

Національна академія наук України
Технічний центр

На правах рукопису

ЛЕОНОВ Дмитро Сергійович

УДК 539.21:548.4:536.42:669.018

**МОДЕЛІ СТРУКТУРНИХ ЗМІН
У (КВАЗИ)БІНАРНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ
(Ti_{1-c}W_c)B₂ ТА ГЦК-Ni_{1-c}Al_c:
ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА**

01.04.07 — фізика твердого тіла

Дисертація

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук, професор
Куницький Юрій Анатолійович,
завідувач відділу фізики наноструктурних матеріалів
Технічного центру НАН України

Київ — 2011

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ЗМІН СТРУКТУРИ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ЩІЛЬНИХ ПРОСТИХ ГРАТНИЦЬ (ЗА ДАНИМИ ПРО КАРТИНИ РОЗСІЯННЯ РІЗНОГО ТИПУ ХВИЛЬ): РОЗВИТОК УЯВЛЕНЬ, ФАКТИ, НЕВИРІШЕНІ ПИТАННЯ, МЕТОДИКИ	11
1.1. Кінематичні засади розрахунків дифузного розсіяння Рентгенових променів і теплових нейтронів твердими розчинами на основі ГЦК-гратниці	11
1.2. Уявлення про атомовий порядок стопів Ni–Al з ГЦК-гратницею	15
1.3. Теоретичні засади використання дифузного розсіяння різного типу хвиль для визначення параметрів елементарних актів дифузії	20
1.4. Зв'язок дифракційних характеристик з параметрами статистичної термодинаміки твердих розчинів	23
1.5. Особливості електронного екранування і магнетизму йонної підсистеми в статистичній термодинаміці порядку твердих розчинів	32
1.6. Стан досліджень дифузії в упорядкованих інтерметалідах на основі Ni	39
1.7. Експериментальні дані про фізико-хімічні властивості та формування структури диборидів (Ti, W)B ₂ у конденсатах системи TiB ₂ –W ₂ B ₅	50
Висновки до розділу 1	64
РОЗДІЛ 2. ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФУЗІЇ АТОМІВ І КІНЕТИКИ РЕЛАКСАЦІЇ СТОПІВ ГЦК-Ni–Al	66
2.1. Схема оцінювання ймовірностей міжатомових перескоків	66
2.2. Кінетичні параметри міграції атомів і релаксації розсіяння різного типу хвиль у стопі ГЦК-Ni–Al, що впорядковується	77
2.3. Вплив релаксації атомового порядку в стопах ГЦК-Ni–Al на інтенсивність дифузного розсіяння, електричний опір і мікротвердість	90
Висновки до розділу 2	105
РОЗДІЛ 3. МОДЕЛІ СТРУКТУРНИХ ЗМІН В КВАЗИБІНАРНІЙ КРИСТАЛІЧНІЙ СПОЛУЦІ C32-(Ti,W)B₂: ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ	108

3.1. Модель дифузійних характеристик кінетики релаксації нестехіометричної квазибінарної кристалічної сполуки типу $(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ (C32)	108
3.2. Можливі упорядковані структури металевої підсистеми в нестехіометричній квазибінарній кристалічній сполуці типу $(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ (C32)	114
Висновки до розділу 3	120
РОЗДІЛ 4. СТАТИСТИЧНО-ТЕРМОДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ МАГНЕТИЗМУ І РОЗМІРНОЇ НЕВІДПОВІДНОСТІ АТОМІВ У СТОПАХ ГЦК-Ni-Al, ЩО ВПОРЯДКОВАНІ ЗА НАДСТРУКТУРНИМ ТИПОМ $L1_2$	121
4.1. Термодинаміка магнетних стопів із ГЦК-гратницею, що впорядковуються за надструктурним типом $L1_2$	122
4.2. Оцінювання чисельних значень параметрів обмінної взаємодії	136
4.3. Причини температурно-концентраційної залежності величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$	142
Висновки до розділу 4	151
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	155

ВСТУП

Актуальність теми. Розв'язання проблеми виготовлення й дослідження матеріалів з особливими механічними, тепловими, електричними, магнетними та ін. властивостями є *актуальним* завданням фізичного матеріалознавства і фізики твердого тіла.[‡] Ця проблема є спільною для дослідників, що працюють в області фізичного металознавства та матеріалознавства змішаних систем. В Україні та й за її межами вже опубліковано велику кількість праць, що стосуються експериментального й теоретичного вивчення фізико-механічних властивостей стопів металевих і напівпровідникових різних складів, прогнози їх поведінки в різних експлуатаційних умовах (за різних температур, тисків, полів). Тим не менше, та нова інформація про властивості стопів, яку можна одержати лише нетрадиційними (експериментальними або теоретичними) методами дослідження, набуває особливого значення.

Зв'язок роботи з науковими планами, темами. Напрям досліджень поданої дисертації пов'язаний із затвердженими Президією НАН України планами виконаних у 2004–2009 рр. науково-дослідних робіт Технічного центру НАН України за темами: «Дослідження самоорганізації кластерних та фрактальних агрегатів наноструктурних матеріалів, вивчення процесів фазоутворення в евтектичних системах на основі інтерметалідів та одержання жаростійких покриттів з них» (№ держреєстрації 0107U000134); «Розробка науково-методичних засад застосування сучасних методів дослідження структури і властивостей атомних кластерів, наночастинок, фрактальних агрегатів, наноматеріалів та наноструктурованих поверхневих шарів з унікальними властивостями» (№ держреєстрації 0104U004483).

Методологічною *засадю* виконаних досліджень є демонстрація переваг використання наявних експериментальних результатів, одержаних методом дифузного розсіяння різного виду хвиль (Рентгенових променів, теплових нейтронів, електронів провідності) у твердих розчинах, у поєднанні зі статистичною теорією в аналізі термодинамики й кінетики релаксації останніх (на прикладі ряду змішаних систем — значною мірою вивчених, майже модельних, та порівняно нових, невеликою мірою досліджених). Насамперед, мова йде про безпосереднє визначення параметрів міжатомової взаємодії і міграції атомів компонентів, а також про їх можливе застосування у розрахунку температурно-концентраційних залежностей вільної енер-

[‡] Застосовуємо «харківський» правопис: Правописний словник : Близько 40000 сл. / Г. К. Голоскевич (13-е вид.). — Київ: Унів. вид-во ПУЛЬСАРИ, 2006. — 464 с.; Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики : Біля 30000 лексем / В. Козирський, В. Шендеровський. — Київ: Видавництво «Рада», 1996. — 934 с.

гії, побудові діаграм фазових рівноваг, вивченні елементарних актів дифузії та їх зв'язку з «макроскопічними» дифузійними характеристиками (коефіцієнтами (само)дифузії, енергіями активації дифузії) компонентів. При цьому використовуються літературні кількісні дані мірювання інтенсивності розсіяння Рентгенових променів (чи електронів) у монокристалах неупорядкованих розчинів, що обумовлене близьким порядком заміщення. Наявні дані про дифракцію випромінювання на відповідних розчинах з далеким порядком у розташуванні атомів також беруться до уваги.

Мета даного дисертаційного дослідження — з'ясування закономірностей атомового упорядкування стопів ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$ і нестехіометричних кристалічних сполук $\text{C32}-(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ залежно від хемічного складу, умов їх одержання та впливу зовнішніх чинників із врахуванням неідеальності внутрішньої будови розчинів і взаємодії атомів компонентів.

Для досягнення цієї мети (і пропонування в подальшому рекомендацій щодо оптимальних режимів термообробки нерівноважних твердих розчинів ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$ і $\text{C32}-(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ для формування їх (мета)стабільних станів з регульованою структурною і термодинамічною стійкістю у часі) було поставлено наступні завдання:

- виявити фізичні причини особливостей структурних змін і термодинамічної поведінки твердих розчинів ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$ й $\text{C32}-(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ за умов нерівноваги;
- виконати аналізу кінетики релаксації близького й далекого порядків (за вакансійним та кільцевим дифузійними механізмами) у термодинамічно нерівноважних твердих розчинах зазначених типів й розробити модельні уявлення про неї;
- виконати параметризацію дифузійних процесів та релаксаційних ефектів атомового упорядкування у термодинамічно нерівноважних твердих розчинах типу стопу ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ і квазибінарної сполуки $(\text{Ti},\text{W})\text{B}_2$, а саме, оцінювання початкових та рівноважних значень параметрів порядку й часів релаксації у рамках запропонованих фізико-математичних кінетичних моделей.

Об'єкт досліджень — атомарно-кристалічний устрій та кінетичні процеси релаксації порядку (за вакансійним або кільцевим дифузійними механізмами) нестехіометричної кристалічної сполуки $\text{C32}-(\text{Ti},\text{W})\text{B}_2$ і стопу ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$.

Предмет досліджень — статистична термодинаміка та фізична кінетика процесів упорядкування в матеріалах різної природи: стопі ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ і кристалічній сполуці $\text{C32}-(\text{Ti},\text{W})\text{B}_2$.

Методи дослідження. У даній дисертації використано чисельні методи оптимізації (зокрема, для обробки відомих з літератури експериментальних даних мі-

ряння ізотермічної поведінки залишкового електроопору та інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів у твердих розчинах ГЦК-Ni-Al різної концентрації), методи матричної алгебри, аналізи нелінійних рівнянь алгебричного й трансцендентного типів і диференційних рівнянь, а також методи самоузгодженого поля та статичних концентраційних хвиль (для статистично-термодинамічного опису структур втілення у кристалічній сполуці $C32-(Ti,W)B_2$ і структур заміщення в стопі ГЦК-Ni-Al).

У роботі одержано **нові результати**, що характеризують рівноважний стан і релаксацію атомового порядку (близького й далекого) в неідеальних твердих розчинах ГЦК-Ni-Al та $C32-(Ti,W)B_2$ з урахуванням взаємодії атомів. З використанням фундаментальних концепцій М. О. Кривоглаза, А. Г. Хачатуряна і С. В. Семеновської вперше визначено температурно-концентраційні залежності параметрів міжатомових взаємодій та елементарних актів міграції атомів компонентів в рамках ряду статистично-термодинамічних і кінетичних моделей, що описують (пере)устрій атомового ладу, за відомими даними про еволюцію картини (дифузного) розсіяння різного типу хвиль (Рентгенових променів або електронів провідності тощо). Зокрема, виконано параметризацію аномальної поведінки кінетики залишкового електроопору кристалічних розчинів ГЦК-Ni-Al, яка пов'язана зі зміною будови атомового порядку; оцінено часи релаксації просторового розподілу компонентів стопів ГЦК-Ni-Al за різних режимів термочасової обробки; за часовою еволюцією інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів, обумовленого міжатомовими кореляціями в твердих розчинах ГЦК-Ni-Al, вперше продемонстровано, що процеси релаксації близького порядку неможливо описати в «одноекспонентному» моделю кінетики; доопрацьовано і апробовано методику застосування кінетичного моделю другого порядку; оцінено параметри близького порядку для різних вихідних станів і температур його релаксації та вперше з'ясовано, що у загартованому стані має місце близький порядок, що відповідає упорядкуванню, структурний тип якого $L1_2$ описується статичною концентраційною хвилею $\langle 100 \rangle$, але при релаксації близького порядку до рівноважного стану формується, насамперед, нанокристалічна структура, будова якої відповідає сукупності в основному кластерів типу $L1_2-Ni_3Al$ та $L1_0-Ni_2Al_2$ (їх відносна кількість змінюється в цьому процесі). Напівфеноменологічну схему оцінювання характеристик термоактивованої міграції компонентів бінарних розчинів на основі ґратниць Браве навіть за невисоких температур пристосовано до класу простих гексагональних ґратниць. Передбачено можливі типи

(над)структур втілення у (нестехіометричних) металовмісних кристалічних сполуках типу $C32-(Ti,W)B_2$ і визначено термодинамічні умови (мета)стабільності таких надструктур, що утворюються з неупорядкованого розподілу втілених атомів металевої підсистеми в гексагональній підґратниці, залежно від характеру міжатомової взаємодії, принаймні, у трьох перших координаційних сферах зазначеної підґратниці; спрогнозовано типи вторинних (над)структур, що можуть виникати в результаті фазових перетворень типу лад–лад.

Наукова й практична значимість роботи полягає у теоретичному розвитку і доповненні саме тих наукових знань, які можна використовувати в подальшому для пропонування рекомендацій щодо процесів формування термостабільних бінарних та квазібінарних (нано)кристалічних розчинів з особливими фізичними й механічними властивостями. Зазначимо, що бінарні стопи заміщення Ni–Al (як основа більш застосованих складнолегованих систем) характеризуються рядом важливих фізико-механічних властивостей, які суттєво змінюються в залежності від концентрації Al та режимів термічної обробки. Такі зміни є обумовленими наявністю в стопах широкого набору рівноважних та метастабільних інтерметалічних кристалічних фаз. Але природу формування цих фаз було вивчено недостатньо. В стопах на початкових (після гартування) етапах зародження упорядкованих кристалічних структур часто може бути невідповідність між типами близького атомового порядку та рівноважного далекого. Так, навіть якщо гартування стопів ГЦК-Ni–Al призводить до фіксації в дифракційній картині дифузних максимумів у околі точок (100), (010) та (001) оберненого простору ГЦК-ґратниці, подальше упорядкування може супроводжуватися хоча б зміною кількості спостережних променів зірки хвильового вектора, що відповідає надструктурним рефлексам, властивим кожній з інтерметалевих структур (типу $L1_2$, гіпотетичного $L1_0$ тощо). Така особливість стопів Ni–Al указує на те, що в концентраційнім діяпазоні твердих розчинів на шляху їх до рівноважного стану можуть з'являтися (наномасштабні) області декількох типів близького порядку. Тому однозначне визначення механізмів («каналів») взаємоперетворень близького порядку типу $L1_2$, гіпотетичного $L1_0$ та Al є важливим. Для твердих розчинів Ni–Al, через наявність різних типів близького порядку, при розгляді енергій активації міграції та ймовірностей елементарних «перескоків» через енергетичні бар'єри на «потенціальному» рельєфі, створеному за рахунок концентраційних неоднорідностей локального розподілу атомів обох компонентів стопу, прояснилася необхідність виходу за межі класичного Арреніусового наближення для температурно-концентраційних залежностей їх коефіцієнтів дифузії. Оцінювання зазначених ве-

личин можливе лише завдяки коректному виокремленню із застосовуваних даних про еволюцію розподілу (в оберненому просторі) інтенсивності дифузного розсіювання випромінення тієї її частини, яка пов'язана з близьким порядком, та детальному вивченню параметрів (зокрема, часів) релаксації інтенсивності розсіювання.

Науковий і практичний інтерес мають також дослідження структуроутворення і кінетики атомового впорядкування в матеріалах іншого класу — наноструктурованих конденсатах квазібінарної системи TiB_2-WB_2 . За наноструктурованим устроєм кристалічні матеріали цієї системи займають проміжне положення між аморфоподібними та мікрокристалічними. А оскільки перехід з аморфоподібного у кристалічний стан супроводжується зменшенням питомого об'єму і виникненням у матеріалі, цупко зчепленому з масивним підложжям, розтягувальної деформації, наявність наномасштабної структури матеріалу ускладнює прогнозування його властивостей. Тому постає корисність моделювання особливостей, властивих термодинаміці й кінетиці його структуроутворення.

Також зазначимо, що наразі одержані дані стосовно транспортних характеристик досліджених твердих розчинів у рівновазі демонструють нагальну потребу у модифікації вже наявних (ідеалізованих) моделей їх температурних залежностей (насамперед, у неасимптотичних діапазонах температур).

Отже, зазначеним вище обґрунтовано доцільність і своєчасність даної дисертаційної роботи для подальшого розвитку відповідної галузі фізики твердого тіла, особливо на користь Україні, й окреслено спадкоємність даної дисертації та пріоритет її наукових положень і результатів у цій, вже традиційній, насамперед, для України, категорії досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, яких включено до дисертації, висвітлено на: International Meeting 'Clusters and Nanostructured Materials (CNM'2006)' (9–12 October, 2006, Uzhgorod, Ukraine); 3rd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids — DSL2007 (4–6 July, 2007, Algarve, Portugal); 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging — ХТОР 2008 (September 15–19, 2008, Linz, Austria); Всеукраїнській конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» — СММТ–2008 (12–14 листопада 2008 р., Київ, Україна); Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 6th–10th, 2010, Beregove, The Crimea, Ukraine); II-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы — 2010: Беларусь–Россия–Украина» (19–22 октября 2010 г., Киев, Украина). Матеріали дисертації обговорю-

валися на наукових семінарах кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та кафедри прикладної фізики Сумського державного університету.

Публікації. Основні результати дисертаційного дослідження опубліковано в 13 працях, з яких 8 — статті у періодичних наукових фахових виданнях, а 5 — тези доповідей на вітчизняній та міжнародних наукових конференціях і симпозіумі.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлено обчислювальні й теоретичні дослідження автора. Особистий внесок здобувача полягає в самостійно виконаній аналізі літературних джерел, у безпосередній участі в постановці наукових задач, у виборі теоретичних і обчислювальних метод дослідження міжатомових взаємодій та кореляцій в твердих розчинах втілення й заміщення, у виконанні комп'ютерних розрахунків, в обґрунтуванні результатів праць, написаних у співавторстві, а також у їх оприлюдненні на конференціях. Здобувач самостійно виконав основний об'єм роботи з визначення параметрів кінетики залишкового електроопору, інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів в бінарних стопах Ni–Al. З використанням різних кінетичних моделей часової залежності інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання здобувач розрахував часи релаксації, а також енергії активації релаксації близького порядку. Він оцінив залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу для різних векторів \mathbf{k} оберненого простору та залежність інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації для різних значень модулів векторів $|\mathbf{k}|$ для квазібінарної системи $W_2V_5\text{--TiB}_2$; безпосередньо брав участь в аналізі одержаних результатів, написанні статей та підготовці матеріалів до конференцій. Передбачив можливі типи структур втілення у гексагональній підґратниці в металовмісних кристалічних сполуках типу $C32\text{--(Ti,W)V}_2$ і визначив умови стабільності таких структур, що утворюються з неупорядкованого розподілу атомів (не)стехіометричної металевій підсистеми, залежно від характеру міжатомової взаємодії у трьох перших координаційних сферах зазначеної підґратниці; спрогнозував типи вторинних надструктур, що також можуть виникати в результаті фазових перетворень типу лад–лад.

Але в процесі виконання дослідження дисертанту надали допомогу, насамперед, Барабаш М. Ю., Бокоч С. М., Дементьев В. О., Куліш М. П., Куницький Ю. А., Нечитайло Я. А., Радченко Т. М., Соболев О. В., Татаренко В. А., Шпак А. П. (у співавторстві з ними опубліковано й відповідні наукові праці).

Бокоч С. М. виконав експериментальні дослідження низькоконцентраційних стопів ГЦК-Ni–Al, брав участь у моделюванні методом Монте–Карло на основі їх

результатів і в оцінюванні параметрів міжатомових взаємодій та термодинаміки порядку, а також у написанні відповідних статей у співавторстві з ним.

Куницький Ю. А. запропонував тему дисертації, консультував виконання роботи і брав участь в обговоренні одержаних результатів.

Радченко Т. М. консультував щодо обробки наявних (літературних) експериментальних даних за алгоритмом Левенберга–Марквардта і брав участь в аналізі одержаних результатів та у написанні відповідних статей у співавторстві з ним.

Соболь О. В. виконав експериментальні дослідження конденсатів квазібінарної системи $W_2V_5-TiV_2$ і брав участь у моделюванні на основі їх результатів та у написанні відповідних статей у співавторстві з ним.

Татаренко В. А. брав участь у виборі теми дисертації, в розробці модельних уявлень про зміни структури квазібінарних кристалічних сполук типу $C32-(Ti,W)V_2$, в розрахунках параметрів взаємодій атомів, статистичної термодинаміки й фізичної кінетики впорядкування зазначених диборидів і ГЦК-стопів $Ni-Al$, в аналізі одержаних результатів та у написанні відповідних статей у співавторстві з ним.

Барабаш М. Ю., Дементьев В. О., Куліш М. П., Нечитайло Я. А., Шпак А. П. брали участь в обговоренні одержаних результатів.

Користуючись нагодою, дякую науковому керівникові, д.ф.-м.н., проф. Куницькому Юрію Анатолійовичу за пропонування теми дисертаційної роботи, надання свободи дій при написанні дисертації і толерантне ставлення до неї. За вагому допомогу у виконанні роботи хочу виразити особливу подяку своїм колегам, насамперед, д.ф.-м.н., доц. Соболю Олегу Валентиновичу і к.ф.-м.н. Бокочу Сергію Михайловичу (за надання їхніх даних експериментів для аналізу і конструктивне обговорення результатів обчислень), а також к.ф.-м.н., ст.н.с. Радченку Тарасу Михайловичу. Вважаю своїм приємним обов'язком щиро подякувати своєму колезі, д.ф.-м.н., ст.н.с. Татаренку Валентину Андрійовичу за участь у виборі теми дисертації, постійну увагу, редагувальну допомогу і підтримку в процесі виконання роботи.

РОЗДІЛ 1

**ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ЗМІН СТРУКТУРИ
БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ЩІЛЬНИХ ПРОСТИХ ҐРАТНИЦЬ
(ЗА ДАНИМИ ПРО КАРТИНИ РОЗСІЯННЯ РІЗНОГО ТИПУ ХВИЛЬ):
РОЗВИТОК УЯВЛЕНЬ, ФАКТИ, НЕВИРІШЕНІ ПИТАННЯ, МЕТОДИКИ**

1.1. Кінематичні засади розрахунків дифузного розсіяння Рентгенових променів і теплових нейтронів твердими розчинами на основі ГЦК-ґратниці

Як відомо, розсіяння Рентгенових променів твердими розчинами складається з правильних рефлексів Ляве, розташованих у вузлах оберненої ґратниці, і дифузного розсіяння, розподіленого по всьому оберненому простору. Дифузне розсіяння обумовлене недосконалостями кристалічної ґратниці: тепловими і статичними зміщеннями атомів з правильних положень її вузлів, а також безладом у розміщенні атомів різного сорту по вузлах. Ще у працях Ж. Лавалє (що знайшли відображення у монографії Р. Джеймса) [1, 2] було показано, що вираз для інтенсивності однофонованого теплового дифузного розсіяння монокристалами однокомпонентної речовини з N -вузельною ґратницею без базису має вигляд:

$$I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q}) \approx N |f(\mathbf{q})|^2 e^{-2M} \sum_{\mu=1}^3 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mu\mathbf{k}}/(k_B T)} - 1} \right\} \frac{\hbar}{m\omega_{\mu\mathbf{k}}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}})^2, \quad (1.1)$$

де $\mathbf{q} = \mathbf{V} + \mathbf{k}$ — дифракційний вектор, що дорівнює різниці хвильових векторів падаючого та розсіяного випромінення з довжиною хвилі λ , $(2\pi)^{-1}\mathbf{V}$ — вектор деякого вузла оберненої ґратниці, \mathbf{k} — хвильовий вектор, що визначає віддаль від вимірюваної точки \mathbf{q} до найближчого до неї «вузла» \mathbf{V} у оберненому просторі; $f(\mathbf{q})$ — атомовий фактор розсіяння; m — маса атома речовини; \hbar — Планкова стала; k_B — Больцманнова стала ($0,08625 \cdot 10^{-3}$ еВ/К); T — абсолютна температура; $\omega_{\mu\mathbf{k}}$ — частота нормального коливання, що характеризується хвильовим вектором \mathbf{k} і вектором поляризації $\mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}}$ μ -ї гілки акустичного спектру, тобто моди (μ, \mathbf{k}) акустичних фононів; e^{-2M} — тепловий фактор Дебая–Валлєра. Якщо величини частот нормальних коливань $\omega_{\mu\mathbf{k}}$ є відомими, за (1.1) можна безпосередньо розрахувати $I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q})$. Формулу (1.1) можна використати й для розв’язання оберненої задачі: визначення частот фо-

нонів $\omega_{\mu k}$ і силових параметрів міжатомової взаємодії за наявними даними експериментальних мірянь величин $I_{\text{therm}}^1(\mathbf{q})$. У випадку твердих розчинів трансляційна інваріантність кристалу порушується, і пласкі хвилі перестають бути стаціонарними станами коливної системи. Однак у тих випадках, коли згасання фононів значно менше, аніж їх частота $\omega_{\mu k}$, формула типу (1.1) є застосовною й для твердих розчинів. В експериментальних дослідженнях за методомю непружного розсіяння холодних нейтронів показано, що для великої кількості стопів піки однофононного розсіяння дійсно є доволі вузькими і тому в таких випадках можна застосувати формулу типу (1.1), де замість маси атома m необхідно використовувати середню обернену масу, яку, наприклад, для бінарного розчину $A_{c_A}B_{1-c_A}$ на основі ґратниці Браве визначають формулою $m^{-1} = c_A m_A^{-1} + (1 - c_A) m_B^{-1}$ через маси атомів m_A і m_B компонентів A і B .

Ще М. О. Кривоглаз [3] сформулював критерії застосовності виразу типу (1.1) для випадку твердих розчинів. А перше експериментальне визначення спектру частот $\omega_{\mu k}$ неупорядкованого твердого розчину за допомогою формули типу (1.1) виконала С. В. Семеновська з колегами для стопу Ni_3Fe [4] із кількісним виокремленням різних складових дифузного розсіяння цим твердим розчином. В цьому дослідженні [4] виявлено й вплив близького порядку на частотний спектер стопу Ni_3Fe . У наступних роботах С. В. Семеновської зі співробітниками [5, 6] методу теплового дифузного розсіяння було застосовано для дослідження аномально великих флюктуацій намагнетованості феромагнетного кристалу ніклю в околі точки Кюрі. В [6] було виявлено й ефект аномального збільшення інтенсивності теплового дифузного розсіяння поблизу точки Кюрі (по суті через спін-фононну взаємодію).

Окрім однофононного теплового розсіяння, інтенсивність якого визначається формулою (1.1), деякий внесок у сумарне розсіяння вносить двофононне теплове розсіяння, методу розрахунків інтенсивності якого було запропоновано ще К. Б. Уолкером в [7] (див. також розділ 2).

За М. О. Кривоглазом [8] інтенсивність дифузного розсіяння, наприклад, Рентгенових променів, пов'язана з безладом у заміщенні N вузлів кристалічної ґратниці Браве N_A і N_B атомами двох різних компонентів A і B ($N_A + N_B = N$), наступним чином виражається через $\{\alpha(\mathbf{r})\}$ — нормовані співвідношення $\alpha(\mathbf{0}) = 1$ Уорренові параме-

три близького порядку у взаємному розташуванні атомів у вузлах з радіусами-векторами $\{\mathbf{R}\}$ координаційних сфер радіусів $|\mathbf{r}|$ відносно атомів у центральних («нульових») вузлах \mathbf{R}' сфер ($\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$):

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{q}) \approx (f_A(\mathbf{q}) - f_B(\mathbf{q}))^2 \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong N(f_A - f_B)^2 c(1-c) \left[1 + \sum_{\mathbf{r} \neq 0} \alpha(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right]; \quad (1.2)$$

N — число примітивних елементарних комірок у ґратниці Браве монокристалу бінарного розчину $A-B$ ($N \gg 1$); f_A і f_B — атомові фактори розсіяння випромінювання компонентами A і B відповідно; за визначенням Фур'є-компонента

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} (c_{\mathbf{R}} - c) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.3)$$

де підсумовування виконується по всіх вузлах ґратниці, $c = c_A = N_A/N$ — відносна доля атомів A у розчині, а випадкова величина $c_{\mathbf{R}}$ задається у вузлах рівностями:

$$c_{\mathbf{R}} = \begin{cases} 1, & \text{якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом } A, \\ 0, & \text{якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом } B; \end{cases} \quad (1.4)$$

тим самим вона визначає Ізінгову ґратницю розчину $A_{c_A}B_{1-c_A}$. Символ $\langle \dots \rangle$ в (1.2) означає процедуру усереднення за відповідним (до зовнішніх умов) термодинамічним ансамблем. За відсутності далекого порядку у розташуванні атомів заміщення по однотипних вузлах ґратниці одночастинкова функція просторового розподілу атомів компонента A $P(\mathbf{R}) \equiv \langle c_{\mathbf{R}} \rangle = c_A \equiv c$, а параметер близького порядку $\alpha(\mathbf{r})$, як відомо, пов'язаний формулою $\alpha(\mathbf{r}) = -\varepsilon_{AB}(\mathbf{r}) / \{c(1-c)\}$ з парною кореляційною функцією $\varepsilon_{AB}(\mathbf{r}) = -\langle (c_{\mathbf{R}} - c)(c_{\mathbf{R}'} - c) \rangle$, яка для однорідного невпорядкованого розчину залежить лише від різниці ($\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$) координат обох вузлів і визначається умовною ймовірністю $P_{AB}(\mathbf{r})$ заміщення вузла \mathbf{R} координаційної сфери радіуса $|\mathbf{r}|$ атомом сорту B , якщо одночасно в центральному («нульовому») вузлі \mathbf{R}' з вірогідністю перебуває атом сорту A : $\varepsilon_{AB}(\mathbf{r}) = cP_{AB}(\mathbf{r}) - c(1-c)$.

Вираз (1.2) є основою експериментального визначення (взагалі-то, нерівноважних) параметрів близького порядку $\alpha(\mathbf{r})$. Уперше формулу типу (1.2) було використано Дж. М. Каулі [9] задля оцінювання параметрів $\alpha(\mathbf{r})$ для десяти координаційних сфер у стопі ГЦК- Cu_3Au . Аналогічні дослідження близького упорядкування (чи розшарування) було виконано й для монокристалів багатьох інших стопів, зокрема,

й Cu_3Au [10]. Визначення $\alpha(\mathbf{r})$ виконано дифракційними методами також для великої кількості полікристалічних стопів, зокрема, у роботах В. І. Іверонової й А. А. Кацнельсона, де задля обчислення $\alpha(\mathbf{r})$ використано аналог формули (1.2) для полікристалів.

Через те, що атомові розміри компонентів розчину, як правило, відрізняються один від одного, різним просторовим розподілам атомів у неупорядкованому твердому розчині відповідають різні статичні зміщення атомів з вузлів геометрично ідеальної ґратниці. М. О. Кривоглазом було показано [11], що з урахуванням цього «розмірного» ефекту вираз для інтенсивності розсіяння можна одержати з (1.2) заміною $f_A - f_B \rightarrow i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B$. Тоді, у суперпозиційнім наближенні для зміщення атома з вузла \mathbf{R} під дією інших атомів заміщення, формула для інтенсивності дифузного розсіяння, яка відображає той факт, що статичні геометричні спотворення ґратниці залежать від розміщення атомів різних сортів по її вузлах (тобто від близького порядку), набуває вигляду [11, 12]:

$$I_{\text{SRO+st.disp}}(\mathbf{q}) \cong \left| i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B \right|^2 \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle e^{-2M-L}, \quad (1.5)$$

де $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента статичних зміщень $\{\mathbf{u}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ атомів з вузлів $\{\mathbf{R}\}$ під дією атомів заміщення у вузлах $\{\mathbf{R}'\}$, а $\bar{f} = f_A c + f_B(1 - c)$. Фактор e^{-2M-L} описує ослаблення інтерференційних максимумів внаслідок теплових коливань (e^{-2M}) і статичних (e^{-L}) зміщень атомів [12]; формули для показників $2M$ і L наведено в [13].

Для кристалів різних симетрій у континуальному наближенні (для малих $|\mathbf{k}|$) в [14] одержано формули, за якими вектор $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$ виражається («лінійно» за \mathbf{k}) через модулі пружності C_{IJ} ($I, J = 1, \dots, 6$) монокристалу розчину і характеристики концентраційної залежності розмірів і форми елементарної комірки його ґратниці. Отже, у такому (довгохвильовому) наближенні вираз (1.5) набуває наступного вигляду:

$$I_{\text{SRO+st.disp}}(\mathbf{q}) \cong \left| i\bar{f}g_{\mathbf{k}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})k^{-2} + f_A - f_B \right|^2 \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle e^{-2M-L}, \quad (1.6)$$

де для кубічних кристалів бінарних розчинів заміщення і векторів \mathbf{k} з кінцями на симетрійних напрямках $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ і $[1\ 1\ 1]$ у відповідному оберненому просторі формули для коефіцієнтів $g_{\mathbf{k}}$ мають вигляд [14]:

$$g_{[100]} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \frac{da}{adc}, \quad g_{[110]} = \frac{2(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \frac{da}{adc}, \quad g_{[111]} = \frac{3(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \frac{da}{adc}; \quad (1.7)$$

тут a — параметер кубічної умовної елементарної комірки розчину; C_{11} , C_{12} , C_{44} — лінійно незалежні модулі пружності кубічного монокристалу.

Для розрахунку величин $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$ за більших $|\mathbf{k}|$ (тобто малих довжин флюктуаційних хвиль $\{c_{\mathbf{R}}\}, \{P(\mathbf{R})\}$ тощо, які їх визначають) було запропоновано різні процедури, зокрема, розрахунок через притаманні частоти фононів $\{\omega_{\mu\mathbf{k}}\}$ і вектори поляризації $\{\mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}}\}$ з використанням (за І. М. Ліфшицьом) відомого виразу для статичної Грінової функції ґратниці [15]. Відповідні формули для $\tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})$ і інтенсивности дифузного розсіяння для розчинів на основі ГЦК-ґратниці обговорюються в [13, 14].

1.2. Уявлення про атомовий порядок стопів Ni–Al з ГЦК-ґратницею

Експериментальними дослідженнями було встановлено, що в стопах на основі ГЦК-ґратниці можуть утворюватися упорядковані фази, які є стійкими щодо поділу на антифазні домени, зокрема, із (над)структурами типу $L1_2$ (і стехіометріями Ni_3Al або Al_3Ni) та типу $L1_0$ (і гіпотетичною стехіометрією Ni_2Al_2) у (мета)стабільнім стані. На рисунку 1.1 схематично відтворено атомарну будову таких ідеально упорядкованих надструктур (коли $T=0$ К).

У впорядкуванні за типом $L1_2$ стопі його ГЦК-ґратниці вузлів розбивається на чотири підґратниці, одну з яких утворюють вершини, а інші три — центри суміжних граней кубічної умовної елементарної комірки, що переважно заміщуються енергетично нееквівалентними атомами одного і другого сорту відповідно. ГЦК-ґратниці вузлів стопу зі структурою типу $L1_0$ поділяється на дві підґратниці, розташування вузлів яких представляється системою площин (001), що чергуються через одну.

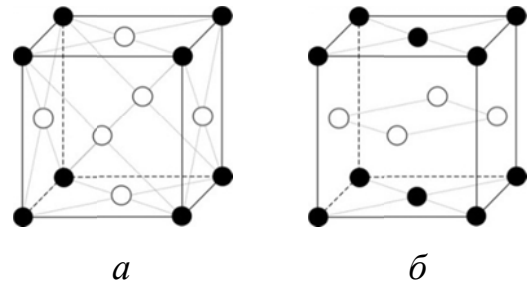


Рис. 1.1. Розподіл атомів Ni й Al по вузлах ГЦК-ґратниці у надструктурах заміщення: (а) стехіометричних Ni_3Al або Al_3Ni типу $L1_2$ (● і ○ — атоми Al(Ni) та Ni(Al) відповідно); (б) гіпотетичній стехіометричній Ni_2Al_2 типу $L1_0$ (●, ○ — атоми Al і Ni).

Утворення упорядкованої за структурним типом $L1_2$ фази призводить до виникнення на дифракційній картині надструктурних рефлексів, положення яких у оберненій ґратниці для неупорядкованої фази зображено на рис. 1.2, *a*.

Надструктурні відбиття фази $L1_2$ визначаються всіма трьома нееквівалентними променями $\{\mathbf{k}_{x1} = 2\pi\mathbf{a}_x^* = (100), \mathbf{k}_{x2} = 2\pi\mathbf{a}_y^* = (010), \mathbf{k}_{x3} = 2\pi\mathbf{a}_z^* = (001)\}$ однієї зірки надструктурного хвильового вектора $\mathbf{k}_X = 2\pi\mathbf{a}_z^*$ (групи D_{4h}), де, за традицією для рентгеноструктурної аналізи, $\mathbf{a}_x^*, \mathbf{a}_y^*, \mathbf{a}_z^*$ — половини основних векторів тран-

сляцій оберненої (для ГЦК-ґратниці вузлів) ОЦК-ґратниці у взаємно перпендикулярних «кубічних» напрямках $[1\ 0\ 0], [0\ 1\ 0], [0\ 0\ 1]$ відповідно ($|\mathbf{a}_x^*| = |\mathbf{a}_y^*| = |\mathbf{a}_z^*| = 1/a$, a — параметер ГЦК-ґратниці розчину). Усі інші надструктурні вектори в оберненій ґратниці можна одержати в результаті складання векторів $(2\pi)^{-1}\mathbf{k}_{Xj}$ ($j=1,2,3$) зі структурними векторами оберненої ґратниці $(2\pi)^{-1}\mathbf{V} = \sum_{n=1}^3 h_n \mathbf{b}_n$ ($\{\mathbf{b}_n\}$ — трійка базисних векторів оберненої ґратниці, а числа $\{h_n\}$ — цілі). Таким чином, індекси всіх надструктурних вузлів у межах даної оберненої ґратниці мають вигляд:

$$(100) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) = (h_2 + h_3 - h_1 + 1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3),$$

$$(010) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) = (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2 + 1; h_1 + h_2 - h_3),$$

$$(001) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) = (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3 + 1),$$

де $h_1 h_2 h_3$ — індекси структурних рефлексів, тобто будь-які цілі числа, сума яких $h_1 + h_2 + h_3$ є подвоєним парним числом.

