 5,9266 (1 - 2,53 \cdot 10^{-6}t); \\ \alpha_{\perp} &= 37,63 \cdot 10^{-6} - 56,78 \cdot 10^{-9}t; \\ \alpha_{\parallel} &= -2,523 \cdot 10^{-6}. \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

**Т и т а н.** Изучению структуры титана при высоких температурах посвящено большое число работ [168, 192, 238, 288, 335, 419]. Установлено, что при 882 °C компактная гексагональная решетка  $\alpha$ -Ti переходит в объемноцентрированную кубическую решетку, принадлежащую  $\beta$ -Ti. И при прямом, и при обратном превращении зерна новой фазы растут ориентированно: при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении возможно 6 различных ориентировок, а при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении 12 [281].

Изменение атомного объема при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении невелико:

$$\frac{\Delta V}{V} = -0,15 \div +0,30\% \quad [426].$$



Величина параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана при высоких температурах существенно зависит от чистоты исходного металла и условий эксперимента (вакуум в системе, продолжительность рентгеновской съемки и т. п.). В табл. 31 приведены средние значения

Таблица 31

Коэффициенты линейного расширения титана

$\alpha_{\perp} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	$\alpha_{\parallel} \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Литературный источник
11,03	13,37	[168]
9,55	10,65	[426]
11,18	9,41	[475]
11,0	8,8	[335]

коэффициентов линейного расширения  $\alpha$ -Ti при 20—882 °С. Как видно из таблицы, между результатами, полученными в разных работах, имеются большие расхождения. Коэффициент линейного расширения  $\beta$ -Ti в интервале температур 900—1070 °С составляет  $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [426].

**Т о р и й.** Известны две модификации: при  $1400 \pm 25$  °С гранцентрированный кубический  $\alpha$ -Th ( $a = 5,089$  Å при 20 °С) переходит в объемноцентрированный кубический  $\beta$ -Th ( $a = 4,11 \pm 0,01$  Å при 1450 °С) [126, 202, 286]. Коэффициент линейного расширения  $\alpha$ -тория в интервале температур 10—60 °С составляет  $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [307].

**У р а н и т р а н с у р а н о в ы е э л е м е н т ы.** В последние годы появилось много работ, посвященных изучению структуры урана и трансурановых элементов при высоких температурах [82, 93, 203, 206, 214, 337, 338, 444, 445, 448, 449, 459, 486—494].

Уран, нептуний, плутоний, америций и кюрий существуют в нескольких кристаллических модификациях; структуры остальных искусственных радиоактивных трансурановых элементов пока не изучены. Основные результаты изучения структуры U, Np, Pu, Am и Cm приведены в табл. 32.

Методом высокотемпературной рентгенографии подробно изучали тепловое расширение  $\alpha$ -урана. Для температурной зависимости параметров кристаллической решетки ромбической модификации урана (пространственная группа  $D_{2h}^{14} - Cmcm$ ) С. Т. Кобнеевский получил следующие уравнения [72]:

$$\left. \begin{aligned} a_t, \text{°C} &= 2,8522 (1 + 21,7 \cdot 10^{-6}t + 2,2 \cdot 10^{-8}t^2); \\ b_t, \text{°C} &= 5,8650 (1 - 8,5 \cdot 10^{-6}t - 2,8 \cdot 10^{-8}t^2); \\ c_t, \text{°C} &= 4,9536 (1 + 16,7 \cdot 10^{-6}t + 2,1 \cdot 10^{-8}t^2), \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

в то время как Бридж, Шварц и Воган [188] в своей работе получили несколько различающиеся выражения:

$$\left. \begin{aligned} a_{t, \text{с}} &= 2,8541 [1 + 17,2 \cdot 10^{-6}(t-27) + 30,8 \cdot 10^{-9}(t-27)^2]; \\ b_{t, \text{с}} &= 2,8692 [1 - 9,2 \cdot 10^{-6}(t-27) + 40,4 \cdot 10^{-9}(t-27)^2 - \\ &\quad - 65,7 \cdot 10^{-12}(t-27)^3]; \\ c_{t, \text{с}} &= 4,9548 [1 + 25,1 \cdot 10^{-6}(t-27) - 21,3 \cdot 10^{-9}(t-27)^2 + \\ &\quad + 57,5 \cdot 10^{-12}(t-27)^3]. \end{aligned} \right\} (125)$$

Тепловое расширение урана, нептуния и плутония имеет ряд аномалий: коэффициенты линейного расширения некоторых модификаций в отдельных кристаллографических направлениях

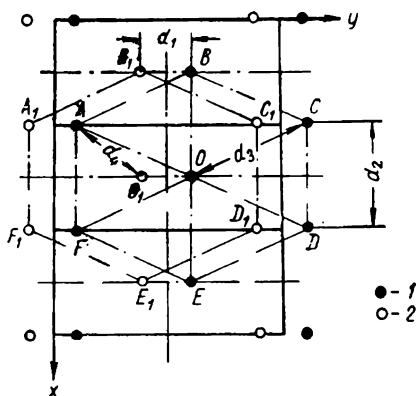


Рис. 46. Проекция трех элементарных ячеек  $\alpha$ -урана на плоскость (001) [137]. Высота в долях параметра  $c$ :

$$1 - \frac{1}{4}; \quad 2 - \frac{3}{4}$$

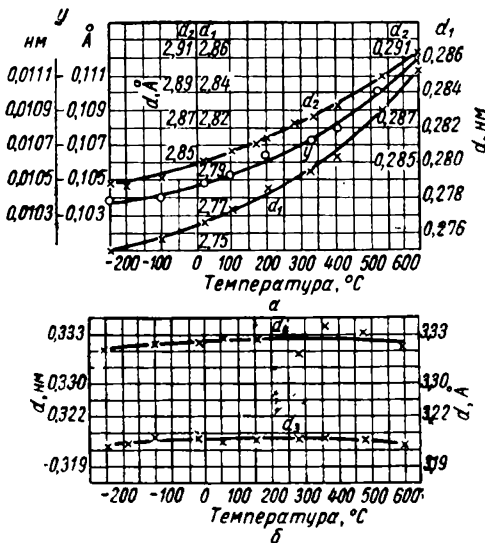


Рис. 47. Температурная зависимость межатомных расстояний в кристаллической решетке  $\alpha$ -урана [137]:

$a$  — короткие связи и параметр  $u$ ;  $b$  — длинные связи

очень велики (особенно в случае  $\delta'$ -Pu). Как правило, имеется сильная анизотропия теплового расширения, коэффициенты объемного расширения некоторых модификаций отрицательны (табл. 32). Связь между структурой, фазовыми превращениями и термическим расширением подробно изучена С. Т. Конобеевским и Н. Т. Чеботаревым [73, 137]. Рассмотрим ее на примере  $\alpha$ -U.

В кристаллической решетке  $\alpha$ -U четыре атома урана занимают положения  $(000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, y\frac{1}{4}, 0, \bar{y}\frac{3}{4})$ . Проекция трех элементарных ячеек на плоскость (001) представлена на рис. 46. На рисунке

## Структура U, Np, Pt, Au и Cm

Металл	Модификация	Структура	Число атомов в элементарной ячейке	Параметры кристал	
					<i>b</i>
Уран	$\alpha$ -U	Ромбическая	4	0,2853601 <i>н.м.</i> (2,853601 Å)	0,5869842 <i>н.м.</i> (5,869842 Å)
	$\beta$ -U	Тетрагональная	30	1,0759 <i>н.м.</i> (10,759 Å)	—
	$\gamma$ -U	ОЦК	2	0,3524 <i>н.м.</i> (3,524 Å)	—
Нептуний	$\alpha$ -Np	Ромбическая	8	0,4723 <i>н.м.</i> (4,723 Å)	0,4887 <i>н.м.</i> (4,887 Å)
	$\beta$ -Np	Тетрагональная	4	0,4897 <i>н.м.</i> (4,897 Å)	—
	$\gamma$ -Np	ОЦК	2	0,352 <i>н.м.</i> (3,52 Å)	—
Плутоний	$\alpha$ -Pu	Моноклинная	16	0,61835 <i>н.м.</i> (6,1835 Å)	0,48244 <i>н.м.</i> (4,8244 Å)
	$\beta$ -Pu	Объемноцентрированная моноклинная	34	0,9227 <i>н.м.</i> (9,227 Å)	1,0440 <i>н.м.</i> (10,440 Å)
	$\gamma$ -Pu	Гранецентрированная ромбическая	8	0,31587 <i>н.м.</i> (3,1587 Å)	0,57682 <i>н.м.</i> (5,7682 Å)
	$\delta$ -Pu	ГЦК	4	0,46371 <i>н.м.</i> (4,6371 Å)	—
	$\delta'(\eta)$ -Pu	Гранецентрированная тетрагональная [343]	4	0,4701 <i>н.м.</i> (4,701 Å)	—
			2	0,3327 <i>н.м.</i> (3,327 Å)	—
	$\epsilon$ -Pu	ОЦК [264]	2	0,36361 <i>н.м.</i> (3,6361 Å)	—
Америций	$\alpha$ -Am	ГПУ	4	0,3674 <i>н.м.</i> (3,674 Å)	—
	$\beta$ -Am	ГЦК	4	0,3894 <i>н.м.</i> (3,894 Å)	—
Кюрий	$\alpha$ -Cm	ГПУ	4	0,3497 <i>н.м.</i> (3,497 Å)	—
	$\beta$ -Cm	ГЦК	4	—	—



видно, что структура близка к гексагональной плотноупакованной решетке. В табл. 33 приведены параметры кристаллической

Таблица 33

Структура и тепловое расширение  $\alpha$ -урана

Параметр кристаллической решетки	Идеальное значение для компактной гексагональной решетки		Фактическое значение для решетки $\alpha$ -U		Степень отклонения %	Коэффициент линейного расширения $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$
	нм	Å	нм	Å		
<i>a</i>	0,313	3,13	0,285	2,85	-9,0	+32,9
<i>b</i>	0,542	5,42	0,587	5,87	+8,3	-6,3
<i>c</i>	0,511	5,11	0,496	4,96	-2,9	+27,6
<i>y</i>	0,0167	0,167	0,0105	0,105	-37,0	-

решетки  $\alpha$ -U и идеальной гексагональной решетки, наиболее близкой к структуре  $\alpha$ -U. Видно, что решетка  $\alpha$ -U деформирована: несколько вытянута в направлении [010] и сжата в направлениях [100] и [001]. В решетке существуют связи четырех видов, соответствующие им межатомные расстояния равны (рис. 46):

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{(4yb)^2 + c^2}; \\ d_2 &= a; \\ d_3 &= \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2}; \\ d_4 &= \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 - 8yb^2(1-2y)}. \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

Температурная зависимость межатомных расстояний показана на рис. 47, из рассмотрения которого видно, что по мере повышения температуры короткие связи ( $d_1$  и  $d_2$ ) значительно увеличиваются, в то время как длинные связи ( $d_3$  и  $d_4$ ) остаются почти без изменения.

Поскольку

$$\left. \begin{aligned} a &= d_2; \\ b &= \sqrt{4d_3^2 - d_2^2}; \\ c &= \sqrt{d_1^2 - \frac{d_2^2 + d_3^2 - d_4^2}{4d_3^2 - d_2^2}}, \end{aligned} \right\} \quad (127)$$

рост  $d_1$  и  $d_2$  при почти постоянных  $d_3$  и  $d_4$  приводит к появлению положительных коэффициентов линейного расширения вдоль направлений [100] и [001] и отрицательного — вдоль направления [010]. На основании такого рассмотрения делается вывод, что сильная анизотропия теплового расширения  $\alpha$ -U вызвана ослаблением ковалентных (коротких) связей при повышении температуры и неравномерностью в расположении их в кристаллической

решетке. В ромбической же решетке  $\alpha$ -Np (пространственная группа  $D_{2h}^{14}$ —*Pmcm*) связи относительно равномерно распределены, в результате чего коэффициенты линейного расширения по различным кристаллографическим направлениям довольно близки (см. табл. 33).

**Х р о м.** Несмотря на то что изучению структуры хрома при высоких температурах посвящено довольно большое число работ [1, 141, 231, 245, 423, 428, 440, 442], до последнего времени не существовало единой точки зрения о фазовых превращениях в хrome.

Предполагалось, что имеется четыре высокотемпературных фазовых перехода I рода [36]  $[\alpha\text{-Cr}(\text{ОЦК}) \xrightleftharpoons[930^\circ\text{C}]{} \beta\text{-Cr}(\text{ГЦК}) \xrightleftharpoons[1300^\circ\text{C}]{} \gamma\text{-Cr}(\text{ОЦК}) \xrightleftharpoons[1650^\circ\text{C}]{} \delta\text{-Cr}(\text{гексагональный}) \xrightleftharpoons[1830^\circ\text{C}]{} \varepsilon\text{-Cr}(\text{ОЦК})]$  и три магнитных фазовых перехода: при  $-115, +40$  и  $+200^\circ\text{C}$ .

Прецизионное измерение параметров кристаллической решетки хрома в широком интервале температур [23, 124, 175, 393] показало, что объемноцентрированная кубическая решетка устойчива, по крайней мере, до температуры  $1800^\circ\text{C}$  (рис. 48). Существование фазового перехода II рода при  $\sim 200^\circ\text{C}$  не подтвердилось: в интервалах температур  $40\text{—}200$  и  $200\text{—}700^\circ\text{C}$  температурная зависимость параметра кристаллической решетки хрома описывается одним и тем же уравнением [124, 125]:

$$a_t, \text{ \AA} = 2,8932 (1 + 6,179 \cdot 10^{-6}t + 5,10 \cdot 10^{-9}t^2), \quad (128)$$

что свидетельствует об отсутствии аномалии теплового расширения, присущей фазовому переходу II рода.

При  $44^\circ\text{C}$  наблюдается аномалия в температурной зависимости параметра кристаллической решетки и коэффициента теплового расширения (рис. 49), связанная с переходом хрома из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Уменьшение коэффициента линейного расширения в  $\lambda$ -точке не противоречит теории фазовых превращений Л. Д. Ландау, согласно которой

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta C_p}{3VT} \frac{dT_\lambda}{dP} \quad (129)$$

Так как скачок теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) в точке фазового перехода II рода всегда положителен, то «знак» скачка коэффициента линейного расширения определяется только знаком  $\frac{dT_\lambda}{dP}$ . Согласно работе [89],  $\left(\frac{dT_\lambda}{dP}\right) < 0$ . Температура превращения «антиферромагнетизм—парамагнетизм» сильно зависит от примесей [309].

Низкотемпературное превращение в хrome при  $-105^\circ\text{C}$  ( $168^\circ\text{K}$ ) является фазовым переходом I рода по типу «антиферромагнетизм I — антиферромагнетизм II» [125].

Ц и н к. Структуру цинка при высоких температурах изучали в ряде работ [114, 407], в которых показано, что компактная гексагональная решетка устойчива до температуры плавления.

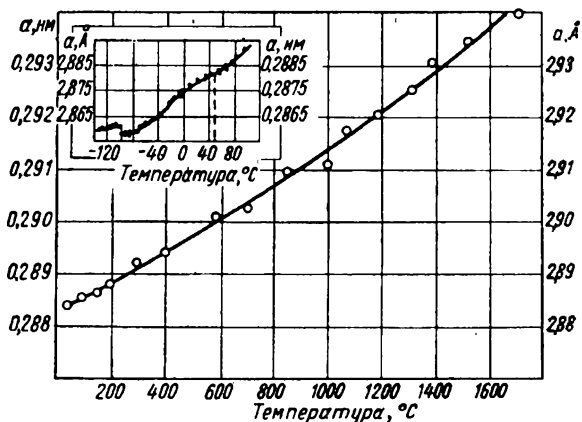


Рис. 48. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки хрома

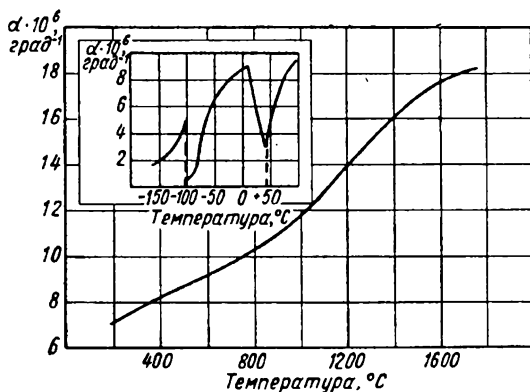


Рис. 49. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения хрома

Зависимость параметров кристаллической решетки от температуры описывается уравнениями [373]:

$$\left. \begin{aligned} a_t, \text{Å} &= 2,6642(1 + 13,04 \cdot 10^{-6} \cdot t + 13,95 \cdot 10^{-9} t^2 - \\ &\quad - 43,89 \cdot 10^{-12} t^3 + 109,7 \cdot 10^{-15} \cdot t^4); \\ c_t, \text{Å} &= 4,9448(1 + 58,06 \cdot 10^{-6} t + 42,27 \cdot 10^{-9} t^2 - \\ &\quad - 155,54 \cdot 10^{-12} t^3 + 135,3 \cdot 10^{-15} t^4). \end{aligned} \right\} (130)$$

В работе А. А. Преснякова и Л. И. Даутовой [114] указывается на существование двух аномалий в тепловом расширении цинка чистотой 99,99%: при 120 и 180 °С. При монотонной зависимости  $c = f(T)$  наблюдались перегибы на кривой  $a = f(T)$  (рис. 50), которые трактовали как следствие фазовых переходов II рода, природа которых не вполне ясна.

**Цирконий.** Структуру и тепловое расширение циркония изучали многие авторы [191, 224, 229, 328, 394, 418]. Показано, что при 862 °С имеет место фазовый переход I рода: компактная гексагональная решетка  $\alpha$ -Zr превращается в объемноцентрированную кубическую решетку, принадлежащую  $\beta$ -Zr. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Zr описывается уравнениями:

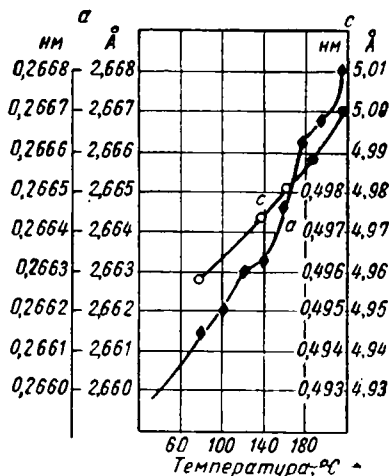


Рис. 50. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки цинка [114]

$$\left. \begin{aligned}
 a_{t, \text{°C}} &= 3,23118 [1 + 5,146 \cdot 10^{-6} (t - 25)]; \\
 c_{t, \text{°C}} &= 5,14634 [1 + 9,213 \cdot 10^{-6} (t - 25) - 6,385 \cdot 10^{-9} (t - 25)^2 + \\
 &\quad + 18,491 \cdot 10^{-12} (t - 25)^3 - 9,856 \cdot 10^{-15} (t - 25)^4]; \\
 \left(\frac{c}{a}\right)_{t, \text{°C}} &= 1,59271 [1 + 3,945 \cdot 10^{-6} (t - 25) - 6,045 \cdot 10^{-9} (t - 25)^2 + \\
 &\quad + 18,196 \cdot 10^{-12} (t - 25)^3 - 9,856 \cdot 10^{-15} (t - 25)^4].
 \end{aligned} \right\} (131)$$

У циркония, как и у таких металлов, как Ti, Ta, Nb и т. п., на величину параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения существенно влияют примеси в исходном металле, а также возможность загрязнения его в процессе высокотемпературного рентгенографирования. Максимальный эффект примеси оказывают на величину параметра  $c$  и  $\alpha_{11}$  [394].

Коэффициент линейного расширения  $\beta$ -Zr составляет  $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [418].  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение в цирконии сопровождается небольшим изменением атомного объема  $\left(\frac{\Delta V_{\text{ат}}}{V_{\text{ат}}} = -0,66\%\right)$ ;

## 2. Изучение структуры металлических сплавов

Применение метода высокотемпературной рентгенографии к изучению структуры металлических сплавов (и соединений) позволяет получить весьма ценные результаты, которые зачастую



не могут быть достигнуты с помощью других методов металлофизического исследования, а также уточнить данные, получаемые «классическими» методами изучения многокомпонентных металлических систем (рентгенографирование при комнатной температуре, металлография, измерение электросопротивления, термический анализ и т. п.). Основное преимущество метода высокотемпературной рентгенографии — возможность получения структурной информации о сплавах, находящихся в состоянии равновесия.

Главные задачи высокотемпературной рентгенографии металлических сплавов — изучение структуры высокотемпературных фаз, распадающихся при закалке, и высокотемпературного полиморфизма металлических соединений; изучение магнитных фазовых переходов в металлических соединениях; изучение процессов упорядочения в сплавах; изучение кинетики высокотемпературных превращений в сплавах; построение и уточнение равновесных диаграмм состояния металлических систем. Решение всех этих задач взаимосвязано и подчинено общей цели — получению максимально полной картины поведения многокомпонентной металлической системы при высоких температурах.

При высокотемпературном рентгенографировании сплавов возникает специфическая проблема избирательного испарения или окисления одного из компонентов, так как изменение состава сплава в процессе эксперимента может привести к большим ошибкам при трактовке полученных результатов [380]. Поэтому часто прибегают к рентгенографированию сплавов в среде очищенного инертного газа при давлении, близком к атмосферному.

### *Структура высокотемпературных металлических фаз*

Принципиально и методически изучение структуры металлических фаз не отличается от рассмотренного выше изучения полиморфизма чистых металлов. Более сложные, по сравнению с чистыми металлами, структуры интерметаллических соединений усложняют расшифровку рентгенограмм, полученных при высоких температурах. Это приводит к необходимости получать в эксперименте более полную дифракционную картину, т. е. к расширению диапазона углов дифракции и обеспечению возможности измерения интенсивностей рентгеновских интерференций.

Расшифровка структуры высокотемпературных фаз дала возможность построить достоверную диаграмму состояния системы никель—марганец [208]. В этой системе при комнатной температуре существует фаза эквиатомного состава  $\theta$ -NiMn [тетрагональная структура  $a = 0,3747$  нм (3,747 Å),  $c = 0,3525$  нм (3,525 Å),  $\frac{c}{a} = 0,941$ ] при закалке же сплава 50% (ат.) Ni — 50% Mn от высоких температур ( $t > 935$  °C) закаляется  $\gamma$ -твердый раствор на основе никеля. Высокотемпературное рентгеновское

исследование этого сплава показало, что при  $761 \pm 2^\circ\text{C}$  происходит превращение  $\theta\text{-NiMn}$  в  $\beta\text{-NiMn}$  по перитектической реакции.  $\beta\text{-NiMn}$  имеет объемноцентрированную кубическую решетку,  $a = 0,374 \text{ нм}$  ( $3,74 \text{ \AA}$ ). Ниже приведены результаты высокотемпературного фазового анализа сплава никеля с 48,1% (ат.):

Фазы, присутствующие на рентгенограмме

Нагрев до $935^\circ\text{C}$ . . . . .	$\gamma^*$
Охлаждение до $20^\circ\text{C}$ (закалка)	$\theta\text{-NiMn}$
Нагрев до $763^\circ\text{C}$	$\beta\text{-NiMn} + \gamma$
Охлаждение до $20^\circ\text{C}$ (закалка)	$\theta\text{-NiMn}$
Нагрев до $783^\circ\text{C}$	$\beta\text{-NiMn} + \gamma$
Охлаждение до $20^\circ\text{C}$ (закалка)	$\theta\text{-NiMn}$
Нагрев до $700^\circ\text{C}$	$\theta\text{-NiMn}$
Охлаждение до $20^\circ\text{C}$ (закалка)	$\theta\text{-NiMn}$
Нагрев до $713^\circ\text{C}$	$\theta\text{-NiMn} + \beta\text{-NiMn}$
Охлаждение до $687^\circ\text{C}$	$\theta\text{-NiMn}$
Нагрев до $800^\circ\text{C}$	$\beta\text{-NiMn} + \gamma$
Охлаждение до $20^\circ\text{C}$	$\theta\text{-NiMn}$

\*  $\gamma$ — $\gamma$ -твердый раствор марганца в никеле.

Аналогичные исследования, проведенные на сплавах системы Ni—Mn, имеющих другие составы, позволили точно провести фазовые границы на диаграмме состояния этой системы.

В ряде случаев очень ценную информацию можно получить в результате высокотемпературного рентгенографирования монокристаллов интерметаллических фаз. Так, с применением высокотемпературного варианта Лауэ-метода [465] удалось обнаружить два превращения интерметаллида TiNi: при  $36\text{—}40^\circ\text{C}$  («мартенситное» превращение) и при  $600\text{—}700^\circ\text{C}$  (порядок—беспорядок). В некоторых случаях, в частности при изучении промежуточного превращения аустенита [11], целесообразно применение высокоскоростных высокотемпературных рентгеновских съемок.

В последнее время проведено большое число измерений коэффициентов теплового расширения новых металлических соединений: так, в широком интервале температур изучено тепловое расширение  $\text{LaRu}_2$ ,  $\text{CeRu}_2$ ,  $\text{PrRu}_2$  [275];  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{PrIn}_3$ ,  $\text{CdIn}_3$ ,  $\text{YIn}_3$  [287];  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [283].

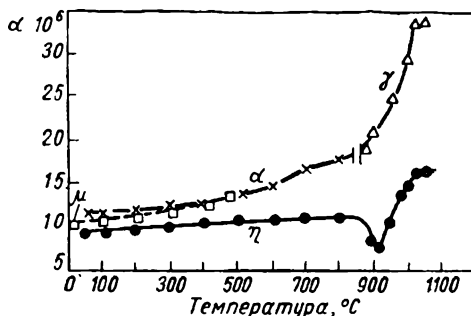


Рис. 51. Температурная зависимость величины «парциальных» коэффициентов объемного расширения в быстрорежущей стали [261]:

$\alpha$ —феррит,  $\mu$ —мартенсит,  $\gamma$ —аустенит,  $\eta$ — $\eta$ -карбид

Методом высокотемпературной рентгенографии расшифрованы структуры многих металлических фаз, в том числе и трехкомпонентных, например в системе  $\text{Cu—Mn—Sn}$  [240].

Применение высокотемпературной рентгенографии дает возможность определить «парциальные» коэффициенты теплового расширения в гетерогенных системах. На рис. 51 приведены результаты измерения коэффициентов объемного расширения феррита ( $\alpha$ ), мартенсита ( $\mu$ ), аустенита, ( $\gamma$ ) и  $\eta$ -карбида быстрорежущей стали в широком интервале температур [261].

### *Магнитные превращения металлических соединений*

Метод высокотемпературной рентгенографии дает возможность изучать магнитные превращения металлических фаз. В отличие от высокотемпературных магнитных превращений в чистых металлах, являющихся фазовыми переходами II рода (ферромагнетизм — парамагнетизм, антиферромагнетизм — парамагнетизм), для интерметаллических фаз возможны, кроме того, магнитные фазовые переходы I рода (ферромагнетизм — антиферромагнетизм), сопровождающиеся скачкообразным изменением атомного объема<sup>1</sup>.

На рис. 52 показана температурная зависимость параметров кристаллической решетки соединения  $\text{MnAs}$  [479]. Как видно, гексагональный арсенид марганца (структура типа  $\text{NiAs}$ ) претерпевает два фазовых превращения: при  $\sim 40^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход I рода (ферромагнетизм — антиферромагнетизм), сопровождающийся скачком величины периода  $a$ , и при  $\sim 130^\circ\text{C}$  — фазовый переход II рода (антиферромагнетизм — парамагнетизм), сопровождающийся небольшим перегибом на кривых  $a = a(T)$  и  $c = c(T)$ ; такие перегибы приводят к аномалиям типа  $\lambda$ -точек на кривых температурной зависимости коэффициентов теплового расширения.

Рентгенографическое изучение теплового расширения интерметаллидов-антиферромагнетиков весьма перспективно, так как несет информацию об анизотропии, играющей чрезвычайно важную роль в теории антиферромагнетизма.

Величина аномалии коэффициента теплового расширения ( $\Delta\alpha$ ) связана с производной от величины обменного взаимодействия по межатомным расстояниям [15]. Чем больше эта производная, тем больше изменение атомного объема. На рис. 53 приведены результаты измерения параметров кристаллической решетки тетрагональной антиферромагнитной фазы  $\text{CrSb}$  [478]. Изучение магнитной структуры этого соединения указывает на то, что основное обменное взаимодействие происходит между магнитными ионами,

---

<sup>1</sup> Фазовые переходы ферромагнетизм — антиферромагнетизм возможны и в чистых металлах, но они происходят при более низких температурах.

расположенными вдоль оси [001], в слоях же, перпендикулярных главной оси, все спины параллельны. Из рис. 53 видно, что именно вдоль оси [001] сильно сжимается решетка при переходе из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ( $\sim 430^\circ\text{C}$ ). В направлении же [100] решетка даже несколько расширяется. Так

называемый усредненный параметр  $[V\bar{3} = (a^2c)\bar{3}]$  при переходе аномалий не имеет.

Для некоторых антиферромагнитных окислов (CoO, FeO, NiO, MnO) изменение магнитной структуры в точке Кюри сопровождается и изменением кристаллической структуры: ромбоэд.

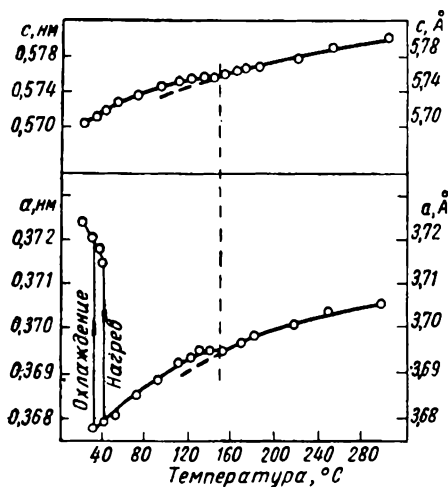


Рис. 52. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки соединения MnAs [479]

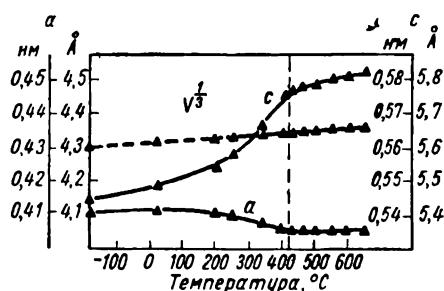


Рис. 53. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки соединения CrSb [478];  $V\bar{3} = (a^2c)\bar{3}$

рические или тетрагональные в антиферромагнитной области, они становятся кубическими в парамагнитной<sup>1</sup> [271, 446]. Причину столь сильных структурных изменений в магнитных кристаллах при фазовых переходах II рода следует, очевидно, искать в тесной связи их магнитной и атомной (кристаллической) структуры. Так, в структуре MnO при  $T < T_C$  чередуются октаэдрические плоскости, заполненные атомами марганца и кислорода с параллельным и антипараллельным направлением спинов. При переходе через

<sup>1</sup> Аналогичные эффекты наблюдаются в сегнетоэлектрической точке Кюри для ряда сегнетоэлектриков (например, для титаната бария [339]), а также — при низких температурах — в ферромагнитной точке Кюри диспрозия и тербия, которые из ромбических становятся гексагональными.

температуру Кюри меняется направление спинов, а с ним и характер взаимодействия атомных слоев и, следовательно, структура соединения.

### Процессы упорядочения

Применяя метод высокотемпературной рентгенографии, удается получить много сведений о структуре упорядочивающихся сплавов. При этом, в отличие от обычных методов изучения сверхструктур — по интенсивности сверхструктурных отражений, как правило, прибегают к прецизионному измерению параметров кристаллических решеток упорядочивающихся сплавов вблизи температуры Кюри<sup>1</sup>. По характеру кривых  $a = f(T)$  удается установить, является ли в данном сплаве превращение порядок — беспорядок фазовым переходом I или II рода. Величина параметров кристаллической решетки обычно явно зависит от параметра упорядочения  $\eta$  (см. стр. 121), который в случае упорядочивающегося сплава определяется двумя эквивалентными одна другой формулами:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{\omega_A}{c_B} \\ \eta &= 1 - \frac{\omega_B}{c_A} \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  — атомные концентрации компонентов  $A$  и  $B$ ;

$\omega_A$  — та доля узлов в состоянии полного порядка, занятых атомами  $A$ , которая вследствие частичного беспорядка замещена атомами  $B$ ;

$\omega_B$  — доля узлов, «незаконно» занятых атомами  $A$ .

Так, для упорядочивающегося сплава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ , тетрагонально искаженного ниже температуры Кюри ( $t_C = 463^\circ\text{C}$  [314]), степень тетрагональности  $\left(\frac{c}{a}\right)$  связана с параметром упорядочения линейным уравнением

$$\frac{c}{a} = 1 - 0,015\eta. \quad (133)$$

Из рис. 54 следует, что при приближении к точке Кюри отношение осей  $\frac{c}{a}$  стремится к единице, а параметр упорядочения  $\eta$  — к нулю. Температурный ход параметров кристаллической решетки сплава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  указывает на то, что превращение порядок — беспорядок в нем является фазовым переходом II рода. Ниже  $270^\circ\text{C}$   $\frac{c}{a} = 0,9851$  — сплав является полностью упорядо-

<sup>1</sup> В данном случае — температуры превращения порядок — беспорядок.

ченным. Для сплава же  $\text{CuAuI}$ , у которого степень тетрагональности также связана с параметром упорядочения линейной зависимостью

$$\frac{a}{c} = 1 + 0,0895\eta, \quad (134)$$

наблюдается скачок величины  $\frac{a}{c}$  в точке фазового перехода<sup>1</sup> [18]. Это означает, что имеет место фазовый переход I рода.

Согласно данным Оуэна и Лю [365], в упорядочивающемся сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  также происходит фазовый переход I рода —

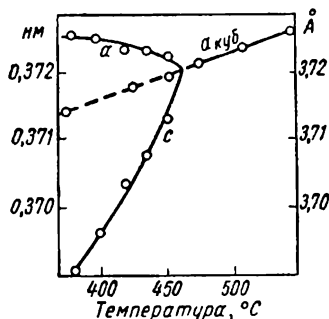


Рис. 54. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки упорядочивающегося сплава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  [314].  $t_c = 463^\circ\text{C}$

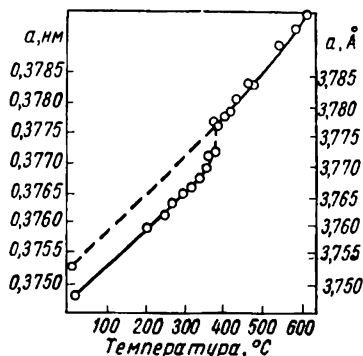


Рис. 55. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки упорядочивающегося сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [365]

в точке Кюри ( $390^\circ\text{C}$ ) скачкообразно изменяется параметр гранецентрированной кубической решетки (рис. 55), однако исследования Якеля [484] показали, что может наблюдаться и более сложная картина. Высокотемпературному рентгенографическому исследованию подвергался сплав  $\text{Cu} - 32,0\%$  (ат)  $\text{Au}$ , в котором (согласно работам [390, 398] при температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$  должна была наблюдаться двухфазная область: смесь упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  и неупорядоченного гранецентрированного твердого раствора золота в меди. Результаты измерения параметра кристаллической решетки сплава  $\text{Cu} - 32,2\%$  (ат)  $\text{Au}$  при  $20-500^\circ\text{C}$  представлены на рис. 56.

До температуры  $308 \pm 3^\circ\text{C}$  при нагреве и охлаждении устойчива упорядоченная гранецентрированная кубическая фаза

<sup>1</sup> Так же точно изменяется с температурой и интенсивность сверхструктурных отражений в сплаве  $\text{CuAu}$ .

$\text{Cu}_3\text{Au}$  [атомы золота в (000), атомы меди и частично золота в  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ]. В интервале же температур  $313 \pm 3 + 328 \pm 3$  °C стабильна упорядоченная фаза  $\text{Cu}_3\text{AuII}$ , ко-

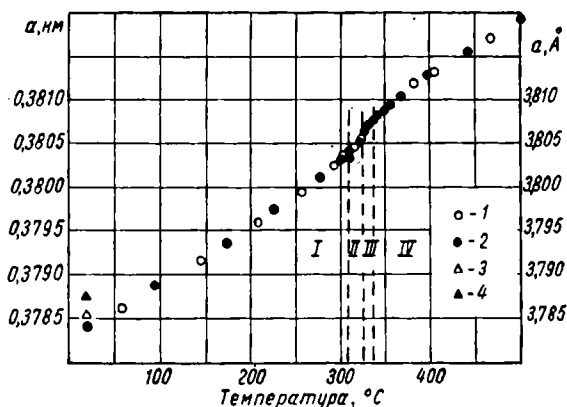


Рис. 56. Температурная зависимость параметра  $a$  кристаллической решетки сплава  $\text{Cu} - 32,2\%$  (ат.)  $\text{Au}$  [484]:

1 — при нагреве; 2 — при охлаждении; 3 — закалка с 326 °C; 4 — закалка с 500 °C; область I —  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ ; область II —  $\text{Cu}_3\text{AuII}$ ; область III —  $\text{Cu}_3\text{AuII} +$  неупорядоченный  $\gamma$ -твердый раствор; область IV — неупорядоченный  $\gamma$ -твердый раствор

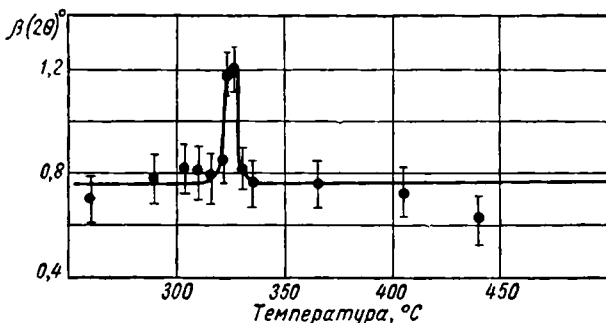


Рис. 57. Температурная зависимость полуширины линии (422) сплава  $\text{Cu} - 32,2\%$  (ат.)  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu } K\alpha_1$  излучение [484]

торая формально имеет тетрагональную решетку с соотношением осей  $\frac{c}{a} = \gamma n$ , где  $n$  — число «элементарных» кубических ячеек в антифазном домене сплава, равное приблизительно 16—18. Константа  $\gamma$  рентгенографически не может быть определена, и абсолютная величина периода  $c$  тетрагональной решетки не известна.