Шарова надструктура типу $L1_0$ генерується лише якимось одним з трьох нееквівалентних променів $\mathbf{k}_{x1}, \mathbf{k}_{x2}$ або \mathbf{k}_{x3} тієї ж зірки надструктурного хвильового вектора $\mathbf{k}_X = 2\pi\mathbf{a}_z^*$. Тому впорядкування за типом $L1_0$ призводить до появи надструктурних рефлексів одного типу, що визначається тільки, наприклад, вектором \mathbf{k}_{x3} (рис. 1.2, *б*). Інші надструктурні вузли в такій оберненій ОЦК-ґратниці мають індекси

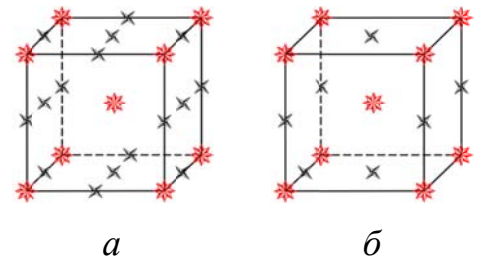


Рис. 1.2. Обернена ОЦК-ґратниця, що відповідає надструктурам заміщення на основі ГЦК-ґратниці, ідеально впорядкованим: (*a*) за типом $L1_2$, (*б*) за типом $L1_0$ (зірочки позначають положення структурних рефлексів, а хрестики — надструктурних).

$$(001) + (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3) = (h_2 + h_3 - h_1; h_3 + h_1 - h_2; h_1 + h_2 - h_3 + 1).$$

Дослідження діаграми рівноваги фаз Ni–Al лише в області складу 50% Al стосуються понад півсотні років, проте, ряд її деталей нез'ясовано й досі. На рисунку 1.3 наведено експериментальну діаграму станів системи Ni–Al з областями (мета)стабільності фаз, зокрема, $L1_2$.

Якщо далекий порядок у впорядкованому стопі Ni–Al досліджено досить повно, то дані, що стосуються близького порядку в (не)упорядкованому стопі Ni–Al, практично відсутні. Прямим методом вивчення близького порядку є метода дифузного розсіювання Рентгенових променів. І вже перші експериментальні визначення параметрів близького порядку $\alpha(\mathbf{r})$ А. А. Кацнельсоном з колегами ще на початку 1970-х рр. показали, що в стопі Ni–Al може бути близький порядок, що простягається на декілька координаційних сфер (більше двох), а істотні внески у дифузне розсіювання променів вносять різні температуро- і концентраційнозалежні ефекти.

Ясно, що дифузне розсіювання загартованими зразками відповідає не температурі загартування, а стану, що виникає вже у процесі загартування. Це стосується й результатів дилатометричних досліджень і мірювання електроопору. Зазвичай, такі характеристики мірюють для стопів, що пройшли дві різні термообробки — загартування від деякої температури з наступним низькотемпературним відпалом (термообробка QA) та повільне охолодження (термообробка C). Для стопів, підданих термообробці QA , як близький порядок, так і електроопір можуть бути більшими, аніж для стопів, що пройшли термообробку C . До речі, стан, який виникає в загартованих або холоднодеформованих стопах, що пройшли наступний низькотемпературний

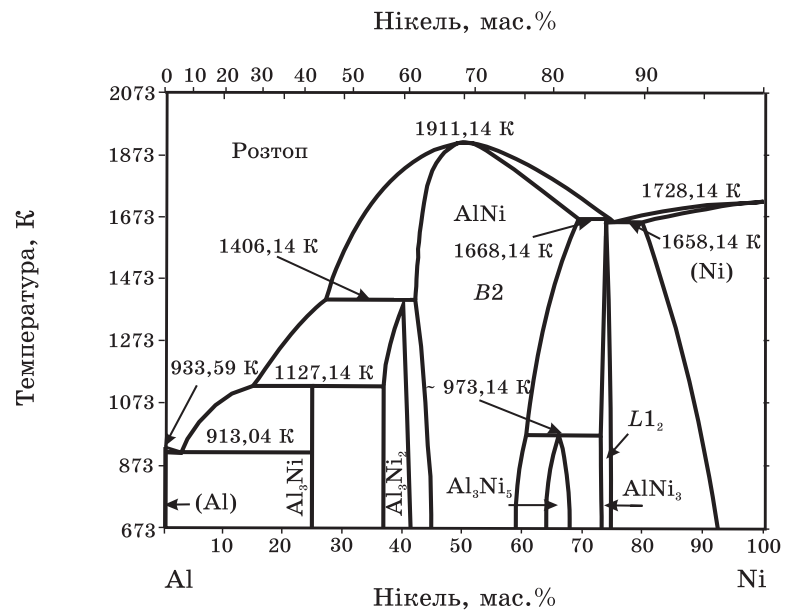


Рис. 1.3. Експериментальна квазірівноважна фазова діаграма системи Ni–Al [16].

відпал, за якого спостерігається збільшення електроопору, спостерігався ще Г. Томасом [17, 18], і його було названо «*K*-станом». Б. М. Лівшицьом з колегами [19, 20] було висунуто гіпотезу, за якою збільшення електроопору при відпалі можна пояснити утворенням (наномасштабних) сегрегацій в області стабільності однофазного твердого розчину. Цю гіпотезу було підтверджено електронно-мікроскопічними і Рентгеновими дослідженнями [21–23] утворення *K*-стану в області стійкості однофазних твердих розчинів для ряду стопів на ніклевій основі. Через те, що при термообробці *QA* може спостерігатися більший ступінь близького порядку, аніж при термообробці *C*, очікується, що *K*-стан в стопах може бути, зокрема, впорядкованим з дрібними антифазними доменами, які не коагулюють при низькотемпературному відпалі через загальмованість дифузійної кінетики. Але наявність надлишкових вакансій, які утворюються при загартуванні від високої температури, забезпечує все-таки достатньо високу швидкість дифузії для того, щоб сприяти утворенню *K*-стану (при термообробці *C* надлишкові вакансії відсутні, й тому швидкість дифузії не може забезпечити утворення *K*-стану). Аналогічні наслідки очікуються й для зразків нерівноважних стопів, яких замість загартування було піддано пластичній деформації: у випадку термообробки типу *QA* значення параметра близького порядку для першої координаційної сфери α_1 може виявитися суттєво більшим, аніж у випадку термообробки *C*, наприклад, через те, що дефекти, які виникають за пластичної деформації, сприяють утворенню більш високого ступеня близького порядку. Додатковий (при термообробці *C*) високотемпературний відпал зменшує кількість дефектів і, отже, зменшує значення параметра α_1 , що виникає при термообробці *QA*, але виявляється суттєво більшим, аніж максимальне значення $(\alpha_1)_{\max}$, яке припустиме складом стопу. Саме такий результат було одержано А. А. Кацнельсоном та ін. для стопу Ni–Al [24]. Звідси було зроблено висновок про формування близького порядку після «збуджувальних» обробок (деформацією, загартуванням, опроміненням) особливим чином. На відміну від звичайних випадків утворення близького порядку тут супроводжується виникненням концентраційних неоднорідностей, через які формується так званий «локальний» близький порядок [25]. У зазначених роботах, незважаючи на різну термінологію в них, очевидно, мається на увазі той самий ефект явища структуроутворення: в одних працях він називається *K*-станом, в інших [25] — станом з «локальним» близьким порядком. Цей ефект проявляється в області

однофазного твердого розчину й підсилюється з наближенням до границі розчинності на діаграмі (квази)рівноваги. (Ще в огляді електронікроскопічних досліджень K -стану в стопах [21] було зазначено його загальні риси.)

А. Г. Хачатуряном [26] було запропоновано фізичний механізм, що уможливує присутність дрібних сегрегацій (кластерів певного складу), відповідних однофазній області діаграми «рівноваг» стопу. Визначальну роль у цьому механізмі відіграють внутрішні механічні напруження і надлишкові вакансії, що виникають, зокрема, при загартуванні й пластичній деформації. В [26] було показано, що ці вакансії визначають не лише кінетику, але, що найголовніше, й термодинаміку K -стану. Остання обставина є обґрунтуванням того, що область існування K -стану можна нанести навіть на діаграму «рівноваг». Ідея [26] полягала в наступному. Зазвичай, розпад твердого розчину здійснюється за рахунок перерозподілу атомів по вузлах єдиної кристалічної ґратниці, і виникає суміш двох (декількох) фаз, когерентно зв'язаних одна з одною. Когерентне з'єднання фаз, що мають різні параметри ґратниці, призводить до пружних напружень. Енергія таких напружень є прямо пропорційною сумарному об'єму фази, що виділяється, і має враховуватися при побудові діаграми «рівноваг». Така діаграма є діаграмою метастабільності. Але саме вона звичайно розглядається як дійсна діаграма рівноваг фаз. Для того, щоб спрогнозувати діаграму стабільності, необхідно включити у розгляд достатньо ефективний механізм зняття внутрішніх напружень. Такий механізм діє в бінарних стопах з надлишковою кількістю вакансій. Якщо включення нової фази мають об'єми, більші, аніж відповідні їм об'єми «дірок» у матриці, то дифузія надлишкових вакансій до включень нової фази призводить до «анігіляції» надлишкових об'ємів включень і, таким чином, до зняття внутрішніх напружень. При цьому надлишкові вакансії відіграють роль третього компонента, а їх кількість, у відповідності до звичайного правила важеля, визначає сумарний об'єм включень фази, що виділяється і є вільною від внутрішніх напружень. Звичайно цей об'єм — порівняно малий, і включення можуть сприйматися як дрібні сегрегації. Область діаграми рівноваг, розташована між лініями розчинності на діаграмах стабільності й метастабільності, можна ототожнити з областю наявності K -стану. За відсутності надлишкових вакансій (у випадку термообробки C) термодинаміка стопу визначається діаграмою метастабільності, а отже, стоп не зазнає розпаду. За наявності надлишкових вакансій (у випадку термообробки QA) стоп розпа-

дається у відповідності до діаграми стабільності. Розпад відбувається доти, доки не вичерпаються всі надлишкові вакансії, що дозволяють зняти внутрішні напруження. Відтак розпад припиняється й утворюється гетерогенна система сегрегацій певного складу (*K*-стан). Ці сегрегації не ростуть упродовж тривалого часу, що визначається часом підведення нових вакансій з поверхонь кристалу. Так, коалесценція сегрегацій, обумовлена підведенням вакансій з поверхонь, може відбуватися впродовж експерименту, наприклад, при часі відпалу у кілька десятків днів за температур, навіть значно вищих за кімнатну. В [26] стверджується, що область *K*-стану, контрольована вакансіями, має розташовуватися на діаграмі з боку компонента, який має менший «атомовий» (йонний) радіус (тоді надлишковий об'єм фази, що виділяється, може «анігілювати» з надлишковими вакансіями). Цей висновок має підтверджуватися для тих систем, електронікроскопічні дослідження яких показують присутність сегрегацій, що не зазнають помітної коалесценції, зокрема, Ni–Al [27], Ni–Mo [22, 23] і Fe–Al [21] на основі Ni та Fe відповідно. А та обставина, що пряме спостереження стійких сегрегацій сталося саме для зазначених стопів (та й ін.), лише підтверджує ці закономірності: атомові кристалохемічний радіус Fe (0,126 нм) та металевий (кристалохемічний) радіус Ni (0,124 (0,125) нм) є значно меншими за атомові металевий радіус Al (0,143 нм) і металевий (кристалохемічний) радіус Mo (0,139 (0,136) нм) (див. «Вікіпедію»). До речі, схильність, наприклад, стопу заміщення Ni–Al до генерації в ньому значної кількості надлишкових «структурних» вакансій через значну різницю «атомових» радіусів компонентів та «ентропійний ефект» часто відзначається зараховуванням його до стопів вилучення.

Відповідних досліджень стопів, зокрема, й Ni–Al, стосувалися подальші роботи [28–64] та ін. Розгляду деяких з них (з урахуванням специфічних рис ГЦК-Ni–Al) стосуються наступні розділи.

1.3. Теоретичні засади використання дифузного розсіяння різного типу хвиль для визначення параметрів елементарних актів дифузії

Близький порядок в однофазному твердому розчині являє собою концентраційні неоднорідності, лінійні масштаби яких порівнянні з середніми міжатомовими віддалями. Оскільки кожній температурі відповідає свій рівноважний близький порядок, різке загартування з одного (неупорядкованого) стану в інший має призвести

до релаксації вихідного ступеня близького порядку до свого нового (рівноважного) значення. Цей релаксаційний кінетичний процес здійснюється за рахунок дифузії атомів на віддалі порядку середніх міжатомових, оскільки близький порядок для далеких координаційних сфер, як правило, є майже нульовим.

А. Г. Хачатурян [65, 66] запропонував теорію дифузійної релаксації близького порядку в багатокомпонентному твердому розчині заміщення. Було показано, що часові залежності параметрів близького порядку й інтенсивності дифузного розсіювання (Рентгенових променів або теплових нейтронів), пов'язаного з близьким порядком, можна використати для вивчення елементарних актів дифузії — визначення ймовірностей перескоків атомів різного сорту в одиницю часу в різні вузли ґратниці із заданого, а також для одержання «макроскопічних» дифузійних характеристик — енергій активації та коефіцієнтів (само)дифузії атомів. Запропонована в [65, 66] метода наразі є єдиною можливою для вивчення (із застосуванням дифракційних експериментальних даних) елементарних дифузійних актів у випадку «повільної» дифузії. (Елементарні акти у випадку «швидкої» дифузії, коли тривалість осілого життя атома компонента, що дифундує, менше за час життя збудженого стану ядра цього компонента, можна досліджувати за розширенням Мессбаверових ліній резонансного вбирання γ -квантів [67].) Зазначимо, що у всіх традиційних методах вивчення дифузії лінійні розміри концентраційних неоднорідностей набагато перевищують періоди кристалічних ґратниць; одержувані за допомогою цих метод дифузійні параметри є, по суті, коефіцієнтами континуальних рівнянь макроскопічної дифузії і не містять прямих відомостей про елементарні акти й механізмі дифузії атомів.

Для бінарного стопу з невеликими відхилами нерівноважних структурних характеристик від їх рівноважних значень часова залежність інтенсивності пружнього дифузного розсіювання променів для точки \mathbf{k} оберненого простору, що обумовлена дифузійною релаксацією близького порядку, а насамперед, міграцією атомів саме повільного компонента (наприклад, першого), оцінюється формулою [65, 66]:

$$\Delta I(\mathbf{k}, t) \equiv I(\mathbf{k}, t) - I(\mathbf{k}, \infty) \cong [I(\mathbf{k}, 0) - I(\mathbf{k}, \infty)] e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t}, \quad (1.8)$$

де $I(\mathbf{k}, \infty)$ є інтенсивністю дифузного розсіювання «рівноважним» твердим розчином, що відповідає часу відпалу $t \rightarrow \infty$, а $I(\mathbf{k}, 0)$ — інтенсивність, що відповідає початковому моменту відпалювання $t = 0$ (стан щойно загартованого стопу), $2\lambda_1(\mathbf{k})$ — обернений час релаксації інтенсивності, що відповідає даному хвильовому вектору \mathbf{k} .

Формула (1.8) є слушною лише за умов:

$$\frac{\lambda_1(\mathbf{k})}{\lambda_2(\mathbf{k})} \cong \frac{\exp(-Q_1/(k_B T))}{\exp(-Q_2/(k_B T))} \ll 1 \text{ і } \lambda_1(\mathbf{k})t_0 \cong 1, \quad (1.9)$$

де $2\lambda_2(\mathbf{k})$ — обернений час релаксації інтенсивности, пов'язаної з дифузією атомів більш рухливого компонента (наприклад, другого); Q_1 і Q_2 — енергії активації дифузії атомів першого й другого компонентів; t_0 — характерний час спостережуваної зміни інтенсивности. Згідно з (1.8) часова еволюція інтенсивности дифузного розсіювання $I(\mathbf{k}, t)$ описується одним часом релаксації $\tau = [2\lambda_1(\mathbf{k})]^{-1}$ і здійснюється за рахунок дифузії атомів «нерухливого» компонента (атоми більш рухливого компонента підлаштовуються до руху повільного компонента адіябатичним чином). Важливою є також та обставина, що релаксація інтенсивности $I(\mathbf{k}, t)$ для кожної точки оберненого простору відбувається незалежно від інших зі своїм часом релаксації.

Величини $\lambda_1(\mathbf{k})$ і $\lambda_2(\mathbf{k})$ можна представити у вигляді:

$$\lambda_1(\mathbf{k}) = \lambda_1^0(\mathbf{k})[1 + \varphi_1(\mathbf{k})], \quad \lambda_2(\mathbf{k}) = \lambda_2^0(\mathbf{k})[1 + \varphi_2(\mathbf{k})], \quad (1.10)$$

де $\lambda_1^0(\mathbf{k})$ і $\lambda_2^0(\mathbf{k})$ пов'язані з оберненими часами дифузійної релаксації атомів першого й другого компонентів в ідеальному розчині. Функції $\varphi_1(\mathbf{k})$ і $\varphi_2(\mathbf{k})$ описують вплив неідеальности твердого розчину на дифузію компонентів (в ідеальному розчині $\varphi_1(\mathbf{k}) = \varphi_2(\mathbf{k}) = 0$). Величина $-\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$ ($\alpha = 1, 2$) визначається Фур'є-образом ймовірностей елементарних перескоків атомів сорту α з усіх («нульових») вузлів оточення у деякий вузол \mathbf{r} за одиницю часу в ідеальному твердому розчині; $-\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ є аналогічною величиною для неідеального розчину, а саме Фур'є-оригінал $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$ є ймовірністю елементарного перескоку атома α за одиницю часу у вузол \mathbf{r} з будь-якого сусіднього «нульового» вузла, що відбувається в потенціяльній полі, створеному концентраційною неоднорідністю атомів сорту α у «нульовому» вузлі. Згідно з [66], континуальним аналогом формул (1.10) для $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ є Даркенова формула [68]:

$$D_\alpha \approx D_\alpha^0 (1 + d \ln \gamma_\alpha / d \ln c_\alpha) \quad (1.11)$$

(D_α , D_α^0 , γ_α — коефіцієнти дифузії, самодифузії, активности компонента α відповідно). За малих $|\mathbf{k}| \cong k \ll 2\pi/a$ (континуальне наближення) у формулах (1.10) маємо:

$$\lambda_\alpha(\mathbf{k}) \cong D_\alpha k^2, \quad \lambda_\alpha^0(\mathbf{k}) \cong D_\alpha^0 k^2, \quad \varphi_\alpha(\mathbf{k}) \cong d \ln \gamma_\alpha / d \ln c_\alpha. \quad (1.12)$$

Отже, основні співвідношення Хачатурянової теорії [65, 66] уможливають

використання даних методи дифузного розсіяння Рентгенових променів монокристаллами неупорядкованих стопів для прямого визначення характеристик елементарних актів дифузії: Фур'є-компонент $-\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ ймовірностей атомових перескоків і величин самих ймовірностей $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$. За допомогою формул типу (1.12) можна визначити й коефіцієнти і енергії активації (само)дифузії. Знання величин $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$ уможлиблює встановити механізм дифузії, тобто з'ясувати, за яким із трьох механізмів, — кільцевим, вакансійним або ж міжвузловим, — здійснюється елементарний акт дифузії. Дослідження структуроутворення стопів Ni–Mo, Ni–Fe тощо в межах зазначеного підходу стосувалися праці [13, 55, 69–118] та ін. В даній роботі розглянемо такі дослідження стопу ГЦК–Ni–Al з урахуванням його специфічних рис.

1.4. Зв'язок дифракційних характеристик з параметрами статистичної термодинаміки твердих розчинів

Силова взаємодія атомів різного сорту в твердих розчинах призводить до появи близького порядку (кореляції) в розташуванні атомів — власне «статистичного» міжатомового взаємочину. Це означає, що навіть у неупорядкованому твердому розчині (який перебуває за температури, що вище Курнакової точки) просторовий розподіл атомів відрізняється від випадкового. У такий спосіб інформація про енергетичні параметри силової міжатомової взаємодії в розчині є «закодованою» у параметрах його близького порядку $\{\alpha(\mathbf{r})\}$. Отже, маємо важливий практичний висновок: аналіза близького порядку уможлиблює одержати значення енергій міжатомових взаємодій, а знаючи їх можна розрахувати термодинамічні функції розчину.

Як відомо, конфігураційнозалежна частина Гамільтоніану \hat{H} твердого розчину заміщення A – B , атоми якого взаємодіють хоча б ефективно попарно, має вигляд:

$$\Delta\hat{H}_{\text{at}} = \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}; \quad (1.13)$$

тут випадкова величина $c_{\mathbf{R}}$ визначається виразом (1.4), а енергії «змішання» атомів у стопі — $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv w(\mathbf{r}) \equiv W_{AA}(\mathbf{r}) + W_{BB}(\mathbf{r}) - 2W_{AB}(\mathbf{r})$, де $W_{AA}(\mathbf{r})$, $W_{BB}(\mathbf{r})$ і $W_{AB}(\mathbf{r})$ — відповідно енергії взаємодії двох атомів A , двох атомів B і двох атомів обох сортів A й B , що перебувають у вузлах \mathbf{R} і \mathbf{R}' на віддалі $|\mathbf{r}|$ один від одного ($\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$);

$$\Delta H_0^{AB} = (N - 2N_A) \tilde{W}_{BB}(\mathbf{0})/2 + N_A \tilde{W}_{AB}(\mathbf{0}), \quad \tilde{W}_{BB}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}'} W_{BB}(\mathbf{r}'), \quad \tilde{W}_{AB}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}'} W_{AB}(\mathbf{r}').$$

Підсумовування по \mathbf{R} і \mathbf{R}' у (1.13) виконується по всіх вузлах. Тому й конфігураційно-незалежна частина внутрішньої енергії бінарного стопу за визначенням дорівнює

$$\Delta U_{\text{at}} \equiv \langle \Delta \hat{H}_{\text{at}} \rangle = \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle, \quad (1.14)$$

де усереднення за термодинамічним ансамблем з Гамільтоніаном, що містить частину (1.13), позначено через $\langle \dots \rangle$. Величина $\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle$, відповідно до (1.4), представляє собою ймовірність тієї події, коли два атоми сорту A займають вузли \mathbf{R} і \mathbf{R}' одночасно. Навіть для системи попарно взаємодіючих атомів обчислення її є дуже складною задачею. Його можна здійснити точно тільки для декількох окремих випадків: одновимірний твердий розчин, двовимірний стоп еквіатомового складу. У всіх інших, найцікавіших, випадках обчислення середнього $\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle$ виконується приблизно за допомогою тих чи інших статистично-термодинамічних апроксимацій. Найпростішою з них є наближення самоузгодженого поля:

$$\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle \cong \langle c_{\mathbf{R}} \rangle \langle c_{\mathbf{R}'} \rangle \equiv P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'), \quad (1.15)$$

де не враховуються кореляції у взаємному розташуванні («статистичні взаємодії») атомів в межах координаційної сфери радіусом $|\mathbf{r}|$. Це наближення носить інтерполяційний характер і стає асимптотично точним за високих і низьких температур. Воно є найменш точним у певнім інтервалі температур поблизу точки фазового перетворення другого роду типу лад–безлад. Ширина цього інтервалу залежить від характерного радіуса силової міжатомової взаємодії: інтервал виявляється тим вузьким, чим більший радіус міжатомової взаємодії.

Уточнення формули (1.15), по суті, враховують кореляції. Найпослідовнішою методою цього є Кірквудова метода [119], що використовує подання середнього $\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle$ рядом термодинамічної теорії збурень за параметрами $\{\infty w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') / (k_B T)\}$. Величина $P(\mathbf{R})$ в (1.15) має значення ймовірності виявити атом сорту A у вузлі \mathbf{R} . У статистично-термодинамічній теорії твердих розчинів, запропонованій А. Г. Хачатуряном [120–127], було показано, що структура впорядкованих фаз характеризується координатною залежністю функції $P(\mathbf{R})$. Дійсно, для неупорядкованого стопу функція $P(\mathbf{R})$ є константою і дорівнює відносній частці атомів сорту A . Для упорядкованого стопу функція $P(\mathbf{R})$ залежить від координат вузлів \mathbf{R} . Якщо функція $P(\mathbf{R})$ набуває θ значень $P_1, P_2, \dots, P_\theta$ на множині всіх вузлів ґратниці Браве, тоді вони ха-

рактикують θ підґратниць, на які розбивається кристалічна ґратниця неупорядкованого твердого розчину при його впорядкуванні. Геометричні місця вузлів кожної з підґратниць визначаються θ рівняннями: $P(\mathbf{R}) = P_1, P(\mathbf{R}) = P_2, \dots, P(\mathbf{R}) = P_\theta$.

За А. Г. Хачатуряном, через (1.4) температурно-концентраційна залежність ймовірності $P(\mathbf{R})$ у рівновазі має вигляд типу функції розподілу Фермі–Дірака:

$$P(\mathbf{R}) \approx \left[\exp\left(-\frac{\mu}{k_B T} + \frac{\Phi(\mathbf{R})}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (1.16)$$

де, в свою чергу, температурно-концентраційна залежність μ (ріжниць хемічних потенціалів компонентів) визначається умовою збереження повного числа атомів A у стопі в термостаті за абсолютної температури T : $\sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R}) = N_A$; $\Phi(\mathbf{R})$ — сумарний «потенціал», що створений у вузлі \mathbf{R} усіма атомами заміщення і діє на атом A , розташований у тому вузлі з ймовірністю $P(\mathbf{R})$. В наближенні самоузгодженого поля (1.15) для випадків, коли ґратниця неупорядкованого стопу (Ізінґова ґратниця) збігається з однією з 14 ґратниць Браве, «потенціал» $\Phi(\mathbf{R})$ має вигляд:

$$\Phi(\mathbf{R}) \cong \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}'). \quad (1.17)$$

Підстановка виразу (1.17) в рівняння (1.16) призводить до системи рівнянь термодинамічної рівноваги стопу в наближенні самоузгодженого поля:

$$P(\mathbf{R}) \cong \left\{ \exp\left[-\frac{\mu}{k_B T} + \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}')\right] + 1 \right\}^{-1}, \quad \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R}) = Nc \quad (1.18)$$

стосовно $(\theta + 1)$ значень $P_1(T, c), P_2(T, c), \dots, P_\theta(T, c)$ та $\mu(T, c)$.

Рівняння самоузгодженого поля одержують, прирівнюючи до нуля першу варіацію термодинамічного потенціалу $\Delta G_{\text{at}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 - \mu \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R})$ за функцією $P(\mathbf{R})$; тут

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{at}}^0 &= \Delta U_{\text{at}}^0 - T \Delta S_{\text{at}}^0 \cong \\ &\cong \Delta H_0^{AB} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}') + k_B T \sum_{\mathbf{R}} [P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + (1 - P(\mathbf{R})) \ln (1 - P(\mathbf{R}))] \end{aligned} \quad (1.19)$$

— конфігураційнозалежна частина вільної енергії, ΔU_{at}^0 — конфігураційнозалежна частина внутрішньої енергії стопу в наближенні самоузгодженого поля, одержана за допомогою підстановки (1.15) в (1.14), а ΔS_{at}^0 — конфігураційнозалежна частина ентропії стопу у цьому ж наближенні. Верхній індекс «0» указує на те, що дану вели-

чину визначено в наближенні самоузгодженого поля, а нижній індекс «at» означає, що відповідна термодинамічна функція описує стоп у парамагнетнім стані (або ж з нехтуванням магнетними ступенями вільності). Для магнетного стопу заміщення, окрім конфігураційнозалежної енергії, пов'язаної з (роз)упорядкованим розташуванням атомів по вузлах ґратниці, маємо враховувати ще енергію обмінної взаємодії їхніх магнетних моментів, і тому до величин ΔF_{at}^0 , ΔU_{at}^0 і ΔS_{at}^0 слід додати відповідні величини ΔF_{magn}^0 , ΔU_{magn}^0 і ΔS_{magn}^0 магнетних внесків (див. розд. 4).

Розв'язки системи рівнянь самоузгодженого поля (1.18) дають значення функції просторового розподілу ймовірностей $\{P(\mathbf{R})\}$ і, отже, структури тих фаз, що виникають у макроскопічно одноріднім стопі за різних температур T і складів c . Кожний розв'язок забезпечує екстремум конфігураційнозалежної частини вільної енергії. Кожній парі зовнішніх термодинамічних параметрів T і c відповідає один (періодичний) розв'язок системи рівнянь (1.18), що відповідає абсолютному мінімуму вільної енергії і описує стабільну фазу. Перехід від одного розв'язку до іншого зі зміною T і c описує фазовий перехід лад–(без)лад між двома фазами.

Для знаходження розв'язків рівнянь (1.18) А. Г. Хачатурян [120–122] запропонував методу статичних концентраційних хвиль (СКХ), де функція $P(\mathbf{R})$ для однорідного розчину на основі ґратниці Браве представляється суперпозицією СКХ:

$$P(\mathbf{R}) = c + \sum_{s=1}^{\theta-1} \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}); \quad (1.20a)$$

тут

$$\varepsilon_s(\mathbf{R}) = \sum_{j_s} \text{Re}(\gamma_{j_s} e^{i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}}), \quad (1.20б)$$

$\exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})$ — статична пласка хвиля, \mathbf{k}_{j_s} — ненульовий надструктурний вектор, що лежить у першій Бріллюєновій зоні (BZ) ґратниці Браве неупорядкованого твердого розчину, η_s — параметер далекого атомового порядку, $\eta_s \gamma_{j_s}$ — амплітуда статичної концентраційної хвилі. Підсумовування в (1.20б) виконується по всіх надструктурних хвильових векторах («променях»), що належать до однієї s -ї зірки. Під зіркою s хвильового вектора розуміється сукупність векторів («променів») $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$, які утворюються з деякого одного вектора \mathbf{k}_{j_s} в результаті застосування до нього всіх перетворів симетрії точкової групи ґратниці кристалу неупорядкованого стопу. За умови мінімуму вільної енергії коефіцієнти $\{\gamma_{j_s}\}$ є константами, які не залежать від

температури і складу в області стабільності (над)структури. Зміна цих коефіцієнтів є можливою тільки стрибкоподібно на межі однофазної області діяграми рівноваги. Співвідношення між коефіцієнтами $\{\gamma_{j_s}\}$ визначають симетрію функції $P(\mathbf{R})$ щодо перетворів повороту й відбивання, а самі коефіцієнти визначаються з умови того, що в повністю упорядкованім стопі стехіометричного складу (коли $P(\mathbf{R})$ набуває тільки двох значень: 0 або 1) усі параметри η_s дорівнюють одиниці. В [123–126] сформульовано правила, які уможливають просто знайти значення симетрійних коефіцієнтів у кожному конкретному випадку впорядкованого стопу.

Підставляючи вираз (1.20а) у рівняння рівноваги (1.18), одержуємо:

$$c + \sum_{s=1}^{\theta-1} \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}) \cong \left\{ \exp \left[(k_B T)^{-1} \left(-\mu + \tilde{w}(\mathbf{0})c + \sum_{s=1}^{\theta-1} \tilde{w}(\mathbf{k}_s) \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}) \right) \right] + 1 \right\}^{-1}; \quad (1.21)$$

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.22)$$

є \mathbf{k} -ю Фур'є-компонентою енергій «змішання» $w(\mathbf{r}) \equiv w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, зокрема,

$$\tilde{w}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

— Фур'є-компонента для хвильового вектора $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, що відповідає положенню «структурного вузла» оберненої ґратниці кристалу неупорядкованого стопу.

Якщо у систему (1.21) підставляти різні цілочислові значення координат (H_1, H_2, H_3) вузлів $\mathbf{R}(H_1, H_2, H_3) = H_1 \mathbf{a}_{1p} + H_2 \mathbf{a}_{2p} + H_3 \mathbf{a}_{3p}$ у базисі $\mathbf{a}_{1p}, \mathbf{a}_{2p}, \mathbf{a}_{3p}$ (тобто трійки основних векторів трансляції ґратниці Браве), то одержимо систему θ трансцендентних рівнянь стосовно $\theta - 1$ параметрів далекого порядку $\{\eta_s(T, c)\}$ і величини $\mu(T, c)$. Число θ є більшим на одиницю за загальне число параметрів далекого порядку $\{\eta_s\}$, що описують стан структури даного типу; останнє дорівнює числу різного типу надструктурних векторів, що відносяться до різних зірок s .

Надструктурні хвильові вектори \mathbf{k}_{j_s} , що входять у вирази (1.20) для $P(\mathbf{R})$, визначають експериментально за положенням надструктурних рефлексів відносно структурних: вектори $(2\pi)^{-1} \mathbf{k}_{j_s}$ є віддаленими від надструктурного до найближчого до нього структурного рефлексу, а інтенсивність надструктурного рефлексу є пропорційною до квадрата амплітуди $\eta_s^2 |\gamma_{j_s}|^2$ відповідної СКХ $\exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})$, тобто до квадрата відповідного параметра далекого порядку. Окрім експериментального способу відшукування векторів \mathbf{k}_{j_s} за положеннями надструктурних рефлексів, є теоретична метода визначення їх, яка ґрунтується на дослідженні функції (1.22) на мінімум, що

впливає з виразу для конфігураційнозалежної внутрішньої енергії стопу:

$$\Delta U_{\text{at}}^0 = \Delta H_0^{AB} + \frac{N}{2} \left[\tilde{w}(\mathbf{0})c^2 + \sum_{s=1}^{\theta-1} \tilde{w}(\mathbf{k}_s)\eta_s^2 |\gamma_s|^2 \right], \quad (1.24)$$

де $|\gamma_s|^2 = \sum_{j_s} |\gamma_{j_s}|^2$, який одержується при підстановці (1.20а) у перший доданок (1.19). За виразом (1.24) внутрішня енергія набуває мінімального значення для тих параметрів далекого порядку (відмінних від нуля), яким відповідають мінімуми функції (1.22). З (1.24) випливає й інший важливий висновок: у наближенні самоузгодженого поля всі міжатомові взаємодії у стопі, що впорядковується, характеризуються кількома енергетичними параметрами — Фур'є-компонентами $\tilde{w}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}(\mathbf{k}_1)$, ..., $\tilde{w}(\mathbf{k}_s)$, ..., $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\theta-1})$ енергій «змішання» в $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ («структурному вузлі» оберненої ґратниці) та в точках $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \dots, \mathbf{k}_{\theta-1}$ (надструктурних рефлексах оберненого простору), що містяться в першій BZ і належать до різних зірок. Число цих параметрів — θ , де θ — число підґратниць, на які розбивається ґратниця стопу при впорядкуванні.

Ці ж енергетичні параметри можна експериментально визначити й за допомогою формули, одержаної М. О. Кривоглазом методом флюктуаційних хвиль [128]:

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong Nc(1-c) \left[1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (1.25)$$

де $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ — інтенсивність дифузного розсіяння Рентгенових променів монокристалом неупорядкованого твердого розчину $A-B$, обумовленого рівноважним близьким порядком, міряна в точці \mathbf{q} оберненого простору, розташованій на віддалі \mathbf{k} від найближчого до неї «вузла» \mathbf{B} у оберненому просторі. (Величина $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ пов'язана з параметрами близького порядку за формулою (1.2).) Формулою (1.25) можна користуватися лише тоді, коли досліджуваний зразок являє собою монокристал неупорядкованого твердого розчину (де далекий порядок відсутній).

Вираз (1.25) було одержано в [128] за допомогою термодинамічної теорії флюктуацій щодо наближення самоузгодженого поля. В [126] цю ж формулу було виведено іншим способом: використовувалося рівняння самоузгодженого поля (1.18), але в ньому замість $P(\mathbf{R})$ фігурує ймовірність $P(A\mathbf{R}|A\mathbf{0})$ виявити атом A у вузлі \mathbf{R} за умови, що у вузлі $\mathbf{R}' = \mathbf{0}$ вірогідно міститься теж атом A ; лінеаризація такого рівняння за величинами типу $(k_B T)^{-1} c(1-c) w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (P(A\mathbf{R}'|A\mathbf{0}) - c)$ для $\mathbf{R}' \neq \mathbf{0}$, де $P(A\mathbf{0}|A\mathbf{0}) = 1$ і за калібровки $w(\mathbf{0}) = 0$ (зокрема, за відсутністю «самодії» атомів замі-

шення) призводить до формули [126], що відрізняється від виразу (1.25) наявністю нормувального множника $\mathfrak{R}(T, c)$:

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cong N \mathfrak{R} c (1-c) \left[1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (1.26)$$

де

$$\mathfrak{R}^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \left[1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}) \right]^{-1}; \quad (1.27)$$

з ним вираз (1.26) задовольняє нормувальній тотожності $\sum_{\mathbf{k} \in BZ} \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle = c(1-c)$.

Міряння значень інтенсивності $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ хвиль, дифузно розсіяних на близькому порядку, у всій першій BZ являє собою трудомістке завдання і одночасно вимагає точного знання внеску у інтенсивність дифузного розсіяння, обумовленого статичними й тепловими зміщеннями атомів. (Вирази (1.25) та (1.26) ще не враховують адекватним чином дифузне розсіяння хвиль на статичних геометричних спотвореннях ґратниці через розмірну невідповідність атомів компонентів. Задля того, щоб таке урахувати, відповідно до (1.5) для $I_{\text{SRO+st.disp}}(\mathbf{q})$, необхідно зробити заміну $(f_A - f_B)^2 \rightarrow |\bar{if}(\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B|^2$ і перенормувати $\tilde{w}(\mathbf{k})$.) Але з розглянутих вище результатів теорії А. Г. Хачатуряна видно, що така процедура не є необхідною. Для визначення термодинамічних властивостей стопу достатньо знати кілька значень $\tilde{w}(\mathbf{k})$, тобто проміряти розподіл інтенсивності розсіяних хвиль в околах тих точок оберненого простору ґратниці неупорядкованого стопу, які відповідають $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ і кінцям надструктурних векторів $\{\mathbf{k}_s\}$, що належать до різних зірок. Формули типу (1.25) було покладено С. В. Семеновською та ін. в основу прогресивної експериментальної методи визначення Фур'є-компонент (1.22). Цей факт вельми важливий у зв'язку з тим, що за теорією А. Г. Хачатуряна у наближенні самоузгодженого поля (1.15) усі термодинамічні властивості неідеальних твердих розчинів визначаються всього кількома такими Фур'є-компонентами для нееквівалентних надструктурних хвильових векторів \mathbf{k}_s і вектора $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, що відповідає структурному рефлексу. Знаючи ці енергетичні параметри, можна, скориставшись співвідношеннями (1.21), (1.24), (1.19), визначити рівноважні значення параметрів далекого порядку $\{\eta_s\}$, конфігураційнозалежні внутрішню енергію і вільну енергію стопу відповідно. Знайшовши вільну енергію, можна, у свою чергу, визначити й інші термодинамічні характеристики

стопу: хемічну активність компонентів у твердому розчині, температури фазових перетворень лад–(без)лад, теплоємність, а також побудувати діаграму рівноваг фаз.

Зазначимо, що в наближенні самоузгодженого поля величини $\tilde{w}(\mathbf{k})$, що визначаються експериментально з розподілу $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ за допомогою формули (1.25), мали б бути сталими і не виявляти залежності від T і c ; останнє має місце лише тоді, коли нема жодних чинників, що призводять до залежностей їх від T і c : впливу магнетизму компонентів, енергетичного внеску електронів провідності та ін.

Якщо ж у формулах типу (1.25) врахувати й кореляційні ефекти у взаємному розташуванні атомів по вузлах, то, замість величини $\tilde{w}(\mathbf{k})$, у них буде фігурувати складніший вираз, що залежить явно від T і c . Такий вираз з врахуванням лише першої кореляційної поправки й у наближенні взаємодії найближчих сусідів було одержано в [129]. Для реалістичнішого випадку за наявності взаємодії атомів на довільних віддальх має бути застосованою інша, узагальнена формула. Так, у роботі [127] Д. А. Бадалян і А. Г. Хачатурян запропонували теорію впорядкованих твердих розчинів, яка враховує ефекти міжатомових кореляцій і далекосяжність взаємодій атомів заміщення. Метода [127] є узагальненням Кірквудової методи на випадок взаємодій атомів у довільному числі координаційних сфер і дає рівняння для параметрів далекого порядку, які мають ту ж структуру, що й відповідні рівняння Кірквудової теорії. Відмінність полягає у вигляді відповідних чисельних коефіцієнтів: замість енергії «змішання» w_1 у I-й координаційній сфері (радіусом r_1) у теорії [127] фігурують $\tilde{w}(\mathbf{k}_s)$ і інтеграли по \mathbf{k} (у першій BZ) від добутків $\tilde{w}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_s)$.

Вираз для вільної енергії макрооднорідної впорядкованої фази бінарного розчину, узагальнений із врахуванням трьох кореляційних поправок, має вигляд [127]:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{at}} \cong & \Delta F_{\text{at}}^0 - \frac{1}{4k_B T} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) + \\ & + \frac{1}{12(k_B T)^2} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^3(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_2(\mathbf{R}_1) f_2(\mathbf{R}_2) + \right. \\ & \left. + 2 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) \right\} - \\ & - \frac{1}{48(k_B T)^3} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w^4(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_3(\mathbf{R}_1) f_3(\mathbf{R}_2) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +6 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)w(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_4)w(\mathbf{R}_4 - \mathbf{R}_1)f_1(\mathbf{R}_1)f_1(\mathbf{R}_2)f_1(\mathbf{R}_3)f_1(\mathbf{R}_4) - \\
& \quad -12 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)w^2(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)f_1(\mathbf{R}_1)f_1^2(\mathbf{R}_2)f_1(\mathbf{R}_3) + \\
& \quad +12 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)w^2(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)w(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1)f_1(\mathbf{R}_1)f_1(\mathbf{R}_2)f_1(\mathbf{R}_3)f_2(\mathbf{R}_2)f_2(\mathbf{R}_3) \Big\}, (1.28)
\end{aligned}$$

де $f_1(\mathbf{R}) = P(\mathbf{R})(1 - P(\mathbf{R}))$, $f_2(\mathbf{R}) = 1 - 2P(\mathbf{R})$, $f_3(\mathbf{R}) = 1 - 6P(\mathbf{R}) + 6P^2(\mathbf{R})$; ΔF_{at}^0 — конфігураційнозалежна вільна енергія в наближенні самоузгодженого поля (1.19).

Вираз (1.28) є справедливим для розчинів з будь-якою симетрією впорядкованої та неупорядкованої фаз. У даній роботі використатимемо його для аналізу ГЦК-розчинів, що впорядковуються за типом $L1_2$ або $L1_0$, обмежуючись врахуванням перших двох кореляційних поправок: $\propto (k_B T)^{-1}$ і $\propto (k_B T)^{-2}$. (Огляд і порівняльну аналізу інших статистично-термодинамічних наближень, що враховують ефекти кореляцій, зокрема, високоточного «кільцевого» наближення, наведено в [56].)

Стосовно незалежності енергій «змішання» $\{w(\mathbf{r})\}$ і їхніх Фур'є-компонент від температури і концентрації стопу в межах наближення самоузгодженого поля маємо нагадати про роботу З. А. Матисіної і А. А. Смирнова [130], де було показано, що внаслідок залежності параметра ґратниці a від концентрації c і ступеня порядку η енергій «змішання» $\{w(\mathbf{r})\}$ мають також залежати від c і η . За аналогією із зазначеним результатом така залежність для шарової (над)структури типу $L1_0$ при врахуванні взаємодії лише найближчих сусідів може мати вигляд $w_1 \cong \frac{\Upsilon_0 + \Upsilon' \eta^2 + \Upsilon'' \eta^4}{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}' \eta^2 + \mathfrak{S}'' \eta^4}$,

де коефіцієнти $\Upsilon_0, \Upsilon', \Upsilon'', \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}', \mathfrak{S}''$ є функціями концентрації, і призводять до збільшення стрибка параметра порядку $\Delta \eta$ через зазнавання стопом фазового перетворення лад–безлад першого роду та до зсуву максимуму концентраційної залежності Курнакової температури T_K відносно стехіометрії $c = 1/2$. Аналогічні результати можна очікувати й для структури, що впорядковується за типом $L1_2$.

Ефекти, яких розглянуто в [130], мають призводити до залежностей енергій «змішання» $\{w(\mathbf{r})\}$ і їхніх Фур'є-компонент від c та й T . Але у тих випадках, коли параметер ґратниці слабо залежить від складу і ступеня порядку твердого розчину, ці ефекти будуть незначними. Для таких розчинів істотнішими можуть бути ефекти, викликані наступними причинами: 1) суттєвим внеском енергії електронів провід-

ности в сумарну енергію розчину, коли за сприятливих умов, — наявності пласких ділянок на Фермі-поверхні твердого розчину, — ця обставина може призвести до залежності $\tilde{w}(\mathbf{k})$ від концентрації розчину для тих хвильових векторів \mathbf{k} , для яких вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{B}$ з'єднує дві точки Фермі-поверхні з антипаралельними нормаллями; 2) наявністю у розчині магнетного(их) компонента(ів), що безумовно призводитиме до залежностей $\{w(\mathbf{r})\}$ від T і c через внесок у сумарну енергію «змішання» енергій обмінної взаємодії атомових моментів («спінів»), що можуть переорієнтовуватися залежно від T , c і сортів сусідніх атомів у парах; 3) виникненням у твердому розчині з температурозалежними пружними властивостями значних однорідних спотворень і локальних (неоднорідних) статичних зміщень атомів заміщення з різними розмірами з вузлів «середньої» ґратниці, що також призводитиме до залежностей $\{w(\mathbf{r})\}$ від T (та й c) через внесок енергій «деформаційної» взаємодії атомів (йонів) у сумарну енергію «змішання». Обидва останніх ефекти розглянемо в наступних розділах.

1.5. Особливості електронного екранування і магнетизму йонної підсистеми в статистичній термодинаміці порядку твердих розчинів

М. О. Кривоглазом та ін. [131, 132] було показано, що енергію електронів провідності ΔU_e , залежну від конфігурації розташування йонів, у твердому розчині неперехідних металів у другому наближенні теорії збурень за електрон-йонними взаємодіями можна подати сумою енергій додаткових ефективно парних взаємодій йонів: якщо $w_e(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv w_e(\mathbf{r})$ — внесок у енергію «змішання» бінарного розчину $A-B$, обумовлений екрануванням електронами провідності, то

$$\Delta U_e \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_e(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') \rangle. \quad (1.29)$$

Тому сумарну енергію «змішання», що складається з ефективно парних енергій взаємодій йонів у розчині $A-B$, можна представити як $w(\mathbf{r}) \approx w_0(\mathbf{r}) + w_e(\mathbf{r})$, а отже,

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) \approx \tilde{w}_0(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k}), \quad (1.30)$$

де $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента внесків $\{w_e(\mathbf{r})\}$, а $\tilde{w}_0(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента енергій «змішання» $\{w_0(\mathbf{r})\}$, не обумовлених взаємочинном йонів через електрони провідності, а зумовлених, насамперед, електростатичними взаємодіями неточкових йонних кістяків у вузлах (або ж, через їхню розмірну невідповідність, статично зміщених з вузлів) «середньої» ґратниці в умовах дії обмінно-кореляційних ефектів (у

відповідності до принципу Паулі). І авторами [132] було одержано наступний вираз:

$$\tilde{w}_e(\mathbf{k}) \approx - \sum_{\mathbf{B}(\neq \mathbf{k})} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{B}+\mathbf{k}}|^2 \frac{\Pi(\mathbf{B}+\mathbf{k})}{\varepsilon^*(\mathbf{B}+\mathbf{k})}; \text{ за означенням } \tilde{\Phi}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{v} \int_v [\Phi_A(\boldsymbol{\rho}) - \Phi_B(\boldsymbol{\rho})] e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} d\boldsymbol{\rho}, \Phi_A(\boldsymbol{\rho})$$

$(\Phi_B(\boldsymbol{\rho}))$ — потенціальна енергія взаємодії електрона, що перебуває у точці $\boldsymbol{\rho}$, з йоном A (B), розташованим у «нуль»-вузлі; v — об'єм елементарної комірки ґратниці; $\Pi(\mathbf{q})$ — поляризаційний оператор (лінійна поляризованість) електронної підсистеми розчину; $\varepsilon^*(\mathbf{q})$ — діелектрична проникність Фермі-газу електронів, що враховує обмінно-кореляційні поправки за нульової частоти пересиланої енергії [90, 91, 126].

Для стопів перехідних металів (та систем «неметалічного» типу) вагомі внески й непарних (ковалентних) міжатомових взаємодій необхідно враховувати тим паче у вищих порядках теорії збурень за (неслабими) ефективними потенціалами, що діють на електрони провідності з боку йонних кістяків у вузлах ґратниці [63].

Тож, згідно з (1.30) можна переписати формулу (1.25) для розподілу інтенсивності хвиль, дифузно розсіяних твердим розчином, у вигляді [67, 90, 91, 132]:

$$\frac{I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})}{N(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L} c(1-c)} \cong \frac{1}{1 + c(1-c)(\tilde{w}_0(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k})) / (k_B T)}. \quad (1.31)$$

За деяких значень $|\mathbf{k}|$ величина $\Pi(\mathbf{q})$ може мати особливість, пов'язану зі «стрибком» Ферміївої функції розподілу електронів, що виникатиме за умови $|\mathbf{q}| = 2k_F$ (k_F — Фермієве хвильове число) і, зокрема, призводитиме до Конової особливості [133] у спектрі коливань металевого тіла. Оскільки оператору $\Pi(\mathbf{q})$ пропорційна величина $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$, то, навіть у другому порядку наближення в теорії збурень за електрон-йонними взаємодіями, остання також матиме особливість Конового типу, що виникатиме за тієї ж умови $|\mathbf{k} + \mathbf{B}| = 2k_F$ і визначатиметься формою відповідних ділянок Фермі-поверхні. Ця особливість буде спостерігатися й для інтенсивності дифузного розсіяння хвиль $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ (1.31). Цікавим і важливим наслідком є те, що через таку особливість внесок $w_e(\mathbf{r})$ може набувати далекосяжного характеру.

В [67, 90, 91, 131, 132] показано, що такі особливості проявлятимуться не тільки в спектрі коливань (особливості Мігдала–Кона) та в тепловому розсіянні нейтронів і Рентгенових променів, але й у дифузному розсіянні хвиль на концентраційних (статичних) неоднорідностях розчину. Тоді у випадках, коли внесок енергії взаємодій електронів провідності з йонними кістяками в повну енергію «змішання» йонів не є малим, методу дифузного розсіяння хвиль в твердому розчині можна використовувати для виявлення таких особливостей і одержання певної інформації про гео-

метрію форми його Фермі-поверхні. Зв'язок між формою Фермі-поверхні й характером особливостей Мігдала–Кона було проаналізовано в [134] і показано, що такі особливості стають виразнішими й різкішими, якщо ділянки Фермі-поверхні поблизу \mathbf{q}_1 і \mathbf{q}_2 є близькими за формою до циліндричних або плоских (коли вектор $\mathbf{k} + \mathbf{V}$, що дорівнює за модулем $2k_F$, з'єднує дві точки \mathbf{q}_1 і \mathbf{q}_2 на Фермі-поверхні, в яких зовнішні перпендикуляри до поверхні є антипаралельними); зокрема, встановлено різні типи особливостей (піки, злами) на дисперсійних кривих (у законі дисперсії частоти фононів) $\omega(\mathbf{q})$ відповідно до різних форм Фермі-поверхонь.

Оскільки навіть за найпростішою теорією ідеального Фермі-газу [135] Ферміове хвильове число k_F визначається співвідношенням типу

$$k_F = (3\pi^2 \bar{Z}/v)^{1/3}, \quad (1.32)$$

де \bar{Z} і v — середнє число електронів провідності та об'єм, що припадають на 1 вузол ґратниці, то маємо враховувати, що k_F залежить від складу твердого розчину $A_{c_A}B_{1-c_A}$, а отже, місце розташування у оберненому просторі Конової особливості для $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ може змінюватися зі зміною складу.

Ефекти, яких передбачено в [131, 132], давно знайшли підтвердження в багатьох дослідженнях (див. огляд [56]). Зокрема, для неупорядкованого стану твердих розчинів Cu–Au, Cu₃Pd та Ti–O [136–140], тобто за температур $T > T_K$ (T_K — залежна від складу точка Курнакова фазового переходу лад–безлад), виявлено аномалії в розподілі $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ по оберненому простору, що проявляються у додаткових дифузних максимумах $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$, місця розташування яких у оберненому просторі задовольняють рівності $|\mathbf{k} + \mathbf{V}| = 2k_F$ і міняються залежно від складу розчину; через це зазначені аномалії пов'язувалися саме з особливостями Конового типу. Так, для стопу Cu–Au спостерігалось розщеплення дифузного максимуму в точці (1 1 0), відповідно до мінімумів $\tilde{w}(\mathbf{k})$, на 4 окремих плями, причому, величина розщеплення мінялася від стопу Cu₃Au до стопу CuAu₃ відповідно до зміни k_F (як від чистої Cu до чистого Au). Тому в [136] було зроблено висновок про те, що Фермі-поверхня для неупорядкованого твердого розчину Cu₃Au близька до Фермі-поверхні для чистої Cu (яка має плоскі ділянки, перпендикулярні напрямку [1 1 0]), а для CuAu₃ — для чистого Au. В [137] досліджувалось й розщеплення залежно від концентрації легувальної домішки (Pd та In) у стопі Cu₃Au і було з'ясовано, що величина розщеплення змінюється пропорційно зміні $\bar{Z}^{1/3}$, тобто пропорційно зміні k_F . В [138] було виявлено ряд додатко-

вих дифузних максимумів у розподілі інтенсивності дифузного розсіяння електронів монокристалом нестехіометричної сполуки TiO_{1-c} ; розташування цих максимумів мінялося залежно від вмісту O , що було пов'язано з наявністю і близьким упорядкуванням структурних вакансій, яке, за припущенням в [138], обумовлене впливом електронів провідності (TiO_{1-c} — речовина з високим вмістом їх). Виявлення Конових особливостей у розподілі $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ для дифузного розсіяння різного типу хвиль кристалами зазначених неупорядкованих розчинів підказує, що ці особливості можуть бути достатньо помітними, щоб їх можна було виявити в експерименті й для інших твердих розчинів (див. [56]). Але в усіх випадках поява Конової особливості свідчатиме про те, що енергія «змішання» $w_e(\mathbf{r})$ повільно спадає з міжатомовою віддаллю (принаймні, у виділеному напрямку); так, для особливостей, обумовлених еліптичними, циліндричними і плоскими ділянками Фермі-поверхні, $w_e(\mathbf{r})$ спадає як $\propto r_{\perp}^{-3}$, r_{\perp}^{-2} і r_{\perp}^{-1} відповідно у перпендикулярних до них напрямках \mathbf{n}_{\perp} ($\mathbf{r} = r_{\perp}\mathbf{n}_{\perp} + r_{\parallel}\mathbf{n}_{\parallel}$).

Що стосується магнетизму, то наявність його у стопі призводить до зміни виду виразу (1.19) для вільної енергії: до вільної енергії (1.19) необхідно додати магнетну вільну енергію спінової підсистеми $\Delta F_{\text{magn}}^0 = \Delta U_{\text{magn}}^0 - T\Delta S_{\text{magn}}^0$. По суті, енергії «змішання» $w(\mathbf{r})$, що фігурують у формулах пп. 1.4 і 1.5, описують міжатомові взаємодії в стопі, що перебуває в парамагнетному стані. Тому для температур, нижчих за точку Кюрі T_C , до «електрохімічних» енергій «змішання» $w(\mathbf{r})$ належить додати внески $w_{\text{magn}}(\mathbf{r})$, обумовлені обмінною взаємодією спінів «магнетних» атомів. Природно, що внесок магнетної енергії в сумарну енергію стопу впливає на той розподіл атомів різного сорту по вузлах ґратниці, що реалізується. Наприклад, у випадку феромагнетних стопів з одним магнетним компонентом магнетна взаємодія стимулює утворення кластерів з сусідніх магнетних атомів (через негативний знак обмінного «інтеграла»). Це означає, що ефективно феромагнетизм того компонента пригнічує тенденцію до близького й далекого впорядкування атомів стопу в цілому.

Експериментальному і теоретичному дослідженням атомового ладу в магнетних стопах присвячено багато робіт. Найбільш послідовне теоретичне вивчення взаємного впливу порядку атомів і спонтанного магнетування (магнетного порядку) почалося з праць А. А. Смирнова зі співавторами, Дж. М. Белла з Д. А. Левісом, С. В. Семеновської, Г. Індена, Б. А. Хюбермана з В. Стрейфером, Р. А. Тахір-Хелі з Т. Кавасакі, Л. Білларда й А. Шамберода з колегами, а також Х. Л. Моран-Льопеза з Л. М. Фаліковим [141–156] (див. також бібліографію в [126]), хоча істотні результати в

цьому напрямі були одержані ще в роботах Ф. Біттера, С. В. Вонсовського, В. Є. Рудницького, А. П. Комара, Х. Сато і А. Арротта та ін. При побудові статистичної моделі впорядкування ферро- та/або антиферромагнетних стопів у всіх роботах використовується Гайзенбергів модель, який виходить із припущення, що спіни заповнених частково електронних оболонки є локалізованими на «магнетних» атомах.

Статистично-термодинамічну теорію, що сумісно враховує як атомове, так і магнетне впорядкування, запропоновано ще в [142–147] для бінарних ферро- і антиферромагнетних стопів. В [142–145] розглянуто стопи: 1) на основі ГЦК-гратниці, що впорядковуються за типом $L1_2$; 2) на основі ОЦК-гратниці, що впорядковуються за типом $B2$; 3) на основі ОЦК-гратниці, що впорядковуються за типом $D0_3$; 4) на основі ГПУ-гратниці. Для стопів першої й другої груп розрахунки було виконано у наближенні «хемічної» й обмінної взаємодії лише найближчих сусідів, причім, для атомів обох компонентів (A і B) прийнято однаковий магнетний момент (спінове число). Для стопів третьої групи розрахунки було ускладнено в наближенні «хемічної» й обмінної взаємодій у перших двох координаційних сферах, причім, один з двох компонентів вважався немагнетним [144, 145]. Для всіх тих типів твердих розчинів було прийнято такий модель, в якому кожний атом магнетного компонента має один неспарений «магнетний» електрон зі спіном «догори» або зі спіном «униз» (спінове число $s_0 = 1/2$). У наближенні самоузгодженого поля було одержано: вираз для повної конфігураційнозалежної вільної енергії $\Delta F^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 + \Delta F_{\text{magn}}^0$; рівняння, що визначають рівноважні значення параметра(ів) далекого порядку й відносну намагнетованість; вираз для температур фазового переходу II-го роду магнетик–парамагнетик (T_C) та структурного фазового перетворення лад–безлад (T_K). Для стопів третьої групи, атомовий порядок в яких описується двома параметрами далекого порядку η_1 і η_2 , а магнетний порядок — параметром відносної намагнетованости σ , було одержано систему з 3-х трансцендентних рівнянь, що визначає в чотиривимірному просторі T^{-1} , η_1 , η_2 , σ «криву рівноваги». За допомогою методи багатовимірної диференціальної геометрії було якісно вивчено хід і форму цієї кривої поблизу точок розгалуження, що відповідають можливим фазовим переходам. В [142–145] було з'ясовано, що для стопів, які впорядковуються за будь-яким типом, є взаємний зв'язок між явищами атомового й магнетного впорядкувань, тобто величини η_1 , η_2 і T_K залежать від намагнетованости σ , а величини σ і T_C залежать від параметрів далекого порядку η_1 , η_2 . В [142–145] було показано (див. також [141]), що характер взає-

много впливу атомового та магнетного порядків стопу, який складається з компонентів із однаковими спіновими числами, визначається знаком величини $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_1) = J_{AA}(\mathbf{r}_1) + J_{BB}(\mathbf{r}_1) - 2J_{AB}(\mathbf{r}_1)$, де обмінні «інтеграли» $\{J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) \equiv J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ є короткосяжними і сягають лише вузлів першої координаційної сфери з радіусами-векторами $\{\mathbf{r}_1\}$: для феромагнетного стопу при $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_1) > 0$ упорядкування атомів підвищує T_C , тобто сприяє феромагнетизму моментів атомів, а при $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_1) < 0$ упорядкування атомів і спонтанне магнетування взаємно пригнічують один одного; для антиферомагнетного стопу вплив знаку $w_{\text{magn}}(\mathbf{r}_1)$ на характер взаємозв'язку двох типів порядку протилежний випадку феромагнетного стопу [143]. Вже у статистичній теорії впорядкування магнетних стопів [146, 147] було знято обмеження на величину спінового числа s і радіус міжатомової взаємодії (як «електрохімічного», так і обмінного походження); було розглянуто бінарні стопи $A_{c_A}B_{1-c_A}$ з одним магнетним компонентом на основі ОЦК- або ГЦК-гратниці в неупорядкованім стані, а також у станах, що впорядковуються за надструктурним типом зі стехіометрією AB , який характеризується двома підгратницями [146], або за надструктурним типом зі стехіометрією A_3B , в якому можна виділити чотири підгратниці [147]. В [146, 147] показано, що, залежно від співвідношення між енергетичними параметрами (для стопів, у яких утворюється (над)структура типу A_3B таких параметрів є три), що включають у себе внески від обмінної й «електрохімічної» взаємодій у всіх координаційних сферах, реалізуються всілякі варіанти взаємного розташування ліній $T_K(c_A)$ (хоча б для фазових перетворень II-го роду) і $T_C(c_A)$.

Взаємозв'язок явищ атомового і магнетного впорядкувань у стопах досліджувався й експериментально в ряді робіт, де було переконливо показано, що магнетні властивості стопів можуть помітно залежати від типу близького атомового порядку, атомове упорядкування може змінювати середній атомовий магнетний момент $\bar{\mu}$ і температуру Кюрі T_C , а холодна деформація, що, як правило, руйнує впорядковане розташування атомів, може призводити до відповідної зміни $\bar{\mu}$ тощо.

Експериментальні дослідження магнетних властивостей стопів Ni–Al, виконані різними методами, показали, що такі властивості й цих стопів значною мірою визначаються атомовими конфігураціями — типом і ступенем близького й далекого порядків. (Певно, очікуваним має бути й зворотній вплив — зміна впорядкованого розташування атомів і структурно-фазового стану стопу при його магнетуванні.) Послідовна теорія, яка пояснювала б відповідні експериментальні дані для «слаб-

комагнетних» стопів Ni–Al, мала б будуватися в рамках ряду припущень, зокрема: а) про наявність хоча б двох внесків у обмінну взаємодію, — прямої обмінної взаємодії між найближчими атомами Ni і непрямой «суперобмінної» взаємодії між атомами Ni, розділеними атомами Al (перша взаємодія є відповідальною за феромагнетизм стопів, друга — за ймовірну фрустрацію по відношенню до антиферомагнетних флюктуацій близького магнетного порядку); б) про незалежність магнетного моменту на 1 атом Ni від складу стопу. Тут зазначимо, що за енциклопедичними даними маємо наступні значення локальних магнетних моментів чистих Ni й Al:

$$\text{для} \begin{cases} \text{атома Ni } \mu_{\text{Ni}} \cong 0,604 \pm 0,10 \text{ (виражений у Борових магнетонах } \mu_B), \\ \text{ядра } {}^{61}\text{Ni } \mu_{{}^{61}\text{Ni}} \cong 0,746 \pm 0,10 \text{ (виражений в ядрових магнетонах } \mu_n), \\ \text{атома Al } \mu_{\text{Al}} \cong 0 \text{ (виражений у Борових магнетонах } \mu_B). \end{cases}$$

Результати [141–148], що започаткували побудову статистичної теорії порядку магнетних стопів, не були своєчасно використані для виконання конкретних розрахунків тих параметрів стопу, з аналізу яких можна було б зробити висновок про ступінь взаємного впливу атомового порядку і магнетизму. Відсутність таких розрахунків було обумовлено кількома причинами. По-перше, на той час не було подолано обчислювально-математичні труднощі, пов’язані з необхідністю розв’язувати систему з декількох трансцендентних рівнянь: так, у рамках теорії [144, 145] для стопів, упорядкованих за типом $D0_3$, виходить 3 рівняння, а у теорії [146, 147] навіть для найпростішої структури з еквіатомовим стехіометричним складом взазі виходить 5 рівнянь для ступеня порядку і магнетованостей у двох підґратницях тощо. Друга причина полягала в тому, що для виконання розрахунків необхідно знати числові значення енергетичних параметрів стопів — енергій «змішання» й обмінних «інтегралів». Навіть досі єдиною можливістю для знаходження вірогідних значень цих параметрів є напівфеноменологічна аналіза експериментальних даних, тому що «першопринципні» методи розрахунків енергій міжатомових взаємодій для стопів перехідних металів ще залишаються неоднозначними і тому малоефективними. На жаль, нині в науковій літературі є небагато відомостей про прямі експериментальні визначення енергій міжатомової й обмінної взаємодій у магнетних стопах.

Але дослідження термодинаміки і кінетики впорядкування стопів Ni–Al з врахуванням особливостей електронного екранування і магнетизму йонної підсистеми мають ґрунтуватися, окрім зазначених фундаментальних концепцій М. О. Кривоглаза, А. Г. Хачатуряна і С. В. Семеновської, на роботах [53, 157–184].

1.6. Стан досліджень дифузії в упорядкованих інтерметалідах на основі Ni

Використання інтерметалідів визначається їх значною твердістю і поверхневою стійкістю до стирання в комбінації з їх металічними властивостями [185–187], завдяки яким їх можна полірувати (що визначило їх декоративне застосування). Дослідження структури і властивостей інтерметалідів були започатковані Г. Тамманом [188] і А. С. Курнаковим [189]. У ранніх роботах з'ясовувалися фазова стабільність, фазові рівноваги і фазові реакції для встановлення фазових діаграм та вивчення фізичних властивостей [190]; було виявлено, що значна твердість інтерметалідів супроводжується високою крихкістю їх. Саме через крихкість вони попервах не застосовувалися як конструкційні матеріали. В першу чергу, інтерметаліди використовувалися як функціональні матеріали, а також як включення другої фази в стандартних або еталонних матеріалах. Успішне застосування впорядкованих інтерметалідів розпочалося з алюмінідами титану Ti_3Al і $TiAl$, а подальші розробки стосувалися алюмініду нікелю Ni_3Al , який використовувався як друга фаза в немоніках та суперстопах [191, 192]. Розробка матеріалів на основі інтерметалідів прискорилося з відкриттям впливу добавки бору на підвищення їх пластичності [193, 194]. Але, хоча і досі такі матеріали мають великий потенціал для застосувань, фундаментального розуміння різних процесів у інтерметалідах на атомарному рівні ще бракує.

З різноманітних структур інтерметалевих сполук у даній роботі головну увагу приділимо впорядкованим алюмінідам нікелю, які, завдяки високим механічним характеристикам та низькій питомій масі, постійно знаходяться в полі зору дослідників. Тривалі властивості таких матеріалів визначаються процесами переміщення точкових дефектів в їх об'ємі та по межах наявних зерен. Розуміння процесів утворення точкових дефектів, їх перерозподілу та впливу на дифузію атомів компонентів стопів і домішок є необхідним для подальшої розробки і оптимізації інтерметалідів задля застосувань як конструкційних матеріалів. З початку упровадження впорядковані інтерметаліди були у фокусі інтенсивних дифузійних досліджень [187, 195–198]. І до початку даної роботи було накопичено великий обсяг інформації, що стосується дифузії Ni в Ni_3Al [199, 200]. Дифузію Ni в $NiAl$ було досліджено на полікристалічних матеріалах [201] в умовах впливу міжзеренного механізму дифузії (особливо за низьких температур). Але майже недослідженими залишаються атомарні механізми дифузії домішок у впорядкованих алюмінідах нікелю. Оскільки такі інтерметаліди складаються, щонайменше, з двох різних «підґратниць» (умовно підґратниці алюмінію та підґрат-

ниць(і) ніклю), актуальним є дослідження закономірностей дифузії в залежності від типу розчинення компонентів на тих чи інших підгратницях. Нез'ясованим залишається й вплив типу порядку на особливості об'ємної дифузії, хоча саме (роз)упорядкованість структури інтерметалідів спричиняє певні обмеження на можливі в них «канали» перерозподілу атомів між підгратницями: по міжвузлях або по вузлах за кільцевою («циклічною») чи то вакансійною схемою.

Для кристалічних сполук із структурою типу $B2$ було запропоновано механізм дифузії за участю вакансій: за однострибковою і шестистрибковою схемами [202]. Схему, що характеризує останній механізм в таких структурах, проілюстровано на рис. 1.4. Пізніше її було модифіковано для інших структур [203, 204].

Корельовані стрибки атомів упродовж подібних циклів призводять до певних обмежень коефіцієнтів дифузії компонентів: відношення коефіцієнтів дифузії значених атомів обох компонентів D_A^*/D_B^* набуває значень з інтервалу $[q^{-1}, q]$ для високовпорядкованого стану. Простіші оцінки величини q для структур типу $B2$ дали значення 2 [205]; з врахуванням ефектів кореляцій було одержано $q = 2,034$ [206]. Якщо склад кристалічної сполуки відхиляється від стехіометрії, з'являється значна частка композиційних антиструктурних дефектів. Взаємочин учасників шестистрибкових циклів з такими антиструктурними атомами впливає на границі в нерівностях $1/q \leq D_A^*/D_B^* \leq q$ [207], і експериментальні значення D_A^*/D_B^* , більші за 2, для певної інтерметалевої сполуки у таким чином менш впорядкованому стані вже не можна розглядати як ознаку неадекватності шестистрибкової схеми. Дифузія через шестистрибкові циклі є високовпорядкованим процесом. Відповідно, розповсюдженою є думка, що кореляційний фактор для цього механізму є малим. Але шести-

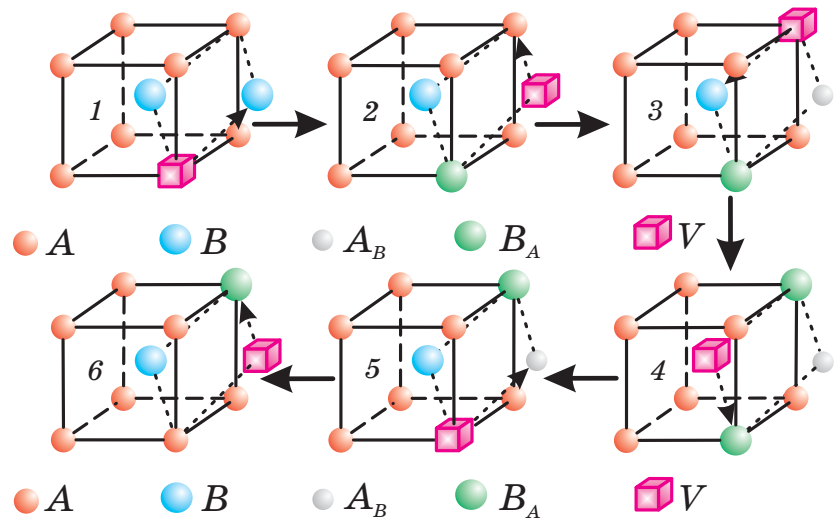


Рис. 1.4. Шестистрибкова схема вакансійного механізму дифузії атомів в сполуці AB типу $B2$ на основі ОЦК-гратниці [202–204]. Вакансію позначено символом V .

стрибкові циклі характеризуються двома різними типами кореляцій. Розглядаючи окремі акти циклів як стрибки вакансій, що відбуваються з певними частотами, можна розрахувати кореляційні фактори f_A і f_B [206]. Розрахунки за методою Монте-Карло повних кореляційних факторів дифузії значених атомів Ni і Al у фазі NiAl типу $B2$ дали наступні значення відповідно: $f_{Ni} = 0,782$, $f_{Al} = 0,860$ [208]. Отже, f_{Ni} не є настільки малим, як це припускається в літературі для шестистрибкового механізму. Цей факт слід враховувати при розгляді результатів експериментів з Мессбаєрового ефекту, що уможлиблюють з'ясувати геометрію елементарних стрибків атомів і за допомогою порівняння частоти локальних стрибків з результатами макроскопічних мірян дифузії оцінити відповідний кореляційний фактор [209]. Якщо значення f_A є значно більшим, аніж значення f_B , в стопах, збагачених атомами B (наприклад, як співвідношення між f_{Ni} і f_{Al} в (не)стехіометричній фазі NiAl типу $B2$ для шестистрибкового механізму [208]), цей ефект можна пояснити переважним концентруванням вакансій на підгратниці A та пов'язаною з цим підвищеною ймовірністю зворотніх стрибків атомів B , які власне ініціювали шестистрибкові циклі. Таким чином, і співвідношення $f_A \gg f_B$ для впорядкованої сполуки AB не можна розглядати як аргумент проти механізму дифузії шестистрибковими циклями. Для кожного випадку має бути детальна аналіза, у тому числі з комп'ютерним моделюванням.