Выше  $335 \pm 3^\circ \text{C}$  существует неупорядоченный твердый раствор. Область двухфазного равновесия ( $\text{Cu}_3\text{AuII}$  — неупорядоченный  $\gamma$ -твердый раствор) обнаружена в узком интервале температур  $328\text{—}335^\circ \text{C}$ ; область двухфазного равновесия  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ — $\text{Cu}_3\text{AuII}$  экспериментально не наблюдалась. Это легко увидеть из рассмотрения рис. 57, на котором показана температурная зависимость уширения линии (422): в двухфазной области ( $328\text{—}335^\circ \text{C}$ ) линия размывается, но при  $\text{Cu}_3\text{AuI} \rightarrow \text{Cu}_3\text{AuII}$ -переходе ширина линии практически не изменяется.

В работе [350] параметр упорядочения для сплава  $\text{AgZn}$ , обладающего в упорядоченном состоянии сверхструктурой на основе объемноцентрированной кубической решетки типа  $\text{FeAl}$ , определялся по изменению интенсивности сверхструктурных линий. Структурный фактор для сверхструктурного рефлекса (111) линейно зависит от параметра упорядочения

$$F_{(111)} = (f_{\text{Ag}} - f_{\text{Zn}}) \eta, \quad (135)$$

где  $f_{\text{Ag}}$  и  $f_{\text{Zn}}$  — атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей атомами серебра и цинка.

Характер изменения  $\eta$  с температурой хорошо совпадает с теоретическими расчетами Каули [213], согласно которым для сверхструктур типа  $\text{FeAl}$  характерно соотношение

$$\ln \left( 1 + \frac{\eta}{1 - \eta^2} \right) = 2 \frac{T_c}{T} \eta^2. \quad (136)$$

Интересные результаты были получены Гантуа [254, 255] при изучении упорядочения в сплавах  $\text{AuCuI}$  и  $\text{Au—Cu—Ni}$  [полученных из  $\text{AuCuI}$  замещением  $\text{Cu}$  4% (ат.)  $\text{Ni}$ ]. Одновременно измеряли временную и температурную зависимость интенсивности сверхструктурных отражений и проводили термический анализ. При нагреве никакой задержки в образовании разупорядоченной фазы не наблюдалось; при охлаждении же со скоростью *6 град/мин* отмечена задержка упорядочения на  $25^\circ \text{C}$  по сравнению с температурой разупорядочения. Полученный результат трактовали в пользу зародышевого механизма образования упорядоченной фазы.

Имеются также работы по высокотемпературному рентгенографическому изучению процессов упорядочения в тройных металлических сплавах:  $\text{Ag—Mg—Sn}$  [294, 388],  $\text{Cu—Ni—Zn}$  [485] и др.

Особый вид упорядочения, так называемое упорядочение II рода, обнаружен Л. С. Палатником и И. А. Тананенко [106, 107] при высокотемпературном рентгенографическом исследовании аустенитных сталей, содержащих 0,32—1,20%  $\text{C}$ . Установлено, что ниже определенной температуры (для стали 70 ХНВ —  $700^\circ \text{C}$ ,



для стали 120ХНВ — 650 °С и т. д.) высокотемпературный гомогенный аустенит расслаивается на два  $\gamma$ -твердых раствора с различной концентрацией углерода. Этот процесс может быть термодинамически выгодным в том случае, если свободная энергия хотя бы одного из твердых растворов ниже свободной энергии исходного  $\gamma$ -твердого раствора. Такое понижение свободной энергии авторы связывают с упорядочением внедренных атомов углерода в междоузлиях кристаллической решетки  $\gamma$ -твердого раствора. В общем случае упорядоченная решетка состоит из двух вставленных одна в другую правильных кристаллических решеток с разными «периодами» и даже пространственными группами. Однако современная техника измерения интенсивности рентгеновских лучей не позволяет (во всяком случае при примененном в работах [106, 107] фотографическом детектировании) зарегистрировать сверхструктурные рефлексы  $\left( \frac{I_{\text{сверхст}}}{I_{\text{(III)}\gamma\text{-Fe}}} \approx 10^{-3} \right)$ , т. е. дать прямое доказательство наличия упорядочения II рода.

### *Изучение кинетики высокотемпературных превращений в сплавах*

Преимущество метода высокотемпературной рентгенографии перед другими физическими методами изучения фазовых превращений в сплавах заключается в том, что получаемая структурная информация дает возможность судить обо всех физических процессах в сплаве, которые протекают при данной температуре. Так, при изучении фазовых превращений в аустенитном сплаве Fe—Ni—C [10] по характеру изотермических кривых  $a = f(\tau)$ , где  $\tau$  — время отжига, удалось выявить полную картину поведения сплава при различных температурах. Предварительно образцы сплава нагревали в высокотемпературной рентгеновской камере до 950—1000 °С, при этом карбиды растворялись и сплав находился в состоянии гомогенного  $\gamma$ -твердого раствора. Затем образцы сплава охлаждали до различных температур (250—450 °С) и рентгенографировали. При 250 °С (рис. 58, а) в течение первых  $\sim 10$  мин наблюдается инкубационный период, затем параметр кристаллической решетки аустенита резко возрастает. После 60 мин изотермического отжига величина параметра  $\gamma$ -твердого раствора перестает расти. Это означает, что достигнуто равновесие между двумя конкурирующими процессами: обогащением аустенита углеродом (приводящим к увеличению параметра  $a$ ) и обеднением аустенита углеродом вследствие выпадения карбидов из богатых углеродом микрообластей сплава (приводящим к уменьшению постоянной решетки). При 310 °С (рис. 58, б) инкубационный период практически не наблюдается. При более высоких температурах (рис. 58, в—д) характер кривых  $a = f(T)$  изменяется. Очевидно, что в течение первых 3—5 мин старения

аустенит обогащается углеродом, а затем начинается интенсивное образование карбидов. При 450 °С (рис. 58, д) равновесное содержание углерода после изотермического превращения оказывается даже ниже, чем в исходном аустените.

Проведение кинетических высокотемпературных рентгеновских исследований требует весьма светосильной рентгеновской оптики и чувствительных детекторов; при этом удалось по изменению интенсивности рентгеновских интерференций проследить за  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращениями в сталях, длившимися всего несколько

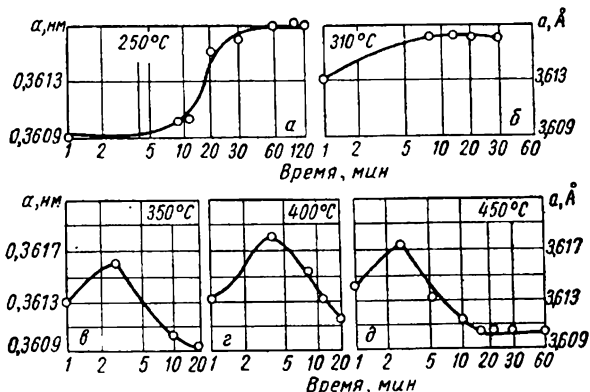


Рис. 58. Временная зависимость величины параметра кристаллической решетки аустенитного сплава при изотермическом отжиге [10]

минут [289—292], и изучить кинетику упорядочения сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [497]. Широкие перспективы в области исследования кинетики фазовых превращений открывают работы В. Н. Гриднева, В. И. Минакова и В. И. Трефилова [37—39] по сверхскоростному рентгенографированию, позволяющему изучать превращения, протекающие в течение долей секунды. При изучении образования аустенита в сталях при скоростях нагрева до 6000 град/сек было установлено, что механизм образования аустенита не зависит от скорости нагрева, но температура  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения сдвигается в сторону высоких температур при увеличении скорости нагрева. В. Н. Гридневу с сотрудниками удалось также измерить эффективное время  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в чистом железе характеризующее, по-видимому, скорость роста новой фазы в объеме образца, которое составляло 0,12—0,15 сек.

Интересное направление кинетических высокотемпературных рентгеновских исследований — изучение зависимости ориентационных соотношений при фазовых превращениях от скорости соответствующих термообработок. В частности, С. С. Дьяченко и Г. В. Федоров [43] показали, что взаимная ориентировка аусте-

нита и феррита в сталях при  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращениях  $[(111)_\gamma || (110)_\alpha]$  зависит от скорости нагрева или охлаждения.

### Построение равновесных диаграмм состояния металлических систем

Изучение полиморфизма чистых металлов и интерметаллических фаз, процессов атомного и магнитного упорядочения способствует построению и уточнению равновесных диаграмм состояния металлических систем. В частности, изучение полиморфизма металлических соединений и образования высокотемпературных фаз дает возможность наносить «горизонтальные» линии на диаграмме равновесия, т. е. линии эвтектоидных и перетектоидных превращений. Однако для построения полной диаграммы состоя-

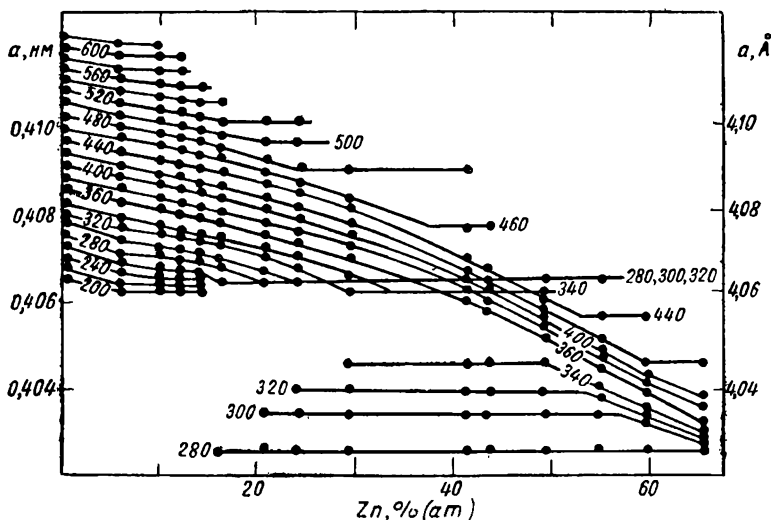


Рис. 59. Зависимость параметров кристаллических решеток  $\beta$ -твердых растворов цинка в алюминии от температуры [236]

ния металлической системы необходимо применять высокотемпературные варианты обычных рентгенографических методов определения положения линий фазового равновесия: метода исчезновения фазы (т. е. метода качественного фазового анализа) и метода прецизионного измерения параметров кристаллической решетки. Второй метод имеет наибольшее значение для высокотемпературной рентгенографии металлов.

Примером успешного применения метода высокотемпературной рентгенографии для построения диаграмм состояния может служить работа Илвуда [236], посвященная изучению системы

алюминий—цинк. Наряду с рентгеновским фазовым анализом при различных температурах, определяли параметры кристаллических решеток серии твердых растворов цинка в алюминии в широком интервале температур (рис. 59). Затем на основании полученных данных строили рентгеновскую диаграмму состояния в координатах  $a-T$  (рис. 60). Для построения диаграммы состояния в координатах состав—температура необходимо знать характер зависимости параметров твердых растворов от концент-

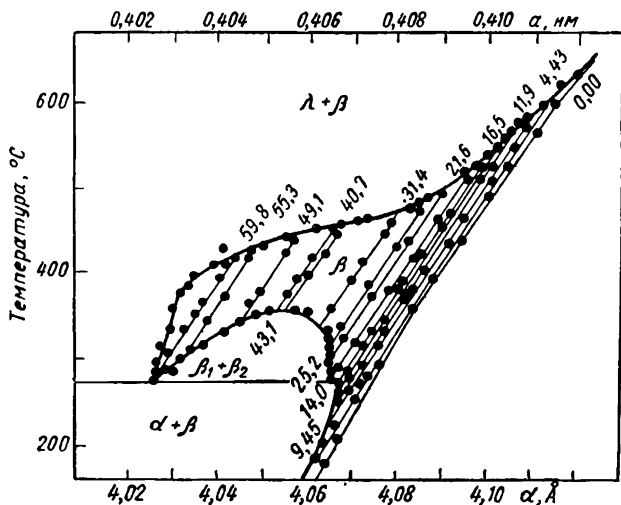


Рис. 60. «Рентгеновская» диаграмма состояния системы Al—Zn [236].  $\lambda$  — жидкая фаза,  $\alpha$  — твердый раствор на основе цинка,  $\beta$  — твердый раствор на основе алюминия,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — две гранецентрированные кубические фазы, различающиеся по составу. Нанесены кривые  $a = f(T)$  для сплавов с различной атомной концентрацией цинка (цифры на кривых)

рации Zn в Al при различных температурах. Кривые  $a = f(c)$ , где  $c$  — концентрация Zn в Al, легко могут быть получены сечением однофазной области  $\beta$ -твердых растворов на рис. 60 горизонтальными линиями  $T = \text{const}$ .

Построение диаграммы состояния при помощи высокотемпературного рентгенографирования большого числа сплавов — задача довольно трудоемкая. Если цель проводимого исследования ограничивается определением температурной зависимости концентрации твердого раствора на основе какого-либо металла или металлического соединения, можно значительно сократить число экспериментов, проводя все высокотемпературные съемки на

двухфазном образце сплава (насыщенный твердый раствор и избыточное количество второго компонента)<sup>1</sup> [4, 5].

В этом случае значения параметров кристаллической решетки соответствуют пределу растворимости при температуре рентгенографирования, если, конечно, время отжига перед рентгенографированием достаточно велико для установления равновесия. Разность параметров кристаллических решеток твердого раствора и чистого металла при соответствующей температуре зависит исключительно от концентрации второго компонента<sup>2</sup>. К сожалению, для успешного применения этого метода необходимо знать характер зависимости  $|a = f(c)|_{T=\text{const}}$ , которая, как правило, не может быть установлена экспериментально. В силу этого результаты исследования зачастую носят полуколичественный характер.

Попытки автоматизировать процесс построения диаграмм состояния при высокотемпературном рентгенографировании [405] пока не дали значительных результатов.

### 3. Изучение реакций на поверхности металлов при высоких температурах

Метод высокотемпературной рентгенографии дает возможность изучать процессы, происходящие на поверхности металлов, находящиеся в активной среде, в частности — окисление. Основное преимущество метода высокотемпературной рентгенографии перед обычными методами коррозионных кинетических испытаний — это возможность качественного и количественного анализа фаз в процессе коррозионного испытания, что дает возможность выяснения механизма воздействия газов на металлы и сплавы.

Примером такого рода исследования может служить изучение процесса окисления металлокерамической композиции, состоящей на 50% (ат.) Fe и 50% (ат.) Si, при давлении кислорода  $13,3 \text{ мм/м}^2$  ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ) [260]. Основные результаты исследования приведены на рис. 61, на котором показано изменение фазового состава поверхностного слоя в зависимости от времени окисления при температурах 530—1000 °С. При 530 °С  $\alpha$ -железо и медь окисляются в различной степени — количество свободного  $\alpha$ -Fe уменьшается со временем гораздо быстрее, чем количество меди. Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) со структурой шпинели образуется уже при 530 °С, в то время как вюстит (FeO) начинает появляться при 620 °С [температура эвтектидного превращения ( $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ) 560—570 °С]. При 720 и 810 °С  $\alpha$ -Fe быстро исчезает с поверхности и образуется большое количество шпинели.

<sup>1</sup> В виде чистого компонента или металлического соединения.

<sup>2</sup> Если не учитывать различия в колебательных спектрах чистого металла и твердого раствора, приводящего к некоторому различию в тепловом расширении.

При температурах, превышающих температуру  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, скорость окисления железа уменьшается, продуктами окисления являются FeO и  $\text{Si}_2\text{O}$ . Уменьшение степени окисления при высоких температурах связано, очевидно, с защитным действием окиси меди, решетка которой когерентно связана с матрицей твердого раствора.

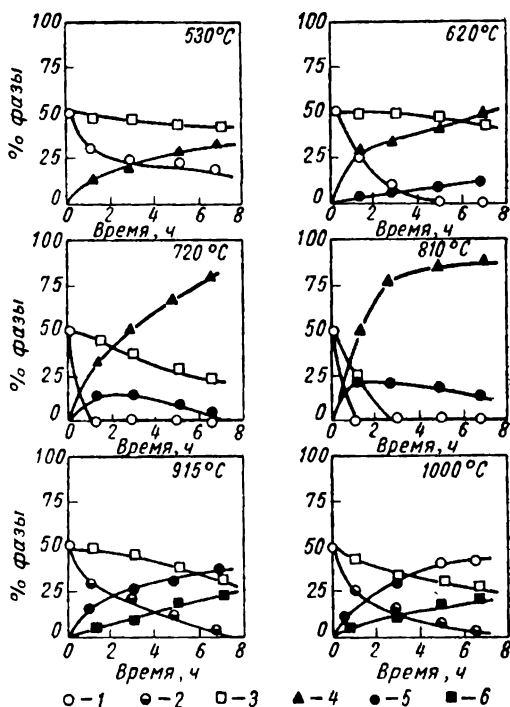


Рис. 61. Окисление сплава 50% (ат.) Fe — 50% (ат.) Si по данным высокотемпературного фазового анализа [260]:

1 —  $\alpha$ -Fe; 2 —  $\gamma$ -Fe; 3 — Si; 4 — окисел  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 5 — окисел FeO на основе FeO; 6 — окисел  $\text{Si}_2\text{O}$  на основе  $\text{Si}_2\text{O}$

Высокотемпературное рентгенографическое изучение окисления  $\text{UO}_2$  описано в работе [12]. Показано, что тетрагональная фаза  $\gamma\text{-UO}_2$  может образовываться только при окислении двуокиси урана при температурах ниже 400 °С. Выше 320 °С может образовываться метастабильная окисная фаза  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ .

#### 4. Изучение атомных колебаний в металлах<sup>1</sup>

Выше отмечалось, что тепловое движение атомов приводит к ослаблению интенсивности рентгеновских интерференций. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей  $I(T)$  при температуре  $T$  равна

$$I(T) = I_0 P e^{-2M(T)}, \quad (137)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка;

$P$  — произведение не зависящих от температуры факторов рассеяния рентгеновских лучей.