Інший вакансійний механізм дифузії відбувається, якщо один з компонентів в інтерметаліді формує сукупність «своїх» підгратниць, в межах яких атоми можуть блукати по всій гратниці, здійснюючи стрибки тільки між найближчими сусідніми вузлами; тоді випадкові стрибки вакансій лише в межах цієї сукупності підгратниць практично не впливатимуть на загальний стан порядку інтерметаліду. Такий механізм дифузії «своїми» підгратницями схематично зображено на рис. 1.5 для структури типу $L1_2$. Він може визначати не тільки дифузій основного компонента (який переважає за концентрацією в даній кристалічній сполуці і який формує сукупність «його» підгратниць для проникнення); атоми й неосновного компонента можуть устрибувати у «чужі» підгратниці і надалі дифундувати ними [210, 211]. Якщо механізм міграції лише «своїми» підгратницями домінує, то дифузій атомів не буде обмеженою

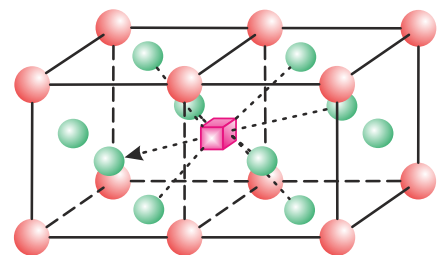


Рис. 1.5. Схематичне зображення вакансійної дифузії «своїми» підгратницями на прикладі структури фази $L1_2$ -Ni₃Al [210, 211].

якою-небудь умовою. Кореляційні фактори для дифузії в сполуці $L1_2$ -Ni₃Al було обчислено в [211]: $f_{Ni} \cong 0,689$, а $f_{Al} = \Gamma_{V \leftrightarrow Al} / (\Gamma_{V-Al} + \Gamma_{V \leftrightarrow Al})$, де Γ_{V-Al} і $\Gamma_{V \leftrightarrow Al}$ — частота перескоків вакансія–атом алюмінію та частота дисоціації цієї пари відповідно (вираз для них в термінах класичної теорії п’яти частот див. в [211]).

С. В. Дивинський обрав механізм дифузії потрійного дефекту у сполуці NiAl із структурою типу $B2$ [212]. За цим механізмом міграції потрійного дефекту, що утворений двома вакансіями у ніклевій підґратниці й одним атомом Ni в антиструктурному положенні, усі три точкові дефекти знаходяться в найближчих сусідніх вузлах, і атом Al виконує два послідовних стрибки між найближчими сусідніми позиціями через вакансію на підґратниці ніклю [213]. В результаті цієї послідовності чотирьох стрибків потрійний дефект пересувається, залишаючи незмінним ступінь упорядкованості. (Приклад такого механізму, коли зворотній потрійний дефект ($2V_{Al} + Al_{Ni}$) в $B2$ -NiAl виникає на проміжній стадії наведено в [214].) Оскільки механізм дифузії потрійного дефекту включає скорельовані стрибки атомів, то дифузійні коефіцієнти обох компонентів у впорядкованому стані пов’язані нерівностями типу $1/q \leq D_A^* / D_B^* \leq q$, де q сягає 13,3. За розрахунками [213] відповідні кореляційні фактори для сполуки $B2$ -NiAl мають бути малими; так, кореляційний фактор для дифузії Ni $f_{Ni} \approx 0,05$ при 1300 K і залежить від T : внесок цієї температурної залежності до загальної енергії активації дифузії Ni становить аж 0,176 eV/атом. Механізм дифузії потрійного дефекту пов’язаний із механізмом дифузії дивакансії, яка відповідає конфігураціям, що виникають після стрибків на проміжних стадіях.

Механізм дифузії антиструктурними містками було запропоновано для інтерметалідів із структурою типу $B2$ [214]. Пізніше його було модифіковано для структур типу $L1_2$ [215], і він виявився важливим для пояснення дифузійної поведінки алюмінідів ніклю [213, 216]. На рисунку 1.6 показано схему можливих стрибків атомів, розчинених у алюмінійовій підґратниці, в структурі типу $L1_2$ -Ni₃Al. Здатність до дифузії по ніклевій підґратниці є пропорційною ймовірності знахо-

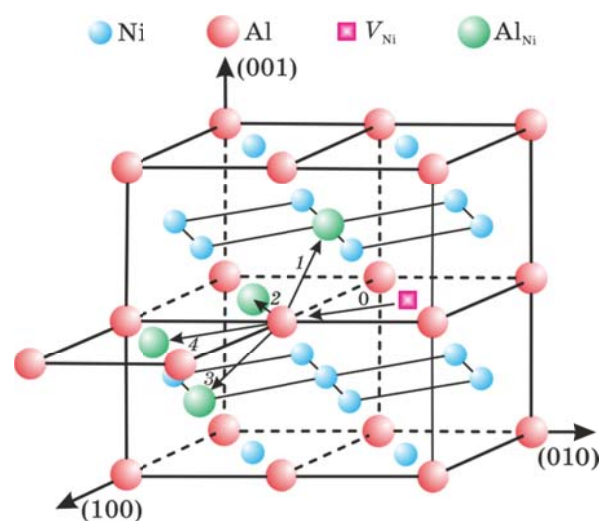


Рис. 1.6. Можливі напрямки стрибків атомів в $L1_2$ -Ni₃Al за механізмом дифузії антиструктурними містками [216].

дження атома Al у цій «неправильній» для нього підгратниці. Через цю обставину дифузія Al тут має бути повільнішою за дифузію Ni. Механізм дифузії антиструктурними містками [216] прискорюватиме дифузію Al в порівнянні з механізмом дифузії по ніклевій підгратниці, зокрема, через значний геометричний фактор.

У структурах типу $L1_0$ інші «канали» дифузії антиструктурними містками виявляються діючими. Один з таких варіантів схематично зображено на рис. 1.7. У результаті вказаних стрибків вакансія і антиструктурний атом обмінялися своїми

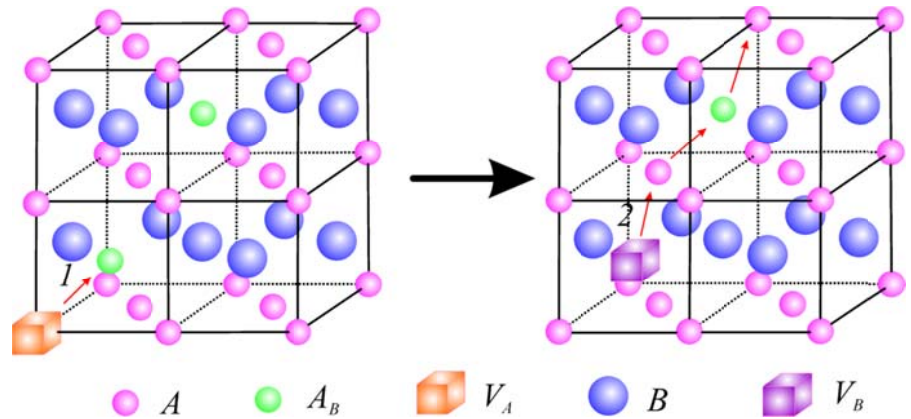


Рис. 1.7. Дифузія антиструктурними містками в структурах типу $L1_0$ [217, 218].

позиціями. Оскільки зі свого початкового вузла вакансія може здійснити стрибки аж до четвертої або п'ятої координаційної сфери (в залежності від структури [215]), результуючий значний геометричний фактор для цього механізму може помітно збільшити його внесок у дифузію. Цікаво, що внесок механізму дифузії антиструктурними містками характеризується порогом перколяції в тому сенсі, що дифузія на макроскопічну віддаль за цим механізмом ставатиметься за доволі високої концентрації антиструктурних атомів. (Порівняно високу критичну концентрацію антиструктурних атомів (близько 13%) було обраховано для структури типу $B2$ з чисто геометричних міркувань [214]; але моделювання процесу дифузії методом Монте-Карло виявило, що критична концентрація (пори́г перколяції) є помітно нижчою і складає приблизно 5% в структурі типу $B2$ [215], а така концентрація антиструктурних атомів може дійсно скластися в інтерметалідах, і механізм дифузії антиструктурними містками може навіть домінувати.)

Після зазначених двох послідовних стрибків $1 + 2$ (рис. 1.7) вакансія з підгратниці атомів A перемістилася перпендикулярно до шару атомів A , використовуючи антиструктурні атоми A_B як «містки». Якщо інший антиструктурний атом знаходиться в одному з найближчих сусідніх до вакансії вузлів, після її стрибка 2 може відбутися нова послідовність стрибків (див. рис. 1.7). Обчислення методом Монте-

Карло показали [212], що критична концентрація для макродифузії за умови, що діє лише «канал» механізму дифузії антиструктурними містками, дорівнює приблизно 11%. Власне цей механізм може давати внесок до дифузії лише тоді, коли досягнуто критичну концентрацію антиструктурних дефектів. Але у комбінації з іншим механізмом (зазвичай, з дифузією лише «своїми» підгратницями) механізм дифузії антиструктурними містками, наприклад, у послідовності $1 \rightarrow 2$ (рис. 1.7) може давати внесок до мікродифузії і без перколяції [217–219]. Тому уявлення про механізм дифузії антиструктурними містками використовують і для опису послідовності стрибків, зображеної на рис. 1.7. Зазначимо, що впродовж послідовності стрибків, яка відповідає механізму дифузії антиструктурними містками, рухаються атоми лише одного сорту (рис. 1.7): коефіцієнти дифузії обох компонентів не є пов'язаними.

Для впорядкованих інтерметалідів було запропоновано й інші механізми дифузії, які стають важливими в певних випадках. Так, було показано, що механізм дифузії стрибками до другої координаційної сфери відповідає найнижчій енергії активації міграції однієї вакансії підгратницею Ni у фазі B2-NiAl, збагаченій алюмінієм [220]. Розглядався й механізм дифузії дивакансій [221], коли обидві вакансії належать до тієї ж самої підгратниці в NiAl; після специфічної послідовності чотирьох стрибків лад повністю відновлюється, а дивакансія зміщується на один крок.

На жаль, самі експериментальні мірювання коефіцієнтів дифузії D^* не дають прямої інформації про атомарні механізми дифузійного процесу. Висновки про можливі механізми дифузії можна зробити, маючи інформацію про температурну та концентраційну залежність D^* атомів компонентів у впорядкованих інтерметалідах. Для цього необхідно доповнити експериментальні дослідження атомістичним моделюванням елементарних актів дифузії, зокрема, з використанням тих потенціалів міжатомової взаємодії (див. приклади у [222, 223] і розд. 4), які найточніше описують повний набір даних про властивості матеріалів. Однак, моделювання великих ансамблів атомів, включаючи достатню кількість ізольованих вакансій, методом молекулярної динаміки для «прямого» спостереження дифузійних стрибків атомів і обрахування параметрів дифузії є довгочасним навіть на суперкомп'ютерах. Тому пропонуються й інші підходи, в яких комбінуються може спрощені, але аналітичні розгляди атомарних механізмів дифузії з розрахунками енергетичних бар'єрів для стрибків атомів. Така інформація для всіх конфігурацій, що можуть виникнути у процесі міграції атомів, уможлиблює, наприклад, моделювання кінетичною методою Монте-Карло, ре-

зультати якого вже можна порівняти з наявними експериментальними даними [224] і з'ясувати домінуючі механізми дифузії.

Для мікроскопічного опису перерозподілу атомів у інтерметалідах важливими є характеристики структури підґратниць, переважної заселеності їх вузлів, близького і далекого порядків на них, зокрема, ймовірності знаходження вакансій на різних підґратницях. Навіть у впорядкованій інтерметалевій сполуці певна кількість точкових дефектів (вакансій та антиструктурних атомів) є й при стехіометричному складі за температур, відмінних від нуля. Тоді відповідний параметер далекого порядку відрізняється від одиниці і, навіть якщо певний рівень впорядкованості додержується в середньому, можливі локальні відхилення. Тому поняття про специфічний механізм дифузії в інтерметаліді як детерміновану послідовність атомових стрибків стає неадекватним, особливо для інтерметалідів з великими відхиленнями від стехіометрії та (або) від повністю впорядкованого стану. Але класифікація вакансійного руху в термінах зазначених вище механізмів дифузії, які не змінюють і локальний атомовий порядок, є перспективною, тому що вона уможливіє ясний з фізичної точки зору опис складного дифузійного процесу, зокрема, обчислення ефективних енергій і ентропій створення, міграції та взаємодії дефектів, кореляційних факторів.

Розглянемо відомості про самодифузію та дифузію домішок у впорядкованих алюмінідах зі складами, наближеними до NiAl і Ni_3Al . Впорядковані фази таких типів реалізуються в різних за шириною концентраційних інтервалах діаграми фаз системи $\text{Ni}-\text{Al}$ [16] (рис. 1.3.). Фаза типу NiAl є можливою в широкому діапазоні концентрацій як з боку Ni , так і з боку Al . Фаза типу Ni_3Al є можливою з обох боків відносно стехіометричного складу, але у вузькому інтервалі концентрацій. Ідеально впорядковані алюмініди нікелю (тобто структури зі стехіометричними складами при 0 K) показано схематично на рис. 1.1 і 1.8.

За ненульової температури і (або) нестехіометричного складу утворюються дефекти. У бінарному інтерметаліді AB можуть бути точкові дефекти чотирьох типів: вакансії на обох «підґратницях» (V_A і V_B) та атоми на «чужих підґратницях» (антиструктурні атоми A_B й B_A). В нестехіометричних сполуках виникають дефекти структурні і термічно активовані. Структурні дефекти залишаються в

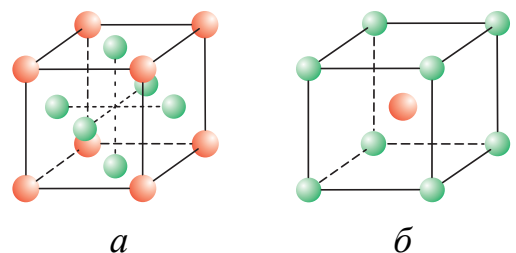


Рис. 1.8. Схеми атомарних структур ґратниць Ni_3Al (а) та NiAl (б).

інтерметаліди навіть за його *максимально* впорядкованого стану при 0 К [225] із заданим відхилом від стехіометрії. Різниця між реальною концентрацією дефектів даного типу при $T \neq 0$ К і концентрацією відповідних структурних дефектів дорівнює концентрації термічно активованих дефектів. Так визначена концентрація термічних дефектів може бути навіть негативною. (Сполука типу NiAl з підвищеною концентрацією Al є прикладом [225].) Відмінність між структурними і термічними дефектами полягає й в тому, що, якщо структурних дефектів одного типу є достатньо для акомодатції відхилу від стехіометрії, мають утворитися, принаймні, термічні дефекти двох типів, щоб задовольнити умові балансу маси; тоді склад інтерметалевої сполуки і співвідношення між кількостями компонентів не змінюються. Експериментально [226–228] і теоретично [220, 229] було встановлено, що точкові дефекти розподіляються по різних підгратницях впорядкованого інтерметаліду не завжди однорідно.

На рисунку 1.9 порівняно концентрації точкових дефектів у нестехіометричних упорядкованих інтерметалідах типу Ni₃Al і NiAl за однакової зведеної температури $T/T_m = 0,75$ (T_m — температура топлення відповідної стехіометричної сполуки), тобто при $T = 1252$ К (для Ni₃Al) і 1434 К (для NiAl); їх було оцінено з використанням методи квазіхімічних реакцій, запропонованої в [218], а також потенціалів міжатомових взаємодій у Ni₃Al і NiAl, одержаних за методом зануреного атома [230] і розроблених в [220] відповідно (ентропії утворення дефектів не враховувалися). Точкові дефекти в інтерметаліди утворюються скорельовано за умови балансу складу; тому їх концентрації залежать від енергій створення дефектів всіх чотирьох типів. Інтерметаліди типу Ni₃Al (рис. 1.9, а) належать до сполук антиструктурного типу (при відхилі від стехіоме-

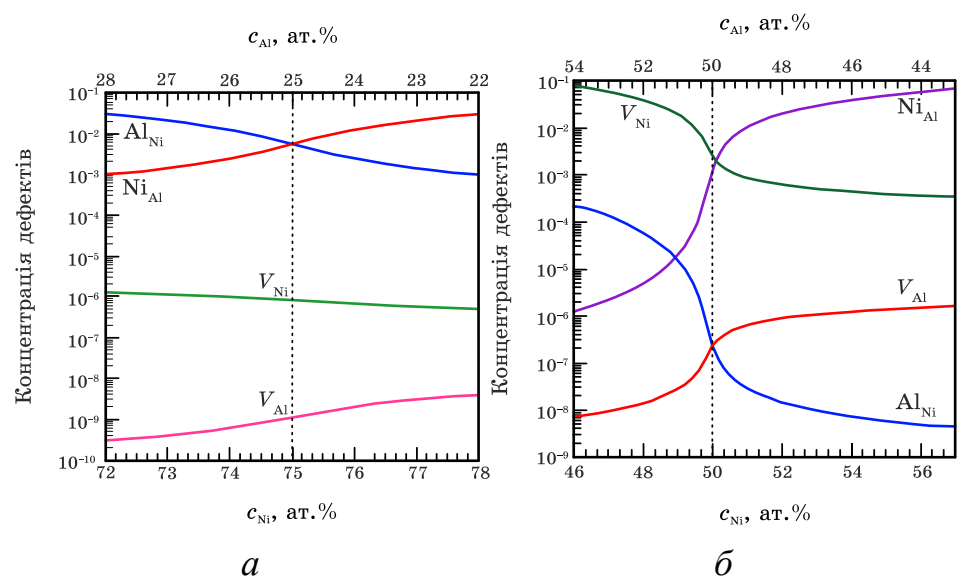


Рис. 1.9. Концентрації точкових дефектів в упорядкованих інтерметалідах поблизу стехіометрій Ni₃Al (а) та NiAl (б) при $T/T_m = 0,75$, як функції відхилів від них [212].

трі генеруються переважно антиструктурні атоми). Сполуки ж типу NiAl розупорядковуються через потрійні дефекти і структурні Ni-вакансії, що є в інтерметаліді, збагаченому алюмінієм (рис. 1.9, б); та й в сполуках, збагачених ніклем, концентрація Ni-вакансій є порівняно великою (так, $c_{V_{Ni}} \cong 10^{-4}$ при $T/T_m = 0,75$). Взагалі в інтерметалідах, що розглядаються, вакансії концентруються в основному на ніклевій підгратниці (їх концентрація сягає 10^{-6} – 10^{-5} при $T/T_m = 0,75$). До речі, за енциклопедичними даними радіус атома Ni (0,124 (0,125) нм) є меншим за радіус атома Al (0,143 нм), хоча йонні радіуси цих елементів складають: для Ni^{2+} 0,074 (0,072) нм (за іншими даними — 0,069 нм, 0,077 нм, 0,083 нм для координаційних чисел 4, 5, 6 відповідно), для Al^{3+} 0,057 (0,051) нм (за іншими даними — 0,053 нм, 0,062 нм, 0,067 нм для координаційних чисел 4, 5, 6 відповідно); див. «Вікіпедію».

У структурі типу $L1_2$ -Ni₃Al (рис. 1.8, а) умовно три ніклеві підгратниці утворюють цілісну підсистему вузлів для стрибків вакансій між найближчими сусідніми вузлами. Але подібні стрибки між сусідніми вузлами у гіпотетичній структурі типу $L1_0$ -Ni₂Al₂ (рис. 1.7), як і у структурі типу $B2$ -NiAl (рис. 1.8, б), вже не є виключно стрибками між однаковими підгратницями. А оскільки вакансії значною мірою зосереджуються на підгратницях Ni, механізм дифузії тільки такими підгратницями очікується для щільніше пакованої фази Ni₃Al.

На рисунку 1.10 представлено залежності коефіцієнтів самодифузії Ni й Al (та взаємної дифузії) від температури в моно- і полікристалічних сполуках Ni₃Al, яких досліджено експериментально і теоретично в роботах [199, 200, 231–240] та ін. Для температур, вищих за 1100 К, результати різних досліджень самодифузії Ni є добре пристайними. За нижчих температур результати [232] відхиляються від Арреніюсової залежності. (Відхил спостерігався й у роботі [199] для вищої температури — приблизно 1200 К; нелінійність залежності від T^{-1} пояснюють [199] неадекватним врахуванням дифузії по межах зерен у полікристалічному зразку.) У роботі [200]

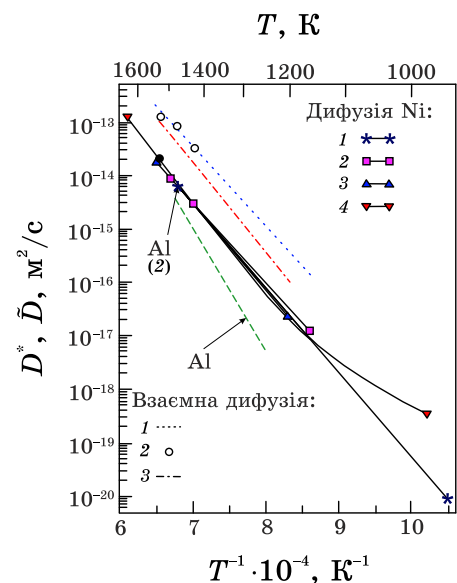


Рис. 1.10. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії Ni й Al у кристалі Ni₃Al (вгорі справа D^* : 1 — [200], 2 — [231], 3 — [199], 4 — [232]; внизу зліва \tilde{D} : 1 — [240], 2 — [238], 3 — [239]) [212].

було встановлено Арреніусову температурну залежність самодифузії Ni, що підтверджує домінування у розглянутому інтервалі температур одного механізму дифузії (і необхідність врахування наявності меж зерен [199]). Цим механізмом є міграція атомів Ni «своїми» підгратницями [200, 231]: ніклева вакансія хаотично стрибає по ніклевих підгратницях, причім, перша координаційна сфера саме з їхніх вузлів у сукупності (рис. 1.8, *a*) характеризується координаційним числом 8.

Між концентраційними залежностями параметрів самодифузії Ni в інтерметаліді типу $L1_2$ -Ni₃Al є деяка суперечність (рис. 1.11). Було виявлено неглибокий мінімум коефіцієнта самодифузії Ni D_{Ni}^* за стехіометричного складу і температури, нижчої за 1100 K [233]. Мінімум величини D_{Ni}^* поблизу 76 ат.% Ni і за температури приблизно 1200 K спостерігався і в роботі [199]. Такі факти обумовили певний максимум енергії активації самодифузії при $\cong 76$ ат.% Ni [199] (хоча порівняння результатів різних досліджень показує, що зміна величини енергії активації зі складом не виходить за межі експериментальних похибок; рис. 1.11). Оскільки концентраційна залежність коефіцієнта самодифузії Ni по межах зерен у інтерметаліді типу Ni₃Al має «V»-подібний вигляд з виразним мінімумом при стехіометрії [234], мабуть саме дифузія по межах зерен зумовила характер низькотемпературних даних у роботах [232] та [199] і спричинила появу мінімуму в коефіцієнті самодифузії атомів Ni. З іншого боку, очікується, що на самодифузію в інтерметалідах суттєво впливають (анти)структурні дефекти, що також призводять до залежності дифузії від складу. Деякий мінімум величини D_{Ni}^* виявлено і у дослідженні дифузії Ni за стехіометричного складу Ni₃Al [235] за методом Монте-Карло з використанням парних потенціалів міжатомових взаємодій і нехтуванням релаксацією гратниці; але тут самодифузію Ni прискорювали саме антиструктурні атоми Al й Ni у нестехіометричних сполуках, збагачених Al і Ni, понижуючи енергетичні бар'єри для перескоків ніклевих вакансій.

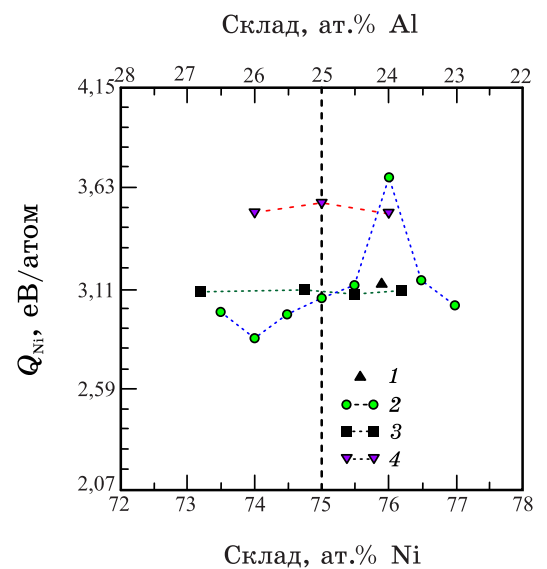


Рис. 1.11. Залежність енергії активації дифузії ніклю Q_{Ni} від його концентрації в нестехіометричній сполуці Ni₃Al (1 — [200], 2 — [199], 3 — [233], 4 — [232]) [212].

Для з'ясування причин зазначеної суперечності інтерпретацій самодифузії Ni в Ni₃Al було наново змодельовано [236] (методом Монте-Карло з використанням потенціалів міжатомових взаємодій, одержаних методом зануреного атома в [230]). Моделювання показало, що антиструктурні атоми Al і Ni дають неістотний внесок (0,1 еВ/атом за порядком величини залежно від їх конфігурації) до енергетичних бар'єрів для Ni-вакансії, що стрибає підгратницями Ni. У роботі [235] ці бар'єри взагалі не обчислювалися строго, а обиралися до певної міри довільними в рамках наближення парних потенціалів взаємодій, які є неадекватними для опису взаємодії металевих атомів і призводять до штучного завищення впливу складу на коефіцієнти дифузії в алюмінідах нікелю. Тож, незалежно від складу нестехіометричних сполук типу Ni₃Al, швидкості перескоків вакансій є майже однаковими. Концентрація Ni-вакансій (рис. 1.9, а) і ефективна енергія утворення їх в інтерметалідах, збагачених Al чи Ni, є подібними до стехіометричного складу. Моделювання [236] продемонструвало, що кореляційний фактор дифузії по підгратницях Ni змінюється несуттєво зі зміною складу по обидва боки від стехіометричного і дорівнює $\cong 0,689$. Ці обчислення підтверджують експериментальні факти про відсутність значної залежності самодифузії нікелю від нестехіометрії інтерметалідів типу Ni₃Al. Отже, експериментальні дані стосовно дифузії Ni в Ni₃Al можна представити Арреніусовою залежністю $D_{0Ni} \exp(-Q_{Ni}/(k_B T))$ (параметри подано в табл. 1.1).

Дифузії ізотопу ²⁶Al в Ni₃Al було поміряно при 1273–1473 К [195]. Але одночасно поміряний коефіцієнт дифузії Ni істотно відрізняється від даних, яких наведено у інших джерелах, особливо щодо енергії активації дифузії [200]. Однією з причин є недоврахування дифузії по межах зерен у зразках полікристалів. Надійнішим є відношення коефіцієнтів дифузії Al й Ni, яких було поміряно в [195], і висновок стосовно схожих коефіцієнтів дифузії Al й Ni в Ni₃Al в дослідженому інтервалі температур

Таблиця 1.1

Параметри температурних залежностей самодифузії (і дифузії домішки Fe) в Ni₃Al

Ізотоп A	Вміст Ni, ат.%	D_{0A} , м ² /с	Q_A , еВ/атом	Посилання
Ni	75,9	$3,1 \cdot 10^{-4}$	3,130	[200]
Ni	75	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,596	[232]
Ni	74,7	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,140	[233]
Al	75	$8 \cdot 10^{-3}$	3,524	[212]*
Fe	75,1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3,472	[237]

*Оцінка за даними про коефіцієнт самодифузії Al [238].

є обґрунтованим. (Нагадаємо, що атомовий радіус Ni (0,124 (0,125) нм) менший за радіус атома Al (0,143 нм), а йонні радіуси цих елементів складають: для Ni²⁺ — 0,074 (0,072) нм, для Al³⁺ — 0,057 (0,051) нм; див. «Вікіпедію».)

Коефіцієнт взаємної дифузії в усім інтервалі нестехіометричної фази типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ було поміряно в [239, 240]. Його температурну залежність для стехіометрії Ni₃Al показано на рис. 1.10. В [238] було поміряно коефіцієнти хемічної дифузії Al й Ni в інтервалі 1425–1523 К; коефіцієнти дифузії ізотопів Al і Ni виявилися близькими за значеннями, що підтвердило результати [195]. На рисунку 1.10 наведено й оцінки коефіцієнта дифузії Al (у порівнянні з коефіцієнтом самодифузії Ni); зокрема, значення D_{Al}^* [238] дещо вищі за визначені в [239]. Подібно до самодифузії Ni, коефіцієнт взаємної дифузії в нестехіометричному інтерметаліді типу Ni₃Al не залежить від складу в межах похибки експерименту [238]. Тому й коефіцієнт дифузії Al неістотно залежить від складу в Ni₃Al. Через механізм дифузії антиструктурними містками значення D_{Al}^* може наблизитися до значення D_{Ni}^* за високих температур у відповідності до даних експериментальної роботи [238] (див. також табл. 1.1).

Насамкінець підрозділу зазначимо, що дифузія атомів легувальних домішок заміщення в інтерметаліді Ni₃Al описується суперпозицією двох діючих механізмів («каналів») міграції: ніклевими підґратницями та антиструктурними містками [216]. Параметри температурної залежності коефіцієнта дифузії, наприклад, Fe в сполуці типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ наведено в табл. 1.1 за даними [237].

1.7. Експериментальні дані про фізико-хемічні властивості та формування структури диборидів (Ti,W)B₂ у конденсатах системи TiB₂–W₂B₅

Високі точка топлення і твердість, хороші електропровідність і теплопровідність, стійкість щодо окиснення та формування твердих розчинів за високих температур — це ті властивості, які уможливлують застосовувати бориди перехідних металів в авіонавтиці, літакобудуванні, автомобільній промисловості тощо [241]. Матеріяли з них застосовуються у виробництві зносостійких частин, різальних інструментів, захисних покриттів, дифузійних бар'єрів тощо. Використовують різні методи синтезу диборидів як твердих розчинів (зокрема, (Ti,W)B₂) з метою поліпшення їх щільності й ударної в'язкості (і вже одержано зразки зі щільністю у 94%, що відповідає твердості 22,7 ГПа) [242]. Але матеріяли на основі диборидів є ламкими; задля підвищення їх опору розвитку тріщин і зміцнення необхідно є модифікація їхньої мікроструктури з

використанням того, що квазибінарні системи диборидів перехідних металів структурного типу AlB_2 мають широкі області розчинності.

Так, в TiB_2 розчиняється понад 50 мол.% WB_2 [244]: у діпазоні температур 1773–2773 К WB_2 має розчинність в TiB_2 у 8–10 мол.% за 1773 К і з максимумом у 63 мол.% за температури евтектики 2503 К [245] (рис. 1.12). Натомість, розчинність TiB_2 в W_2B_5 є малою (1–3 мол.%) в усьому діпазоні температур, і наявний інтервал незмішуваності в межах системи TiB_2 – WB_2 уможлиблює підбудувати

(з ростом *in situ* від пересиченої матриці) фазу $(W,Ti)B_2$ платівчастої форми з низьким вмістом TiB_2 . Залежно від співвідношення концентрацій Ti і W в конденсаті можна одержати фазу β - WB [246], яка за невисокого вмісту атомів Ti є матричною.

Здебільш ковалентнозв'язана сполука TiB_2 кристалізується у гексагональну структуру типу AlB_2 (просторової групи $P6/mmm$), де шари бору і титану чергуються так, що їх послідовність є зрештою як ... $ANANAN$...: A — трикутній гратницевий шар з атомів Ti , H — графітоподібний шар з атомів B (рис. 1.13, *a*); гратницева примітивна елементарна комірка з параметрами c і $a=b \neq c$ містить одну формульну одиницю TiB_2 [244].

У гратниці W_2B_5 чергуються дві різні (тобто певним чином зміщені одна до одної) пари металевих шарів (але укупі з ідентичним проміжним боровим шаром), — ANA і BHB , розділені додатковим боровим складчастим

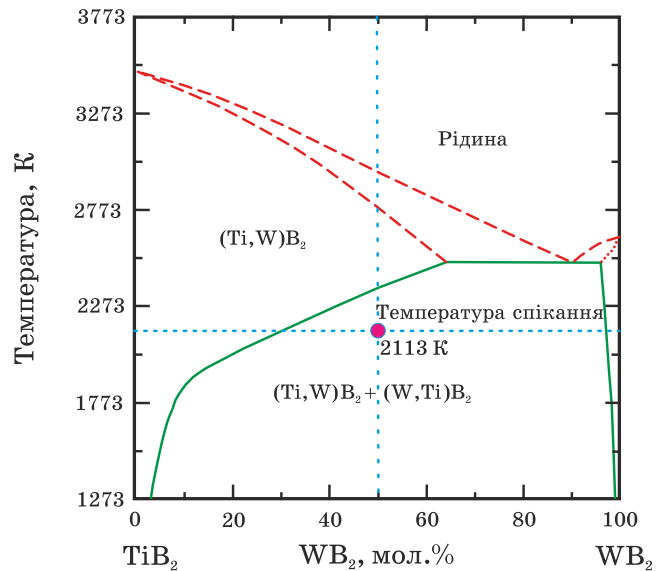


Рис. 1.12. Квазірівноважна фазова діаграма квазибінарної системи TiB_2 – WB_2 [245, 243].

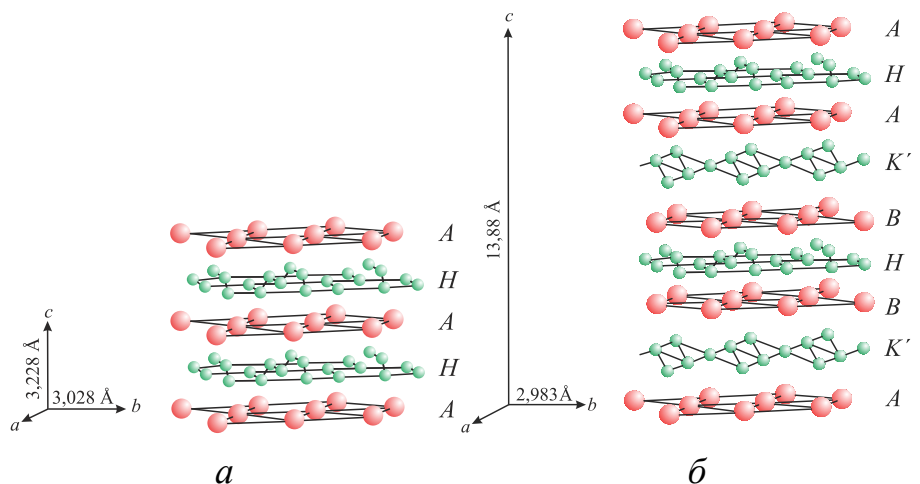


Рис. 1.13. Структура TiB_2 типу AlB_2 [244] (*a*); структура типу W_2B_5 [247] (*б*).

шаром K' , у послідовності ...*АНАК'ВНВК'А*... (рис. 1.13, б) [247].

Фаза β -WB має орторомбічну структуру (просторової групи *Стсм*).

У квазітернарному розчині $(\text{Ti}, \text{W}, \text{Cr})\text{B}_2$ виділяються кілька фаз у межах пересиченої матриці TiB_2 ; зокрема, відомо [248] про фази, що кристалізуються в структури типу W_2B_5 і β -WB. Фаза β -WB росте епітаксіяльно і паралельно площині $\{1100\}$ призматичної структури TiB_2 (гратниці є гарно припасованими до поверхні зчеплення: $c(\text{TiB}_2) \parallel a(\text{WB})$, а $a(\text{TiB}_2) \parallel c(\text{WB})$ [249]). Нижче 2373 К β -WB перетворюється в α -WB, але її можна стабілізувати легуванням до 40 мас.% Ti [250].

Квазібінарна система TiB_2 – WB_2 є евтектичною (рис. 1.12). Фазі $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ твердих розчинів TiB_2 – WB_2 відповідає відносно широка область складів: $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ містить приблизно 63 мол.% WB_2 за температури евтектики (2503 К). З іншого боку, фаза $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$ твердих розчинів має відносно обмежену розчинність і містить приблизно 3 мол.% TiB_2 за евтектичної температури. Таким чином, тверді розчини $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ можуть бути розщеплені термічною обробкою на дві фази: власне $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ і $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$. (Із застосуванням просвітлювальної електронної мікроскопії виявлено також спинодальний розпад [251].) Фазовий розпад можна використовувати для регулювання мікроструктури кристалічної сполуки [243], а те може поліпшити механічні властивості (наприклад, в'язкість руйнування). (Нагадаємо, що, коли тверді розчини TiB_2 – WB_2 приготують відпалюванням суміші обох боридів, процес вимагає високих температур понад 2273 К і довгого часу понад 8 год. [245, 248, 252].)

На жаль, досліджень процесів (само)дифузії в кристалічних диборидах $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ замало. До 1999 р. взагалі не було надійних досліджень [253], що обумовлено рядом експериментальних труднощів. Для виконання дифузійних мірянь немає придатних радіоактивних (значених) атомів В; з високими природними розповсюдженостями є лише два стійких ізотопи: 19,57% ^{10}B і 80,43% ^{11}B (періоди піврозпаду відомих радіоактивних ізотопів ^8B , ^{12}B , ^{13}B — долі секунди). Щоб реалізувати дифузію у боридах, зразки мають бути збагаченими одним із зазначених ізотопів, але обидва призводять до високого природнього ізотопного фону. Ці факти нівелюють використання стандартного високочутливого радіоактивного індикатора-давача. Через ковалентні зв'язки у матеріалі (з високою точкою топлення) дифузії В і тим паче перехідного металу є надто повільними (з порівняно малими коефіцієнтами дифузії), а це означає, що мають застосовуватися методи «глибинних розрізів» із високим просторовим розрізненням для докладного зображення в розрізі. (Кла-

сичні дифузійні методи, наприклад, методу «розмелювання», не можна використати через їх обмежене розрізнення за глибиною, а виробництво високоякісних зразків, — монокристалів або більш гранульованих полікристалів (без пор), — є трудомістким.) І перші мірювання (само)дифузії було виконано тільки в 2002–2003 рр. [254, 255].

Кристалічний TiB_2 , як матеріал, має привабливу комбінацію властивостей для технологічного виробництва: низький питомий електроопір ($0,13 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$), високий коефіцієнт теплопровідності ($372122 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 300 К), високу точку топлення (3498 К), хемічну стабільність, високу твердість ($\cong 20\text{--}30 \text{ ГПа}$) і високу в'язкість руйнування, відносно низьку густину ($4,5 \text{ г/см}^3$ за параметрів ґратниці $a \cong 3,032 \text{ \AA}$ і $c \cong 3,233 \text{ \AA}$) [253, 256–262]. Нові прикладні галузі застосувань з'явилися у комбінації TiB_2 з іншими диборидами (зокрема, WB_2 , CrB_2 , MoB_2) завдяки зміцненню *in situ* таких керамічних матеріалів через розшарування складових у пересиченій основній матриці [246, 248, 251]. У експлуатаційних умовах TiB_2 або сполуки боридів на основі TiB_2 часто перебувають в діапазоні температур, за яких процеси дифузії впливають на певні хемічні й фізичні характеристики. Коефіцієнти дифузії є важливими параметрами для з'ясування не лише поведінки плазучості і процесу спікання під час синтези, але також кінетики фазоутворення й росту кристалів упродовж розшарування *in situ* зміцнюваних сполук на основі TiB_2 [246, 248]. Щоб зрозуміти механізми й кінетику (само)дифузії, необхідно одержати кількісну інформацію стосовно властивих переміщень атомів у TiB_2 . Але, незважаючи на його технологічну важливість, досі бракує кількісних мірювань міграції атомів В і визначення коефіцієнтів дифузії в диборидах [253]. (Вивчення термоактивованого руху малих атомів В регулярною підґратницею також порушує фундаментальне питання про різновиди механізмів дифузії у цих сполуках.)

На рисунку 1.14 коефіцієнт дифузії атома $^{10}\text{В}$ в TiB_2 показано як функцію оберненої температури; у діапазоні $1223\text{--}1873 \text{ К}$ його описують Арреніюсовою залежністю [254, 255]. Дотепер було запропоновано

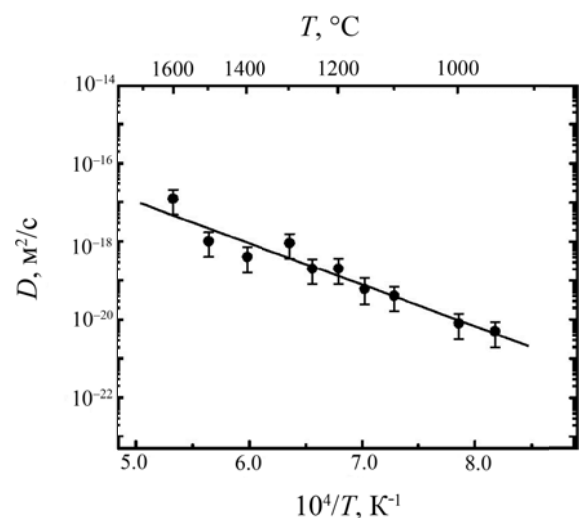


Рис. 1.14. Коефіцієнт дифузії $^{10}\text{В}$ у полікристалічному TiB_2 (з майже випадковою орієнтацією зерен) як функція оберненої температури [254].

[254] механізм дифузії атомів В у TiB_2 , в якому залучається значна кількість структурних вакансій. (Істотний внесок дислокацій у дифузійну поведінку за низьких температур, що призводить до низької ентальпії активації, також не виключається: бездислокаційні монокристали TiB_2 ще не доступні для досліджень.)

Стосовно можливих шляхів дифузії уздовж певних кристалографічних напрямків зазначимо, що поміряні коефіцієнти дифузії В в TiB_2 є на 3–4 порядки вищими, аніж для Ті в TiB_2 [251] (рис. 1.15); тому можна припустити, що дифузії обох компонентів є відокремленими і відбуваються різними підґратницями. Виникнення комплексного шляху стрибка, як-от циклу за шестистрибковим механізмом, є малоімовірним внаслідок того, що атомові радіуси В і Ті відрізняються у понад 1,61 разів [252]. До речі, за енциклопедичними даними металевий чи то кристалохемічний (ковалентний) радіус атома В (0,091 (за іншими даними — 0,097) нм та 0,0875 нм відповідно) є значно меншим за кристалохемічний чи то ковалентний радіус атома Ті (0,149 (за іншими даними — 0,146 або 0,1463) нм і 0,132 нм відповідно) та металевий радіус атома W (0,140 (0,1368) нм), а йонні радіуси цих елементів становлять: для V^{3+} — 0,023 (0,025) нм з координаційним числом 4; для Ti^{1+} — 0,095 нм, для Ti^{2+} — 0,078 (0,086) нм (за іншими даними — 0,100 нм з координаційним числом 6), для Ti^{3+} — 0,069 (0,076) нм (за іншими даними — 0,081 нм з координаційним числом 6), для Ti^{4+} — 0,064 (0,068) нм (за іншими даними — 0,056 нм, 0,065 нм, 0,0745 нм і 0,088 нм з координаційними числами 4, 5, 6 і 8 відповідно); для W^{4+} — 0,080 (0,0708 або 0,068) нм (з координаційним числом 6), для W^{6+} — 0,074 нм і 0,065 (0,062) нм з координаційними числами 6 та 4 відповідно; див. «Вікіпедію».

Припустимо, що обмін вузлами на борових підґратницях стається між вакансією і її сусідом у найближчому (NN) або у наступному найближчому (NNN) вузлі (рис. 1.16). У межах площини ab гексагональної ґратниці атом В є оточеним трьома найближчими сусідніми (NN) В-вузлами на віддалі $\cong 1,75 \text{ \AA}$. У напрямку c навколо

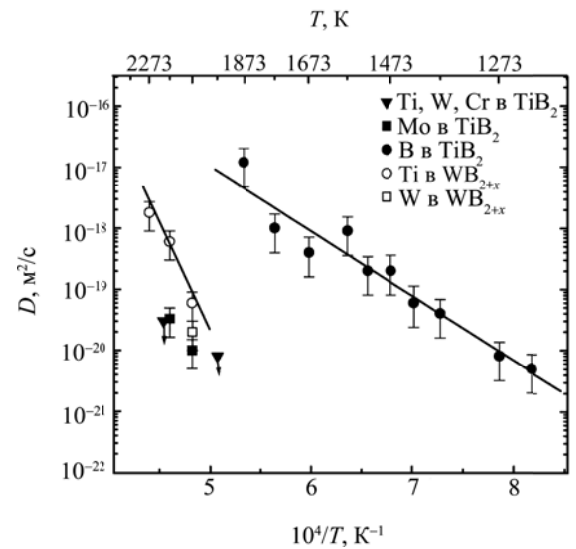


Рис. 1.15. Коефіцієнти дифузії в TiB_2 і WB_{2+x} як функції оберненої температури (стрілками зазначено верхню границю) [255].

нього (за шістьома атомами Ti на віддалі $\cong 2,38$ Å) є присутніми два (NNN) B-вузли на віддалі $\cong 3,22$ Å. Для атомових стрибків від одного вузла розташування B до іншого у сідлових точках міграції віддаль B–Ti складає: до $\cong 2,21$ Å для стрибків у боровому шарі, $1,75$ Å для стрибків між сусідніми боровими шарами. Через різні довжини перескоку й інтервалів B–Ti у сідлових точках під час міграції дифузія в TiB_2 має бути вельми анізотропною з більш низькими ентальпіями активації уздовж c -напрямку (див. рис. 1.16). У полікристалічному матеріалі (з майже випадковою орієнтацією зерен) анізотропія помірного коефіцієнта дифузії (рис. 1.14) усереднюється через випадковість міжзернових зчеплень.

Тепер розглянемо дифузію в (не)стехіометричних кристалічних сполуках WB_{2+x} . Єдиний коефіцієнт дифузії імплантованого ізотопу W (з 0,13% розповсюдженістю в природі) у монокристалах WB_{2+x} було визначено при 2073 К [255]. Дифузія W в WB_{2+x} виявилася швидшою, аніж дифузія Ti і W в TiB_2 (рис. 1.15); це корелює з тим, що WB_{2+x} має більш низьку точку топлення (2638 К), аніж TiB_2 (3498 К).

В мірваннях дифузії домішкових атомів Ti у монокристалах WB_{2+x} було визначено високу ентальпію активації (7 еВ) у діпазоні температур 2073–2273 К, але вона все ж таки на один порядок величини нижче, аніж для самодифузії W [254, 255].

Нагадаємо, що характеристики міграції атомів по вузлах тієї чи іншої ґратниці істотно залежать від її геометричних особливостей, зокрема, періодів трансляції, а вони є температурозалежними і (для змішаних кристалічних систем) концентраційнозалежними. За структурними дослідженнями [263, 264] відмітною рисою йонно-плазмових конденсатів MeB_2 (Me — перехідний метал) концентраційного перерізу системи W–Ti–B є значна протяжність області розчину $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ на основі кристалічної ґратниці TiB_2 (гексагональної ґратниці зі співвідношенням періодів $c/a \cong 1,07$ [265]). Лінійні зміни періодів a і c ґратниці TiB_2 зі збільшенням вмісту WB_2 у розчині є характерними для мікрокристалічного стану за рівноважних умов у інтервалі від нуля до граничного складу (62 мол.% WB_2) [266], а в йонно-плазмових нанокристалічних конденсатах [267] при більшому розчиненні сполуки WB_2 (або частіше запи-

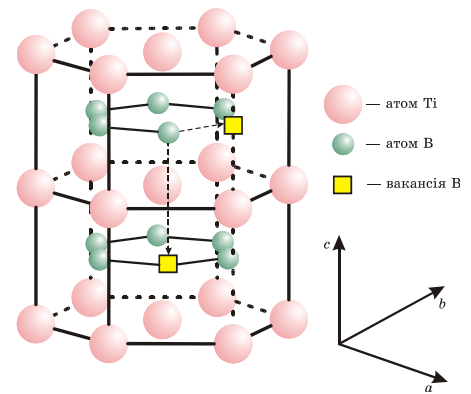


Рис. 1.16. Позиції атомів і борових вакансій у гексагональному кристалі TiB_2 [254].

суваної у відповідності до структурного типу як W_2B_5 [243, 251]) вони набувають і немонотонного характеру (рис. 1.17).

Для з'ясування причин немонотонної зміни періодів ґратниці твердого розчину в конденсатах виділяють три інтервали складів, яким властиві різні структурні особливості: 1) 0–62 мол.% W_2B_5 в розчині $(Ti,W)B_2$, для якого спостерігається монотонна зміна періодів ґратниці, та 2) 62–85 мол.% W_2B_5 і 3) понад 85 мол.% W_2B_5 в розчині $(Ti,W)B_2$, для яких спостерігаються різні за типом немонотонності.

Особливості змін структури для першого концентраційного інтервалу розглядалися в працях [268–270]. Тут формування кристалітів відповідного розчину $(Ti,W)B_2$ [263] відбувається з переважною орієнтацією їх площини (00.1) паралельно до поверхні росту [271]. Структурні особливості у наступних двох інтервалах концентрацій пов'язані зі зміною як площини переважної орієнтації зростаючих кристалітів розчину $(Ti,W)B_2$, так і фазового складу матеріялу конденсату. Наприклад, у концентраційному інтервалі, в якому співвідношення кількостей атомів Ti/W змінюється від 0,61 до 0,2 (що відповідає вмісту 62–84 мол.% W_2B_5) у розчині, останній залишається єдиною фазою, але з'являється й друга виражена текстура кристалітів твердого розчину — (10.1). Ще однією особливістю, властивою конденсатам вже в межах цього інтервалу, є виникнення при $T_{\text{п}} \geq 1073$ К кристалітів збідненої на атоми В додаткової фази типу $(W,Ti)B$ (із ґратницею типу $B1-NaCl$ просторової групи $Fm\bar{3}m$ та періодом $a \cong 0,4198$ нм), причому між ними і кристалітами фази типу $(Ti,W)B_2$ усталюється орієнтаційний зв'язок, і зміна площини переважної орієнтації кристалітів розчину $(Ti,W)B_2$ на (10.1) супроводжується зміною переважної орієнтації кристалітів фази $(W,Ti)B$ на (100). Для третього концентраційного інтервалу при співвідношенні кількостей атомів $Ti/W \leq 0,20$ навіть за відносно низьких температур конденсації (873–973 К), як друга, з'являється фаза β -WB на основі W з нестачею В у порівнянні з диборидом. При зниженні співвідношення Ti/W

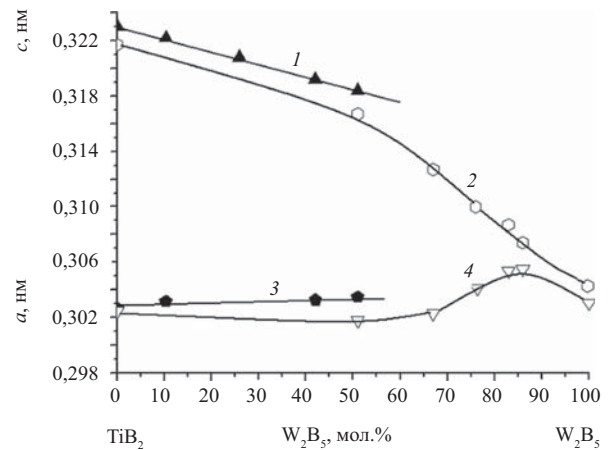


Рис. 1.17. Залежності параметрів c (криві 1, 2) і a (криві 3, 4) гексагональної ґратниці кристалу $(Ti,W)B_2$ від вмісту «складової» W_2B_5 [264]: у масивнім мікрокристалічному матеріялі (1, 3); в нанокристалічному йонно-плазмовім покритті при $T_{\text{п}} \cong 973$ К (2, 4).

конденсатах від 0,15 до 0,02 співвідношення об'ємних вмістів фаз $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ і $\beta\text{-WB}$ у покриттях, одержаних при $T_n = 973 \text{ K}$, змінюється від 55/45 до 7/93, а розміри кристалічних складових конденсату зменшуються до величин в кілька нанометрів. (Зазначимо, що ступінь досконалости кристалітів контролюють кількома експериментальними методами [264, 272–274], а її еволюцію у часі в результаті процесів самоорганізації, зокрема, за умов радіаційного чинника впливу на формування стану структури [270], перспективно прогнозувати кількісними методами синергетики, зокрема, теорії біфуркацій та ін. [274, 275].)

Високотемпературний відпал при $T_a = 1293 \text{ K}$ не призводить до помітної зміни розмірів кристалітів твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$, але стимулює рекристалізаційні процеси в менших за розмірами кристалітах фази $\beta\text{-WB}$. Так, для співвідношення $\text{Ti/W} = 0,15$ розмір кристалітів $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ упродовж відпалу при $T_a = 1293 \text{ K}$ практично не змінюється ($\cong 7 \text{ nm}$), а кристаліти $\beta\text{-WB}$ збільшуються у середньому від 2,5 нм до 3,2 нм; питомий об'ємний вміст фази $\beta\text{-WB}$ зростає, що обумовлено ефектом зменшення вмісту атомів В у покритті при його відпалі [276].

Основною причиною зменшення середнього розміру кристалітів зі зниженням вмісту атомів Ті у конденсаті вважають те, що в порівнянні з атомами Ті, атоми W, як елемента з високим (квантово-статистичним) внеском стабільної електронної $5d^4$ -конфігурації [277], мають сильний зв'язок Me-Me й ослаблений зв'язок Me-B : у матеріалах із шаруватою структурою пакування атомів, до яких належать і дибориди, деформація зсуву під дією напружень в основному визначається зчепленням між шарами В й металу [265]; тому заміщення атомів Ті атомами W у твердому розчині призводить до послаблення зв'язку Me-B у напружених конденсатах, що має супроводжуватися на стадії формування покриття більш інтенсивним подрібненням кристалітів (зменшенням їх середнього розміру). Перехід до конденсатів із чистого бориду вольфраму призводить до формування в основному аморфоподібної структури з розміром кристалітів, меншим за 1 нм. Другою причиною може бути збіднення по атомах В (в порівнянні з диборидом) фази типу $\beta\text{-WB}$.

Щодо причин розтягувальної макродеформації (наприклад, у 0,7%) в нанокристалітах фази $\beta\text{-WB}$ конденсату (на кремнійовім підложжі) і зниження величини деформації стиску в кристалітах $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ при зменшенні їх розміру припускають, що в основі лежить ефект підвищення (в кілька разів у порівнянні з масивним матеріалом [278]) коефіцієнта термічного розширення α (понад $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при співвід-

ношенні $Ti/W \cong 0,02$) при збільшенні питомого об'ємного внеску атомів, розташованих у міжкристалітних межах, які перебувають у метастабільному аморфоподібному структурному стані з надлишковою вільною енергією в порівнянні з атомами у кристалітах (навіть без врахування структурних ефектів напружень стиску [279]).

Розглянемо закономірності формування нерівноважної структури йонно-плазмових конденсатів квазібінарних боридних систем [280]. У плівках системи 83 мол.% W_2B_5 –17 мол.% TiB_2 при збільшенні температури конденсації від 350 до 870 К спостерігається зміна типу структурного стану. Зокрема, стан конденсатів, одержаних при $T_c = 350$ К, є близьким до аморфо-кластерного. З підвищенням T_c до 570 К спостерігається утворення другої (нанокристалічної) фракції твердого розчину. Одержані результати для диборидної системи розглянемо за концепцією про мінімізацію вільної енергії [280, 281]. Умову появи аморфоподібної структури за низьких T_c (зокрема, $T_c = 370$ К, що відповідає найвищій температурі переохолодження за термалізації високоенергетичних частинок, що осаджуються) умовно подамо схемою на рис. 1.18, 1 (в моделю конденсації «пара–аморф» [280, 281], застосовному також для осадження пара-плазмових потоків за $T_c < T_m/3$, аморфну структуру, що утворюється, можна розглядати як переохоложену рідину). Термодинамічну умову, за якої аморфоподібна фракція (a) співіснує з нанокристалічною (що проявляється за $T_c = 570$ К) представимо схемою на рис. 1.18, 2, де співвідношення кристалічної й аморфної фракцій визначається за правилом відрізків на загальній дотичній [282]. Виникнення нерівноважного стану пересиченого твердого розчину відбувається внаслідок «загартування» аморфоподібного стану, термодинамічно стабільного за тих пересичень, але метастабільного (або лабільного) відносно кристалічного стану (κ), що утворюється. Більш висока $T_c = 870$ К відповідає найнижчій температурі переохолодження і найвищій тер-

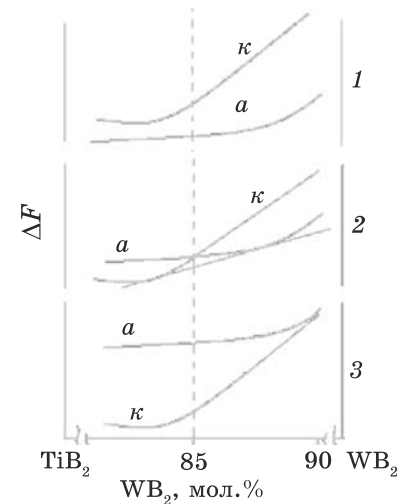


Рис. 1.18. Схематичне представлення концентраційної залежності зміни вільної енергії ΔF для конденсатів $(Ti,W)B_2$, одержаних при $T_c = 370$ (1), 570 (2), 870 К (3), для яких переохолодження ΔT в результаті термалізації частинок, що осаджуються, співвідносяться як $\Delta T_1 > \Delta T_2 > \Delta T_3$ [280].

мостимульованій рухливості частинок, що осаджувалися, на поверхні. Це призводить до формування лише кристалічної структури за схемою, представленою на рис. 1.18, 3.

В площині плівки середній розмір кристалітів L_{\parallel} становить кілька нанометрів і мало змінюється з температурою конденсації в порівнянні зі зміною їхнього середнього розміру L_{\perp} в напрямку нормалі до плівки (табл. 1.2). Найпомітнішою така відмінність стає з появою текстури росту з характерною віссю $[00.1]$, що збігається з напрямком падіння плівкоутворю-

вальних частинок; це стимулюється дією напружень стиску в площині росту плівки і обумовлюється прагненням системи мінімізувати вплив радіаційного чинника при осадженні плівкоутворювальних частинок (енергія яких сягає й десятків eV) [283].

У конденсатах, яких одержано за $T_c \geq 1243$ К, з підвищенням T_c змінюється доконалість текстури, що супроводжується додатковою дезорієнтацією кристалітів через зменшення їх розмірів у напрямку вісі текстури $[00.1]$ внаслідок утворення у неметалевій підґратниці серед атомів В підвищеної кількості вакансій (передусім, структурних і нерівноважних). Це послаблює зчеплення між шарами металевими (W, Ti) А і неметалевими (В) Н (рис. 1.13, а), які чергуються уздовж напрямку $[00.1]$ [269, 280, 284]. (В змішаних конденсатах навіть утворення рівноважних додаткових вакансій є ентропійнообумовленим.)

Щодо кінетики початкових стадій структурного «упорядкування», зокрема, утворення упорядкованої наноструктури через концентраційне розшарування у металевій підсистемі, конденсатів твердих розчинів $(Ti, W)B_2$, що відбувається без утворення некогерентної міжфазної межі, то для її дослідження застосовують методу малокутового розсіяння Рентгенових променів (МКРРП) поблизу нульового вузла оберненої дифракційної ґратниці. Інтерференційний максимум спостерігається у вузлі $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ завжди, незалежно від внутрішньої структури зразка, тому що різниця ходу для хвиль (довжиною λ), розсіяних (під кутом θ) йонами, розташованими в будь-якій послідовності усередині зразка, дорівнює 0 при $q \rightarrow 0$ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ — модуль вектора розсіяння \mathbf{q}); інтерференційний максимум МКРРП у вузлі $\mathbf{0}$ є і для зразків, що перебувають у клас-

Залежність розмірів кристалітів твердих розчинів у конденсатах 83 мол.% W_2B_5 —17 мол.% TiB_2 від температури конденсації T_c [280]

T_c , К	L_{\perp} , нм	L_{\parallel} , нм
350	1,5	1,4
570	17	4,0
770	20	4,2
870	17	4,1
1170	8,1	4,7

терному або аморфному мікроструктурних станах.

Характерною рисою конденсатів розчинів боридів є утворення областей упорядкування, корельовано розташованих у об'ємі плівки (рис. 1.19), що видно з появи максимуму на кривих МКРРП при $q \cong 0,15-0,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Концентраційне впорядкування проявляється в таких конденсатах виразно вже за час конденсації у 60 хв. Найімовірніший період концентраційної хвилі впорядкування $l = 2\pi/q_{\max}$,

де q_{\max} — положення кореляційного максимуму на кривій $I(q)$ [285], для системи W–Ti–B у температурному інтервалі 623–1143 К є майже незмінним і дорівнює 3,7–3,8 нм. (За $T_c < 570$ К формується структура, близька до аморфної, і впорядкування можна вважати переважно концентраційним, що є початковою стадією концентраційно-структурного перетворення; рис. 1.19.) Для диборидного твердого розчину довжини концентраційних хвиль впорядкування є доволі близькими (3,7–4,0 нм) в широкому інтервалі температур конденсації (370–870 К). Майже незмінність l для таких T_c разом з тим фактом, що зі збільшенням T_c підвищується і ступінь досконалости порядку, а це проявляється у зростанні інтенсивності кореляційного максимуму (рис. 1.19), є ознакою утворення модульованої структури за механізмом спинодального розпаду [282].

За відносною зміною інтенсивності кореляційного піка на кривих МКРРП оцінено кінетичні характеристики «впорядкування» [264, 280], зокрема, залежності коефіцієнта взаємної дифузії \tilde{D} в металевій підсистемі від T_c для системи W–Ti–B (рис. 1.20): при $T_c = 350-870$ К значення коефіцієнта лежать в інтервалі $10^{-19}-10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, що відповідає значенням для дифузії Ti у в масивному зразку вольфраму, але зі зміщенням на 200–250 К у бік підвищених температур (до 1070–1129 К в масиві [286] замість 830–870 К для конденсатів).

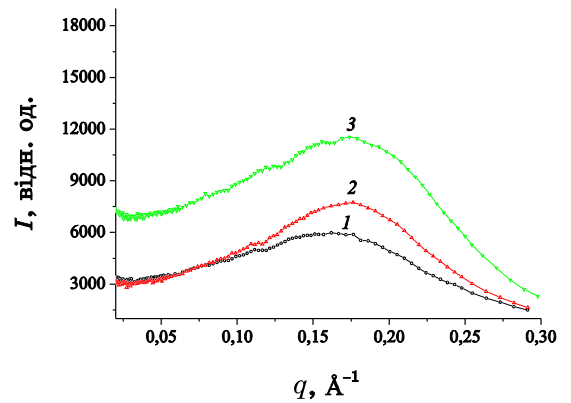


Рис. 1.19. Криві МКРРП для конденсатів $\text{TiB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$, одержаних при $T_c = 350$ (1), 570 (2), 870 К (3) [280].

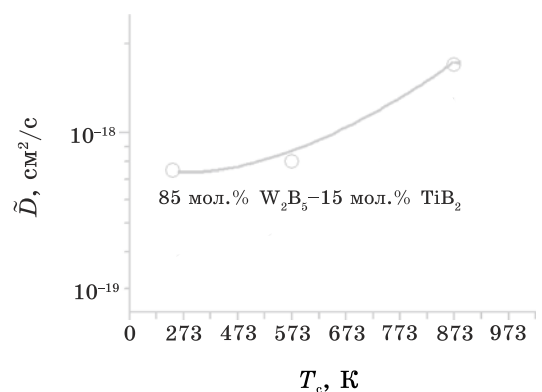


Рис. 1.20. Залежність коефіцієнта взаємної дифузії в металевій підсистемі від температури конденсації для системи W–Ti–B (○) [280].

У випадку квазибінарних перерізів потрійних систем типу фаз втілення неметалеві атоми В при розшаруванні збагачують області з підвищеним вмістом атомів Ті; області з більшим вмістом атомів W, що утворюються в результаті розшарування, збіднюються на атоми В. Отже, у випадку розшарування розчинів втілення з підвищеною концентрацією вакансій у неметалевій підґратниці відбувається формування фаз на основі Ті, близьких за складом до стехіометрії, і фаз, що відповідають нижчому бориду вольфраму. Показником схильності до цього є приблизно п'ятикратне перевищення теплоти утворення боридів титану над теплою утворення боридів вольфраму. Формування в конденсатах наноструктурних станів з більшою питомою густиною послаблених міжпрошаркових зв'язків нагадує перехід матеріалу в передтопленний стан. Це стимулює, зокрема, ротаційну рухливість окремих структурних фрагментів. Структурний аспект передтоплення полягає в спонтанному фрагментуванні областей кристалів до нанометрових розмірів, що в нашому випадку відповідає стадії перебудови структури матеріалу через його перехід у нанокристалічний або кластерний стан в результаті теплового впливу [287]. За такого фрагментування дисбаланс силових зв'язків для різних напрямків може призвести до відмінності в зміні параметрів ґратниці й атомового розупорядкування. З переходом матеріалу на нанокристалічний і, особливо, кластерно-аморфний структурні рівні організації значення його термодинамічних параметрів наближаються до характерних для стану передтоплення. Основні структурні риси матеріалу при такому переході обумовлені порушенням далекого порядку зі збереженням близького порядку в розташуванні атомів. Значною мірою це позначається на рухливості атомів, призводить до збільшення на кілька порядків коефіцієнта дифузії \tilde{D} .

На рисунку 1.21 наведено криві МКРРП, що характеризують кінетику впорядкування для йонно-плазмових конденсатів твердого розчину $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$, одержаних розпорошенням цілі, складу 83 мол.% W_2B_5 –17 мол.% TiB_2 [288]. Збільшення температури конденсації T_c (час осадження становив $\cong 60$ хв.) призводить до підвищення ступеня досконалості структурного порядку, що супроводжується збільшенням інтенсивності кореляційного максимуму (рис. 1.21, криві 1–3). Збільшення тривалості ізотермічного відпалу також призводить до збільшення інтенсивності кореляційного максимуму на кривій $I(q)$. На рисунку 1.22 наведено характерні криві МКРРП для 30 і 90 хв. відпалу при $T_a = 870$ К. В досить великому часовому інтервалі спостерігається підвищення інтенсивності кореляційного максимуму на кривій

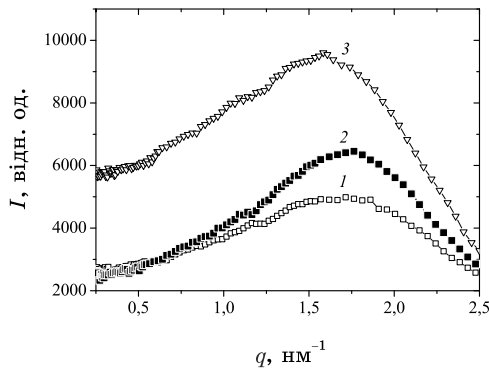


Рис. 1.21. Зміна кореляційного максимуму кривої інтенсивності МКРРП за різних температур конденсації покриттів (на алюмінійовій фольї) T_c : 1 — 350 К, 2 — 570 К, 3 — 870 К [288].

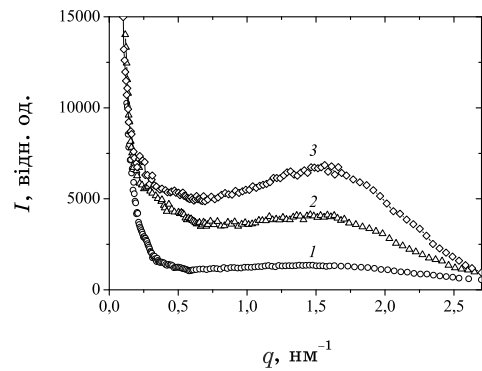


Рис. 1.22. Криві МКРРП для конденсатів квазібінарної боридної системи, підданих відпалу різної тривалості за $T_a = 870$ К: 1 — вихідний стан, 2 — 30 хв., 3 — 90 хв. [288].

$I(q)$, що свідчить про перебіг в усьому цьому часовому інтервалі упорядкування.

Для одержаних за різних температур і тривалостей конденсації та відпалювання плівок, яким відповідають малокутові криві $I(q)$, оцінено [284] коефіцієнт дифузії \tilde{D} , який, на відміну від коефіцієнта гетеродифузії при розшаруванні, має негативне значення (висхідна дифузія).

Виконані для широких інтервалів температур і тривалостей конденсації й відпалу оцінки показують, що рухливість атомів із збільшенням часу теплового впливу має тенденцію до зниження. За найкоротшого часу відпалювання у 5 хв. при $T_a = 720$ К середнє значення \tilde{D} в цьому часовому інтервалі — $\cong 9,0 \cdot 10^{-19}$ см²/с; при збільшенні часу відпалювання t_a до 20 хв. і 40 хв.

середні в цих часових інтервалах значення \tilde{D} зменшуються відповідно до $3,4 \cdot 10^{-19}$ см²/с і $1,9 \cdot 10^{-19}$ см²/с, а при відпалюванні за 60 хв. середнє значення \tilde{D} складає $9 \cdot 10^{-20}$ см²/с.

З рисунка 1.23 видно, що за початкових моментів відпалювання залежність коефіцієнта дифузії від часу відпалювання набуває «експоненційний» вид, що свідчить про більшу схильність до впорядкування конденсованої системи безпосередньо в метастабільному постконден-

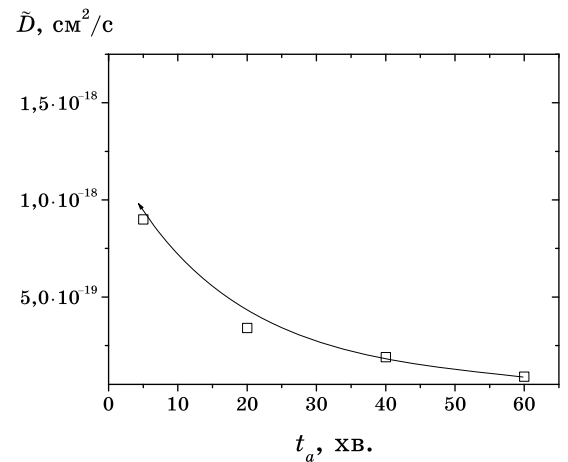


Рис. 1.23. Залежність коефіцієнта дифузії від часу відпалювання t_a конденсату при $T_a = 720$ К [288].

саційному стані. Оцінена з графіка $\tilde{D} = \tilde{D}(t_a)$ (рис. 1.23) величина в початкові моменти відпалювання конденсату при $T_a = 720$ К перевищує (за модулем) $1,5 \cdot 10^{-18}$ см²/с. Характерно, що для відпалювання за 5 хв. конденсату 62 мол.% W₂B₅–38 мол.% TiB₂ при $T_a = 720$ К оцінка дифузійної рухливості при впорядкуванні дає значення $\tilde{D} \cong -7,0 \cdot 10^{-19}$ см²/с, яке є меншим за модулем порівняно з $\tilde{D} \cong -9,0 \cdot 10^{-19}$ см²/с, що одержано для того ж часу відпалу конденсату 83 мол.% W₂B₅–17 мол.% TiB₂. Зі збільшенням T_a до 870 К і з наближенням до початкової часової стадії структурного впорядкування \tilde{D} змінюється суттєвіше: від $-1,8 \cdot 10^{-18}$ см²/с упродовж відпалювання за 30 хв. до $-(0,7-0,8) \cdot 10^{-18}$ см²/с за час відпалювання у 90 хв. (рис. 1.24).

При тривалому тепловому впливі дифузійна рухливість атомів при концентраційно-структурним упорядкуванні близька за величиною до коефіцієнта гетеродифузії атомів в інтерметалідах, що свідчить про домінування дифузії металевих атомів у процесі структурного впорядкування; в свою чергу, процес упорядкування металевих атомів (W, Ti) є визначальним у кінетиці зміни інтенсивності кореляційного максимуму на кривих МКРРП. Під дією термічного фактора, як у процесі формування конденсату, так і при постконденсаційному відпалі, в йонно-плазмових конденсатах твердого розчину (Ti,W)B₂ відбувається концентраційне упорядкування, що призводить до формування модульованої структури. Найефективніше цей процес відбувається на початковій стадії, про що свідчить підвищення коефіцієнта дифузійної рухливості при зменшенні часу термічного впливу на вихідний метастабільний стан конденсату (Ti,W)B₂. Висока інтенсивність кореляційного піка твердого розчину свідчить про велику відбивність атомів, які впорядковуються, щодо Рентгенових променів, а це є характерним для атомів металевої підсистеми і знаходить своє підтвердження у величині коефіцієнта дифузійної рухливості, яка близька до коефіцієнта гетеродифузії в інтерметалідах.

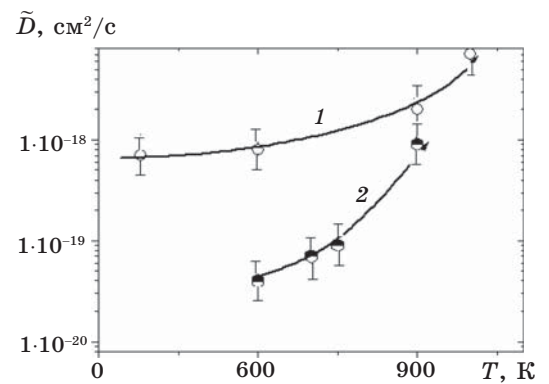


Рис. 1.24. Температурна залежність коефіцієнта дифузії при структурному упорядкуванні: 1 — T_c , 2 — T_a [288].