Тепловой фактор  $e^{-2M(T)}$ , как показано выше, может быть выражен через характеристическую (дебаевскую) температуру ( $\Theta$ ) или величину среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия ( $\bar{u}^2$ ):

$$e^{-2M(T)} = \exp \left\{ -\frac{12h^2}{mk\Theta} \left[ \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\frac{\Theta}{T}} + \frac{1}{4} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \right\} \quad (138)$$

$$e^{-2M(T)} = \exp \left\{ -\frac{16}{3} \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}.$$

На соотношениях (138) и основана высокотемпературная рентгенографическая методика определения характеристической температуры и среднеквадратичных атомных смещений. В случае съемок при двух температурах

$$M(T_1) - M(T_2) = \frac{1}{2} \ln \frac{I(T_1)}{I(T_2)} = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left[ \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_2}\right)}{\frac{\Theta}{T_2}} - \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_1}\right)}{\frac{\Theta}{T_1}} \right] \frac{\sin \theta}{\lambda^2} \quad (139)$$

или

$$\ln \frac{I(T_1)}{I(T_2)} = \frac{12h^2}{mk\Theta} \psi(\theta, T_1, T_2) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (140)$$

где

$$\psi(\theta, T_1, T_2) = \left[ \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_2}\right)}{\frac{\Theta}{T_2}} - \frac{\Phi\left(\frac{\Theta}{T_1}\right)}{\frac{\Theta}{T_1}} \right].$$

<sup>1</sup> Условные обозначения здесь те же, что и в гл. I.

В уравнение (140) полезно вводить поправку на изменение угла дифракции  $\theta$  и связанной с ним величины углового множителя интенсивности  $G$  [327]:

$$G = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

При заданных температурах ( $T_1$  и  $T_2$ ) уравнение (140) решается графически относительно  $\theta$ . Величина среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия теперь может быть вычислена из уравнений (138).

Описанный выше метод определения рентгеновской характеристической температуры был несколько усовершенствован Паскиным [378]. Представляя уравнение (16) в виде

$$\frac{d \ln \theta(V_T)}{dV} = \gamma V^{-1} \quad (141)$$

и интегрируя его, Паскин получил (для кубических кристаллов)

$$\frac{\theta(V_{T_1})}{\theta(V_{T_2})} = \frac{\theta(T_1)}{\theta(T_2)} = \left[ \frac{V(T_1)}{V(T_2)} \right]^\gamma = \left[ \frac{a(T_1)}{a(T_2)} \right]^{3\gamma} \quad (142)$$

Вводя приведенную температуру  $T'_1 = T_1 \left[ \frac{a(T_1)}{a(T_2)} \right]^{6\gamma}$  и подставляя значение ее в уравнения (139) или (140), можно тем самым учесть тепловое расширение кристаллов.

Для нахождения среднеквадратичных смещений ( $\bar{u}^2$ ) можно воспользоваться методом Джеймса [42]. Разлагая подынтегральное выражение в функции Дебая в ряд Бернулли, что допустимо в случае  $T > \frac{0}{2\pi}$ , т. е. при высоких температурах, получим

$$\frac{y}{e^y - 1} = 1 - \frac{1}{2} y + \frac{1}{12} y^2 + \frac{1}{720} y^4 + \dots \quad (143)$$

Проинтегрировав и разделив на  $x^2$  имеем<sup>1</sup>:

$$\frac{\Phi(x)}{x} = \frac{1}{x} - \frac{1}{4} + \frac{1}{36} x - \frac{1}{3600} x^3 + \dots \quad (144)$$

Подставив полученный результат в уравнение (138) и сделав некоторые преобразования, получим

$$\bar{u}^2 = A \cdot T + B \cdot T^{-1} + \bar{C} \cdot T^3 + \dots, \quad (145)$$

<sup>1</sup> Напомним, что  $x = \frac{0}{T}$ .



где

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{3k}{4\pi^2 m \gamma_m^2} = \frac{3h^2}{4\pi^2 m k \theta^2} ; \\ B &= \frac{1}{12} \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{m k} ; \\ C &= \frac{1}{1200} \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\theta^2}{m k} . \end{aligned} \right\} \quad (146)$$

Коэффициент  $B$  содержит только константы. Коэффициент  $C$  весьма мал и может быть вычислен из приближенных значений характеристической температуры. Зная  $B$  и  $C$ , преобразуем уравнение (139) к виду

$$M(T_1) - M(T_2) = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \left[ A(T_1 - T_2) + B \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + C \left( \frac{1}{T_1^3} - \frac{1}{T_2^3} \right) + \dots \right] = \frac{1}{2} \ln \frac{I(T_1)}{I(T_2)}, \quad (147)$$

откуда легко находятся коэффициент  $A$  и величина среднеквадратичного смещения атома из положения равновесия.

По описанной выше методике определяли среднеквадратичные смещения атомов вольфрама из положения равновесия в широком интервале температур [297].

Ниже приведены атомные колебания вольфрама:

Температура, °C	25	790	1100	1400	1680
$\langle \bar{u} \rangle^{1/2}$					
нм	0,0078	0,0145	0,0167	0,0193	0,0200
Å	0,078	0,145	0,167	0,193	0,200

Для повышения точности определения  $\theta$  и  $\bar{u}^2$ , особенно при фотографических измерениях интенсивности рентгеновских лучей, следует использовать в вычислениях не интенсивности одной линии  $I_{hkl}(T)$ , а отношения интенсивностей пары линий, беря, как правило, рефлексы от одной и той же кристаллографической плоскости  $(hkl)$  в разных порядках отражения:  $\frac{I_{hkl}(T)}{I_{nh, nk, nl}(T)}$  с большой разностью сумм квадратов индексов  $\Sigma h_i^2$  [131].

Начиная с 1922 г. [149] было проведено большое количество определений дебаевской (характеристической) температуры металлов и сплавов и величин среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия. В большинстве исследований обнаружена сильная зависимость  $\theta_{\text{рентг}}$  (значения  $\theta$  из рентгенографических измерений) от температурного интервала измерения интенсивности дифрагированных лучей, особенно в случае изме-

рений при  $T < \theta$ . На рис. 62 приведены результаты измерения рентгеновской характеристической температуры серебра, причем полученные значения  $\theta_{\text{рентг}}$  не совпадают со значением дебаевской

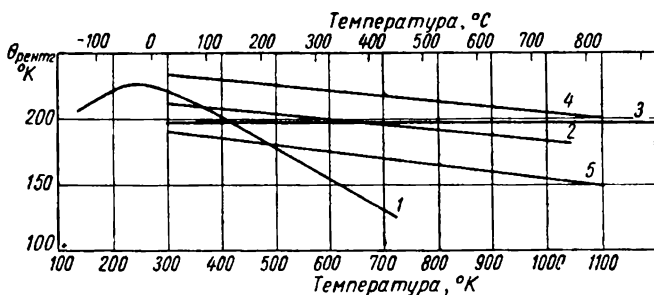


Рис. 62. Зависимость рентгеновской характеристической температуры серебра от температуры измерений интенсивности дифрагированных лучей:

1 — по данным Босковитса и др. [179]; 2 — по данным Симерской [411]; 3 — по данным Коварта [316]; 4 — по данным Андриессена [144]; 5 — по данным Спрэдборо и Христиана [426]

температуры, полученным из измерения упругих постоянных серебра  $\theta_{\text{упр}}$ .

Таблица 34

**Анизотропия характеристической температуры цинка**

$T, ^\circ\text{K}$	$\theta_{\perp}, ^\circ\text{K}$	$\theta_{\parallel}, ^\circ\text{K}$	$\bar{\theta} = \frac{2\theta_{\perp} + \theta_{\parallel}}{3}, ^\circ\text{K}$
100	281	169	244
200	290	170	250
298	290	150	243
370	276	130	227
550	—	122	—

Обнаружена анизотропия  $\theta_{\text{рентг}}$  и  $u^2$  у некубических металлов, например у цинка [310] (табл. 34), хотя для них, строго говоря, описанная методика определения характеристических температур не может быть применена. Экспериментально обнаружена также пропорциональность между величинами среднеквадратичных смещений и коэффициентами линейного расширения (рис. 63).

Много интересных результатов получено при исследовании атомных колебаний в металлических сплавах. В частности, было обнаружено сильное изменение  $\theta_{\text{рентг}}$  в зависимости от термообработки [60], наличия или отсутствия так называемого  $K$ -состояния [33, 63], упорядочения [55, 63, 104] и т. п. Значения дебаевских

температур сплавов системы медь—никель практически совпадают с величинами, вычисленными по правилу смешения [57]. В то же время для ряда бинарных сплавов даже небольшие присадки второго компонента [1—2% (ат.)] существенно изменяют величину  $\theta_{\text{рентг}}$  (на 20—30% [58]). Трудно предположить, что столь сильное изменение характеристической температуры в действительности обусловлено изменением сил

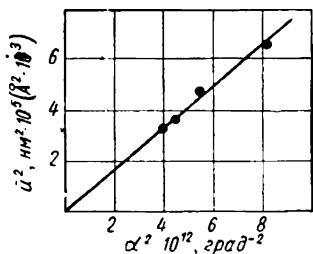


Рис. 63. Зависимость между величинами среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия и коэффициентами линейного расширения кремния при высоких температурах [123]

межатомного взаимодействия, так как для изменения сил связи на 25% требуется, чтобы силы взаимодействия атомов металла-растворителя и атомов второго компонента превосходили силы связи в металле-растворителе приблизительно в 15 раз. Изменение  $\theta_{\text{рентг}}$  при термообработке сплавов не связано, как показали В. И. Иверонова и А. А. Качнельсон [56], с изменением степени ближнего порядка, как предполагалось ранее.

Однако трудно объяснить то, что рентгенографически определенная характеристическая температура упорядоченных сплавов оказалась ниже, чем  $\theta_{\text{рентг}}$  неупорядоченных сплавов. Все эти факты ставят под сомнение возможность количественной (а иногда — и качественной) интерпретации результатов рентгенографических измерений дебаевских температур и величин среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия, особенно в случае металлических твердых растворов.

Основной источник ошибок при рентгенографическом изучении атомных колебаний — это использование дебаевского приближения, рассматривающего всю совокупность атомных колебаний в кристалле как колебание изотропного упругого континуума (см. гл. 1). Для получения же достаточно корректных результатов необходимо величину смещений атомов из положения равновесия рассматривать как функцию всего реального фононного спектра при данной температуре

$$\bar{u}^2 = \int_0^{\nu_m} u^2(\nu) f(\nu) d\nu, \quad (148)$$

где  $f(\nu)$  — функция распределения фононов.

Кроме того, следует принять во внимание, что дебаевское приближение относится к одноатомной кристаллической решетке, но не к двух- или четырехатомной, встречающейся у реальных металлов. Приближение одноатомной решетки может быть применено только в случае полностью разупорядоченного сплава. При упо-

рядочении же, наряду с изменением максимальной частоты  $\nu_m$  (от которой только и зависит величина  $\bar{u}^2$  в модели Дебая), резко меняется форма всего фононного спектра: он распадается на два спектра и деформируется. В случае твердого раствора изучение атомных колебаний осложняется еще так называемыми статическими смещениями атомов из узлов идеальной решетки из-за различных размеров атомов компонентов сплава. В первом приближении величина среднеквадратичных статических смещений атомов ( $\bar{u}_{ст}^2$ ) считается не зависящей от температуры; разделение эффектов от статических и динамических смещений атомов даже в этом приближении довольно сложно и недостаточно надежно [116, 122].

Кроме перечисленных источников ошибок в рентгеновском определении  $\theta$  и  $\bar{u}^2$ , невысокой степени надежности полученных результатов способствует и то, что интенсивность дифрагированных лучей зачастую измеряют при  $T < \theta$ . Необходимо также учитывать, что на результаты измерения интенсивности селективных рентгеновских отражений накладываются эффекты от теплового диффузного рассеяния, причем максимумы диффузного рассеяния первого порядка совпадают с брегговскими максимумами [363].

Таким образом, для правильного определения характеристической дебаевской температуры и связанных с ней величин необходимо знать функцию распределения фононов и, более того, характер изменения его с температурой [50, 64]. В этом случае:

$$M = \frac{2h}{m} \frac{\int_0^{\nu_m} f(\nu) \nu^{-1} \left[ \frac{1}{2} + (e^\nu - 1)^{-1} \right] d\nu}{\int_0^{\nu_m} f(\nu) d\nu} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (149)$$

и

$$\theta_{\text{рентг}}^2 = \frac{3hT\Phi(x) \int_0^{\nu_m} f(\nu) d\nu}{k \int_0^{\nu_m} f(\nu) \nu^{-1} \left[ \frac{1}{2} + (e^\nu - 1)^{-1} \right] d\nu} \quad (150)$$

Сведения о фононном спектре кристаллов могут быть получены из результатов измерения диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов [235, 296, 384, 462]. Для примера на рис. 64 приведен фононный спектр германия при 372 °К.

Большой интерес в этой связи представляет работа Корбо [212], в которой по изучению теплового диффузного рассеяния определены частоты тепловых колебаний кремния вдоль кристаллографических осей [100] и [111] при 293, 580 и 870 °К. Оказалось, что частота оптических и продольных акустических колебаний уменьшается в исследованном интервале температур приблизительно на 5%, частота же поперечных акустических колебаний практически не изменяется, хотя и имеет тенденцию слегка уменьшаться при 870 °К, проходя через небольшой максимум при 580 °К.

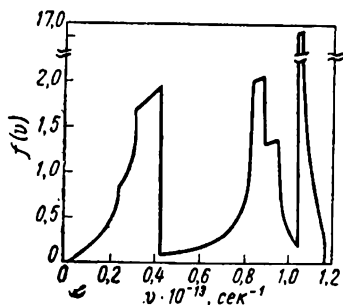


Рис. 64. Фононный спектр германия при 372 °К [384]

Измерения характеристической температуры с учетом истинного спектра фононов проведены в ряде работ [164, 246, 247]. В соответствии с теорией оказалось, что характеристическая температура не зависит от температуры. Отсутствие досто-

верных сведений о фононных спектрах и сложный математический аппарат, требующийся для обработки результатов исследования, во многом ограничивают возможности надежного изучения характеристической температуры и среднеквадратичных атомных смещений в металлах и сплавах.

В последние годы на основании теоретических работ М. А. Кривоглаза и Е. А. Тихоновой [84] разработана методика изучения ангармонизма атомных колебаний, не требующая знания в явной форме закона дисперсии фононов [31, 96—102, 119]. Получено полуэмпирическое уравнение

$$\frac{d \ln \theta_{\text{рентг}}}{dT} = -\gamma \alpha_V + \left( \frac{\partial \ln \theta}{\partial T} \right)_V = -2\gamma \alpha_V. \quad (151)$$

По результатам измерения «температурного хода» характеристической температуры  $\theta_{\text{рентг}}$  рассчитывают константу Грюнайзена ( $\gamma$ ), являющуюся мерой ангармонизма атомных колебаний. Иногда мерой ангармонизма считают произведение  $\gamma \alpha_V$  [99] почти не зависящее от температуры. В табл. 35 приведены результаты обработки ряда экспериментальных данных по исследованию температурной зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей; формула (151) подтверждается экспериментальными данными.

Предложенная В. П. Михальченко [98] методика оценки ангармонических коэффициентов третьего и четвертого порядков из температурных зависимостей интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей, по-видимому, при современной технике

## Агармонизм атомных колебаний

Металл	$\alpha\nu \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^{-4}$ , град <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot \alpha\nu \cdot 10^3$ , град <sup>-2</sup>	$\left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial T}\right)_{\text{экср}} \times 10^3$	$\left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial T}\right)_V \cdot 10^3$	Литературный источник
Al	71,4	2,17	0,155	0,31	0,155	[96, 97, 204]
Ag	57,0	2,4	0,137	0,28	0,143	[96, 316]
Pb	87,2	2,75	0,240	0,52	0,28	[204]
Cu	49,2	1,96	0,096	0,174	0,078	[369]
Fe	35,5	1,6	0,057	0,116	0,059	[256]
Au	58,46	3,03	0,177	0,313	0,177	[19]
Ni	37,5	1,88	0,219	0,120	0,219	[24]

измерения интенсивностей не может привести к получению достаточно надежных результатов.

### 5. Изучение диффузного рассеяния рентгеновских лучей при высоких температурах

Кроме теплового диффузного рассеяния существует диффузное рассеяние, связанное с особенностями статического расположения атомов в кристалле. Это рассеяние главным образом и изучается методами высокотемпературной рентгенографии.

Изучение теплового диффузного рассеяния имеет большие потенциальные возможности. В частности, оно позволяет получать информацию об изменении фононного спектра металлов с температурой, вычислять значения упругих постоянных кристаллов<sup>1</sup>. Теория и методика проведения такого рода исследований подробно описаны в книге Вустера [28]. В. И. Иверонова и А. А. Кацнельсон [56] предложили метод экспериментального определения дебаевских (характеристических) температур из измерений теплового диффузного рассеяния. Метод основан на теории Борн [178], согласно которой интенсивность теплового диффузного рассеяния кристалла, состоящего из  $N$  атомов, равна

$$I_{\text{т.д.р.}} = NF^2 \{1 - e^{-2M} [(1 + M)^2 - C_1(2M + M^2)]\} \quad (152)$$

где  $F$  — атомный фактор рассеяния,

$C_1$  — модулирующий множитель.

Величина  $M$  составляет

$$M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{6h^2}{mk\theta} \left\{ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2.$$

<sup>1</sup> Об измерении упругих постоянных при высоких температурах нам известны только результаты, полученные Принсом и Вустером [387] на монокристалле алмаза при 320 °С:  $c_{11} = 110 \cdot 10^{10}$ ,  $c_{12} = 33 \cdot 10^{10}$  и  $c_{44} = 44 \cdot 10^{10} \text{ н/м}^2$  ( $110 \cdot 10^{11}$ ,  $33 \cdot 10^{11}$  и  $44 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$  соответственно), а также работа Корбо [212].

Так как  $I_{т.д.р.}$  — неявная функция от  $\theta$ , для нахождения характеристической температуры применяют метод последовательных приближений. Однако для определения  $\theta$  из высокотемпературных измерений теплового диффузного рассеяния предложенный метод еще не использовали.

На практике высокотемпературные измерения диффузного рассеяния проводят почти исключительно для изучения процессов упорядочения в металлических сплавах. В этом отношении большой интерес представляют работы Каули [213], Мосса [349] и Баттермана [160] по изучению ближнего порядка в сплаве  $Cu_3Au$  при высоких температурах. Не останавливаясь на деталях обработки результатов, отметим, что коэффициент ближнего порядка  $\beta_i$  может быть найден суммированием тройного ряда Фурье

$$\beta_i = \sum_h \sum_k \sum_l I_d \cos 2\pi (hx + ky + lz), \quad (153)$$

где  $I_d$  — интенсивность теплового диффузного рассеяния, связанного с различием атомных факторов рассеяния компонентов сплава.