Висновки до розділу 1

В результаті огляду літератури обґрунтовано актуальність оцінювання кінетичних параметрів міграції атомів компонентів розглянутих систем, а також важливість адекватного оцінювання тих рівноважних значень характеристик систем, що досягаються в результаті їхньої релаксації (процесу приведення до термодинамічної рівноваги). Більшість з розроблених досі моделей структуроутворення і еволюції властивостей систем або спираються на дані експерименту, або ж апробуються на експериментальних даних, які, як правило, відповідають поточним, проміжним станам систем, надто далеким від рівноваги, хоча вже запропоновані моделі таку рівновагу найчастіше припускають. Тому може виникнути потреба у істотному модифікуванні запропонованих моделей; більше того, власне рівноважні значення характеристик є невід’ємними параметрами фізичної кінетики їхньої часової еволюції.

1. Значення ймовірностей перескоків йонів Ni і швидкостей встановлення рівноважного близького порядку у стопах ГЦК-Ni–Al за різних температур пов’язані з коефіцієнтами (само)дифузії йонів Ni і енергією активації. Ці величини характеризують об’ємну дифузію, що перебігає навіть за порівняно невисоких температур. Узгодженість їх значень з відомими з літератури даними, одержаними за методом радіоактивних ізотопів, має свідчити про надійність визначення мікро- і макроскопічних дифузійних характеристик. Натомість метода дифузного розсіяння променів уможливило визначити макроскопічні характеристики дифузії за порівняно низьких температур, недоступні для звичайних метод вивчення дифузійних процесів.

2. За літературними даними мірювання інтенсивності розсіяння променів у стопах ГЦК-Ni–Al (для точок \mathbf{k}_x , $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$ оберненого простору) можна оцінити $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$ — Фур’є-образи енергій «змішання» атомів. У наближенні самоузгодженого поля ці два параметри визначають вільну енергію й термодинаміку ГЦК-Ni–Al.

3. Дослідження залежностей параметрів $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$ від температури й концентрації для стопів ГЦК-Ni–Al має важливе значення. Такі стопи можуть бути (слабо) феромагнітними, і знайдені для них енергетичні параметри $\tilde{w}(\mathbf{k})$ містять в собі магнетну складову, пов’язану з обмінною взаємодією спінів, локалізованих на йонах Ni.

4. Причини, що призводять до залежності параметрів типу $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$ від температури й складу стопу, можна пов’язати як з магнетизмом стопів, так і істотним фактором розмірної невідповідності йонів Al та Ni. Концентраційну залежність $\tilde{w}(\mathbf{k})$ для деяких \mathbf{k} можна частково пов’язати з Коновою особливістю в околі точки \mathbf{k} оберненого простору (обумовленою внеском енергії електронів провідності в сумарну енергію стопу) лише за певних умов (температури тощо).

5. Наближення, що лежать в основі формули, яку використовують зазвичай для оцінювання енергетичних параметрів $\tilde{w}(\mathbf{k})$ за даними про інтенсивність дифузного розсіяння (зокрема, неврахування нерівноважності стопу у дифракційному експерименті, а також ефектів кореляції атомів і міжатомової взаємодії на будь-яких віддальх) також «приводять» до температурної залежності, але із завищенням або заниженням абсолютних значень $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$. Внаслідок такого оцінювання $\tilde{w}(\mathbf{k})$ за наближеною формулою одержуються не дійсні значення цих параметрів, а деякі ефективні значення $\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$, що включають в себе й кореляційні ефекти.

6. Розрахунки вільної енергії в широкому інтервалі температур і складів мають уточнити діаграму рівноваг фаз для твердих розчинів в області стабільності гранецентрованої кубічної або простої гексагональної ґратниць (зокрема, вони мають уможливити не тільки проаналізувати відомі й часто суперечні одне одному експериментальні дані, але й з достатнім ступенем надійності відновити невідомі деталі діаграми рівноваг, експериментальне виявлення яких є доволі складним).

7. Застосовні методи уточнення діаграм рівноваг фаз мають не потребувати припущення про те, що енергія «змішання» атомів відмінна від нуля лише для вузлів, що є найближчими чи наступними за найближчими сусідами. Експериментальні дані, що використовуються для деталізації діаграм рівноваг, мають бути повністю незалежними: енергетичні параметри, що визначають вільну енергію й інші термодинамічні характеристики стопу (рівноважні значення параметрів далекого атомового порядку, температури Курнакова, хемічну активність тощо) мають оцінюватися за допомогою даних, одержаних методом дифузного розсіяння випромінювання.

8. Дифузія атомів у впорядкованих алюмінідах ніклю описується суперпозицією діючих механізмів («каналів») міграції за участю вакансій і потрійних дефектів та по суті циклями: ніклевими підґратницями, антиструктурними мітками тощо, в тому числі зі стрибками до другої координаційної сфери відразу. Актуальним є визначення параметрів релаксації за кожним з цих «паралельних сценарів».

9. Дифузійна рухливість металевих атомів при концентраційно-структурнім упорядкуванні твердого розчину $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ близька за величиною до коефіцієнта гетеродифузії атомів в інтерметалідах, що свідчить про домінування міграції металевих атомів у процесі структурного впорядкування; зате процес упорядкування металевих атомів маємо уважати визначальним у кінетиці зміни інтенсивності кореляційного максимуму на кривих малокутового розсіяння Рентгенових променів. Актуальною є характеристика матеріалів за кожним із структурних типів порядку.

РОЗДІЛ 2

ОЦІНЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФУЗІЇ АТОМІВ І КІНЕТИКИ РЕЛАКСАЦІЇ СТОПВ ГЦК-Ni-Al

2.1. Схема оцінювання ймовірностей міжатомових перескоків

Як це зазначалося (п. 1.3), дані про кінетику дифузного розсіяння, пов'язаного із близьким порядком, уможлиблюють визначити характеристики елементарних актів дифузії — ймовірності перескоків атомів різного сорту в різні вузли ґратниці. Кожній температурі й концентрації стопу відповідає свій рівноважний ступінь близького порядку. Різке загартування з високотемпературного неупорядкованого стану в інший, низькотемпературний стан має призвести до релаксації вихідного ступеня близького порядку до його нового рівноважного значення. Оскільки ця релаксація здійснюється за рахунок міграції атомів на віддалі порядку міжвузлових, її вивчення відкриває можливості для дослідження елементарних актів дифузії. У видатних роботах [65, 66] було показано, що еволюція інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів у кожній точці оберненого простору за рахунок релаксації близького порядку однозначно пов'язана з Фур'є-компонентами ймовірностей атомових перескоків в елементарних актах дифузії. Отже, вивчаючи зміну інтенсивності дифузного розсіяння, можна одержати таку інформацію про процеси дифузії, яку не вдається добути за допомогою існуючих метод дослідження.

Для випадку бінарного стопу із суттєво різними коефіцієнтами дифузії компонентів часова залежність інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язана з релаксацією близького порядку, згідно з [65, 66] має вигляд (див. п. 1.3):

$$\Delta I(\mathbf{k}, t) = \Delta I(\mathbf{k}, 0) e^{-2\lambda_\alpha(\mathbf{k})t}, \quad (2.1)$$

де $\Delta I(\mathbf{k}, t) = I(\mathbf{k}, t) - I(\mathbf{k}, \infty)$; $I(\mathbf{k}, t)$ — інтенсивність дифузного розсіяння в момент часу t у точці \mathbf{k} , відлічуваній від найближчого вузла оберненої ґратниці; $I(\mathbf{k}, \infty)$ — рівноважне значення інтенсивності; $-\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ має смисл Фур'є-компоненти ймовірностей міжвузлових перескоків (у одиницю часу) атомів сорту α у вузли \mathbf{r} , що відбуваються в «потенціалі» поля міжатомових взаємодій, створюваного концентраційною неоднорідністю атомів сорту α у «нульовому» вузлі. Величину $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ можна представити у вигляді [65, 66]:

$$\lambda_\alpha(\mathbf{k}) = \lambda_\alpha^0(\mathbf{k}) [1 + \varphi_\alpha(\mathbf{k})], \quad (2.2)$$

де $\varphi_\alpha(\mathbf{k})$ пов'язана з Фур'є-компонентами «потенціалів» міжатомових взаємодій. В ідеальному розчині $\varphi_\alpha(\mathbf{k}) = 0$, і ця функція характеризує вплив на дифузію неідеальності твердого розчину. Величина $2\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$ має смисл оберненого часу релаксації інтенсивності в ідеальному твердому розчині. Фур'є-оригінал функції $\lambda_\alpha^0(\mathbf{k})$, узятий зі знаком мінус ($-\Lambda_\alpha^0(\mathbf{r})$), є ймовірністю атомового перескоку невзаємодіючого атома α з «нульового» вузла у вузол \mathbf{r} в елементарному акті дифузії. У роботах [65, 66] було показано, що при переході до континуальної границі (до малих \mathbf{k})

$$\lambda_\alpha(\mathbf{k}) \simeq D_\alpha k^2, \quad \lambda_\alpha^0(\mathbf{k}) \simeq D_\alpha^* k^2, \quad (2.3)$$

де D_α — коефіцієнт дифузії, а D_α^* — коефіцієнт самодифузії компонента α . Основні результати теорії [65, 66], представлені тут формулами (2.1)–(2.3), уможливають із часової залежності інтенсивності розсіяння оцінити ймовірності міжвузлових перескоків $-\Lambda_\alpha(\mathbf{r})$ атомів сорту α у різні вузли \mathbf{r} , а також коефіцієнт дифузії D_α цих атомів у твердому розчині; можна також оцінити аналогічні величини $-\Lambda_\alpha^0(\mathbf{r})$ й D_α^* для ідеального твердого розчину.

Формула (2.1) описує часову залежність інтенсивності $I(\mathbf{k}, t)$ у вигляді простої експоненційної залежності з одним незалежним параметром $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$ тільки для випадку бінарних стопів із суттєво різними швидкостями дифузії атомів різних компонентів. Це означає, що еволюція близького порядку, а, отже, і інтенсивності дифузного розсіяння, відбувається за рахунок дифузії «повільніше» мігруючих йонів сорту α . «Швидкіші» атоми іншого сорту в кожний момент часу адіабатичним чином підбудовуються до «повільних» йонів. Критерієм справедливості цього, а, отже, і справедливості формули (2.1) є виконання умов:

$$\lambda_1(\mathbf{k})/\lambda_2(\mathbf{k}) \ll 1 \quad \text{і} \quad \lambda_1(\mathbf{k})t_0 \cong 1, \quad (2.4)$$

де індекси 1 і 2 позначають сортність атомів, t_0 — характерний час зміни інтенсивності. При невиконанні цих умов формула (2.1) має більш складний вигляд [66].

Задля оцінювання цих величин для дифузії атомів Ni оберемо значення енергії активації $Q_{Ni} = 3,596$ еВ/атом; його одержано для стопу з 25 ат.% Al (див. табл. 1.1). Для дифузії атомів Al візьмемо значення $Q_{Al} = 3,524$ еВ/атом, яке відповідає дифузії атомів Al у Ni_3Al . Передекспонентний множник в обох випадках можна узяти порядку $1,5 \cdot 10^{-2}$ м²/с і $1 \cdot 10^{-2}$ м²/с відповідно. Виконана оцінка показує, що часова залежність, що спостерігається у відповідних роботах, для інтенсивності дифузного

розсіяння пов'язана з дифузією більш «повільно» мігруючих йонів Ni, які переміщуються в «атмосфері» з атомів Al, що адіабатичним чином підладжуються за атомами Ni; так, при 573 K маємо:

$$\frac{\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})}{\lambda_{\text{Al}}(\mathbf{k})} \cong \frac{\lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{k})}{\lambda_{\text{Al}}^0(\mathbf{k})} < 0,35. \text{ Отже, такі оцінки показують,}$$

що атоми Ni і Al дифундують із суттєво різними швидкостями, і для оцінного опису часової залежності інтенсивності можна скористатися формулою (2.1). У цьому випадку $\ln|\Delta I(\mathbf{k}, t)|$ є лінійною функцією часу відпалювання t , і значення $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ для різних \mathbf{k} можна оцінювати з експериментальних значень інтенсивності $I(\mathbf{k}, t)$ по рівнянню (2.1) за допомогою методи найменших квадратів. При розрахунках величин $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ за допомогою методи найменших квадратів одночасно для кожного \mathbf{k} знаходяться величини $I(\mathbf{k}, 0)$ й $I(\mathbf{k}, \infty)$. Величина $I(\mathbf{k}, 0)$ — інтенсивність при нульовому часі відпалювання ($t = 0$) має бути близькою до інтенсивності, що відповідає стану загартування від заданої температури. Величина $I(\mathbf{k}, \infty)$ відповідає рівноважному значенню інтенсивності ($t = \infty$). Для розрахунків усіх цих величин формулу (2.1) зручно переписати в наступному вигляді:

$$I(\mathbf{k}, t) \cong I(\mathbf{k}, \infty) + \Delta I(\mathbf{k}, 0)e^{-2\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})t}. \quad (2.5)$$

Тоді величини $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$, $I(\mathbf{k}, \infty)$ й $\Delta I(\mathbf{k}, 0) = I(\mathbf{k}, 0) - I(\mathbf{k}, \infty)$ для кожного \mathbf{k} можна знайти в результаті мінімізації функціоналу:

$$\delta^2(\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k}), I(\mathbf{k}, \infty), \Delta I(\mathbf{k}, 0)) \cong \frac{1}{n^{\text{eff}}} \sum_{j=1}^{n^{\text{eff}}} \left(I^{\text{exp}}(\mathbf{k}, t_j) - I(\mathbf{k}, \infty) - \Delta I(\mathbf{k}, 0)e^{-2\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})t_j} \right)^2, \quad (2.6)$$

де $\{I^{\text{exp}}(\mathbf{k}, t_j)\}$ — експериментальні значення інтенсивності; n^{eff} — число різних значень $\{t_j\}$ часу відпалу t .

У зв'язку з тим, що в досліджуваному стопі Ni–Al дифузії обох компонентів відбуваються із суттєво різними швидкостями, вони здійснюються в основному через вакансійні або міжвузловинні механізми (за різними схемами; див. п. 1.6), хоча деякий внесок кільцевого механізму дифузії обох компонентів, який відбувається з однаковою швидкістю для атомів, що обмінюються вузлами, теж не виключений). Якщо дифузія перебігає по міжвузлях, то атом, що дифундує, в елементарному акті дифузії здійснює перескок на велику віддаль L в пошуках найближчої вакансії ($L \sim ac_V^{1/2}$, a — період ґратниці, c_V — концентрація вакансій). У цьому випадку Фур'є-компонента $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ мала б найбільше значення в області $k < 1/L$ ($\cong 10^{-1} - 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$),

тобто для малих \mathbf{k} . І навпаки, більш швидка релаксація інтенсивності при немалих \mathbf{k} ($ka \cong 1$) за певних температур свідчила б про малий внесок міжвузловинного механізму дифузії атомів Ni у твердому розчині Ni–Al.

З величин $\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ розраховуються Фур'є-оригінали $-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r})$, які, як це вже зазначалося, мають смисл імовірностей перескоку атома Ni у вузол \mathbf{r} , що відбувається в поле, створюваному концентраційною неоднорідністю атомів Ni у «нульовому» вузлі. Оцінювання величин $-\lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{k})$ виконується за методом найменших квадратів по рівнянню (2.2); для цього вираз (2.2) зручно переписати в \mathbf{r} -просторі [65, 66]:

$$-\Lambda_{\text{Ni}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{r}'} \Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{c(1-c)}{k_B T} \Psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}'), \quad (2.7)$$

де $-\Lambda_{\text{Ni}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — ймовірність перескоку атома Ni на віддаль $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ з вузла \mathbf{r}' у вузол \mathbf{r} ; $\Psi_{\text{Ni-Ni}}(\mathbf{r}')$ — потенціал, створюваний у вузлі \mathbf{r}' надлишком атомів Ni у «0»-вузлі.

Для загального випадку функції $\Psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''')$ визначено в [65]:

$$\Psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \left(\frac{\delta^2 \Delta F_{\text{conf}}}{\delta P_{\alpha}(\mathbf{r}'') \delta P_{\beta}(\mathbf{r}''')} \right)_{\substack{P_{\alpha}(\mathbf{r}'')=c_{\alpha}=c \\ P_{\beta}(\mathbf{r}''')=c_{\beta}=1-c}}, \quad (2.8)$$

де ΔF_{conf} — конфігураційнозалежна вільна енергія стопу, $P_{\alpha}(\mathbf{r}'')$ — ймовірність знайти атом α у вузлі \mathbf{r}'' , $c_{\alpha} = c$ — атомова частка компонента α . Для ідеального твердого розчину $\Psi_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \Psi_0 \delta_{\mathbf{r}'' \mathbf{r}'''}$, де $\Psi_0 \equiv \frac{k_B T}{c(1-c)}$, $\delta_{\mathbf{r}'' \mathbf{r}'''}$ — Кронекерів символ.

Взагалі-то, якщо лише $-\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$ є відомими, можна оцінити їх Фур'є-оригінали $\{-\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})\}$, які представляють ймовірності стрибків атомів α за одиницю часу у вузол \mathbf{R} зі всіх оточуючих вузлів $\{\mathbf{R}'\}$ у полі «потенціалу взаємочину» $\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$. Припустимо, що «потенціал» $\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$ при вузлі \mathbf{R}' сгенеровано, якщо мікроскопічна концентраційна неоднорідність має місце, наприклад, через локалізацію атома α у «нульовому» («центральному») вузлі. Отже, $\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$ представляє дію поля «потенціалу» через концентраційні неоднорідності (типу близького порядку) у неідеальному стопі. Маємо ідеальний стоп за відсутності такої дії. Напевне $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$ для всякого \mathbf{R} (в тому числі «нульового» вузла) у кристалічній ґратниці є пропорційною всім значенням $\{\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}')\}$. Із застосуванням оберненого Фур'є-перетвору у \mathbf{R} -простір $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$ можна записати наступним чином [97, 107]:

$$\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}) \cong \frac{c(1-c)}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} \Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \psi_{\alpha}(\mathbf{R}'),$$

де $-\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ представляє ймовірність стрибка атома α (у одиницю часу) з будь-якого вузла \mathbf{R}' у вузол \mathbf{R} в ідеальному твердому розчині, для якого «потенціали» $\{\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')\}$ дорівнюють ψ_0 (c — відносна частка атомів сорту α). Значення $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R})$ залежать від взаємного розташування вузлів ґратниці даної сингонії, тобто від набору можливих різниць $\{\mathbf{R} - \mathbf{R}'\}$ для кожного \mathbf{R} . У випадку класичного вакансійного механізму дифузії маємо брати до уваги атомові стрибки лише на віддалі між найближчими вузлами (рис. 2.1). Коли необ-

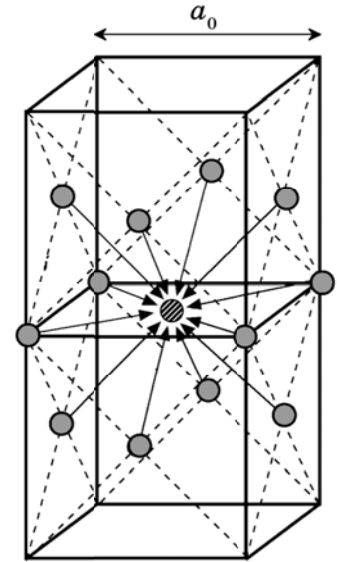


Рис. 2.1. Атомові стрибки у даний вузол (смугастий кружечок) з найближчих вузлів (сірі кружечки) в ГЦК-ґратниці.

хідно перевірити можливість іншого механізму дифузії (складніші дифузійні процеси), маємо розглядати декілька наборів значень: $\{\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_I)\}$, $\{\Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{II})\}$ та ін. Індекси I, II тощо стосуються стрибків у вузол \mathbf{R} з найближчих сусідніх вузлів $\{\mathbf{R}'_I\}$, з наступних за найближчими вузлів $\{\mathbf{R}'_{II}\}$ і т.д. Аналогічні моделі вже було розглянуто в [89, 97, 107]. В [89] було запропоновано лише «альгоритм», але рухливості не оцінювалися. (В [97] автори розглянули атомові стрибки лише в межах першої координаційної сфери в ОЦК-ґратниці.).

Зробимо наступні припущення. По-перше, нехай $\psi_{\alpha}(\mathbf{R}')$ є ненульовою функцією лише в межах шести координаційних сфер навколо «нульового» вузла. По-друге, ймовірність атомового стрибка має ненульові значення лише для двох координаційних сфер. Отже,

$$\begin{aligned} \Lambda_{\alpha}^0(\mathbf{0}) &= \Lambda_{\alpha 0}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_I) = \Lambda_{\alpha I}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{\alpha}^0(R_{II}) = \Lambda_{\alpha II}^0 \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(\mathbf{0}) = \psi_{\alpha 0} \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(R_I) &= \psi_{\alpha I} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{II}) = \psi_{\alpha II} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{III}) = \psi_{\alpha III} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{IV}) = \psi_{\alpha IV} \neq 0, \\ \psi_{\alpha}(R_V) &= \psi_{\alpha V} \neq 0, \quad \psi_{\alpha}(R_{VI}) = \psi_{\alpha VI} \neq 0, \end{aligned}$$

де R_I, R_{II} тощо є радіусами 1-ї, 2-ї і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності $\Lambda_{\alpha III}^0, \Lambda_{\alpha IV}^0$ тощо та значення «потенціальної» функції $\psi_{\alpha VII}, \psi_{\alpha VIII}$ тощо дорівнюють нулю). Для визначеності припустимо, що атом α локалізується у « $\mathbf{0}$ »-вузлі (з $\mathbf{R} = \mathbf{0}$). Тоді можна записати (див. також [89, 107]):

$$\begin{aligned}
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_0(000)) &\cong 12\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 6\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_I(110)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \\
&+ 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{II}(200)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \\
&+ 4\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha 0}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{III}(211)) &\cong 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \\
&+ \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{IV}(220)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right] + 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + 2\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_V(310)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha I}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VI}(222)) &\cong 3\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + 3\Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha 0}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VII}(321)) &\cong \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha III}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha V}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha IV}}{\Psi_0} \right], \\
\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_{VIII}(400)) &\cong 4\Lambda_{\alpha I}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha VI}}{\Psi_0} \right] + \Lambda_{\alpha II}^0 \left[\frac{\Psi_{\alpha II}}{\Psi_0} \right].
\end{aligned}$$

Тут (lmn) для $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_n(lmn))$ задають координати вузлів у звичайній для кубічної ґратниці системі з трансляційними векторами $[100]$, $[010]$, $[001]$ вздовж напрямків осей Ox , Oy , Oz відповідно (маються на увазі координати (lmn) у одиницях $a_0/2$, де a_0 — параметер ГЦК-ґратниці). $-\Lambda_{\alpha 0}^0$ — це ймовірність (у одиницю часу) для атома α залишитись у виділеному вузлі; $\Psi_{\alpha 0}$ — значення «потенціальної» функції у «нульовому» вузлі. Значення $\Lambda_{\alpha}(\mathbf{R}_n(lmn))$ обчислюються через обернений Фур'є-перетвір

значень $\lambda_\alpha(\mathbf{k})$, яких можна оцінити на основі кінетичного моделю (наприклад, (2.1)) з використанням наявних експериментальних даних для стопу ГЦК-Ni-Al. Фур'є-оригінал ймовірності для атома встрибнути у вузол \mathbf{R} ГЦК-гратниці є наступним:

$$\Lambda_\alpha(\mathbf{R}) = K(lmn) \sum_{k_1 k_2 k_3} \lambda_\alpha(k_1 k_2 k_3) \cos(2\pi k_1 l) \cos(2\pi k_2 m) \cos(2\pi k_3 n),$$

де K — геометричний коефіцієнт, що залежить від $\mathbf{R}(lmn)$. За ймовірностями атомових стрибків можна розрахувати макроскопічні дифузійні характеристики, тобто коефіцієнти дифузії і самодифузії «повільних» йонів α . Довгохвильовий граничний перехід від дискретного міграційного процесу до континуального перенесення поряд з припущенням про рівноймовірні атомові стрибки у вузли в межах однієї й тієї ж координаційної сфери (відносно «нульового» вузла) призводять до формул для дифузійних рухливостей у ідеальному (D_α^*) і неідеальному (D_α) кубічних розчинах

$$[56, 89, 97] \text{ (див. далі): } D_\alpha^* \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_\alpha^0(R_n) R_n^2 Z_n, \quad D_\alpha \approx -\frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_\alpha(R_n) R_n^2 Z_n, \text{ де } Z_n \text{ — коор-}$$

динаційне число для n -ї координаційної сфери радіусом R_n .

Величини $-\Lambda_{Ni}(\mathbf{r})$ взагалі-то немонотонно змінюються зі збільшенням радіюса координаційної сфери, і вони можуть бути великими для ряду. Як можна обґрунтувати такий їхній характер? З виразу (2.7) і зроблених припущень про $\Lambda_{Ni}^0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ випливає, що ймовірність $-\Lambda_{Ni}(\mathbf{r})$ міжвузлового перескоку атома Ni у вузол \mathbf{r} із сусідніх з ним вузлів \mathbf{r}' у полі, створюваному надлишком атомів Ni у «нулі», визначається значенням цього поля у вузлі \mathbf{r}' . Вона буде вище в тих вузлах \mathbf{r} , у яких положення атома Ni буде енергетично більш вигідним, аніж у сусідніх вузлах \mathbf{r}' . Отже, ймовірність стрибка атома Ni у вузлі \mathbf{r} з його найближчого оточення має-таки носити немонотонний характер. А складна картина міжвузлових перескоків в елементарних актах дифузії визначається характером близького порядку, а, отже, і характером міжатомової взаємодії. Характеристикою міжатомової взаємодії в такому разі є функція $\psi_{Ni-Ni}(\mathbf{r}')$. У виразі типу (2.2) міжатомова взаємодія характеризується функцією $\phi_{Ni}(\mathbf{k})$. Для ідеального твердого розчину $\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) = \lambda_{Ni}^0(\mathbf{k})$, а всі величини $\psi_{Ni-Ni}(\mathbf{r}')$ для будь-яких \mathbf{r}' (крім $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$) тотожно дорівнюють нулю; не дорівнюють нулю лише величини $\Lambda_{Ni}^0(\mathbf{R}_0(000)) = \Lambda_{\alpha 0}^0$, $\Lambda_{Ni}^0(\mathbf{R}_I(110)) = \Lambda_{\alpha I}^0$, $\Lambda_{Ni}^0(\mathbf{R}_{II}(200)) = \Lambda_{\alpha II}^0$.

Вже зазначалося, що вивчення часової залежності близького порядку й інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного з близьким порядком, уможливує оці-

нити не лише ймовірності перескоків атомів в елементарних актах дифузії, але також визначити макроскопічні дифузійні характеристики — коефіцієнти дифузії й самодифузії. У роботі [66] було показано, що континуальним аналогом виразу (2.2) для $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ є Даркенова формула [68]: $D_{Ni} \approx D_{Ni}^0 (1 + d \ln \gamma_{Ni} / d \ln c_{Ni})$, де D_{Ni} , D_{Ni}^* і γ_{Ni} — коефіцієнти дифузії, самодифузії й активності Ni відповідно. Перехід до континууму здійснюється через асимптотичні рівності, слушні за малих \mathbf{k} :

$$\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) \approx D_{Ni} k^2, \lambda_{Ni}^0(\mathbf{k}) \approx D_{Ni}^* k^2, \tilde{\varphi}_{Ni}(\mathbf{k}) \approx d \ln \gamma_{Ni} / d \ln c_{Ni}. \quad (2.9)$$

Вирази (2.9) встановлюють зв'язок між величинами $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ і $\lambda_{Ni}^0(\mathbf{k})$ і коефіцієнтами дифузії й самодифузії. У свою чергу, величини $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ для неідеального твердого розчину зв'язані з ймовірностями міжвузлових перескоків $-\Lambda_{Ni}(\mathbf{r})$:

$$\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{r_n} -\Lambda_{Ni}(\mathbf{r}_n) (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}), \quad (2.10)$$

де $|\mathbf{r}_n| = r_n$ — радіус n -ї координаційної сфери. Для одержання (2.10) використовувалася умова [65] типу $\lambda_{Ni}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) \equiv 0$. Розвинення $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}$ в ряд і обмеження у випадку малих \mathbf{k} трьома першими доданками дає:

$$\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) \cong \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{\Lambda_{Ni}(\mathbf{r}_n) r_n^2 Z_n}{6} k^2. \quad (2.11)$$

Порівнюючи вираз (2.11) з (2.9), запишемо вираз для коефіцієнта дифузії D_{Ni} :

$$D_{Ni} = \sum_n -\frac{\Lambda_{Ni}(r_n) r_n^2 Z_n}{6}. \quad (2.12)$$

Для ідеального твердого розчину (у традиційному наближенні стосовно перескоку атома Ni лише на найближчу віддаль r_1) маємо вираз:

$$\lambda_{Ni}^0(\mathbf{k}) = -\Lambda_{Ni}^0(r_1) \sum_{r_1} (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1}). \quad (2.13)$$

Звідси одержуємо формулу для коефіцієнта самодифузії D_{Ni}^* :

$$D_{Ni}^* = -\frac{\Lambda_{Ni}^0(r_1) r_1^2 Z_1}{6}. \quad (2.14)$$

При одержанні рівнянь (2.12) і (2.14) враховано ту обставину, що перескоки в різні вузли, що належать до однієї й тієї ж координаційної сфери, є рівноймовірними. Для кристалів з кубічною ґратницею ця умова завжди виконується. Вирази (2.12) і (2.14) можна використовувати для оцінювання коефіцієнтів дифузії й самодифузії ніклю значення величин $\Lambda_{Ni}(\mathbf{r})$ і $\Lambda_{Ni}^0(r_1) = \Lambda_{Ni}^0$. На жаль, у літературі є обмаль відомостей

про величину коефіцієнта дифузії й енергії активації дифузії Ni для стопу ГЦК-Ni-Al. Такі дані є для стопів, близьких за складом до Ni₃Al (див. табл. 1.1, рис. 1.11).

Таким чином, досліджуючи релаксацію близького порядку за часовою залежністю інтенсивності дифузного розсіяння монокристалом твердого розчину, можна одержати характеристики елементарних актів дифузії (ймовірність міжвузлових перескоків), з'ясувати механізм дифузії й визначити коефіцієнти дифузії й самодифузії атомів Ni. Слід звернути увагу на ту обставину, що такий спосіб, на відміну від більшості наявних метод, уможливорює визначати коефіцієнти дифузії за порівняно низьких температур, тобто в умовах загальмованої дифузії. У звичайно використовуваних методах коефіцієнти дифузії змінюються за відносно високих температур, коли швидкість процесу досить велика. Останнє пов'язане з тим, що мірювання коефіцієнта дифузії у звичайних умовах вимагає перенесення речовини на відносно більші віддалі (порівнянні з розміром зразка). Навпаки, описаний спосіб С. В. Семеновської не вимагає високих швидкостей дифузії, тому що процеси перенесення відбуваються на віддаль, порівнянних з міжвузловими. З цієї причини, мірювання кінетичних коефіцієнтів методом дифузного розсіяння можуть виконуватися за низьких температур. Суттєвою особливістю є також те, що дифузійні характеристики, одержувані методом дифузного розсіяння, описують об'ємну дифузію. Це обумовлене тим, що інтенсивність дифузного розсіяння є пропорційною об'єму монокристалу, що опромінюється. Тому розсіяння на межах субзерен та інших дефектах структури практично не впливає на сумарне розсіяння, обумовлене близьким порядком. Ця обставина є істотною, тому що при мірюванні коефіцієнтів дифузії звичайними методами істотний, а часто й основний внесок у вимірювані величини, вносить дифузія по межах зерен, дислокаціях та інших дефектах. Тому зазвичай для вивчення коефіцієнта об'ємної дифузії є потрібним створення спеціальних експериментальних умов. У описаній методиці є непотрібною складна процедура виділення теплового і Комптонового розсіяння (та й переведення інтенсивності в електронні одиниці).

З виразів (2.2), (2.10) і (2.13) також випливає, що в тому випадку, коли міжвузлові перескоки здійснюються лише на найближчі віддалі, величина $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$ є прямо пропорційною ймовірності перескоку $-\Lambda_{Ni}^0(r_1) = -\lambda_{Ni}^0$. Оберемо звичайне припущення про те, що ймовірність перескоку $-\lambda_{Ni}^0$ залежить від температури експоненціальним чином через фактор $e^{-\frac{Q_{Ni}}{k_B T}}$, де Q_{Ni} — енергія активації міжвузлового переско-

ку на найближчу віддаль r_1 . Якщо експериментальні дані стосовно залежності $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ від \mathbf{k} непогано описуються в рамках припущення про те, що реальні перескоки атома здійснюються лише на найближчу віддаль r_1 , то можна вважати, що температурна залежність $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ також виражається формулою:

$$\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) = \tilde{\lambda}_{Ni}(\mathbf{k}) e^{-\frac{Q_{Ni}(\mathbf{k})}{k_B T}}, \quad (2.15)$$

де $\tilde{\lambda}_{Ni}(\mathbf{k})$ — аналог передекспонентного множника у звичайному коефіцієнті дифузії. Оскільки за малих \mathbf{k} , згідно з [65, 66], $\lambda_{Ni}(\mathbf{k}) \approx D_{Ni} k^2$ (2.9), то ясно, що температурна залежність коефіцієнтів дифузії D_{Ni} визначається так само експоненційним множителем $e^{-\frac{Q_{Ni}(\mathbf{k})}{k_B T}}$. Отже, величина Q_{Ni} у виразі (2.15) дійсно є енергією активації дифузії, причім, слід очікувати, що, якщо величина Q_{Ni} практично не залежить від \mathbf{k} , то це означає, що реальні перескоки атомів дійсно здійснюються тільки на найближчу віддаль r_1 , а якщо ні, то енергія активації Q_{Ni} , знайдена з $\lambda_{Ni}(\mathbf{k})$ за формулою (2.15), має суттєво залежати від хвильового вектора.

Щодо вивчення релаксації близького порядку за температур, коли релаксація відбувається через дифузію «повільніших» йонів Ni, маємо враховувати те, що стосовно більш «швидких» йонів Al будь-яка атомово конфігурація за немалих температур є квазірівноважною. Для вивчення перескоків йонів Al треба досліджувати еволюцію близького порядку за набагато нижчих температур. Однак за таких низьких температур дифузія йонів Ni практично не відбувається, і тому досягнення рівноважного розподілу йонів по вузлах ґратниці виявляється неможливим. Слід мати на увазі, що в цьому випадку часова залежність інтенсивності вже не описується формулою (2.1) (див. [66]).

Розглянемо можливості спостереження неоднорідностей складу в стопах Ni–Al. Для цього припустимо, що в ході відпалювання одночасно йдуть два процеси. Перший процес, більш швидкий, пов'язаний із усталенням рівноважного близького порядку й перебігає завдяки дифузії атомів на віддалі порядку міжвузлових. Другий процес, більш повільний, пов'язаний з дифузією атомів на віддалі, що набагато перевищують міжвузлові, і тому він розвивається за більш тривалий час. Зі збільшенням часу відпалювання другий процес починає превалювати над процесом усталення рівноважного близького порядку й у результаті спостерігається картина спаду інтенсивності дифузного розсіяння. Дифузійні переміщення атомів на більші від-

далі можна віднести до процесу утворення в стопі концентраційних неоднорідностей, який для однофазного твердого розчину докладно розглядався в п. 1.2. Там же зазначалося, що аналогічні процеси були виявлені за допомогою вивчення часової еволюції близького порядку в процесі ізотермічного відпалу, коли спостерігалася немонотонна залежність параметрів близького порядку від часу відпалювання. При тривалому часі відпалювання спостерігається зменшення інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного із близьким порядком. У роботі [26] було показано (див. п. 1.2), що цю зміну інтенсивності можна пояснити утворенням у стопі дрібних сегрегацій складу — K -стану, що проявляється у аномальному збільшенні електроопору при низькотемпературному відпалі. Найважливішу роль у термодинаміці утворення K -стану відіграють надлишкові вакансії, що виникають в процесах загартування або деформації, які завжди передують низькотемпературному відпалу. Природу K -стану було встановлено в роботах [21]. За допомогою методи темнопольової дифракційної електронної мікроскопії було показано, що K -стан пов'язаний з утвором однорідного розподілу дрібнодисперсних частинок упорядкованої фази в матриці твердого розчину. У випадку стопів Ni–Al такою впорядкованою фазою є фаза з далеким атомовим порядком типу $L1_2$. У різних дослідженнях наведено різний розмір частинок такої фази: 5–15 Å, ≥ 10 Å, ~ 20 –30 Å, ~ 10 –20 Å, 70 Å тощо.

Отже, щоб зв'язати спостережуване зменшення інтенсивності з утвором K -стану, необхідно, щоб у досліджуваному стопі були присутні надлишкові вакансії. Очевидно, це має місце, оскільки перед початком низькотемпературного відпалу стоп відпалюється при більш високій температурі (упродовж декількох годин), а потім різко гартується (у воду). Якщо порівняти цей режим термообробки з тими режимами, які використовуються зазвичай для придушення K -стану і, навпаки, для його утворення, то, безумовно, можна вважати, що стоп містить якусь кількість надлишкових вакансій.

Розглянемо питання про спосіб оцінювання зменшення інтенсивності дифузного розсіяння поблизу точки $\mathbf{k}^* = 2\pi(100)$ оберненого простору, що спостерігається при тривалих відпалюваннях. Припустимо, що ця зміна інтенсивності дійсно пов'язана з утворенням K -стану, тобто дрібних частинок упорядкованої фази, рівномірно розподілених у (не)упорядкованій матриці (утворення частинок упорядкованої фази призводить до збідніння матриці). Якщо характерний час утворення цих частинок дорівнює τ , то, використовуючи значення цього часу τ і співвідношення:

$L \cong \sqrt{6D_{\text{Ni}}\tau}$, можна оцінити розмір L частинок, що утворюються. А повна інтенсив-

ність дифузного розсіяння в точці (001) дорівнює сумі інтенсивності розсіяння збіденою матрицею й інтенсивності розсіяння хаотично розподіленою системою впорядкованих частинок (з «ваговим внеском» v), тобто (див. формулу (1.25)):

$$I(\mathbf{B} + \mathbf{k}_s) \cong N(f_A - f_B)^2 \left\{ \frac{c_m(1-c_m)}{1 + \frac{c_m(1-c_m)\tilde{w}(\mathbf{k}^*)}{k_B T}} (1-v) + \frac{\eta_p^2}{16} nv \right\}, \quad (2.16)$$

де η_p — параметер далекого порядку, що визначає інтенсивність надструктурного рефлексу в точці \mathbf{k}^* (див. [13]), n — число атомів в одній частинці. (В (2.30) нехтуємо кореляцією пар атомів, один з яких перебуває в частинці, а інший — у матриці; підставою для цього є та обставина, що, відповідно до теорії K -стану [26], частинки некогерентним чином з'єднуються з матрицею.)

Насамкінець підрозділу зазначимо, що в роботі [289] стопи Ni–Al з 8,2 та 11,3 ат.% Al було оброблено задля створення K -стану різного ступеня і потім досліджено із застосуванням дифузного розсіяння Рентгенових променів, малокутового розсіяння, резистометрії та електронної мікроскопії. Результати показали, що буцімто явище K -стану можна пояснити різними структурними станами у двох досліджених стопах. Аномальне зростання електроопору стопу з 8,2 ат.% Al, що представляє склади з області твердих розчинів, є ознакою K -стану і пояснюється лише перебудовою близького порядку. Явище K -стану в стопі з 11,3 ат.%, який належить двофазовій області діаграми рівноваг фаз, пояснюється, по-перше, зонами Гіньє–Престона, а по-друге, близьким порядком. Отже, важлива властивість, що характеризує K -стан, — підвищення електроопору, — спричиняється двома різними структурними змінами. Цей результат підтверджує точку зору про те, що, попри те, що K -ефект є, немає унікальної структури, якій відповідає поняття про K -стан.

2.2. Кінетичні параметри міграції атомів і релаксації розсіяння різного типу хвиль у стопі ГЦК-Ni–Al, що впорядковується

Бінарний стоп Ni–Al, принаймні, у вузькому інтервалі концентрацій поблизу складу Ni₃Al може бути впорядкованим за структурним типом $L1_2$ на основі ГЦК-гратниці аж до температури топлення ($\cong 1636$ – 1658 K) (див. [290] і бібліографію там). Дослідження кінетики впорядкування такої (не)стехіометричної кристалічної сполуки становить інтерес для розв'язку проблеми стабільності структури його в

умовах високотемпературного нагрівання, оскільки фази типу $L1_2$ - Ni_3Al є основою сучасних жароміцних матеріалів [291], а покриття на їхній основі мають високу каталітичну активність.

У загальному випадку розробка моделей фізичної кінетики атомного перерозподілу (і обумовленої їм релаксації тих або інших властивостей) на основі вже розвиненого мікроскопічного підходу до опису кінетики релаксації близького й далекого атомних порядків у щільноупакованих ГЦК-стопах заміщення (і втілення) уможлиблює визначити мікроскопічні (імовірності елементарних стрибків атомів при наявності або відсутності міжатомних кореляцій) і макроскопічні (коефіцієнти дифузії й самодифузії) параметри міграції атомів у таких стопах, а також енергетичні параметри взаємодії атомів. У даній роботі це буде пророблено на прикладі стопів ГЦК-Ni-Al, які впорядковуються у відповідності зі структурним типом $L1_2$.

Важливо пам'ятати, що в стопі заміщення рівноважний координаційний («радіальний» + «кутовий») далекий порядок утворюється не швидше, чим близький («радіальний»). Фактично перший формується за рахунок розвитку помітних кореляцій як у розміщенні різнойменних йонів в усіх більш віддалених координаційних сферах, так і в орієнтаціях «зв'язків» між ними. Цей процес відбувається, зокрема, за порівняно низькоенергетичними термічно активованими («надбар'єрними») дифузійними механізмами взаємообміну місцями розташування йонів заміщення та/або міграції «своїми» підгратницями умовно «швидких» йонів Al (наприклад, з радіусом 0,057 (0,051) нм у Al^{3+} ; за іншими даними — 0,053 нм, 0,062 нм, 0,067 нм у координаціях Al^{3+} в оточенні з 4-х, 5-х, 6-х атомів-вузлів відповідно; див. «Вікіпедію»), умовно «повільних» йонів Ni (наприклад, з радіусом 0,074 (0,072) нм у Ni^{2+} ; за іншими даними — 0,069 нм, 0,077 нм, 0,083 нм у координаціях Ni^{2+} в оточенні з 4-х, 5-х, 6-х атомів-вузлів відповідно) і вакансій за допомогою великої кількості елементарних актів на віддалі, які порівнянні з характерною довжиною ξ_0 просторової кореляції великомасштабних флюктуацій порядку або з пов'язаним з нею масштабним просторовим параметром

$$\mathfrak{R} \cong \left\{ \frac{\sum_{\mathbf{R}'} |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2 \langle \{c_{\mathbf{R}}^{Al} - c_{Al}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{Al} - c_{Al}\} \rangle}{\sum_{\mathbf{R}'} \langle \{c_{\mathbf{R}}^{Al} - c_{Al}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{Al} - c_{Al}\} \rangle} \right\}^{1/2} \quad (2.17)$$

— типовим геометричним розміром «домену» розвиненого порядку або, у загальному випадку, області безперервності будь-якої топологічної риси однорідного ви-

падкового поля розподілу йонів заміщення, будь то його «пік» або «долина», як характеристики розподілу йонів заміщення на вузлах ($c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}}$ — випадкова величина, яка дорівнює 1, якщо вузол з радіусом-вектором \mathbf{R} зайнятий йоном Al, і 0 — у протилежному випадку, а $c_{\text{Al}} = N_{\text{Al}}/N$ — відносна концентрація йонів Al у стопі $\text{Ni}_{1-c_{\text{Al}}}\text{Al}_{c_{\text{Al}}}$, що містить N_{Ni} йонів Ni і N_{Al} йонів Al на $N = N_{\text{Ni}} + N_{\text{Al}}$ вузлах). Кореляційна функція $\langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle$ нормована на 1 при $\mathbf{R}' = \mathbf{R}$ і монотонно прагне до 0 зі збільшенням міжйонної віддалі $r \equiv |\mathbf{R}' - \mathbf{R}|$; але навіть для більших r ($\gg a_0$ — параметра ГЦК-гратниці стопу) $\langle \{c_{\mathbf{R}}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \{c_{\mathbf{R}'}^{\text{Al}} - c_{\text{Al}}\} \rangle \propto r^{-1} \exp(-r / \xi_0)$. Тому при температурах T в околиці вище «критичної» температури T_0 , де $\xi_0 \propto a_0 T_0^{1/2} |T_0 - T|^{-1/2}$, тільки по закінченні великого часу $\tau_0 \equiv \xi_0^2 / \tilde{D} > \mathcal{R}^2 / \tilde{D}$; \tilde{D} — коефіцієнт взаємної дифузії) реалізується стабільний стан порядку, який спочатку включає встановлення просторових кореляцій, у стопі заміщення.

Як відомо, будова близького порядку (з $\alpha_1 < 0$, де α_n — параметер порядку для атомів заміщення n -ї координаційної сфери, у цьому випадку першої) у стопах ГЦК-Ni-Al установлене за модуляцією інтенсивності дифузійного розсіювання на дифрактограмах порошкових кристалів цього стопу, максимум якої розташований поблизу першого надструктурного рефлексу $\mathbf{k}^* = 2\pi(100)$. Але детальні кількісні виміри розподілу інтенсивності дифузійного розсіювання на порошках стопу Ni-Al (6,3 ат. % Al), його залежності від термообробки виконані в [24], де обчислені й параметри близького порядку. Зразки після деформації послідовно відпалювались при різних температурах (573, 673, 973 К упродовж 1, 2, 10, 40 годин). Для різних станів зразків характер модуляції інтенсивності розсіювання виявився однаковим стадіях ізотермічних відпалів, а потім трохи зменшується (уповільнення його зміни відбувається при 573 К). Особливість часової еволюції спостережуваних характеристик [24] полягає в тому, що ефективний параметер α_{eff} , обумовлений виникненням концентраційних неоднорідностей, при відпалі зменшується від 1, сягає мінімуму (після 3 годин відпалу при 573 К і після 1 години при 673 і 973 К), а потім при тривалому відпалі знову наближається до «нормувального значення» — 1. Так само змінюються α_{Ieff} і α_{IIeff} (при 573 і 673 К). На проміжній стадії відпалу α_{Ieff} в 1,5–2 рази більше, чим $|\alpha_1|_{\text{max}}$. Після тривалого відпалу (упродовж часу $t_a > 3$ ч) $|\alpha_{\text{Ieff}}| \cong |\alpha_1|_{\text{max}}$. Згодом α_{Ieff} змінюється немонотонно, але які-небудь ознаки немонотонної зміни середнього значен-

ня параметра близького порядку $\langle \alpha_1 \rangle$ не були виявлені. Це означає, що число пар різнойменних атомів у процесі (післядеформаційного) ізотермічного відпалу росте монотонно й, в основному, на першій стадії відпалу. На початковій стадії відпалу (при 573 і 673 К) α_{II} міняє знак. Це свідчить про те, що на цій стадії відпалу в стопі ГЦК-Ni-Al (6,3 ат.% Al) виникають концентраційні неоднорідності, які розсмоктуються при наступному тривалому відпалі. Швидкість такого процесу зменшується при зниженні температури відпалу. Дані про α_{0eff} і α_{Ieff} дозволяють оцінити концентрацію атомів Al в областях підвищеного вмісту їх, частку областей, збагачених атомами Al, і ступінь близького порядку в них. Ефективні значення параметрів порядку для відпаленого стопу є значними, що вказує на наявність у ньому областей різного складу, упорядкованих за типом $L1_2$ (судячи із залежності параметрів порядку від радіуса координаційної сфери).

За виявлене зростання залишкового електричного опору ρ при відпалі відповідальна, імовірно, комбінація ефектів розсіювання електронів на границях зазначених областей, зменшення концентрації електронів провідності або їх рухливості.

Відпал після пластичної деформації стопу ГЦК-Ni-8,2 ат.% Al при 673 К приводив до росту електроопору. Відпал же стопу ГЦК-Ni-11,3 ат.% Al протягом 1 години при 573, 673, 773, 873 К приводив до поступового підвищення ρ , але при 973 К — до зниження ρ . Якісна картина дифузійного розсіяння для першого із зазначених сполук відповідає простому близькому порядку, а для другого — появі (принаймні, при $T \leq 873$ К) малих надструктурних областей. Автори [289] вважають, що поведінка стопу ГЦК-Ni-11,3 ат.% Al визначається появою при відпалі малих надструктурних домен (за даними про малокутове розсіяння ефективний розмір цих областей $\cong 20$ Å, якщо стоп при 823 К відпалювати 45 хв.), які ростуть після відпалу. Відповідальним за ріст залишкового електроопору в іншому дослідженому стопі є, на думку авторів [289], ріст ступеня близького порядку; однак, вони не спостерігали помітних змін дифузійного розсіяння при термообробці цього стопу, і тому такий їхній висновок залишився непідтвердженим ними самими.

На жаль, згадані експерименти не прояснили питання про те, чи додаткове розсіяння електронів на межах областей [292] або супутня їхній появі зміна електронної концентрації є безпосередньою причиною росту ρ при відпалі.

Слід пам'ятати про важливу роль близького порядку заміщення в зменшенні значень ρ навіть у процесі розупорядкування. Як відомо, близький порядок у стопі

заміщення може обумовити виникнення провалу (незалежно від температури) на енергетичній залежності електронної густини станів $g(\epsilon)$ в області значень енергій, відповідних до хвильових векторів \mathbf{k} з кінцями на поверхні першої BZ стопу, що впорядковується, як наслідок тенденції до розщеплення зони в енергетичному спектрі електронів при встановленні далекого порядку (відомому ще з робіт А. А. Смирнова, М. О. Кривоглаза та співавторів; див. [129] і бібліографію там). Якщо концентрація й характер енергетичного розподілу електронів у розглянутому ГЦК-стопів такі, що їх рівень Фермі ϵ_F лежить в околиці наявної енергетичної щілини, то впорядкування буде супроводжуватися зниженням електронної щільності станів на рівні Фермі й, отже, зменшенням електропровідності стопу $1/\rho$, яка визначається $g(\epsilon_F)$ (тому що саме відповідні околиці ϵ_F електронів забезпечують струмовий перенос заряду), що виявиться в збільшенні електроопору поряд зі зменшенням розсіяння електронів провідності на концентраційних неоднорідностях, що розсмоктуються (наприклад, у стопі Ni_3Al , що довпорядковується).

Для дослідження кінетики релаксації близького порядку у твердих стопах заміщення (впровадження) можуть бути застосовними як прямі, так і непрямі методи [52, 56, 93, 129]. До прямих (дифракційним) методам ставиться використання даних про часову залежність дифузного розсіяння випромінювань. Прикладом же непрямого методу є використання даних про часову еволюцію фізичних властивостей, обумовлених близьким порядком; найбільше часто застосовуваним у цьому аспекті є вимір залишкового електроопору.

Еволюція інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів (або пружного некогерентного розсіяння нейтронів) у кожній точці оберненого простору через релаксацію близького порядку однозначно пов'язана з Фур'є-компонентами ймовірностей пересkokів атомів в елементарних актах дифузії [52, 56]. Вивчаючи зміну такої інтенсивності, можна здобути інформацію, яку не вдається одержати із застосуванням традиційних метод дослідження. (Виключенням є метода, заснована на Мессбаверовім ефекті, за допомогою якої можна визначити ймовірності пересkokів атомів, але для дифузійних процесів, що відбуваються швидко [67, 293, 294].)

Однієї з перших у застосуванні методи резистометрії для вивчення кінетики близького порядку в стопах з'явилася робота [295]. Питомий електроопір є доволі чутливим до змін структурних властивостей як у масивних матеріалах, так і у плівкових [292] і, особливо, ефектів кореляції атомів [296]. Якщо інші структурні зміни відсутні

або незначні, то зміни електроопору, обумовлені еволюцією міжатомових кореляцій (близького порядку), можуть бути визначені з досить високою точністю. Ясно, що у зв'язку з «інтегральним» характером опору, витягнута інформація не є настільки ж детальною й однозначною, як при використанні дифузного розсіяння. Але висока чутливість залишкового електроопору ρ до змін у просторовому розподілі атомів стопу поряд з відносною простотою мірювання ρ [292] уможлиблює застосовувати методу резистометрії [296] для вивчення кінетики близького (і далекого) порядку.

Метою даної роботи є аналіз результатів виміру часової залежності питомого залишкового електроопору для оцінки характеристичних параметрів його релаксації (а виходить, і релаксації близького порядку) і прогнозування по них еволюційних (кінетичних) кривих інтенсивності дифузійного розсіювання випромінювань, відповідній до тієї зірки хвильового вектора \mathbf{k}^* , яка домінує у відображенні структури близького (і далекого) порядку, у стопі заміщення ГЦК-Ni-Al.

При введенні до розгляду двухчасткової кореляційної функції $P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ — імовірності одночасного (у момент t) знаходження атомів сорту α і β на віддалі \mathbf{r} друг від друга (\mathbf{r} — різниця радіусів-векторів вузлів ґратниці Браве; $\alpha, \beta = \text{Ni, Al}$) для бінарного стопу заміщення Ni-Al, часова залежність її Фур'є-компоненти

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}} P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

може бути представлена у вигляді [52] (див. також [56]):

$$\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-\{\lambda_1(\mathbf{k})+\lambda_2(\mathbf{k})\}t}, \quad (2.18)$$

де $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$, $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ — рівноважне значення \mathbf{k} -ї Фур'є-компоненти; $a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — коефіцієнти, зв'язані зі значенням величини $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ в початковий момент часу $t = 0$, з якого починається процес релаксації після загартування. З формули (2.18) випливає, що часова залежність Фур'є-компоненти кореляційної функції носить релаксаційний характер. Величини $\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{2\lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$ являють собою часи дифузійних релаксацій концентраційних хвиль (із хвильовим вектором \mathbf{k}) трьох видів (іншими словами, за трьома «сценаріями»).

Досить істотним є та обставина, що релаксація кожної моди у $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ відбувається незалежно друг від друга зі своїм характерним часом релаксації (тобто по індивідуальному сценарію). Цей останній висновок слушний з точністю до апрок-

симації, що відповідає розчіплюванню трехчасткової кореляційної функції [52, 56].

Розподіл інтенсивности дифузного розсіяння променів, обумовленого близьким порядком у бінарному твердому стопі, визначається з виразу [52, 56, 93, 129].

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) \equiv I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} \Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t), \quad (2.19)$$

де

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} [\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) - c_{\alpha} c_{\beta}]$$

— інтенсивність дифузійного розсіювання випромінювань рівноважним стопом, \mathbf{k} — хвильовий вектор, що характеризує віддаль від вимірюваної точки оберненого простору до найближчого вузла оберненої ґратниці кристала, f_{α} і f_{β} — атомні фактори розсіяння компонентів α і β , а c_{α} і c_{β} — їх концентрації відповідно.

У всіх реалістичних випадках бінарних розчинів заміщення виявляється слушним нерівність

$$\frac{\lambda_1(\mathbf{k})}{\lambda_2(\mathbf{k})} \approx \frac{\exp(-E_{a1}/(k_B T))}{\exp(-E_{a2}/(k_B T))} \ll 1$$

(фактично внаслідок скільки-небудь помітної відмінності енергій термічної активації E_{a1} і E_{a2} процесів релаксації по першому й другому «сценаріях» відповідно); така нерівність виконується, якщо коефіцієнти дифузії обох компонентів суттєво різняться. Враховуючи цю обставину й підставляючи (2.18) в (2.19), одержимо

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \approx \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t), \quad (2.20)$$

що відповідає так званій моделі кінетики *першого* порядку, у якій

$$\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k}), \text{ чи}$$

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \approx A_1 \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t) + A_2 \exp(-\lambda_2(\mathbf{k})t), \quad (2.21)$$

для (більш реалістичного) кінетичного моделю *другого* порядку, у якій передбачається, що нерівність $\lambda_1(\mathbf{k}) < \lambda_2(\mathbf{k})$ дотримується більш «м'яко» (A_1, A_2 — «ваги» першого й другого сценаріїв релаксационних процесів відповідно). Тоді для часів релаксації інтенсивності мають місце наступні наближені вираження:

$$\tau \approx 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})) \quad (2.22)$$

— у рамках моделі кінетики першого порядку (2.20) і

$$\tau_1 \approx 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})), \quad \tau_2 \approx 1/\lambda_2(\mathbf{k}) \quad (2.23)$$

— у рамках моделі кінетики другого порядку (2.21).

Таким чином, у моделі кінетики першого порядку часова еволюція інтенсив-

ності дифузного розсіяння випромінювань (і близького порядку) характеризується одним часом релаксації (2.22), а в моделі кінетики другого порядку — двома часами релаксації (2.23).

Використовуючи експериментальні виміри інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань у кристалі, можна за допомогою формул (2.20) або (2.21) оцінити часи релаксації τ_i (і, відповідно, мікроскопічні характеристики $\lambda_i(\mathbf{k})$) і, навпаки, по відомих з незалежних (наприклад, резистометричних) експериментів часам релаксації можна визначити нормовану зміну інтенсивності $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$ у рамках кінетичної моделі першого (2.20) або другого (2.21) порядків.

Відзначимо, що обидві зазначені вище моделі не описують повною мірою кінетику релаксації близького порядку бінарного стопу (особливо на її пізній стадії). Для більш точного її опису слід користуватися моделлю кінетики третього порядку, яка припускає наявність у вираженні для $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$ трьох експонентних доданків, а виходить, і трьох часів релаксації (особливо на ранній стадії).

Для вивчення кінетики релаксації близького порядку резистометричним методом (тобто по часовій залежності питомого залишкового електроопору при ізотермічному відпалі твердого розчину) допускаємо, що швидкість зміни ступеня близького порядку η , відповідно, електроопору є пропорційною «термодинамічній силі», як функції f відхиленню від рівноваги; тоді «загальне» рівняння кінетики процесу можна записати у вигляді:

$$\partial \rho(t, T_a)/\partial t \approx -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)), \quad (2.24)$$

де $\rho(t, T_a)$, $\rho_\infty(T_a)$ — відповідно миттєве («поточне») і рівноважне ($t \rightarrow \infty$) значення питомого залишкового електроопору при температурі отжигу T_a , τ_i^{-1} — зворотний час релаксації залишкового електроопору по i -му релаксаційному «сценарію».

У стаціонарних зовнішніх умовах, тобто при постійній концентрації дефектів (вакансій), можна використовувати кілька моделей кінетики питомого залишкового електроопору.

Найбільш простий є кінетичний модель першого порядку:

$$F(\tau^{-1}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)) \cong \tau^{-1} (\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)), \quad (2.25)$$

де кінетика релаксації близького порядку характеризується простою експонентною поведінкою нормованого зміни питомого залишкового електроопору [56, 129]:

$$\Delta \rho(t, T_a)/\Delta \rho_0(T_a) \cong \exp[-t/\tau(T_a)]. \quad (2.26)$$

($\Delta\rho(t, T_a) = \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)$, $\Delta\rho_0(T_a) = \rho_0(T_a) - \rho_\infty(T_a)$) с єдиним часом релаксації $\tau(T_a)$, яке визначається, зокрема, концентрацією вакансій c_V і частотою стрибків (рухливостю) вакансій ν_V з ефективним фактором χ ($\tau^{-1} \approx \chi c_V \nu_V$); $\rho_0(T_a)$ — початкове ($t = 0$) питомий залишковий електроопір при температурі T_a .

У кінетичній моделі другого порядку

$$\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a) \approx A \exp[-t/\tau_1(T_a)] + (1 - A) \exp[-t/\tau_2(T_a)], \quad (2.27)$$

де A — «вага» 1-го релаксаційного «сценарію», тобто релаксація близького порядку за температури відпалу T_a відбувається одночасно за двома релаксаційними «сценаріями», які характеризуються своїми власними часами релаксації $\tau_1(T_a)$ і $\tau_2(T_a)$.

Таким чином, експериментальне мірвання питомого залишкового електроопору уможлиблює оцінити часи його релаксації (у рамках кінетичної моделі першого або другого порядків) і, навпаки, по відомих з незалежних (наприклад, дифракційних) експериментів часам релаксації можна визначити нормовану зміну питомого залишкового електроопору $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a)$ у рамках одного з двох, згаданих вище, моделей кінетики його релаксації.

Для більш строгого опису кінетики релаксації близького порядку слід користуватися кінетичним модельом вищого порядку. У випадку бінарних розчинів, очевидно, таким модельом також може служити модель третього порядку, у рамках якого вираз для $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a)$ містить три експоненти, що складаються, і кінетика релаксації описується трьома релаксаційними часами («сценаріями») одночасно.

Виміри питомого електроопору ρ зразків стопу виконані авторами робіт [297, 298] безконтактним методом [297–299] на литих полікристалічних зразках для серії ізотермічних витримувань в області температур від 1273 К до температури топлення (1643 К для стопу сполуки Ni_3Al на думку авторів [297, 298]). Загартування стопу в роботах [297, 298] виконувалося від температур $T_q \geq 1723$ К.

Час вимірявся з точністю до 0,5 хв. Максимальна систематична погрішність в умовах експерименту не перевищувала 3% при рівні довірчої ймовірності 0,95.

Обробка експериментальних точок [298] виконувалася (табл. 2.1, 2.2) нелінійною методою найменших квадратів, заснованою на алгоритмі Левенберга–Марквардта [300, 301]. Було оцінено підгінні параметри в рамках кінетичних моделей першого (2.26) і другого (2.27) порядків (див. табл. 2.1 і 2.2 відповідно та рис. 2.2, 2.3), у тому числі, часи релаксації питомого залишкового електроопору.

Таблиця 2.1

Підгінні параметри, обчислені в рамках моделю кінетики 1-го порядку (2.26) для різних температур відпалу T_a ступу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К (ρ — коефіцієнт кореляції); T — часовий параметер релаксації далекого порядку:

$$T \cong 2\tau \text{ (див. обґрунтування співвідношення в [52, 56])}$$

№	T_a , К	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$(\rho_0 - \rho_\infty) \cdot 10^8$, Ом·м	τ , хв.	T , хв.	ρ^2	$\delta^2 \cdot 10^{16}$, Ом ² ·м ²
1	1273	$82,77 \pm 0,12$	$-4,11 \pm 0,18$	$8,58 \pm 0,98$	$17,16 \pm 1,96$	0,99	0,0253
2	1323	$81,50 \pm 0,13$	$-6,67 \pm 0,2$	$6,13 \pm 0,51$	$12,26 \pm 1,02$	0,99	0,0214
3	1373	$81,32 \pm 0,056$	$-2,65 \pm 0,08$	$6,24 \pm 0,53$	$12,48 \pm 1,06$	0,99	0,00578
4	1423	$82,34 \pm 0,185$	$-2,38 \pm 0,18$	$9,93 \pm 1,97$	$19,86 \pm 3,94$	0,99	0,01082
5	1473	$86,86 \pm 0,189$	$-4,14 \pm 0,27$	$5,57 \pm 0,98$	$11,14 \pm 1,96$	0,98	0,05077
6	1523	$88,60 \pm 0,024$	$-3,95 \pm 0,037$	$3,49 \pm 0,10$	$6,98 \pm 0,20$	0,99	0,00087
7	1568	$88,053 \pm 0,04$	$-1,71 \pm 0,07$	$2,55 \pm 0,37$	$5,1 \pm 0,74$	0,99	0,00379
8	1603	$76,54 \pm 0,19$	$10,52 \pm 0,34$	$3,56 \pm 0,33$	$7,12 \pm 0,66$	0,99	0,08995
9	1613	$74,23 \pm 0,12$	$5,75 \pm 0,249$	$1,66 \pm 0,32$	$3,32 \pm 0,64$	0,99	0,04584
10	1626	$75,59 \pm 0,001$	$4,4 \pm 0,0018$	$1,13 \pm 0,003$	$2,26 \pm 0,006$	1	$2,18 \cdot 10^{-6}$

Середньоквадратичний відхил δ^2 (табл. 2.1 і 2.2) апроксимуючої кривої від експериментальних точок визначався формулою [300, 301]

$$\delta^2(p_1, p_2, \dots, p_p) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_{j=1}^{n^{\text{eff}}} w_j \left[\rho_j - f(t_j; p_1, p_2, \dots, p_p) \right]^2,$$

де n^{eff} — кількість експериментальних точок, p — число підгінних параметрів, w_j — статистична вага j -ї точки (тут передбачається, що $w_j = 1$, тобто кожна точка вносить однаковий по значимості внесок), ρ_j — j -е експериментальне значення залишкового електроопору (залежної змінної), f — апроксимуюча функція, від якої однозначно пов'язаний з вираженнями в правих частинах (2.26) або (2.27), t_j — j -е значення моменту часу експериментального виміру (незалежної змінної), p_1, p_2, \dots, p_p — 1-й, 2-й, ..., p -й шукані параметри: $\rho_\infty, \rho_0 - \rho_\infty, \tau$ — у випадку моделю 1-го порядку ($p = 3$; див. табл. 2.1); $\rho_\infty, \rho_0 - \rho_\infty, A, \tau_1, \tau_2$ — у моделю 2-го порядку ($p = 5$; див. табл. 2.2).

Підгінні параметри, обчислені в рамках моделю кінетики 2-го порядку (2.27) для різних температур відпалу T_a стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$

K (ρ — коефіцієнт кореляції)

№	T_a, K	$\rho_\infty \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$(\rho_0 - \rho_\infty) \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	A	$\tau_1, \text{ хв.}$	$\tau_2, \text{ хв.}$	ρ^2	$\delta^2 \cdot 10^{16}, \text{ Ом}^2 \cdot \text{ м}^2$
1	1273	$82,77298 \pm 0,431$	$-4,11006$	0,5	8,58	8,58	0,99087	0,04217
2	1323	—	—	—	—	—	—	—
3	1373	$81,32648 \pm 0,178$	$-2,6567$	0,5	6,24	6,24	0,995	0,01156
4	1423	—	—	—	—	—	—	—
5	1473	—	—	—	—	—	—	—
6	1523	—	—	—	—	—	—	—
7	1568	—	—	—	—	—	—	—
8	1603	—	—	—	—	—	—	—
9	1613	—	—	—	—	—	—	—
10	1626	—	—	—	—	—	—	—

Примітка: прочерки в комірках рядків з № 2, 4–10 означають, що обробка відповідних експериментальних даних [298] (через їхню неvistарчальність) є неможливою в рамках моделю другого порядку.

У припущенні про збіг найбільших характерних часів релаксації дифузійного розсіяння випромінення і залишкового електроопору були оцінені найбільші характерні часи релаксації для дифузного розсіяння й передвіщені графіки часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінення, відповідній до тієї зірки хвильового вектора \mathbf{k}^* , яка домінує у відображенні структури близького порядку, при різних температурах відпалу для стопу ГЦК-Ni–24,7 ат.% Al у рамках моделей кінетики першого й другого порядків (рис. 2.4). (Природньо, такий хвильовий вектор \mathbf{k}^* може і має бути визначеним тільки дифракційними методами в незалежному експерименті.) Критерієм відповідності цих графіків експериментальним точкам [298] може служити величина середньоквадратичного відхилення δ^2 (див. табл. 2.1, 2.2).

За даними табл. 2.1 визначимо енергію активації впорядкування E_{a_0} (що характеризує елементарний акт перебудови атомів в енергетично вигідне впорядковане розташування) для стопу, близького за складом до Ni_3Al , вважаючи, що в основному

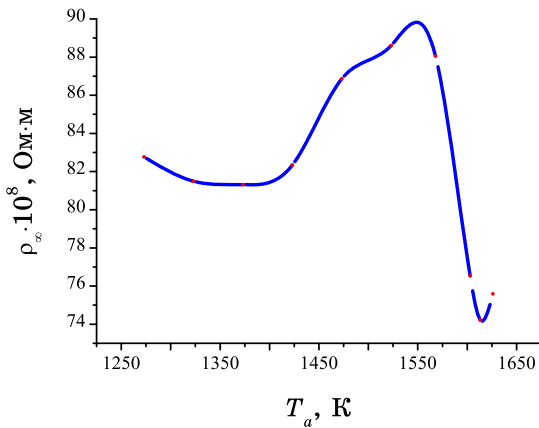


Рис. 2.2. Залежність оціненого рівноважного питомого залишкового електроопору ρ_∞ від температури відпалу T_a , обчислена в рамках моделю кінетики 1-го порядку для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К.

вона визначається величиною енергії

активації міграції атомів E_{a1} , причому, $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-\frac{E_{a1}}{k_B T_a}}$, де τ — час релаксації за температури відпалу T_a , τ_0 — передекспонентний коефіцієнт. Методом найменших квадратів одержуємо: $E_{a0} \cong E_{a1} \cong 0,55$ еВ, $\tau_0 \cong 3,544$ с (рис. 2.5).

Зазначимо, що за оцінками авторів [298] енергія активації впорядкування $E_{a0} \cong 0,52$ еВ, а разупорядкування $E_{ad} \cong 2,58$ еВ (на відміну від завищених значень відповідних величин $E_{a0} \cong 3,00$ еВ і $E_{ad} \cong 2,87$ еВ з робіт [302, 303]).

Із застосуванням даних мірювання часової залежності залишкового електроопору стопу ГЦК-Ni–24,7 ат.% Al [298] оцінено параметри його релаксації, — початкові й рівноважні значення, часи релаксації, — у рамках кінетичних моделей 1-го й (більш реалістичного) 2-го порядків.

У припущенні про обумовленість релаксації залишкового електроопору релаксационним розвитком, насамперед, близького порядку, який, у свою чергу, обумовлює дифузійне розсіювання випромінювань у цьому стопі, передвіщена часова залежність нормованого зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання.

Зазначені вище обидва моделі (1-го й 2-го порядків) описують (але не повною мірою) кінетику релаксації близького порядку, принаймні, в (реалістичному, але гра-

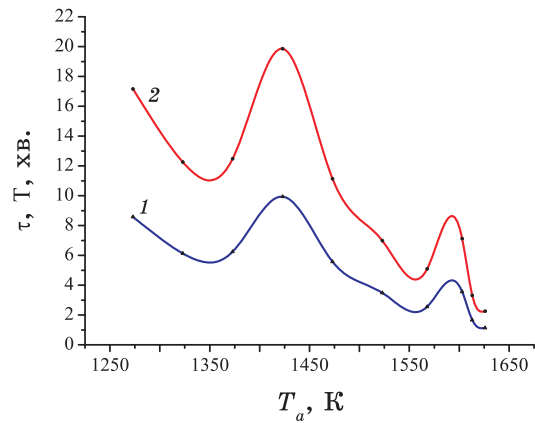


Рис. 2.3. Залежність оціненого часового параметра релаксації залишкового електроопору τ (і T) через близьке (або відповідно далеко) впорядкування від температури відпалу T_a , обчислена в рамках моделю кінетики 1-го порядку ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К (1 — для τ , 2 — для T).

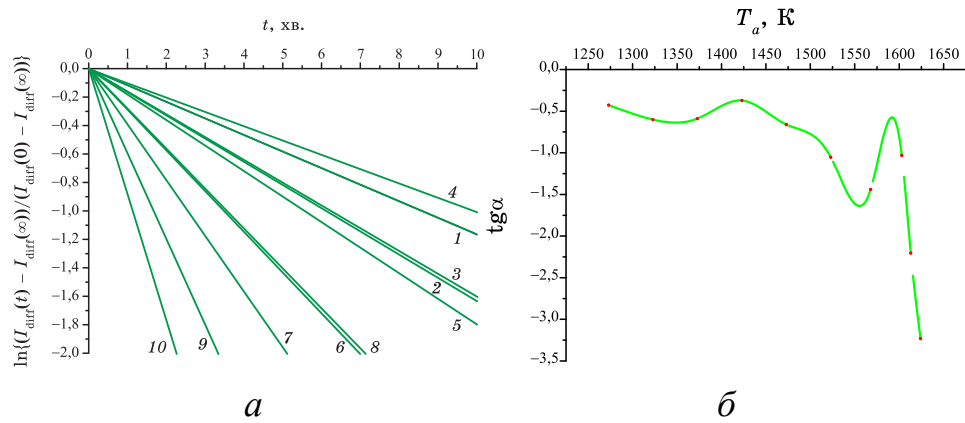


Рис. 2.4. Часові залежності (а) нормованого зміни інтенсивності дифузійного розсіювання випромінювань (при $k = k^*$) у стопі Ni–24,7 ат.% Al згідно з моделлю 1-го порядку для температур отжига T_a : 1 — 1273 К, 2 — 1323 К, 3 — 1373 К, 4 — 1423 К, 5 — 1473 К, 6 — 1523 К, 7 — 1568 К, 8 — 1603 К, 9 — 1613 К, 10 — 1624 К (після загартування від $T_q \geq 1723$ К); (б) $\text{tg}\alpha$ кута нахилу кривої на рис. 2.4, а до вісі абсцисс — температури відпалу T_a .

ничному) випадку бінарного стопу, що полягає з компонентів, що суттєво різняться рухомостями: «швидких» йонів Al і «повільних» йонів Ni. Для більш строгого її опису слід користуватися («триекспонентним») моделлю 3-го порядку, у якому релаксаційна кінетика характеризується трьома «сценаріями» («паралельних» процесів, що відбуваються одночасно) і, відповідно, трьома часами релаксації. У той же час, слід урахувати, що вивчення релаксації близького порядку з використанням кінетики залишкового електроопору не дозволяє провести аналіз залежності часів релаксації від хвильового вектора, тобто для різних k -мод, відповідальних за будову близького порядку в стопі. Одержані таким чином значення часів релаксації τ , по суті, усередненими характеристиками, які описують релаксацію близького порядку в цілому («інтегрально»), не враховуючи явно деталі його будови. Детальна картина релаксації близького порядку того або іншого типу може бути вивчена тільки при дослідженні кінетики інтенсивності дифузійного розсіювання.