Различием размеров атомов, входящих в твердый раствор, в случае  $Cu_3Au$  можно пренебречь. Процедура суммирования аналогична синтезу Фурье при расшифровке кристаллических структур. Условие нормировки

$$\beta_{000} = \sum_h \sum_k \sum_l I_d = 0 \quad (154)$$

означает, что атом определенного сорта находится в начале координат. Результаты вычисления коэффициентов ближнего порядка  $\beta_i$  для различных координационных сфер при температурах выше точки Кюри представлены в табл. 36. Как видно из таблицы,

Таблица 36

Ближний порядок в сплаве  $Cu_3Au$

Координационная сфера (l)	Координаты положений атомов xyz	Число атомов в l-той координационной сфере	Коэффициент ближнего порядка $\beta_i$					Полное разупорядочение (расчет)	
			полное упорядочение (расчет)	405 °C		460 °C			550 °C
				[213]	[349]	[213]	[349]		[213]
1	110	12	-0,333	-0,152	-0,227	-0,148	-0,204	-0,131	0,000
2	200	6	+1,000	+0,186	+0,301	+0,172	+0,228	+0,105	0,000
3	211	24	-0,333	+0,009	-0,013	+0,019	-0,003	+0,026	0,000
4	220	12	+1,000	+0,095	+0,122	+0,068	+0,077	+0,045	0,000
5	310	24	-0,333	-0,053	-0,053	-0,049	-0,052	-0,032	0,000
6	222	8	+1,000	+0,025	+0,069	+0,007	+0,028	-0,009	0,000
7	321	48	-0,333	-0,016	-0,023	-0,008	-0,010	—	0,000
8	400	6	+1,000	+0,048	+0,067	+0,042	+0,036	—	0,000
	330	12	-0,333	-0,026	0,028	-0,022	-0,015	—	0,000
9	411	24	-0,333	+0,011	-0,004	+0,020	+0,007	—	0,000
10	420	24	+1,000	+0,026	+0,047	+0,025	+0,015	—	0,000

степень близкого порядка незначительно уменьшается при повышении температуры, однако при увеличении номера координационной сферы коэффициент ближнего порядка быстро убывает: практически в четвертой координационной сфере ближний порядок уже отсутствует. Все исследования сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  проведены на монокристаллах.

Интересные результаты были получены Уокером [461] при исследовании диффузного рассеяния от поликристаллических образцов сплава  $\text{CuPt}$  при  $890^\circ\text{C}$  (рис. 65). Избыток или недостаток неодинаковых атомов в  $i$ -м слое описывается функцией радиальной плотности  $f(r)$ . Оказывается, что при  $890^\circ\text{C}$  (выше температуры Кюри) коэффициенты ближнего порядка  $\beta_1, \beta_3, \beta_5, \dots$  равны нулю,  $\beta_2, \beta_8, \beta_{10}, \dots$  — положительны, а  $\beta_4, \beta_6, \beta_{12}, \dots$  — от-

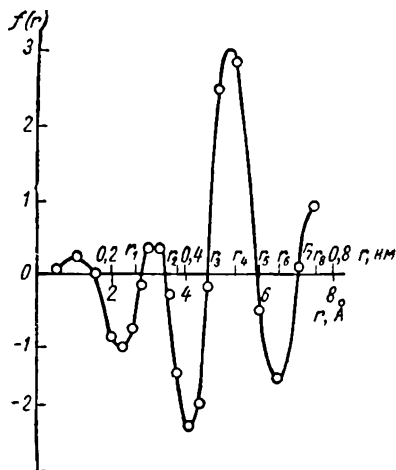


Рис. 65. Функция радиальной плотности для поликристаллического сплава  $\text{CuPt}$  при  $890^\circ\text{C}$  [461]

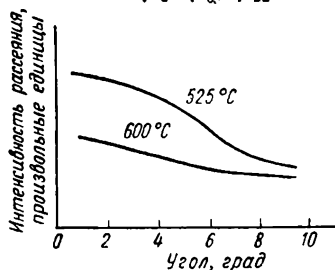


Рис. 66. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния для гомогенного твердого раствора  $\text{Al}-20\% \text{Ag}$  в равновесном состоянии при  $525$  и  $600^\circ\text{C}$  [463].  $\text{CuK}\alpha$  — излучение

рицательны. Такой характер радиального распределения объясняется тем, что в упорядоченной структуре  $\text{CuPt}$  чередующиеся слои атомов меди и платины лежат вдоль плоскостей (111) исходной гранецентрированной кубической решетки; в первом слое находится 6 атомов меди и 6 — платины. В неупорядоченном сплаве имеются те же 12 атомов ( $6\text{Cu} + 6\text{Pt}$ ), так что при упорядочении во всех нечетных слоях нет никаких изменений и коэффициент ближнего порядка равен нулю. Второй слой соседних атомов в упорядоченной структуре состоит только из неодинаковых атомов ( $\beta_{4n+2} > 0$ ), а четвертый — только из одинаковых атомов ( $\beta_{4n} < 0$ ). Это означает, что упорядочение не может быть вызвано взаимодействием ближайших соседних атомов. Ближний порядок в сплаве  $\text{CuPt}$  вызывается малыми областями, в которых слои атомов меди и платины лежат вдоль плоскостей (111),



появляющимися на ранней стадии процесса упорядочения [133].

В том случае, когда коэффициенты ближнего порядка для нескольких ближайших соседей стремятся к положительным значениям, сплав должен иметь тенденцию к расслоению при низких температурах. Так, изучение диффузного рассеяния на сплаве Al — 60% (ат.) Zn [133] показало, что значение всех коэффициентов ближнего порядка больше нуля. При охлаждении этого сплава выделяется почти чистый цинк.

Аналогичные результаты получены при изучении сплава Al — 20% Ag [463]. Этот же сплав исследовали методом малоуглового диффузного рассеяния при 525 и 600 °C [464]: в начале обратной решетки обнаружены максимумы интенсивности рассеяния, размывающиеся при повышении температуры (рис. 66), что характерно для твердых растворов, имеющих склонность к сегрегации [32]. Вероятность того, что атомы серебра соберутся в небольшие группы ( $\sim 7$  Å), выше, чем вероятность образования полностью неупорядоченного сплава.

## **6. Изучение дефектов кристаллической решетки металлов при высоких температурах**

Метод высокотемпературной рентгенографии позволяет изучать точечные дефекты: вакансии и атомы в междоузлиях — в металлах при высоких температурах. Как известно, термические вакансии, образующиеся вследствие удаления атома из кристаллической решетки, вызывают увеличение макроскопического объема твердых тел, в то время как величина параметров кристаллической решетки не претерпевает изменений. Наоборот, переход атомов в междоузлие уменьшает макроскопический объем тела, не изменяя существенно величины параметров кристаллической решетки [16]. На этом и основан предложенный почти одновременно Ван Дуйном и Ван Галленом [453] и Федером и Новиком [244] метод определения равновесной концентрации термических вакансий в чистых металлах: при высоких температурах рентгенографически и дилатометрически измеряют тепловое расширение образца, а затем находят концентрацию вакансий из соотношения

$$c_v = \frac{\Delta N}{N} = \left( \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right), \quad (155)$$

где  $\frac{\Delta L}{L_0}$  и  $\frac{\Delta a}{a_0}$  — соответственно изменение линейных размеров образца и элементарной ячейки металла при фиксированной температуре  $T$  относительно размеров при начальной температуре  $T_0$  (как правило,  $T_0 = 20$  °C).

С учетом возможности перехода части атомов металла в междоузлия правильнее переписать уравнение (155) в виде

$$c_v - c_i = \frac{\Delta N}{N} = 3 \left( \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right), \quad (156)$$

где  $c_i$  — концентрация внедренных в междоузлиях атомов. Однако вероятность внедрения атомов в металлическую решетку (во всяком случае с плотнейшими упаковками: ГЦК и ГПУ) исчезающе мала.

Саймонс и Баллуфи в серии работ [151, 165, 412—417] развили метод Федера и Новика, показав, что в общем случае

$$\frac{\Delta N}{N} = (c_{v_1} + 2c_{v_2} + 3c_{v_3} + 4c_{v_4} + \dots) - (c_{i_1} + 2c_{i_2} + \dots), \quad (157)$$

где индексы 1, 2, 3... относятся к двойным, тройным и т. д. вакансиям и комплексам внедренных атомов. Пренебрегая концентрацией атомов в междоузлиях и используя уравнение (45) для концентрации вакансий  $j$ -го порядка, получим

$$c_{v_j} = g_j \exp\left(\frac{S_{v_j}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{v_j}}{kT}\right) = g_j \exp\left(-\frac{F_{v_j}}{kT}\right). \quad (158)$$

где  $g_j$  — геометрический фактор;  
 $S_{v_j}$ ,  $\varepsilon_{v_j}$  и  $F_{v_j}$  — соответственно энтропия образования, энергия образования и свободная энергия вакансий  $j$ -го порядка. Вместо свободной энергии  $F_{v_j}$  удобно воспользоваться величинами энергии связи ( $U_{v_j}$ ), равными

$$\begin{aligned} U_{v_2} &= 2F_{v_1} - F_{v_2}; \\ U_{v_3} &= 3F_{v_1} - F_{v_3}; \\ U_{v_n} &= nF_{v_1} - F_{v_n}. \end{aligned} \quad (159)$$

Учитывая только наличие комплексов из одной, двух и трех вакансий, можно получить систему уравнений, описывающую распределение вакансий по «кратности»:

$$\left. \begin{aligned} c_{v_1} &= 12 \exp\left(\frac{U_{v_2}}{kT}\right) c_{v_1}^2 + 24 \exp\left(\frac{U_{v_3}}{kT}\right) c_{v_1}^3 = \frac{\Delta N}{N}; \\ c_{v_2} &= 6c_{v_1}^2 \exp\left(\frac{U_{v_2}}{kT}\right); \\ c_{v_3} &= 8c_{v_1}^3 \exp\left(\frac{U_{v_3}}{kT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (160)$$

К сожалению, результаты высокотемпературного рентгенографического исследования не дают никакой информации о величинах энергий связи комплексов вакансий. Поэтому для оценки  $U_{v_2}$  и  $U_{v_3}$  пользуются различными теоретическими моделями или результатами нерентгеновских измерений. Обычно  $U_{v_2} \approx 0,2-0,4 \text{ эв}$ , а  $U_{v_3} \approx 2U_{v_2}$ . При обработке результатов измерений Саймонс и Баллуфи, как правило, представляют их в виде пространственной диаграммы в системе координат  $U_{v_2} - U_{v_3} - \frac{c_{v_1}}{\Delta N/N}$  (%), показывающей долю

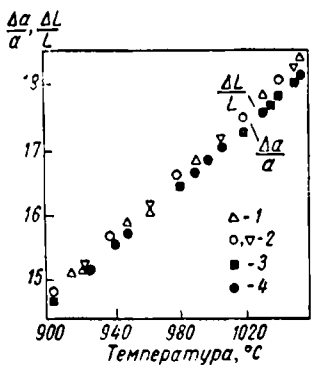


Рис. 67. Температурная зависимость относительного изменения длины и параметра кристаллической решетки образца золота чистотой 99,999% [416]:

$\frac{\Delta L}{L}$ : 1 — нагрев; 2 — охлаждение;  $\frac{\Delta a}{a}$ : 3 — нагрев; 4 — охлаждение

одиночных вакансий при различных температурах и энергиях связи двойных и тройных вакансий.

На рис. 67 представлена температурная зависимость величин  $\frac{\Delta L}{L}$  и  $\frac{\Delta a}{a_0}$  для золота чистотой 99,999% [416], а результаты обработки этих величин при температурах 960, 1010 и 1060°C даны на рис. 68.

Для алюминия получено следующее выражение для температурной зависимости концентрации вакансий [414]

$$c_v = \frac{\Delta N}{N} = \exp(2,4) \exp(-0,76/kT). \quad (161)$$

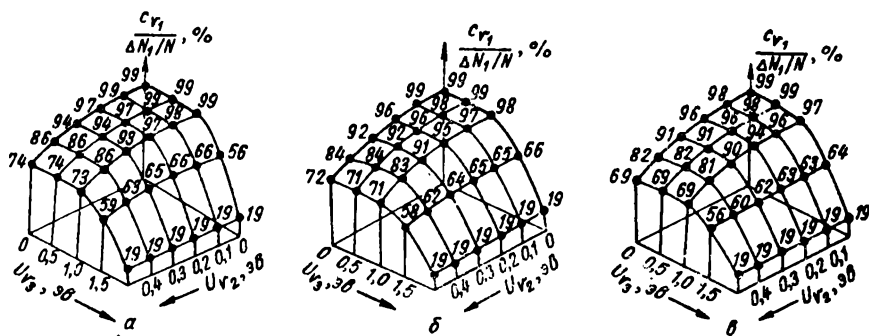


Рис. 68. Зависимость доли одиночных вакансий в золоте от энергии связи двойных и тройных вакансий при различных температурах [416]:

а — 960°C,  $\frac{\Delta N}{N} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ ; б — 1010°C,  $\frac{\Delta N}{N} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ ; в — 1060°C,  $\frac{\Delta N}{N} = 7,2 \cdot 10^{-4}$

## Вакансии в алюминии

Температура °C	$U_{v_2}$		$U_{v_3}$		$c_{v_1} \cdot 10^4$	$2c_{v_2} \cdot 10^4$	$3c_{v_3} \cdot 10^4$
	дж·1018		дж·1018				
480	0,24	0,15	0,48	0,30	1,07	0,01	0,00
	0,40	0,25	0,80	0,50	1,02	0,06	0,00
	0,56	0,35	1,12	0,70	0,87	0,20	0,01
520	0,24	0,15	0,48	0,30	1,74	0,03	0,00
	0,40	0,25	0,80	0,50	1,64	0,13	0,00
	0,56	0,35	1,12	0,70	1,37	0,38	0,02
560	0,24	0,15	0,48	0,30	3,12	0,09	0,00
	0,40	0,25	0,80	0,50	2,89	0,31	0,01
	0,56	0,35	1,12	0,70	2,35	0,82	0,05
610	0,24	0,15	0,48	0,30	5,25	0,24	0,00
	0,40	0,25	0,80	0,50	4,75	0,72	0,02
	0,56	0,35	1,12	0,70	3,72	1,65	0,12
650	0,24	0,15	0,48	0,30	7,91	0,48	0,01
	0,40	0,25	0,80	0,50	7,00	1,36	0,04
	0,56	0,35	1,12	0,70	5,35	2,80	0,25

В табл. 37 приведено распределение одиночных, двойных и тройных вакансий в алюминии по концентрациям в широком интервале температур в зависимости от энергии связи двойных и тройных вакансий. Как видно, имеется сильная зависимость  $c_{v_1}$ ,  $c_{v_2}$  и  $c_{v_3}$  от температуры и энергий связи двойных и тройных вакансий.

В настоящее время по описанной методике исследовано несколько чистых металлов — основные результаты исследований

Таблица 38

## Концентрации и энергии образования вакансий в металлах

Металл	$t_{пл}$ , °C	$\frac{\Delta N}{N} \cdot 10^4$ (при $t = t_{пл}$ )	$e_v$		Литературный источник
			дж·1018		
Na	97,81	$9,3 \pm 1,5$	$0,252 \pm 0,022$	$0,157 \pm 0,014$	[441]
Pb	{ 327,42 —	1,5	$\geq 0,85$	$\geq 0,53$	[244]
		2,0	—	—	[220]
Al	{ 660 —	9,0	1,23	0,77	[244]
		$9,0 \pm 0,6$	$1,22 \pm 0,11$	$0,76 \pm 0,07$	[414]
Ag	960,8	$1,7 \pm 0,5$	$1,75 \pm 0,16$	$1,09 \pm 0,10$	[415]
Au	1063,8	$7,2 \pm 0,6$	$1,51 \pm 0,14$	$0,94 \pm 0,09$	[416]
Cu	1083,0	$2,0 \pm 0,5$	$1,87 \pm 0,18$	$1,17 \pm 0,11$	[417]

сведены в табл. 38. Исследования же сплавов свинца с индием, таллием, оловом и висмутом [220] показали, что концентрация вакансий в этих сплавах даже при предплавильных температурах ничтожно мала ( $\frac{\Delta N}{N} \leq 0,5 \cdot 10^{-4}$ ). Кроме того, для сплавов алюминия с 0,52 и 0,94% (ат.) Ag обнаружено некоторое увеличение концентрации вакансий по сравнению с чистым металлом:  $\Delta c_v = (1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  [165].

В работе [347] линейная зависимость между  $\ln(\alpha_t \text{ } ^\circ\text{C} - \alpha_{20} \text{ } ^\circ\text{C})^*$  и обратной абсолютной температурой трактовалась как следствие образования термических вакансий. Для меди, золота, алюминия и германия по тангенсу наклона прямой  $\ln(\alpha_t \text{ } ^\circ\text{C} - \alpha_{20} \text{ } ^\circ\text{C})$  к оси обратных температур определяли энергию образования вакансий. Полученные величины: для Cu 0,2—0,5 эв, для Au 0,081—0,320 эв, для Al 0,024—0,060 эв, для Ge 0,23—0,41 эв — довольно сильно отличаются от значений энергий образования моновакансий, полученных другими методами (см. табл. 35). Кроме того, нет никаких теоретических предпосылок для применения такого метода изучения точечных дефектов в металлах.

Методы высокотемпературного рентгенографического исследования одномерных и двумерных дефектов кристаллической решетки: дислокаций, границ зерен и т. п. не получили до настоящего времени широкого развития. Дислокации в почти совершенных монокристаллах алюминия, германия и кремния изучались в работах Баттермана [161—164].

Исследовалась температурная зависимость интенсивности аномального прохождения рентгеновских лучей (эффекта Боррмана) в интервале температур 0—500 °C. Оказалось, что нагрев до высоких температур не приводит к уменьшению степени совершенства кристаллов. Аналогичный результат получен при высокотемпературном изучении эффекта Боррмана на монокристаллах цинка и меди [257, 341].

Поскольку величина эффекта Боррмана пропорциональна (в рамках динамической теории рассеяния рентгеновских лучей)  $e^{-M}$ , в работах [257, 341] измеряли характеристическую температуру исследуемых металлов, которая удовлетворительно совпала с результатами других измерений. По-видимому, изучение степени совершенства кристаллов при помощи эффекта Боррмана более целесообразно проводить при низких температурах, когда интенсивность аномально прошедших рентгеновских лучей существенно повышается.

С. Д. Герцрикен, Л. И. Лариков и Н. Н. Новиков [30] исследовали температурную зависимость плотности дислокаций в сильно деформированном никеле (протяжка на 96% при комнатной температуре) различной чистоты. Изучаемой характеристикой

\*  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения.

служило относительное уширение  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  (где  $B$  — ширина линии от исследуемого образца, а  $b$  — от эталона) линии (331). На рис. 69 показана температурная зависимость уширения; как видно, с повышением температуры плотность дислокаций в никеле быстро уменьшается, причем для более чистого металла уширение обращается в нуль при более низкой температуре.

М. Г. Лозинский [92] исследовал кинетику изменения уширения линии (310) от образца технического железа при растяжении и обнаружил хорошую корреляцию между величиной относительного удлинения образца и уширением линии (310) при температурах 400—750 °С и при начальных напряжениях 9,8—147,1 Мн/м<sup>2</sup> (1—15 кг/мм<sup>2</sup>).

В работах Ю. И. Петрова [108, 109] наблюдался эффект сильного ослабления интенсивности рентгеновских интерференций от мелкодисперсных порошков Pb, Sn, и т. п. в предплавленной области, который не мог быть описан в рамках квазигармонического приближения [378] и объяснялся существованием в металлах при высоких температурах особых дефектов типа вращательных колебаний групп атомов.

Это объяснение, по-видимому, нельзя считать окончательным, так как исследовались весьма неравновесные объекты, при прецизионных же измерениях параметров кристаллической решетки и интенсивности дифрагированных лучей в предплавленной области (рентгенограммы снимали через каждые 0,02°) на массивных образцах подобного эффекта не наблюдалось, за исключением некоторого ослабления линий при появлении на поверхности образца жидкой фазы [165].

## 7. Индексирование рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний

Метод высокотемпературной рентгенографии нашел оригинальное применение для расшифровки рентгенограмм кристаллов металлов и металлических соединений средних и низших сингоний [250]. Дифференцируя уравнение Вульфа—Брега для кубических кристаллов

$$\frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \lambda$$

(162)

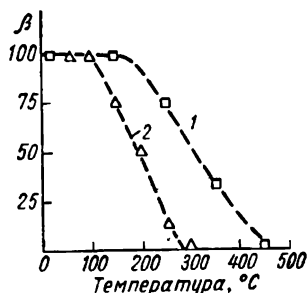


Рис. 69. Температурная зависимость относительно уширения  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  линии (331) на рентгенограммах никеля, деформированного протяжкой на ~96% при комнатной температуре:

1 — электролитический никель чистотой 99,99%; 2 — электролитический никель чистотой 99,99%, переплавленный в вакууме [30]

и делая некоторые преобразования, получим

$$-\operatorname{ctg} \theta_{hkl} d\theta_{hkl} = \frac{da}{a} \quad (163)$$

Связав небольшое конечное изменение параметра кристаллической решетки  $\Delta a^*$  с конечным изменением температуры  $\Delta T$  и введя коэффициент линейного расширения  $\alpha = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_p$ , можно переписать уравнение (163) в виде

$$-\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl} = \alpha \Delta T. \quad (164)$$

Очевидно, что для изотропно расширяющихся кубических кристаллов в правой части уравнения (164) стоит постоянная величина. Это означает, что и произведение  $\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl}$  постоянно для отражений от любых плоскостей кубического кристалла. Имея две рентгенограммы кристалла, снятые при температурах, различающихся на 150—200 град, по постоянству величин  $\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \cdot \Delta \theta_{hkl}$  легко убедиться в его принадлежности к кубической сингонии.

Для тетрагональных кристаллов уравнение Вульфа—Брегга имеет вид

$$\left( \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + \left( \frac{a}{c} \right)^2 l^2} \quad (165)$$

После дифференцирования и введения коэффициентов линейного расширения  $\alpha_a = \alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_p$  и  $\alpha_c = \alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_p$  для рефлексов типа  $(hk0)$  и  $(00l)$  получим тождества

$$\left. \begin{aligned} -\operatorname{ctg} \theta_{hk0} \Delta \theta_{hk0} &= \alpha_a \Delta T; \\ -\operatorname{ctg} \theta_{00l} \Delta \theta_{00l} &= \alpha_c \Delta T; \end{aligned} \right\} \quad (166)$$

аналогичные тождеству (164). Для рефлексов типа  $(hkl)$  имеем

$$-\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl} = \frac{\frac{h^2 + k^2}{a^2} \alpha_a + \frac{l^2}{c^2} \alpha_c}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \Delta T. \quad (167)$$

В случае  $\alpha_a > \alpha_c$  справедливы неравенства:

$$-\operatorname{ctg} \theta_{hk0} \Delta \theta_{hk0} > -\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl} > -\operatorname{ctg} \theta_{00l} \Delta \theta_{00l}. \quad (168)$$

\* А следовательно, и угла дифракции ( $\Delta \theta$ ).

Неравенства (168) позволяют легко «рассортировать» рефлексы при наличии рентгенограмм, снятых при несколько различающихся температурах. В случае  $\alpha_c > \alpha_a$  знаки в неравенстве (168) меняются на обратные.

Неравенство (168) справедливо и для гексагональных кристаллов при  $\alpha_a > \alpha_c$ .

Для ромбических кристаллов, вводя  $\alpha_a = \alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_p$ ;

$$\alpha_b = \alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left( \frac{\partial b}{\partial T} \right)_p \text{ и } \alpha_c = \alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_p,$$

Таблица 39

Индексирование рентгенограммы цинка

Сдвиг линии на рентгенограмме, $\Delta S$ , мм	$-10^3 \operatorname{ctg} \left( \theta + \frac{\Delta \theta}{2} \right) \Delta \theta$	$hkl$	Излучение	
1,19	9,14*	002	} $K_{\alpha}$	
0,30	2,15**	100		
0,54	3,40	101		
1,11	5,40	102		
1,89	6,76	103		
0,61	2,16**	110		
2,90	9,14*	004		
1,30	3,72	112		
0,77	2,16**	200		
0,95	2,51	201		
3,00 } 3,01 }	7,53	} 104		} $K_{\alpha_1}$ $K_{\alpha_2}$
1,48 } 1,48 }				
5,08 } 5,09 }	8,02	} 105		} $K_{\alpha_1}$ $K_{\alpha_2}$
3,78 } 3,81 }			5,90	
4,77 } 4,84 }	5,40	} 204		} $K_{\alpha_1}$ $K_{\alpha_2}$
9,35 } 9,53 }			9,13*	

\*  $\operatorname{ctg} \left( \theta + \frac{\Delta \theta}{2} \right) \Delta \theta = \max.$

\*\*  $\operatorname{ctg} \left( \theta + \frac{\Delta \theta}{2} \right) \Delta \theta = \min.$



имеем в случае  $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$ :

$$-\operatorname{ctg} \theta_{h00} \Delta \theta_{h00} > -\operatorname{ctg} \theta_{hkl} \Delta \theta_{hkl} > -\operatorname{ctg} \theta_{00l} \Delta \theta_{00l} \quad (169)$$

и т. д.

Для иллюстрации описанного метода расшифровки в табл. 39 приведены результаты индирования рентгенограмм цинка, снятых в нефильтованном медном излучении в камере диаметром 100,0 мм [372]. Как видно из таблицы, рефлексы с индексами типа  $(hk0)$ ,  $(00l)$  и  $(hkl)$  могут быть легко разделены.

## 8. Некоторые новые методы высокотемпературной рентгенографии

Развитие теории рассеяния рентгеновских лучей и техники дифракционных исследований влечет за собой и появление новых высокотемпературных рентгеновских методов изучения металлов. Так, по-видимому, очень перспективными могут оказаться работы в области рентгеновской интерферометрии, проводимые Бонзе и Хартом [177]. Принцип рентгеновской интерферометрии прост: при отражении от участков монокристалла, находящихся в несколько различных условиях (в частности, при небольшой разности температур), удается наблюдать появление интерференционных полос при различии в межплоскостных расстояниях  $\frac{\Delta d}{d} \approx 10^{-8}$ . Экспериментально показано, что в случае такой чувствительности метода интерференция имеет место при разности температур:

$$\Delta T \leq \frac{2,4 \cdot 10^{-8} \operatorname{ctg} \theta}{\alpha},$$

(где  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения), что составляет для большинства материалов 2—5 град. Таким образом, появляется принципиально новая возможность прецизионного изучения влияния небольших изменений температуры на кристаллическую структуру.

С другой стороны, существенное повышение точности высокотемпературных рентгеновских исследований ( $\frac{\Delta d}{d} = 10^{-7}$ ) достигнуто Бейкером и др. [148], которые усовершенствовали гониометрическое устройство дифрактометра: применение «шагового» мотора обеспечило точность поворота счетчика  $\pm 5$  сек. При этом авторам удавалось точно измерять коэффициенты теплового расширения в интервале 1 град.

Для изучения несовершенств в металлах при высоких температурах, главным образом дислокационной структуры, большой интерес представляет работа Носта и Соренсена [358], в которой был разработан высокотемпературный вариант метода рентгенов-

ской дифракционной топографии [324]. Маленькую печь сопротивления монтировали в камере Ланга таким образом, чтобы обеспечить возможность сканирования в широком диапазоне ориентаций. При исследовании монокристалла алюминия при температурах до 400 °С были получены серии высокотемпературных топограмм с различным временем отжига (до 113 ч) (рис. 70). Времен-

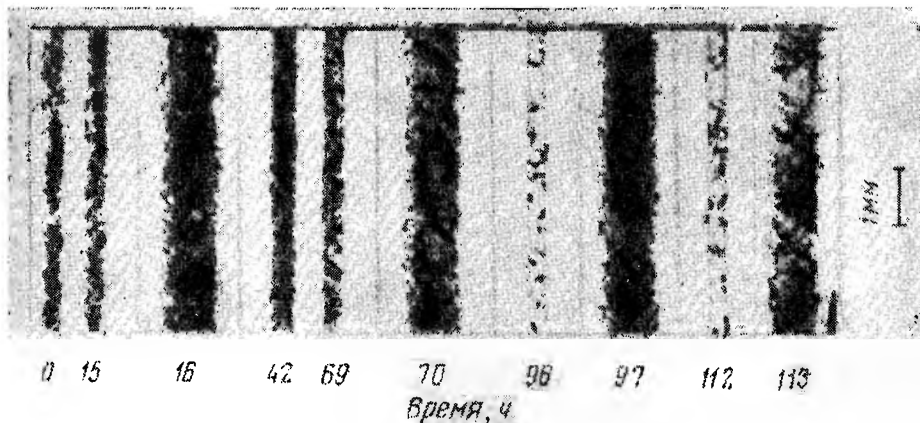


Рис. 70. Топограммы монокристалла алюминия, полученные при 340 °С. Рефлекс (220).  $AgK_{\alpha_1}$ -излучение. Цифры под кадрами—время экспозиции в часах

ная зависимость плотности дислокаций в первом приближении описывалась уравнениями вида

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} + \beta\tau,$$

где  $\rho$  — плотность дислокации при времени отжига  $\tau$ ;

$\rho_0$  — начальная плотность дислокаций;

$\beta$  — коэффициент, слабо зависящий от плотности дислокаций.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают всех новых направлений в высокотемпературной рентгенографии металлов, однако их рассмотрение дает представление о непрерывном развитии в этой области рентгеноструктурного анализа. Следует полагать, что дальнейшее расширение работ в области высокотемпературной рентгенографии приведет к получению большого числа результатов, представляющих интерес для физического металловедения, физики твердого тела и смежных областей науки.

1. Агеев Н. В., Модель М. С. Исследования по жаропрочным сплавам. Изд-во АН СССР, 1963, т. 10, с. 15.
2. Алиханов А. И. Z. Metallkunde, 1929, Bd 21, S. 127.
3. Амоненко В. М. и др. ФММ, 1963, т. 15, № 3, с. 444.
4. Амоненко В. М. и др. ФММ, 1962, т. 14, № 1, с. 142.
5. Амоненко В. М. и др. ФММ, 1962, т. 14, № 6, с. 852.
6. Амоненко В. М. и др. ФММ, 1961, т. 12, с. 865.
7. Багаряцкий Ю. А. Рентгенография в физическом металловедении. Металлургиздат, 1961, с. 172.
8. Белоцкий А. В. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, с. 1397.
9. Белоцкий А. В., Гриднев В. Н. Заводская лаборатория, 1958, т. 24, № 5, с. 643.
10. Белоцкий А. В. и др. Изв. АН СССР. Metallurgia и горное дело, 1963, № 5, с. 126.
11. Белоцкий А. В. и др. Изв. АН СССР. Metally, 1965, № 1, с. 104.
12. Бессонов А. Ф. и др. Кристаллография, 1965, т. 10, № 4, с. 570.
13. Богаиов А. И. и др. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 332.
14. Болгов И. С. и др. ФММ, 1964, т. 17, с. 877.
15. Боровик-Романов А. С. Итоги науки (антиферромагнетизм и ферриты), 1962, т. 4, с. 7.
16. Брум Т., Хан Р. К. В сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах». Metallurgizdat, 1961, с. 54.
17. Бублнк А. И., Пинес Б. Я.. Труды отд. физ.-мат. фак. Харьковского университета. Изд-во ХГУ, 1952, т. 39, № 3, с. 75.
18. Буйнов Н. Н. ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 41.
19. Вальчиковская В. А. и др. ФММ, 1964, т. 18, с. 664.
20. Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах. ИЛ, 1962.
21. Васютинский Б. М. и др. ФММ, 1966, т. 21, с. 625.
22. Васютинский Б. М. и др. Укр. физ. ж., 1962, т. 7, с. 98.
23. Васютинский Б. М. и др. ФММ, 1961, т. 12, с. 771.
24. Венгринович Р. Д. и др. Укр. физ. ж., 1965, т. 10, с. 196.
25. Вол А. К. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1. Изд-во АН СССР, 1959.
26. Волков О. С., Хайкер Д. М. Заводская лаборатория, 1962, т. 28, № 2, с. 225.
27. Вонсовский С. В. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1947 т. 11, с. 485.
28. Вустер У. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах. ИЛ, 1963.
29. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в кристаллах. Metallurgizdat, 1962.
30. Герцрикен С. Д. и др. ФММ, 1960, т. 2, с. 478.
31. Гешко Е. М. и др. Укр. физ. ж., 1963, т. 8, с. 1358.
32. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, 1961.
33. Глаголева В. П. и др. Изв. вузов. Физика, 1965, № 5, с. 171.
34. Гололобов Е. М., Сирота Н. М. ДАН БССР, т. 3, № 9, с. 368.
35. Григорович В. К. В сб. «Исследование сталей и сплавов», Изд-во «Наука», 1964, с. 16.
36. Григорьев А. Т. и др. ЖНХ, 1963, т. 8, с. 2351.
37. Гриднев В. Н. и др. Вопросы металловедения и физики металлов, 1964, т. 18, с. 107.
38. Гриднев В. Н. и др. Укр. физ. ж., 1964, т. 9, с. 318.
39. Гриднев В. Н. и др. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 675.
40. Гриднев В. Н. и др. В сб. «Исследование сталей и сплавов». Изд-во «Наука», 1964, с. 384.
41. Делингер У. Теоретическое металловедение. Metallurgizdat, 1960.

42. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, 1950.
43. Дьяченко С. С., Федоров Г. В. ФММ, 1964, т. 18, № 1, с. 73.
44. Ежкова З. Н. и др. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 223.
45. Елисеев А. А. и др. ЖНХ, 1964, т. 9, с. 1032.
46. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
47. Жмудский А. З. Высокодисперсионное рентгенографирование большой светосилы и структурность спектральных линий. Киев. Изд-во КГУ, 1958.
48. Журавлев Н. Н., Кацнельсон А. А. Кристаллография, 1958, т. 5, с. 632.
49. Займан Дж. Электроны и фононы. Физматгиз, 1962.
50. Звягина А. П., Иверонова В. И. ФТТ, 1960, т. 2, с. 118.
51. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Заводская лаборатория, 1958, т. 24, с. 636.
52. Зубенко В. В. и др. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 244.
53. Зубенко В. В., Уманский М. М. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 436.
54. Зубенко В. В., Уманский М. М. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 508.
55. Иверонова В. И. и др. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 414.
56. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 616.
57. Иверонова В. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. физич., 1951, т. 15, с. 44.
58. Ильина В. А., Крицкая В. К. ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 69.
59. Ильина В. А. и др. ДАН СССР, 1952, т. 85, с. 4.
60. Ильина В. А. и др. Проблемы металловедения и физики металлов, 1958, т. 5, с. 462.
61. Каган А. С. Заводская лаборатория, 1964, т. 30, с. 459.
62. Каган А. С., Уманский Я. С. Заводская лаборатория, 1960, т. 26, № 1, с. 108.
63. Каган А. С., Уманский Я. С. ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 326.
64. Каган А. С., Уманский Я. С. ФТТ, 1961, т. 3, с. 2683.
65. Калашников С. Г., Леонтович М. А. ЖЭТФ, 1940, т. 10, с. 749.
66. Каминский Э. Э., Стелецкая Т. И. Проблемы металловедения и физики металлов, 1951, т. 2, с. 240.
67. Кацнельсон А. А., Попова И. И. Кристаллография, 1965, т. 10, с. 7697.
68. Квитка С. С. и др. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1952, т. 16, с. 372.
69. Киндзерн В. Д. Измерения при высоких температурах. Metallurg-издат, 1963.
70. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, 1963.
71. Солобеевский С. Т. (Конобеевский С. Т.) App. Physik, 1936, v. 26, p. 97.
72. Конобеевский С. Т. и др. Труды 2-й конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Доклады советских ученых. Атомиздат, 1959, т. 3, с. 396.
73. Конобеевский С. Т., Чеботарев Н. Т. Атомная энергия, 1961, т. 10, № 1, с. 50.
74. Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К. ЖТФ, 1933, т. 5, с. 1933.
75. Sosolarov G. V., Trapesnikov A. K. (Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К.) Metallitsch, 1935, Bd. 14, S. 45.
76. Sosolarov G. V., Trapesnikov A. K. (Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К.) Z. Kristallogr, 1935, Bd. 5, S. 310.
77. Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К. ЖЭТФ, 1935, т. 5, с. 729.

78. Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К. ЖЭТФ, 1936, т. 6, вып. 6, с. 577.
79. Косолапов Г. Ф., Трапезников А. К. ЖЭТФ, 1936, т. 6, вып. 12, с. 1136.
80. Коттрелл А. X. Дислокации и пластическое течение в металлах. Металлургиздат, 1958.
81. Коттрелл А. X. Строение металлов и сплавов. Металлургиздат, 1959.
82. Коффинберри А. и др. Труды 2-й конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Атомиздат, 1959, т. 6, с. 157.
83. Кривоглаз М. А. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 312.
84. Кривоглаз М. А., Тихонова Е. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 496.
85. Кузьменко П. П., Кальная Г. И. Укр. фіз. ж., 1962, т. 7, с. 1335.
86. Ландау Л., Лифшиц Е. Статистическая физика. Изд-во «Наука», М.—Л., 1964.
87. Ландау Л. Д. ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 1232.
88. ЛеКлер А. Д. Успехи физики металлов. Металлургиздат, 1960, т. 3, с. 283.
89. Литвин Д. Ф., Понятовский Е. Г. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 69.
90. Лифшиц И. М., Каганов М. И. УФН, 1962, т. 78, с. 411.
91. Лобов С. И., Цукерман В. А. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 1278.
92. Лозинский М. Г. Строение и свойства металлов и сплавов при высоких температурах. Металлургиздат, 1963.
93. Марплс Дж., Ли Дж., Атомная энергия, 1962, т. 12, с. 413.
94. Матюшенко Н. Н. и др. Заводская лаборатория, 1962, т. 28, с. 1257.
95. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. Металлургиздат, 1961.
96. Михайлюк И. П., Михальченко В. П. Укр. фіз. ж., 1963, т. 8, с. 125.
97. Михайлюк И. П. и др. Укр. фіз. ж., 1962, т. 7, с. 10.
98. Михальченко В. П. Укр. фіз. ж., 1965, т. 10, с. 436.
99. Михальченко В. П., Кушта Г. П. Укр. фіз. ж., 1964, т. 9, с. 799.
100. Михальченко В. П., Кушта Г. П. Чехосл. физ. ж., 1964, т. 14, с. 276.
101. Михальченко В. П., Кушта Г. П. Укр. фіз. ж., 1963, т. 8, с. 779.
102. Михальченко В. П. и др. ФММ, 1963, т. 16, с. 343.
103. Най Дж. Физические свойства кристаллов. ИЛ, 1960.
104. Немионов С. А., Фиикельштейн Л. Д. ФММ, 1959, т. 7, с. 944.
105. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. ИЛ, 1956.
106. Палатник Л. С., Тананко И. А. ФММ, 1959, т. 7, с. 83.
107. Палатник Л. С., Тананко И. А. ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 821.
108. Петров Ю. И. ФТТ, 1964, т. 6, с. 2155.
109. Петров Ю. И. ПТЭ, 1962, № 4, с. 162.
110. Пинес Б. Я. Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ. Физматгиз, 1955.
111. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. Харьков. Изд. ХГУ, 1961.
112. Пол Л., Торноцци Т. Изв. АН СССР, Сер. физич., 1957, т. 21, с. 1055.
113. Понятовский Е. Г., Захаров А. И. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 461.
114. Пресняков А. А., Даутова Л. И. ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 333.

115. Ровинский Б. М., Костюкова Е. П. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 264.
116. Ровинский Б. М. и др. ФММ, 1959, т. 7, с. 79.
117. Рудницкий А. А., Полякова Р. С. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 2758.
118. Рыбайло О. И., Кушта Г. П. Заводская лаборатория, 1968, т. 29, с. 1385.
119. Рыбайло О. И., Кушта Г. П. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, № 1, с. 139.
120. Самойлов В. А., Пресняков А. А. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, № 2, с. 190.
121. Сандлер Н. И. Заводская лаборатория, 1952, т. 18, с. 486.
122. Семеновская С. С., Уманский Я. С. ДАН СССР, 1962, т. 145, с. 312.
123. Сирота Н. Н., Шелег А. У ДАН СССР, 1959, т. 3, с. 403.
124. Смирнов Ю. Н., Финкель В. А. ФММ, 1963, т. 16, с. 638.
125. Смирнов Ю. Н., Финкель В. А. ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 84.
126. Смит Дж. В сб. «Торий». Атомиздат, 1962, с. 104.
127. Техника высоких температур. ИЛ, 1959.
128. Торопов Н. А. и др. Цемент, 1954, № 3, с. 17.
129. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. Физматгиз, 1960.
130. Уманский М. М. и др. Заводская лаборатория, 1952, т. 18, с. 703.
131. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Металлургиздат, 1960.
132. Uman'ski J. S., Veksler V. I. (Уманский Я. С., Векслер В. И.) Sov. Phys., 1935, V. 7, p. 336.
133. Уоррен Б. Е., Авербах Б. А. В сб. «Современные физические методы исследования в металловедении» Metallurgizdat, 1958, с. 109.
134. Уорсинг А., Геффер Дж. Методы обработки экспериментальных данных, М., ИЛ, 1953.
135. Хайкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.
136. Цукерман В. А. Заводская лаборатория, 1940, т. 9, с. 1115.
137. Чеботарев Н. Т. Атомная энергия, 1961, т. 10, с. 43.
138. Чеботарев Н. Т., Безносикова А. В. Атомная энергия, 1959, т. 7, с. 68.
139. Шубников А. К. Кристаллография, 1956, т. 1, с. 95.
140. Эреифест П. С. Proc. Koninkl. nederl. akad., 1953, Bd 36, S. 153.
141. A brahamson E., Grant N. J. J. Metals, 1956, v. 8, p. 975.
142. A gte C. u. a. Z. anorg. und allgem. Chem., 1931, Bd. 196, S. 129.
143. A lcock T. C. a. o. J. Scient. Instrum., 1947, v. 24, p. 297.
144. A ndrjessen R. Physica, 1935, v. 2, p. 417.
145. A renstein M. Phys. Rev., 1964, v. 133A, o. 1034.
146. A ruja E., Welch J. H., Gutt W. J. Scient. Instrum., 1959, v. 36, p. 16.
147. A ustip A. E. a. o. Rev. Scient. Instrum., 1956, v. 27, p. 860.
148. B aker T. W. a. o. Nature, 1966, v. 210, p. 720.
149. B a khurst I. Proc. Roy. Soc., 1922, v. 102A, p. 340.
150. B ale E. S. Platinum Metals Rev., 1958, v. 2, p. 61.
151. B alluffi R. W., Simmons R. O. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 2284.
152. B and W. L. Rev. Scient. Instrum., 1958, v. 29, p. 654.
153. B arson F. a. o. Phys. Rev., 1957, v. 105, p. 418.
154. B asinski Z. S., Christian J. W. J. Inst. Metals, 1952, v. 80, p. 659.
155. B asinski Z. S., Christian J. W., Acta metallurgica, 1953, v. 1, p. 754.
156. B asinski Z. S., Christian J. W. Proc. Roy. Soc., 1954, v. 223A, p. 554.

157. Basinski Z. S. a. o. J. Scient. Roy. Soc., 1955, v. 229A, p. 459.
158. Basinski Z. S. a. o. J. Scient. Instrum., 1952, v. 29, p. 154.
159. Batchelder D. O., Simmons R. O. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 2324.
160. Batterman B. W. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 556.
161. Batterman B. W. Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1464.
162. Batterman B. W. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 686.
163. Batterman B. W. Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 1354.
164. Batterman B. W., Chipman D. P. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 690.
165. Beaman D. K. a. o. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 917.
166. Beamer W. H., Maxwell L. R. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 569. 1949, v. 17, p. 293.
167. Bernstein B. T., Smith J. F. Acta crystallogr., 1959, v. 12, p. 419.
168. Berry R. L., Raynor G. V. Research, 1953, v. 6, p. 21.
169. Beu K. E. Acta crystallogr., 1964, v. 17, p. 1149, 1965, v. 18, p. 295.
170. Bibring H., Sebillen F. Rev. métallurgie, 1955, v. 52, p. 569.
171. Birks L. S., Friedman H. Rev. Scient. Instr., 1947, v. 18, p. 576.
172. Blacman M. Philos. Mag., 1958, v. 3, p. 831.
173. Blacman M. Proc. Phys. Soc., 1959, v. 74, p. 17.
174. Bland J. A. Canad. J. Phys., 1959, v. 37, p. 47.
175. Bloom D. S., Grant N. J. J. Metals, 1951, v. 3, p. 1009.
176. Bonnier E. a. o. C. R. Acad. sci., 1964, v. 258, p. 4976.
177. Bonse U., Hart H. Z. Physik, 1966, Bd. 194, S. 1.
178. Borie B. Acta crystallogr., 1961, v. 14, p. 566.
179. Boscovits J. a. o. Acta crystallogr., 1958, v. 4, p. 845.
180. Bradburn M. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1943, v. 39, p. 113.
181. Bradley A. J. Philos. Mag., 1925, v. 50, p. 1018.
182. Bradley A. J., Jay A. H. Proc. Roy. Soc., 1932, v. 136A, p. 210.
183. Bradley A. J. a. o. J. Scient. Instrum., 1941, v. 18, p. 216.
184. Bradley A. J., Thewlis J. Proc. Roy. Soc., 1954, v. 115A, p. 456.
185. Bragg W. H. Philos. Mag., 1914, v. 27, p. 881.
186. Brand J. A., Goldschmidt H. J. J. Scient. Instrum. 1956, v. 33, p. 41.
187. Brekken H., Hurang L. Z. Kristallogr., 1930, Bd. 75, S. 538.
188. Bridge J. R. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 1282.
189. Brocchurst K. E. a. o. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 985.
190. Buerger M. J. a. o. Amer. Mineral., 1943, v. 28, p. 285.
191. Burgers W. G. Z. anorg. allgem. Chem., 1932, Bd. 205, S. 81.
192. Burgers W. G., Jacob F. H. Z. Kristallorg., 1936, Bd. 94—95, S. 299.
193. Busk R. S. J. Metals, 1952, v. 4, p. 207.
194. Calvert L. D., Henry W. G. Canad. J. Phys., 1962, v. 40, p. 1411.
195. Campbell W. J., Stecura S. Advances X-Ray Anal., 1962, v. 5, p. 169.
196. Campbell W. J. Inform. Circ. Bur. Mines US dept. Interior, 1962, N 9, p. 1962.
197. Carapella L. A., Hultgren R. Phys. Rev., 1941, v. 59, p. 905.
198. Cartz L., Proc. Phys. Soc., 1955, v. 68B, p. 951.
199. Chem Chi, Niu Cuen-yi Acta phys. sinica, 1963, v. 19, p. 764.
200. Chesly F. G. Rev. Scient. Instrum., 1946, v. 17, p. 558.
201. Chiotti P. Rev. Scient. Instrum., 1954, v. 25, p. 683.
202. Chiotti P. J. Electrochem. Soc., 1954, v. 101, p. 567.
203. Chiotti P. a. o. Trans. Amer. Soc. Metals, 1958, v. 51, p. 12.
204. Chipman D. R. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 2012.
205. Christian H., Macherauch E. Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 660.

206. Coffinberry A. S., Waldron M. B. *Progr. Nucl. Energy*, 1956, v. 1, p. 355.
207. Cohen M. H. *J. Scient. Instrum.*, 1935, v. 6, p. 68, 1936, v. 7, p. 155.
208. Coles B. R., Hume-Rothrey W. J. *Inst. Metals*, 1951 v. 80, p. 85.
209. Collins E. U. *Phys. Rev.*, 1924, v. 24, p. 152.
210. Collins J. G. *Philos Mag.*, 1963, v. 8, p. 323.
211. Connel L. F. *Rev. Sci. Instrum.*, 1947, v. 18, p. 367.
212. Corbeau J. C. R. Acad. sci., 1963, v. 256, p. 464; 1964, v. 259, p. 2995.
213. Cowley J. M. *Phys. Rev.*, 1950, v. 77, p. 669.
214. Cunningham B. B., Wallmann J. C. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, v. 26, p. 271.
215. Debye P. *Ann. Physik*, 1914, Bd 43, S. 49.
216. Deshpande V. T., Pawar Ramrao, *Current Sci.*, 1962, v. 31, p. 497.
217. Deshpande V. T., Pawar Ramrao. *Current Sci.*, 1964, v. 33, p. 141.
218. Deshpande V. T., Pawar Ramrao, *Physica*, 1965, v. 31, p. 671.
219. Deshpande V. T., Sirdeshmukh D. B. *Acta crystallig.*, 1962, v. 15, p. 294.
220. D'Heurle F. M. a. o. *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, v. 18, suppl., № 2, p. 184.
221. Dismukes J. P. a. o. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 302.
222. Dorn J., Glocher G. *Rev. Scient. Instrum.*, 1936, v. 7, p. 389.
223. Dorn J., Glocher G. *J. Phys. Chem.*, 1937, v. 41, p. 499.
224. Douglas D. L. *Atom. Energy Rev.*, 1963, v. 1, p. 71.
225. Dreikorn R. E. *Advances X-Ray Anal.*, 1962, v. 5, p. 213.
226. Dutta B. N., Dayal B. *Phys. Status Solidi*, 1963, Bd 3, № 3, S. 473.
227. Dutta B. N., Dayal B. *Phys. Status Solidi*, 1963, Bd 3, № 12, S. 2253.
228. Duwez P. *J. Appl. Phys.*, 1951, v. 22, p. 1174.
229. Dwight A. E. *J. Metals*, 1956, v. 8, p. 122.
230. Ebert F. u. a. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1933, Bd. 213, S. 126.
231. Edwards A. R. *J. Austral. Inst. Metals*, 1960, v. 5, p. 182.
232. Edwards D. A. a. o. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 5256.
233. Edwards J. W. a. o. *Rev. Scient. Instrum.*, 1949, v. 20, p. 343.
234. Edwards J. W. a. o. *J. Appl. Phys.*, 1951, v. 22, p. 424.
235. Eisenhauer C. M. a. o. *Phys. Rev.*, 1958, v. 109, p. 1046.
236. Elwood E. C. *J. Inst. Metals*, 1952, v. 80, p. 217.
237. Elwood E. C., Sikcock J. M. *J. Inst. Metals*, 1948, v. 74, p. 457, 1948, v. 74, p. 721.
238. Eppelsheimer D. S., Penman R. R. *Nature*, 1950, v. 166, p. 960.
239. Eppelsheimer D. S., Penman R. R. *Physica*, 1950, v. 16, p. 792.
240. Esser H. u. a. Arch. Eisenhüttenwesen, 1938, Bd 12, S. 157.
241. Esser H., Müller G. Arch. Eisenhüttenwesen, 1933, Bd 7, S. 265.
242. Farrow G., Preston D. *J. Scient. Instrum.*, 1960, v. 37, p. 305.
243. Fast J. D., *J. Appl. Phys.*, 1952, v. 23, p. 350.
244. Feder K., Nowick A. S. *Phys. Rev.*, 1958, v. 109, p. 1959.
245. Fine M. E. a. o. *J. Metals*, 1951, v. 191, p. 56.
246. Flinn P. A. a. o. 1961, v. 123, p. 809.
247. Flinn P. A., McManus S. M. *Phys. Rev.*, 1963, v. 132, p. 2458.
248. Fournie F. *La nature*, 1959, v. 3279, p. 287.
249. Franklin E. W., Lang S. M. *Advances X-Ray Anal.*, 1963, v. 6, p. 250.
250. Frevel A. *J. Appl. Phys.*, 1937, v. 8, p. 55.
251. Frevel L. K., Ott E. *J. Amer. Chem., Soc.*, 1935, v. 57, p. 228.
252. Friedman H. *Electronics*, 1945, v. 18, p. 132.
253. Fürth K. *Proc. Roy. Soc.*, 1954, v. 183, p. 87.
254. Gantois M. C. R. Acad. sci., 1964, v. 259, p. 1828.
255. Gantois M. C. R. Acad. Sci., 1965, v. 260, p. 3643.
256. Gazza C., Middleton R. *J. Appl. Phys.*, 1961, v. 32, p. 1546.
257. Chezzi C. a. o. *Bolletiono della Societa Italiana di Fisica*, 1965, v. 46, p. 18.



258. Goetz A., Hergenroter R. Phys. Rev., 1932, v. 40, p. 649.
259. Goetze G. W., Taylor A. Advances X-Ray Anal., 1962, v. 5, p. 86.
260. Goldschmidt H. J., Advances X-Ray Anal., 1962, v. 5, p. 191.
261. Goldschmidt H. J. J. Iron and Steel Inst., 1957, v. 186, p. 68.
262. Goldschmidt H. J., Cunningham J. J. Scient. Instrum., 1950, v. 27, p. 177.
263. Goldschmidt H. J., Land T. J. Iron and Steel Inst., 1947, v. 155, p. 221.
264. Good J. W. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1269.
265. Gordon P. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 908.
266. Gorton A. T. a. o. Trans. Met., Soc. AIME, 1965, v. 233, p. 1519.
267. Goss N. P. Metal Progr., 1935, v. 28, p. 163.
268. Gott A. Ann. Physik, 1942, Bd 41, S. 520.
269. Graf L. Metallwirtschaften, 1933, Bd 12, S. 649.
270. Graham J., Moore A., Raynor G. V. J. Inst. Metals, 1955, v. 84, p. 86.
271. Greenwald S. Acta crystallog., 1953, v. 6, p. 396.
272. Grüneisen E. Hand. der Physik, 1926, Bd 10, S. 1.
273. Gschneidner K. A. Rare Earth Alloys, New York, 1961, p. 22.
274. Gschneidner K. A. a. o. J. Phys. Chem. Solids, 1962, v. 23, p. 1201.
275. Gschneidner K. A. a. o. J. Less-Comm. Metals, 1965, v. 8, p. 217.
276. Gschneidner K. A., Waber J. T. J. Less-Comm. Metals, 1964, v. 6, p. 354.
277. Gubser R. A. u. a. Z. Kristallogr., 1963, Bd 119, S. 264.
278. Guinji Shinoda. Metals and Alloys, 1934, v. 5, p. 44.
279. Hägg G., Schönberg N. Acta crystallog., 1954, v. 7, p. 351.
280. Hall E. O., Grangle J. Acta crystallog., 1957, v. 10, p. 240.
281. Hall R. O. A. Acta crystallogr., 1961, v. 14, p. 1004.
282. Hanak J. J., Daane A. H. Rev. Scient. Instrum., 1961, v. 32, p. 712.
283. Hanak J. J. a. o. RCA Rev., 1964, v. 25, p. 342.
284. Hanawalt J. D., Frevel L. K. Z. Kristallogr. 1937, Bd. 98, S. 84.
285. Harriss G. B., Hume-Rothery W. J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 174, p. 1953.
286. Harriss I. R., Raynor G. V. J. Less-Comm. Metals, 1964, v. 7, p. 11.
287. Harriss I. R., Raynor G. V. J. Less-Comm. Metals, 1965, v. 9, p. 7.
288. Hatt B. A. a. o. J. Scient. Instrum., 1960, v. 37, p. 273.
289. Heal H. T. a. o. J. Scient. Instrum., 1952, v. 29, p. 380.
290. Heal H. T., Mykura H. Metal Treatm. 1950, v. 17, p. 129.
291. Heal H. T., Mykura H. Rev. métallurgie, 1951, v. 48, p. 966.
292. Heal H. T., Savage J. Nature, 1949, v. 164, p. 105.
293. Hemenger P., Weik H. Acta crystallog., 1965, v. 19, p. 690.
294. Henry W. G., Raynor G. V. Canad. J. Phys., 1952, v. 30, p. 412.
295. Hess J. B. Acta Crystallog., 1951, v. 4, p. 209.
296. Horton C. K., Schiff H. Proc. Roy. Soc., 1959, v. 250A, p. 248.
297. Houska C. R. J. Phys. Chem. Solids, 1964, v. 25, p. 359.
298. Houska C. R. a. o. Acta metallurgica, 1960, v. 8, p. 81.
299. Houska C. R., Keplin E. J. J. scient. Instrum., 1964, v. 41, p. 23.
300. Hume-Rothery W. Proc. Phys. Soc., 1945, v. 57, p. 209.
301. Hume-Rothery W., Andrews K. W., J. Inst. Metals, 1942, v. 68, p. 19.
302. Hume-Rothery W., Reynolds P. W. Proc. Roy. Soc., 1938, v. 167, p. 25.
303. Hume-Rothery W., Reynolds P. W. J. Inst. Metals, 1937, v. 60, p. 303.
304. Interater J. Rev. Scient. Instrum., 1961, v. 32, p. 905, 982.
305. Jack K. H., Acta Crystallogr., 1950, v. 3, p. 392.

306. Jaeger F. M., Zanstra J. E. Proc. Koninkl. nederl. akad., 1933, Bd 36, S. 136.
307. James W. J., Straumanis M. E. Acta Crystallogr., 1956, v. 9, p. 376.
308. James W. J. Straumanis M. E. Z. Phys. Chem. BAD, 1961, v. 29, p. 134.
309. James W. J. a. o. J. Inst. Metals, 1961, v. 90, p. 176.
310. Jauncey G. E., Bruce W. A. Phys. Rev., 1937, v. 51, p. 1067.
311. Jette E., Foote F. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, p. 605.
312. Johansen G., Nitka H. Z. Phys., 1938, Bd 39, S. 440.
313. Johnston H. L. Physica, 1949, v. 15, p. 189.
314. Jones D. M., Owen E. A. Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67B, p. 297.
315. Kasper J. S., Richards S. M. Acta Crystallogr, 1964, v. 17, p. 752.
316. Kaworth C. W. Philos. Mag., 1960, v. 5 (60), p. 1229.
317. Kennedy S. W. J. Scient. Instrum., 1962, v. 39, p. 316.
318. Kennedy S. W., Calvert L. D. J. Scient. Instrum., 1958, v. 35, p. 61.
319. Kettmann G. Z. Phys., 1929, Bd 53, S. 198.
320. Klug H. P., Alexander L. E. X-Ray Diffraction Procedures, New York — London, 1954.
321. Krebs H. Z. Phys., 1946, Bd 126, S. 769.
322. Kochanovska A. Physica, 1949, v. 15, p. 191.
323. Kubo T., Akalori H. J. Phys. Colloid. Chem., 1950, v. 51, p. 1121.
324. Lang A. R. Acta Crystallogr., 1959, v. 12, p. 249.
325. Leclerc G., Michel A. C. r. Acad. sci., 1939, v. 208, p. 1583.
326. Lee J. A., Raynor G. V. Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67B, p. 737.
327. Lener G., Bilinsky S. Phys. Rev., 1936, v. 50, p. 101.
328. Lichter B. D. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 1960, v. 218, p. 1015.
329. Mantell C. L. Tin, New York, 1949.
330. Marples J. A. C. Acta Crystallogr., 1965, v. 18, p. 815.
331. Marsh K. E. a. o. Acta crystallogr., 1953, v. 6, p. 71.
332. Martin A. J., Moore A. J. Less-Comm. Metals, 1959, v. 1, p. 85.
333. Matujama Y. Sci. Repts Tôhoku Univ., 1931, v. 20, p. 648.
334. Matujama E. J. Scient. Instrum., 1955, v. 32, p. 229.
335. McHargue C. J., Hammond J. P. Acta Metallurgica, 1953, v. 7, p. 1.
336. McHargue C. J., Yakel H. L. Acta Metallurgica, 1953, v. 8, p. 637.
337. McWhan D. B. a. o. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, v. 24, p. 1025.
338. McWhan D. B. a. o. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, v. 15, p. 185.
339. Megaw H. P. Proc. Roy. Soc., 1947, v. 189A, p. 261.
340. Melsert H. a. o. Acta crystallogr., 1956, v. 9, p. 525.
341. Merlini A., Pace S. Acta crystallogr., 1963, v. 16, p. 90A.
342. Merryman R. G., Kempter C. P. J. Am. Ceram. Soc., 1964, v. 48, p. 202.
343. Metcalf A. C. Acta metallurgica, 1953, v. 1, p. 607.
344. Miller A. E., Daane A. H. Trans. Met. Soc. AIMME, 1964, v. 230, p. 568.
345. Meyer H. O. A. J. Scient. Instrum., 1965, v. 42, p. 658.
346. Mitra G. B., Mitra S. K. Nature, 1957, v. 179, p. 1259.
347. Mitra G. B., Mitra S. K. Indian. J. Phys., 1962, v. 36, p. 200.
348. Mitra S. S., Joshi S. K. J. Chem. Phys., 1961, v. 34 (4), p. 1462.
349. Moss C. S. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 3547.
350. Muedawer L. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 663.
351. Mueller H. H. Acta Crystallogr., 1960, v. 13, p. 828.
352. Nelson J. B., Riley D. P. Proc. Phys. Soc., 1945, v. 57, p. 160.
353. Nenno S., Kaufmann J. W. J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, p. 220.
354. Neuburger M. C. Z. Kristallogr., 1936, Bd. 93, S. 1.
355. Newkirk J. B., Geisler A. H. Acta metallurgica, 1953, v. 1, p. 456.

356. Nishigawa S., Asahara G. *Phys. Rev.*, 1920, v. 15, p. 38.
357. Nitka H. *Z. Physik*, 1937, Bd. 38, p. 896.
358. Nost B., Sorensen G. *Phylos. Mag.*, 1966, v. 13, p. 1075.
359. Ordway F. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1952, v. 48, p. 152.
360. Otte H. H. a. o. *J. Appl. Phys.*, 1963, v. 34, p. 3149.
361. Owen E. A. *J. Scient. Instrum.*, 1943, v. 20, p. 190; 1949, v. 26, p. 114.
362. Owen E. A. *Proc. Phys. Soc.*, 1952, v. 65A, p. 294.
363. Owen E. A. Jones J. I. *Proc. Phys. Soc.*, 1937, v. 49, p. 587.
364. Owen E. A. Jones D. M., *Proc. Phys. Soc.*, 1954, v. 67B, p. 456.
365. Owen E. A., Liu Y. H. *Phylos. Mag.*, 1947, v. 38, p. 354.
366. Owen E. A. u. a. *Z. Kristallogr.*, 1935, Bd 91, S. 70.
367. Owen E. A. Roberts E. W. *Z. Kristallogr.*, 1937, Bd 96, S. 497.
368. Owen E. A., Roberts E. W. *Phylos. Mag.*, 1939, v. 27, p. 294.
369. Owen E. A., Williams R. W. *Proc. Roy. Soc.*, 1946, v.188A, p. 509.
370. Owen E. A., Williams R. W. *J. Scient. Instrum.*, 1954, v. 31, p. 49.
371. Owen E. A., Yates E. L. *Philos. Mag.*, 1933, v. 15, p. 472.
372. Owen E. A., Yates E. L. *Phylos. Mag.*, 1933, v. 16, p. 606.
373. Owen E. A., Yates E. L. *Phylos. Mag.*, 1934, v. 17, p. 113.
374. Owen E. A., Yates E. L. *Phylos. Mag.*, 1934, v. 21, p. 809.
375. Owen E. A., Yates E. L. *Proc. Phys. Soc.*, 1937, v. 49, p. 307.
376. Pandey H. D., Dayal B. *Phys. Status Solidi*, 1964, Bd 5, S. 273.
377. Parrish W., Cisney E. *Philips Techn. Rev.*, 1948, v. 10, p. 157.
378. Paskin A. *Acta crystallogr.*, 1957, v. 10, p. 667.
379. Pearson W. B. *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, London, 1958.
380. Pearson W. B., Hume-Rothery W. *J. Inst. Metals*, 1952, v. 80, p. 641.
381. Pease R. S. *J. Scient. Instrum.*, 1955, v. 32, p. 476.
382. Peiser H. S. a. o. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, London, 1960.
383. Perry J. A. a. o. *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, p. 1272.
384. Phillips J. C. *Phys. Rev.*, 1959, v. 113, p. 147.
385. Pippard A. B. *Philos. Mag.*, 1956, v. 1, p. 473.
386. Preston G. D. *Philos. Mag.*, 1928, v. 5, p. 1198.
387. Prince E., Wooster W. A. *Acta crystallogr.*, 1953, v. 6, p. 450.
388. Raynor G. V., Frost B. R. T. *J. Inst. Metals*, 1949, v. 75, p. 777.
389. Raynor G. V. Hume-Rothery W. *J. Inst. Metals*, 1939, v. 65, p. 379.
390. Rheins F. N. a. o. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1955, v. 47, p. 578.
391. Rickson K. O. a. o. *J. Scient. Instrum.*, 1963, v. 40(8), p. 420.
392. Romans P. A. a. o. *J. Less-Common Metals*, 1966, v. 8, p. 212.
393. Ross R. G., Hume-Rothery W. *J. Less-Comm. Metals*, 1963, v. 5, p. 258.
394. Russell R. B. *J. Metals*, 1945, v. 6, p. 1045.
395. Saini H. *Helv. phys. acta*, 1933, v. 6, p. 597.
396. Schneider A., Heymer G. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1956, Bd. 286, S. 118.
397. Schossberger F. *Z. Kristallogr.*, 1937, Bd. 98, S. 259.
398. Scott R. F. *J. Appl. Phys.*, 1960, v. 31, p. 2112.
399. Secito S. *Z. Kristallogr.*, 1930, Bd 89, S. 74.
400. Seager A. *Z. Metallkunde*, 1953, Bd. 44, S. 274.
401. Seybolt A. U. *Trans. AIME*, 1953, v. 117, p. 156.
402. Seybolt A. U. *Rare Metals Handbook*, New York, 1954, p. 593.
403. Seybolt A. U., Summison H. T. *Trans. AIME*, 1953, v. 117, p. 292.
404. Sheldon E. A., King A. J. *Acta crystallogr.*, 1953, v. 6, p. 100.
405. Shimura Y. *Rev. Scient. Instrum.*, 1961, v. 32, p. 1404.
406. Shimura Y. *Rev. Scient. Instrum.*, 1962, v. 33, p. 199.
407. Shinoda G. *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto*, 1933, v. 16, p. 193.

408. Shinoda G. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 1934, v. 17, p. 27.
409. Shau Nan, Liu Yi-huan. Acta physica Sinica, 1964, v. 20, p. 704.
410. Sidhu S. S., Henry C. O. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 1036.
411. Simerská M., Acta crystallogr., 1961, v. 14, p. 1250.
412. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 335.
413. Simmons R. O., Balluffi R. W. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1249.
414. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1960, v. 117, p. 62.
415. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 600.
416. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 862.
417. Simmons R. O., Balluffi R. W. Phys. Rev., 1964, v. 129, p. 1533.
418. Skinner J. Johnston H. L. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1383.
419. Skulski Kohasz. lapok, 1962, v. 95, p. 40.
420. Smith J. Bernstein B. T. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 448.
421. Smith J. F. a. o. J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, p. 409.
422. Smith J. F., Schneider V. L. J. Less-Comm. Metals, 1964, v. 7, p. 17.
423. Söchtig H. Ann. Phys., 1940, Bd 38, S. 97.
424. Soller W. Phys. Rev., 1924, v. 24, p. 158.
425. Spedding F. H. a. o. J. Less-Comm. Metals, 1961, v. 3, p. 110.
426. Spredborough J. Christian J. W. Proc. Phys. Soc., 1959, v. 74, p. 609.
427. Spredborough J. Christian J. W. J. Scient. Instrum., 1959, v. 36, p. 116.
428. Stein C., Grant N. J. J. Metals, 1955, v. 7, p. 127.
429. Steinhilber H. E. News Jahrb. Mineral. Monats, 1953, v. 16, p. 17.
430. Stewart E. G. J. Scient. Instrum., 1948, v. 25, p. 331.
431. Stewart E. G. J. Scient. Instrum., 1949, v. 26, p. 371.
432. Stokes A. K., Wilson A. J. C. Proc. Phys. Soc., 1941, v. 53, p. 658.
433. Straumanis M. E. Z. Kristallogr., 1940, Bd. 102, S. 432.
434. Straumanis M. E. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 726.
435. Straumanis M. E., Aka E. Z. Rev. Scient. Instrum., 1951, v. 22, p. 843.
436. Straumanis M. E., Aka E. Z. J. Appl. Phys., 1952, v. 23, p. 330.
437. Straumanis M. E., Jevins A. Z. phys. Chem., 1936, Bd 33, S. 265.
438. Straumanis M. E. u. a. Z. anorg. und allgem. Chem., 1938, Bd 238, S. 175.
439. Straumanis M. E., Jevins A. Z. Physik, 1936, Bd 98, S. 461.
440. Straumanis M. E., Weng C. C. Acta crystallogr, 1955, v. 8, p. 367.
441. Sullivan G. A., Weymouth J. W. Phys. Lett, 1964, v. 9, p. 89; Phys. Rev., 1964, v. 136A, p. 1141.
442. Sully A. H. a. o. J. Inst. Metals, 1953, v. 81, p. 585.
443. Taylor A., Sinclair H. Proc. Phys. Soc., 1945, v. 57, p. 108.
444. Thewlis J. Nature, 1951, v. 168, p. 198.
445. Thewlis J. Acta crystallogr., 1952, v. 5, p. 790.
446. Tombs N. C., Rooksby H. P. Nature, 1950, v. 165, p. 442.
447. Trilla J. J. a. o. C. r. Acad. sci., 1956, v. 243, p. 666.
448. Tucker C. W. Acta crystallogr., 1951, v. 4, p. 425.
449. Tucker C. W. a. o. Acta crystallogr., 1956, v. 9, p. 442.
450. Turnbull D. Solid State Physic, 1956, v. 3, p. 225.
451. Ubbelonde A. R., Woodward I. Proc. Roy. Soc., 1943, v. 181, p. 415.
452. Van Arkel E. A. Physica, 1926, v. 6, p. 64.
453. Van Duijn J., Van Gallen J. Physica, 1957, v. 23, p. 622.
454. Van Valkenburg A., McMurdie H. F. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1947, v. 26, p. 139.

455. Van Valkenburg A., McMurdie H. F. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1947, v. 38, p. 415.
456. Varley J. H. O. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 237, p. 413.
457. Varley J. H. O. Philos. Mag., 1957, v. 2, p. 384.
458. Vassamillet L. F., King H. W. Advances X-Ray Anal., 1963, v. 6, p. 142.
459. Vaughan D. A., Schwartz C. M. Advances X-Ray Anal., 1962, v. 5, p. 238.
460. Visvanathan S. Phys. Rev., 1951, v. 81, p. 626.
461. Walker C. B. J. Appl. Phys., 1952, v. 23, p. 118.
462. Walker C. B. Phys. rev., 1956, v. 103, p. 547.
463. Walker C. B. a. o. C. r. Acad. sci., 1952, v. 235, p. 254.
464. Walker C. B., Guinier A. Acta metallurgica, 1953, v. 1, p. 568.
465. Wang F. E. a. o. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 3232.
466. Warren B. E. J. Appl. Phys., 1954, v. 10, p. 614.
467. Weik H. Metall, 1959, Bd 13, S. 202.
468. Weisberg L. R., Gunther-Mohr G. B. Rev. Scient. Instrum., 1955, v. 26, p. 896.
469. Westgren A. J. Iron and Steel Inst., 1921, v. 103, p. 303.
470. Westgren A., Lindh A. E. Z. phys. Chem., 1921, Bd 98, S. 181.
471. Westgren A., Phragmen G. Z. phys. Chem., 1922, Bd 102, S. 1.
472. Westgren A., Phragmen G. J. Iron and Steel Inst., 1924, v. 109, p. 159.
473. Westgren A., Phragmen G. Z. Phys., 1925, Bd 33, S. 777.
474. Wilkinson J. D., Calvert L. D. Rev. Scient. Instrum., 1963, v. 34, p. 545.
475. Willens R. H. Rev. Scient. Instrum., 1962, v. 33, p. 1069.
476. Williams E. C. J. Scient. Instrum., 1950, v. 27, p. 154.
477. Williamson G. K., Moore A. J. Scient. Instrum., 1956, v. 33, p. 107.
478. Willis B. T. M. Acta crystallogr., 1953, v. 6, p. 425.
479. Willis B. T. M., Rooksby H. P. Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67B, p. 290.
480. Wilson A. J. C. Proc. Phys. Soc., 1941, v. 53, p. 235; 1942, v. 54, p. 487.
481. Wood E. A. Rev. Scient. Instrum., 1956, v. 27, p. 60.
482. Wood E. A. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 508.
483. Woley R. L. J. Scient. Instrum., 1948, v. 25, p. 321.
484. Yakel H. L. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 2439.
485. Yano Z. Nippon Kink. Gakk., 1940, v. 4, p. 163.
486. Zachariassen W. H. Acta crystallogr., 1952, v. 5, p. 17. 1952, v. 5, p. 19; 1952, v. 5, p. 660; 1952, v. 5, p. 664.
487. Zachariassen W. H. Progr. in Nucl. Energy, 1956, v. 1, p. 373.
488. Zachariassen W. H. Acta crystallogr., 1963, v. 16, p. 784.
489. Zachariassen W. H., Ellinger F. H. Acta crystallogr., 1955, v. 8, p. 431.
490. Zachariassen W. H., Ellinger F. H. Acta crystallogr., 1957, v. 10, p. 776.
491. Zachariassen W. H., Ellinger F. H. Acta crystallogr., 1959, v. 12, p. 175.
492. Zachariassen W. H., Ellinger F. H. Acta crystallogr., 1963, v. 16, № 5, p. 369.
493. Zachariassen W. H., Ellinger F. H. Acta crystallogr., 1963, v. 16, № 8, p. 493.
494. Zarzycki J. C. r. Acad. sci., 1955, v. 241, p. 480.
495. Zener C., Bilinsky S. Phys. Rev., 1936, v. 50, p. 101.
496. Ziegler G. W. a. o., Rev. Scient. Instrum., 1949, v. 20, p. 367.
497. Zsoldos L. Physica Status Solidi, 1963, v. 3, p. 2411.
498. Zwicker C. Physica, 1926, v. 6, p. 361.

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть				
32	8 св.	$\frac{6kT}{mv^2m}$	$\frac{6kT}{mv^2m}$				
32	12 св.	$\theta_A^l$	$\theta_{Al}$				
34	6 св.	$e^{-2M^2M}l$	$e^{-2M}(2M)l$				
106	4 св.	$D\sin^2\theta$	$D\sin^22\theta$				
130	6 св.	$\alpha =$	$\bar{\alpha} =$				
132	Продолж. табл. 21. головка	(ГЦК)	$\beta$ -Co (ГЦК)				
139	2 св.	$\frac{0}{c_{25^\circ C}}$	$\frac{1}{c_{25^\circ C}}$				
143	Табл., гр. 3, 3 св.	(тип La)	(тип $\alpha=La$ )				
144	Табл., гр. 4, 1—3 св.	$a$ $a$	$a$ $a$ $a$				
149	12 св.	1,96	-1,96				
151	1 св.	$\div +0,30\%$	$\pm 0,30\%$				
155	Табл. 32, головка	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"><math>c</math></td><td style="width: 20px;"></td></tr></table>	$c$		<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"><math>c</math></td><td style="padding: 2px 10px;"><math>\beta</math></td></tr></table>	$c$	$\beta$
$c$							
$c$	$\beta$						
188	16 св.	табл. 35	табл. 38				
189	1 св.	$2 \sin \theta_{hkl}$	$2a \sin \theta_{hkl}$				