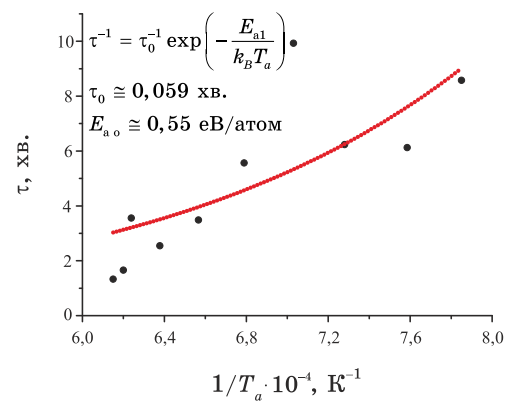


Рис. 2.5. Залежність часу релаксації τ залишкового електроопору для стопу Ni–24,7 ат.% Al від оберненої температури відпалу T_a^{-1} після загартування від $T_q \geq 1723$ К (точки оцінено за даними експериментів).

Спрогнозована на основі експериментальних даних про електроопір еволюція інтенсивності дифузійного розсіювання випромінювання дає можливість спрогнозувати не тільки час її релаксації, але і її рівноважне значення. Використані при цьому експериментальні значення залишкового опору є «миттєвими» величинами, а його рівноважне значення теж слід оцінювати теоретично: будь-які експериментальні дані, що ставляться до структурних і фізичних властивостей твердих стопів, містять безпосередньо інформацію лише про їхні моментальні характеристики; пророкування ж їх рівноважних значень стає можливим за допомогою теоретичної екстраполяції.

З іншого боку, подальшому дослідженню підлягає взаємний вплив релаксації близького й далекого атомного впорядкування при низьких температурах (у результаті й у силу кінцівки швидкості загартування), що проявляється в кінетиці залишкового електроопору, еволюції картин дифракції випромінювання і т.д. для розглянутого стопу (інші приклади див. в [110, 304, 305]).

2.3. Вплив релаксації атомового порядку в стопах ГЦК-Ni-Al на інтенсивність дифузійного розсіювання, електричний опір і мікротвердість

Високотемпературна стабільність фізико-механічних властивостей стопів Ni-Al забезпечила більшу перспективу їх використання в техніці в якості багатофункціональних матеріалів. Особливістю цієї системи є те, що вона зберігає високий ступінь атомного впорядкування, впритул, до температури топлення. Безумовно, що це явище обумовлене значними енергіями взаємодії пара атомів Ni і Al, а так само, як наслідок, особливим просторовим розподілом компонентів стопу (утворенням надструктури). Так, наприклад, в області збагаченій ніклем, при сполуках $c_{Al} \approx 25$ ат.% на базі розупорядкованого твердого розчину формується кубічна впорядкована надструктура заміщення $L1_2$ -типу (Ni_3Al) [28–39]. При сполуках $c_{Al} \approx 50$ ат.% утворюється надструктура $L1_0$ -типу (Ni_2Al_2) [28]. З іншого боку, крім сильно вираженого атомового порядку, системі Ni-Al в області концентрацій атомів Al $0 \leq c_{Al} \leq 25$ ат.% властивий магнетний порядок [40], обумовлений ненульовими значеннями спінових моментів на атомах Ni, середнє (за орієнтаціями) значення яких залежить і від температури. Із третьої сторони, через значну відмінність розмірів атомів Ni і Al і, як наслідок, більших деформаційних («пружно-індукованих») ефектів, стопи Ni-Al, як відомо, схильні до ізоструктурного розпаду (при сполуках $c_{Al} > 10$ –12 ат.%) [29–31]. Таким чином, детальне

вивчення впорядкування і його часової еволюції в цій системі дозволить встановити зв'язок між мікроскопічними й макроскопічними характеристиками стопу.

Якісно термодинамічно рівноважний просторовий розподіл компонентів, а також кінетика впорядкування можуть бути вивчені за допомогою електронно-мікроскопічних і електронно-дифракційних досліджень. У той же час, єдиним кількісним методом вивчення атомарних кореляційних ефектів у стопах є метод дифузійного розсіяння Рентгенових променів (або теплових нейтронів). Даною методою були раніше досліджені рівноважні стани близького порядку для твердих розчинів стопу Ni–Al декількох сполук, загартованих від різних температур T_q : Ni–7.3 і 10 ат.% Al ($T_q = 673, 823$ К) [35], Ni–8.9 ат.% Al ($T_q = 775$ К) [36–38], Ni–9.5 і 9.8 ат.% Al ($T_q = 973$ К) [34], Ni–12.7 ат.% Al ($T_q = 1323$ К) [33] і стоп Ni–46.2; 50,04; 58.2 ат.% Al ($T_q = 1473$ К) [32]. За допомогою цих досліджень були знайдені параметри близького порядку Уоррена–Каули, значення Фур'є-компонентів (і оригіналів) статичних і динамічних локальних викривлень ґратниці [37, 38] і повної енергії «змішання». На підставі одержаних результатів удалося встановити, що близький атомний порядок у твердих розчинах Ni–Al ставиться до $L1_2$ -типу (Ni_3Al). У той же час, електронно-мікроскопічні дослідження інших авторів [29–31] свідчать про присутність процесів розпаду в стопах із зазначеними сполуками. Більш вірогідно встановити наявність процесів упорядкування або розпаду в системі Ni–Al можливо тільки при вивченні часової залежності параметрів міжатомових кореляцій, що й зроблене в представленій роботі, на ранніх стадіях релаксації, методом кінетики дифузного розсіяння Рентгенових променів.

Треба враховувати поправки на вбирання променів за похилої геометрії дифрактометрії зйомки зразка [42, 306].

Поділ компонентів, обумовлених модуляцією тла за Лауе (близьким порядком, статичними й динамічними локальними викривленнями ґратниці й т.п.) здійснювалося методом Коена–Георгопулоса [32, 43, 44], заснованому на відмінності в симетрії функцій модуляції дифузійного тла у оберненому просторі компонентами розсіювання [39].

У точці оберненого простору векторна віддаль \mathbf{k} від найближчої точки ґратниці (рис. 2.6) інтенсивності дифузного розсіяння може бути представлена в такий спосіб:

$$I_{\text{dif}}(\mathbf{k}) = Nc_{\text{Ni}}c_{\text{Al}}(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2 [I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}) + I_{\text{s}}(\mathbf{k}) + I_{\text{d}}(\mathbf{k})] + I_{\text{tp}}^2(\mathbf{k}) + I_{\text{tp}}^{3+4+\dots}(\mathbf{k}) + I_{\text{Compton}}(\mathbf{k}),$$

де $Nc_{\text{Ni}}c_{\text{Al}}(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$ — так званий множник Лауе (N — кількість атомів у ґратниці Браве;

c_{Ni} , c_{Al} — відносні концентрації компонентів стопу (з масами атомів m_{Ni} , m_{Al}); f_{Ni} , f_{Al} — атомові фактори розсіювання, що визначають інтенсивність дифузного тла в стопі при 0 K за відсутністю міжатомових кореляцій і рівністю нулю статич-

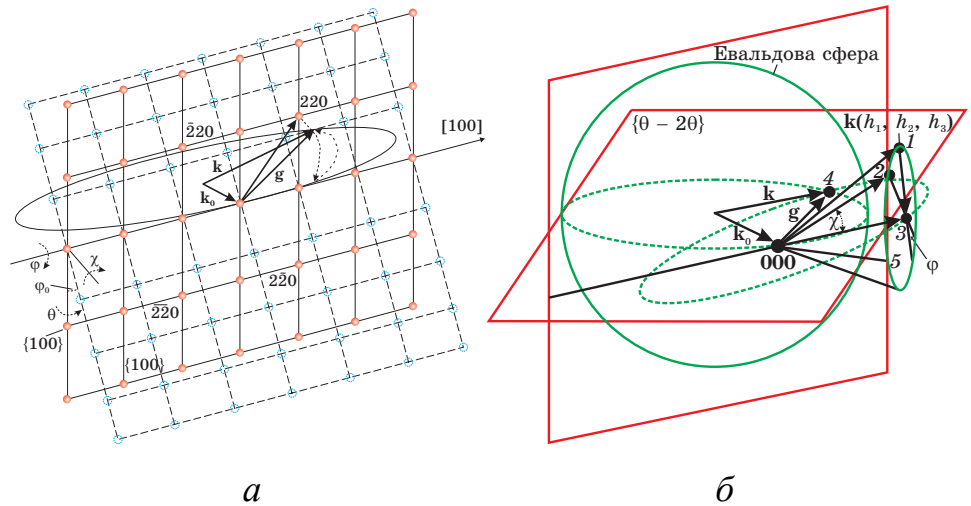


Рис. 2.6. Геометрія дифракції для точки (2 2 0) (а) та для будь-яких точок $\mathbf{k}(h_1 h_2 h_3) \equiv \mathbf{k}(\theta, \varphi, \chi)$ (б) в оберненому просторі для ГЦК-гратниці [306].

них та динамічних зміщень першого й вищих порядків. $I_{SRO}(\mathbf{k})$ — інтенсивність, обумовлена наявністю міжатомових кореляцій; $I_{tp}^2(\mathbf{k})$, $I_{tp}^{3+4+\dots}(\mathbf{k})$ — інтенсивність теплового двофононного й багатофононного дифузного розсіяннь відповідно. $I_{Compton}(\mathbf{k})$ — інтенсивність Комптонового розсіювання. $I_s(\mathbf{k})$, $I_d(\mathbf{k})$ — інтенсивності Хуаньового та 1-го порядку фононного дифузного розсіювання Рентгенових променів на статичних і динамічних локальних зміщеннях у кристалічній гратниці відповідно [39].

У загальному випадку число всіх компонентів розсіювання, що модулюють фон Лауе, становить 25. І для їхнього коректного поділу необхідно провести вимір дифузної інтенсивності в 25 еквівалентних об'ємах оберненого простору.

Маємо зазначити, що, виконуючи обернений Фур'є-перетвір заданих Фур'є-компонент, можна визначити відповідні значення для прямого простору, зокрема, для параметрів близького порядку α_{klm} , що характеризують відхилення відносних значень ймовірностей для двох знайдених часток атомів Al(Ni) на віддалі \mathbf{r}_{klm} від атома Ni(Al), поділені на відносну концентрацію атомів Al(Ni), від 1.

Беручи до уваги особливості атомового впорядкування стопів ГЦК-Ni-Al, мірювання розподілу інтенсивності мають бути виконані близько до структурних відбиттів (керуючими атомним кластероутворенням), $\mathbf{k}_s \rightarrow \Gamma(0\ 0\ 0)$, у надструктурних ві-

дбиттях (також керуючі атомовим близьким порядком),

$$\mathbf{k}_x = 2\pi a^{-1}(0\ 0\ 1),$$

$$\mathbf{k}_w = 2\pi a^{-1}(0\ 1/2\ 1),$$

і уздовж основних напрямків симетрії $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ й $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ хвильовий вектор, що лежить у незвідній області першої BZ для ГЦК-гратниці (рис. 2.7).

При дослідженні дифузного тла в стопах, обумовленого міжатомними кореляційними ефектами, необхідно коректно врахувати паразитні складові, викликані розсіянням на теплових коливаннях гратниці — двофононним та багатофононним. Ці компоненти були обчислені розрахунковим шляхом. Згідно з теорією наведеної в інтенсивність двофононного розсіювання визначається виразом:

$$I_{\text{тп}}^2(\mathbf{k}) \cong \frac{f^2 e^{-2M-L} v_0}{2m^2} \sum_{\mathbf{B}} \int_{\Omega_{\text{Bz}}^{\text{Bq}}} \sum_{\lambda, \mu=1}^3 \frac{E_{\lambda\mathbf{k}} E_{\mu\mathbf{k}}}{\omega_{\lambda\mathbf{k}}^2 \omega_{\mu\mathbf{k}}^2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\lambda\mathbf{k}})^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mathbf{k}})^2 d\Omega,$$

де $E_{\lambda\mathbf{k}}$, $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$, $\mathbf{e}_{\lambda\mathbf{k}}$ — власне значення енергії, частоти й вектора поляризації (λ , \mathbf{k}) моди фононів; $\mathbf{q} = \mathbf{B} + \mathbf{k}$ — вектор дифракції, $(2\pi)^{-1} \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{b}_i$ — вектор оберненої гратниці (числа $\{h_j\}$ — цілі; рис. 2.7); v_0 — об'єм примітивної елементарної комірки; $f = c_{\text{Ni}} f_{\text{Ni}} + c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}$, $m^{-1} = c_{\text{Ni}} / m_{\text{Ni}} + c_{\text{Al}} / m_{\text{Al}}$; e^{-2M-L} — фактор Дебая–Валлера. Інтеграл

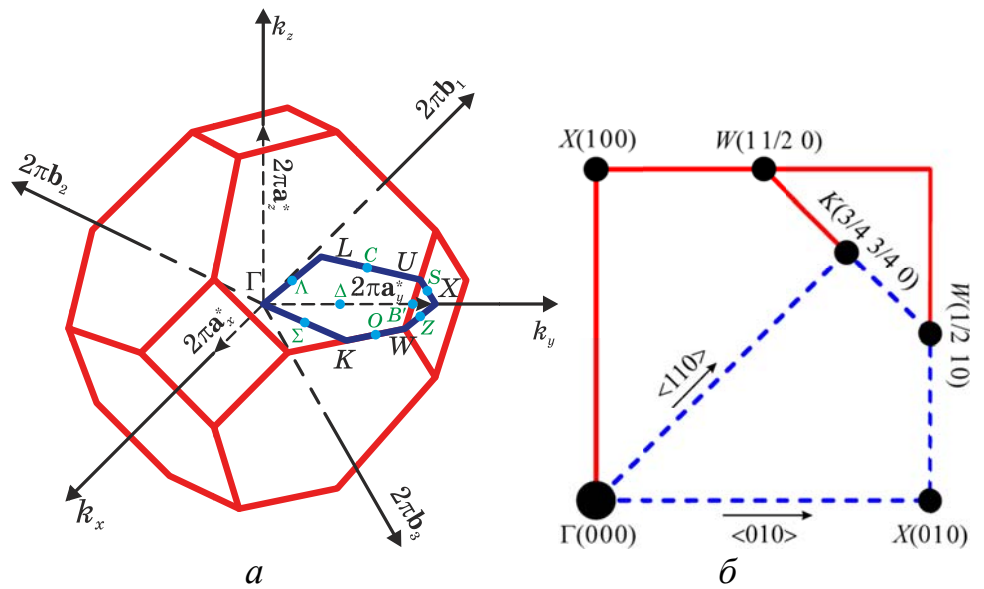


Рис. 2.7. Перша BZ (а) для ГЦК-гратниці та високосиметрійні точки (●) її незвідної області ($1/48$ частина BZ , обмежена лінією -----) в площині $(0\ 0\ 1)^*$ (б), в межах якої виконувалися мірювання інтенсивності дифузного розсіювання у [306]. Тут Γ — фундаментальне (Бреггове) відбиття (у центрі BZ), X , W , $K(U)$, L — надструктурні відбиття, що лежать на поверхні BZ , а Δ , Z , Q , Λ , Σ , S , J , C , O , B' , G' , N' — високосиметрійні напрямки: $\Gamma \leftrightarrow X$, $X \leftrightarrow W$, $W \leftrightarrow L$, $L \leftrightarrow \Gamma$, $\Gamma \leftrightarrow K$, $U(K) \leftrightarrow X$, $X \leftrightarrow L$, $L \leftrightarrow U(K)$, $K \leftrightarrow W$, $W \leftrightarrow U$, $U \leftrightarrow \Gamma$ та $\Gamma \leftrightarrow W$ відповідно.

поширюється на об'єм перетину Ω_{BZ}^{Bq} перших BZ з центрами, зосередженими у точках \mathbf{q} і \mathbf{B} .

Розрахункові значення інтенсивності двофононного розсіяння для стопу Ni–9 ат.% Al при 300 К показано на рис. 2.8, *a*. Видно, що інтенсивність двофононного розсіяння значно зростає з наближенням до структурних рефлексів ($\mathbf{k} \rightarrow \Gamma$). Але вона є значною і для надструктурних точок.

Як відомо [52], інтенсивність дифузного розсіяння Рентгенових променів (в [од. Лауе]) у кожній точці оберненого простору \mathbf{k} має тенденцію до його рівноважного значення після відпаду ГЦК-стопу Ni–Al у плині дифузії обох умовно «повільних» йонів Ni і «швидких» йонів Al згідно з комбінованим експоненціальним законом з відповідними часами τ_i ($i = 1, 2, 3$) «розпадів», які відповідають компонентам Фур'є ймовірностей атомних стрибків (в одиницю часу), $\lambda_1 = (2\tau_1)^{-1}$, $\lambda_2 = (2\tau_2)^{-1}$, $\lambda_3 = \tau_3^{-1}$:

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) \approx I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty) + A_1(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + A_2(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + A_3(\mathbf{k})e^{-\{\lambda_1(\mathbf{k})+\lambda_2(\mathbf{k})\}t}.$$

З використанням зазначеної вище теорії було виконано поділ компонент інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів для монокристалічного зразка твердого розчину Ni–9 ат.% Al, загартованого від 1073 К і ізотермічно відпаленого за температури 373 К. На рисунку 2.9 наведено ізоцифурний розподіл інтенсивності, обумовлений наявністю міжатомових кореляцій $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$, а також кінетичну залежність параметрів близького порядку Уоррена–Каулі $\alpha(\mathbf{r}_n, t)$ для зразка відпаленого протягом 15 хв. (\mathbf{r}_n — радіус-вектор n -ї вузельної координаційної сфери; рис. 2.9, *б*).

З рисунків 2.8, *б* і 2.9, *a* видно, що дифузна інтенсивність $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k})$ в основному зосереджена у високосиметричних надструктурних точках $X(010)$ першої BZ , а також

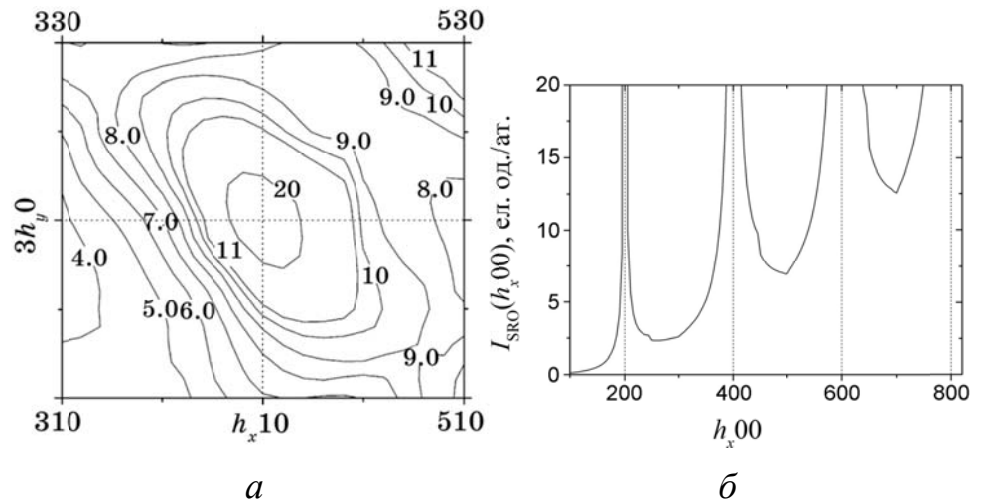


Рис. 2.8. Ізоцифурні лінії інтенсивності двофононного дифузного розсіяння $I_{\text{TDS}}^2(\mathbf{k})$ в околі структурного вузла (420) (*a*) і її дисперсійна залежність уздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ (*б*) [306].

в околі структурних рефлексів $\Gamma(000)$. Зазначимо, що в загартованому стані інтенсивність у точках X складає 2,5 Лауе од., у той час як у позиціях $(0\ 0\ 0,2)$ ($\mathbf{k} \rightarrow \Gamma$) ця величина дорівнювала 27 Лауе од. Отже, будову близького атомового порядку в стопі Ni–9 ат.% Al можна віднести до такої, яка переважно відповідає близькому розшаруванню (або розпаду) у слабо впорядкованій за $L1_2$ -типом матриці.

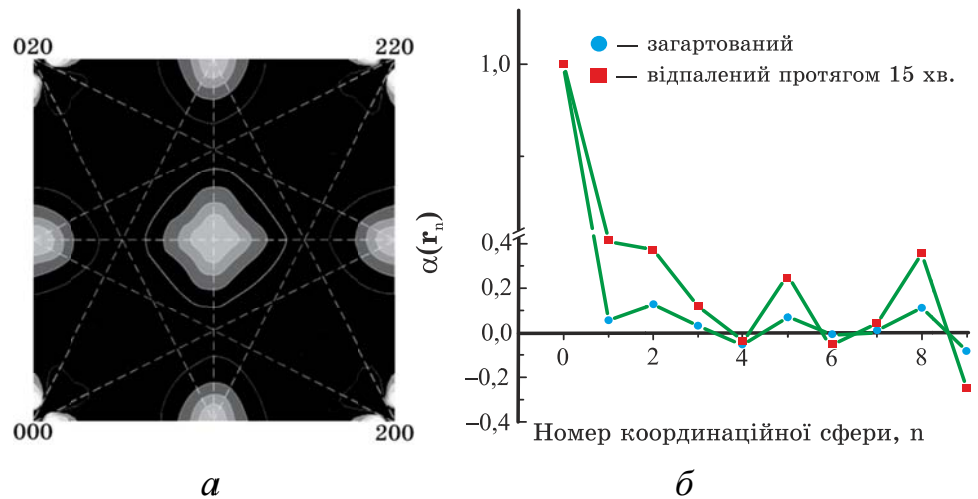


Рис. 2.9. Розподіл в оберненому просторі інтенсивності дифузного розсіяння на близькому порядку $I_{\text{SRO}}(h_x h_y 0)$ для загартованого (тобто явно нерівноважного) зразка (а); параметри Уоррена–Каулі $\alpha(r_n)$ близького порядку для двох станів: загартованого і відпаленого протягом 15 хв. при 373 К (б) [306].

Такий висновок можна зробити й з кінетичних залежностей параметрів близького порядку Уоррена–Каулі $\alpha(r_n)$ (рис. 2.9, б), величина яких позитивна аж до третьої координаційної сфери і зростає згодом відпалу.

Також з часових залежностей дифузної інтенсивності (рис. 2.10) видно, що на початкових стадіях релаксації практично незмінною залишається інтенсивність $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_x, t)$ (на відміну від помітно мінливої в часі $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k} \rightarrow \Gamma)$).

Усі наведені кінетичні залежності вказують на те, що процес близького розшарування в стопі Ni–9 ат.% Al можна віднести до розпаду (виникнення двох близько впорядкованих областей з різними складами після загартування).

Через складність перетворень близького порядку в стопах Ni–Al моделювання його локальних атомарних конфігурацій також становить інтерес. Комп'ютерне моделювання будови близького порядку у твердому розчині Ni–9 ат.% Al було виконано за методом Монте-Карло [45–51] з використанням одержаних експериментально значень параметрів близького порядку Уоррена–Каулі α_{klm} . На модельний кристаліт накладалися циклічні межові умови. Моделювання виконувалося для тривимірного масиву з 216 000 вузлами ГЦК-гратниці. Для стопу з 9 ат.% Al у цьому

масиві 19440 вузлів відповідали легувальним атомам Al. Сперш генерувався довільний розподіл атомів (рис. 2.11).

Видно, що для такого розподілу відсутні які-небудь особливості локальних атомних просторових кореляцій. Потім атоми Ni і Al (обрані довільно) обмінювалися місцями, після чого розраховувався наступний параметер: $\Delta = \sum_{klm} (\alpha_{klm}^{\text{calc}} - \alpha_{klm}^{\text{exp}})^2 / \sum_{klm} (\alpha_{klm}^{\text{exp}})^2$, де $\alpha_{klm}^{\text{exp}}$, $\alpha_{klm}^{\text{calc}}$ — експериментальні й розраховані параметри Уоррена–Каули (після кожної з атомних перестановок) відповідно. Якщо величина Δ зменшувалася, то атоми обох сортів залишалися на нових місцях, а якщо ні, то вони вертали-ся на початкові позиції, але $\Delta \leq 10^{-6}$.

На рисунку 2.11, б показано розподіл атомів для стану близького порядку стопу Ni–9 ваг.% Al, загартованого від 1073 К и надалі відпаленого при 373 К протягом 15 хв. Видно, що в стопі після ізотермічного відпалу протягом 15 хв. присутня незначна кількість кластерів, упорядкованих по $L1_2$ -типу (Ni_3Al), а також області із близьким розшаруванням. Проведене моделювання близького порядку у твердо-

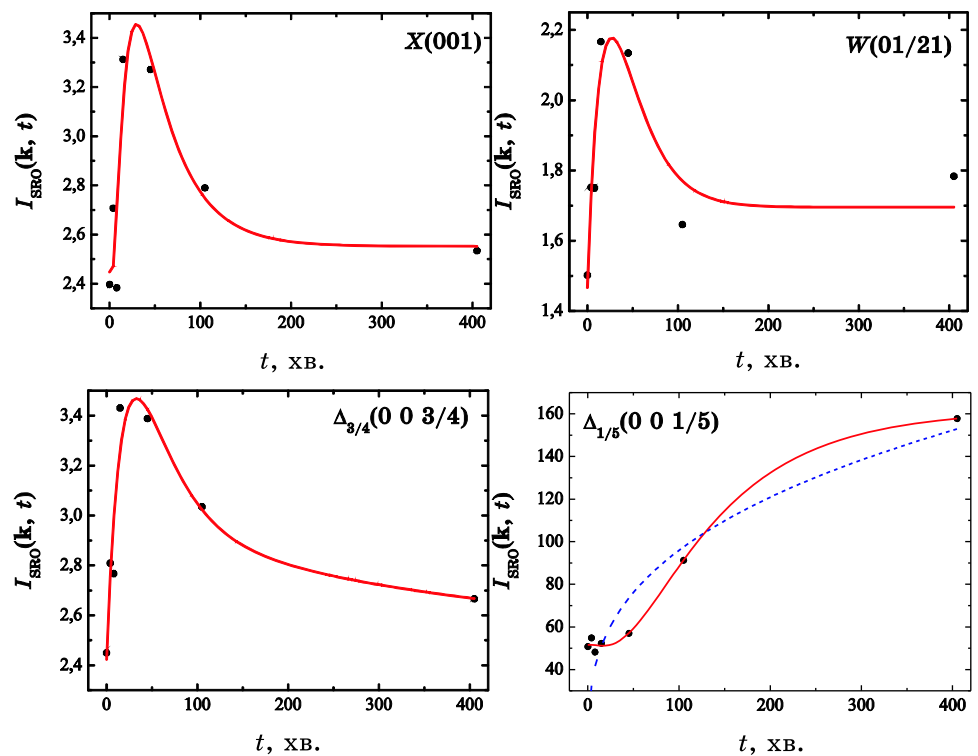


Рис. 2.10. Кінетичні залежності інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t)$ (в [од. Лауе] для різних положень точок-кінців хвильового вектора \mathbf{k}) у стопі Ni–9 ат.% Al упродовж відпалу за 373 К після загартування від 1073 К. Для порівняння у довгохвильовій області (де $\mathbf{k} \cong \Gamma$), яка напевно відповідатиме на більш пізніх стадіях відпалу явищу коалесценції (кластерів, зародків, зерен з далеких віддалей), пунктирною лінією наведено асимптотичну кінетичну криву коалесценції (за Ліфшицьом–Сльозовим–Вагнером): $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) \propto t^{1/3}$ [64].

му розчині Ni–9 ат.% Al підтверджує присутність у стопі декількох концентраційних хвиль [52] з різними хвильовими векторами \mathbf{k}_s , які домінують у відображенні структури близького порядку.

Розглянемо коротко головні особливості феноменологічних макроскопічних моделей, які

пропонуються для вивчення кінетики близького порядку за допомогою даних, одержаних із вимірювання залишкового питомого електроопору для ГЦК-стопу Ni–Al.

У випадку вакансійного механізму дифузії приймається до уваги гіпотеза, що обернений час релаксації залишкового електроопору за i -м релаксаційним процесом («сценарієм») τ_i^{-1} є пропорційним до концентрації вакансій c_{Vi} і частоті стрибків вакансій ν_{Vi} з ефективним фактором χ_i (що має порядок 1): $\tau_i^{-1} = \chi_i c_{Vi} \nu_{Vi}$. Параметри c_{Vi} та ν_{Vi} задаються звичайним розподілом Больцмана: $c_{Vi} = c_{0i} \exp\{-E_{fi}/(k_B T)\}$, $\nu_{Vi} = \nu_{0i} \exp\{-E_{mi}/(k_B T)\}$, де E_{fi} та E_{mi} — енергії утворення та активації міграції вакансій за i -тим «сценарієм» відповідно, при цьому $E_{ai} = E_{fi} + E_{mi}$ є загальна енергія активації. Таким чином, температурна залежність τ_i описується так званим Арреніусовим законом: $\tau_i = \tau_{0i} \exp\{E_{ai}/(k_B T)\}$, причому, $\tau_{0i} = (\chi_i c_{0i} \nu_{0i})^{-1}$.

Використовуючи часову залежність залишкового електроопору при ізотермічному відпалюванні твердого розчину заміщення для вивчення кінетики релаксації ступеня близького порядку, припустимо, що зміна останнього має бути пропорційною «термодинамічній силі», як функції F відхилю від рівноваги. Загальне рівняння кінетики процесу запишемо у вигляді: $\partial \rho(t, T_a) / \partial t = -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a))$, де

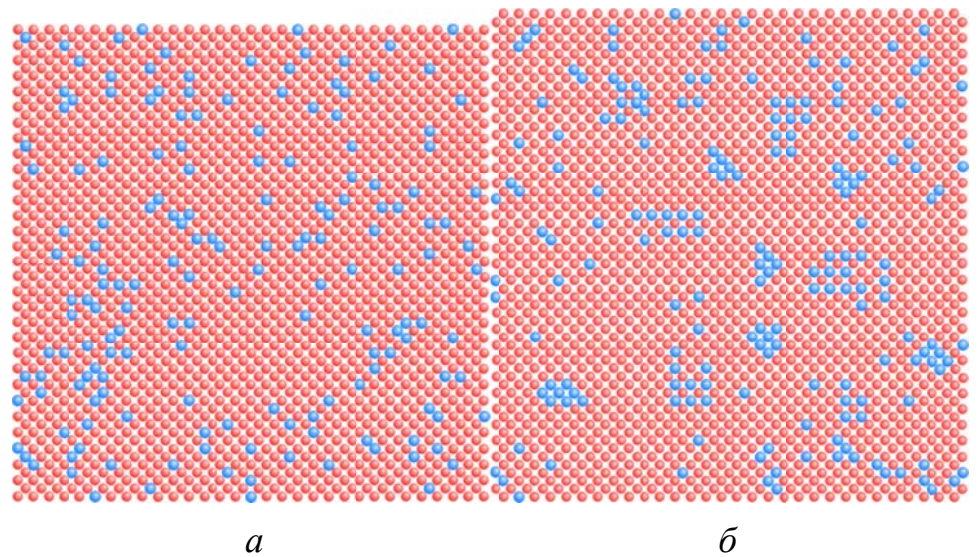


Рис. 2.11. Комп'ютерне моделювання за методом Монте-Карло устрою близького порядку в стопі Ni–9 ат.% Al за хаотичного розподілу компонентів (а), після загартування від 1073 К і наступного відпалу за 373 К протягом 15 хв. (б) [306].

$\rho(t, T_a)$ є миттєвий питомий електроопір (далі під цим терміном слід розуміти залишковий питомий електроопір), а $\rho_\infty(T_a)$ — *рівноважний* ($t \rightarrow \infty$) питомий електроопір при температурі відпалювання $T = T_a$ [53].

У стаціонарних умовах, тобто при постійній концентрації дефектів (вакансій), можна використовувати декілька кінетичних моделей. Найпростішим є кінетичний модель першого порядку, — $F(\tau^{-1}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)) \cong \tau^{-1} [\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)]$, — де релаксація близького порядку описується однократно експоненціальною поведінкою нормованої зміни питомого електроопору [54–56],

$$[\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)] / [\rho_0(T_a) - \rho_\infty(T_a)] \cong e^{-t/\tau(T_a)},$$

($\rho_0(T_a)$ — початковий залишковий питомий опір при температурі відпалу T_a) і характеризується єдиним часом релаксації $\tau(T_a)$, який визначається частотою стрибка вакансії (рухливістю) ν_V , коефіцієнтом ефективності χ і концентрацією вакансій c_V (див. вище). Кінетичний модель високого (n -го) порядку описується рівнянням, в яке входить сума декількох експонент [52–60],

$$[\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)] / [\rho_0(T_a) - \rho_\infty(T_a)] \approx \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i(T_a)},$$

$A_1 + \dots + A_n = 1$, де A_i — «вага» i -го релаксаційного процесу. (Випадку $n = 2$ відповідає $A_1 = A, A_2 = 1 - A$.)

Таку складну релаксаційну поведінку можна пояснити в рамках моделі дисперсного порядку [59, 60], кінетика якої описується теорією А. Г. Хачатуряна [52].

З обробкою всіх доступних експериментальних даних (див. рис. 2.10 для ГЦК-Ni–9 ваг.% Al та рис. 2.7, 2.8 в [24] і рис. 2.8 в [61] для ГЦК-стопу Ni–6.3 ваг.% Al) подібно до [62] із припасуванням методом найменших квадратів та з використанням стандартної обчислювальної методи, що ґрунтується на нелінійній оптимізації за числовим алгоритмом Левенберга–Маквардта [300, 301], в рамках моделей кінетики впорядкування 1-го (1), 2-го (2) або 3-го порядків, оцінено наступні параметри: часи релаксації τ_i ($i = 1, 2, 3$) інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів (I_{SRO} ; див. табл. 2.3, 2.4, 2.5) і відповідні Фур'є-компоненти ймовірностей атомових стрибків (в одиницю часу) $-\lambda_1 = -(2\tau_1)^{-1}$, $-\lambda_2 = -(2\tau_2)^{-1}$, $-\lambda_3 = -\tau_3^{-1}$ (табл. 2.6), а також питомого залишкового електричного опору (ρ ; див. табл. 2.7, 2.8) та мікротвердості (μ ; див. табл. 2.9, 2.10).

Таблиця 2.3

Підгінні параметри, оцінені в рамках моделю 1-го порядку кінетики релаксації інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_X, t)$ ГЦК-стопу Ni–6.3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a, K	$I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty), \text{Л.од.}$	$I_{\text{SRO}}(t=0) - I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty), \text{Л.од.}$	$\tau, \text{год.}$	$T, \text{год.}$	ρ^2	δ^2
573	1,12±0,06	-0,31±0,10	9,01±6,85	18,02±13,7	0,71	0,007
673	2,0±0,117	-0,60±0,18	4,58±3,54	9,16±7,08	0,68	0,034
973	1,97±0,012	-0,36±0,03	2,25±0,43	4,50±0,86	0,97	0,001

Таблиця 2.4

Підгінні параметри, оцінені в рамках моделю 2-го порядку кінетики релаксації інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}_X, t)$ ГЦК-стопу Ni–6.3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a, K	$I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty), \text{Л.од.}$	$I_{\text{SRO}}(t=0) - I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty), \text{Л.од.}$	$\tau_1, \text{год.}$	$\tau_2, \text{год.}$	ρ^2	δ^2
573	1,12	-0,31	9,005	9,004	0,71	0,014
673	2,00	-0,60	4,583	4,582	0,68	0,057
973	1,97	-0,36	0,085	4,083	0,99	0,001

Таблиця 2.5

Параметри релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ($T_q = 1073 \text{ K}$, $T_a = 373 \text{ K}$) в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку кінетики близького упорядкування $\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$

\mathbf{k}	$I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty)$	$A_1(\mathbf{k})$	$A_2(\mathbf{k})$	$A_3(\mathbf{k})$	$\tau_1(\mathbf{k}), \text{год.}$	$\tau_2(\mathbf{k}), \text{год.}$	$\tau_3(\mathbf{k}), \text{год.}$
$X(001)$	2,55	3,50	2,59	-6,19	0,101	0,680	0,176
$W(01/21)$	1,70	-122,9	201,4	-78,67	0,389	0,393	0,391
$\Delta_{3/4}(003/4)$	2,55	-3,31	0,50	2,74	0,328	6,194	0,623
$\Delta_{1/5}(001/5)$	161,85	-55,00	-206,8	151,5	0,286	1,720	0,491

Таблиця 2.6

Фур'є-компоненти (узятих з протилежним знаком) ймовірностей атомових стрибків (у одиницю часу) $\lambda_1(\mathbf{k})$, $\lambda_2(\mathbf{k})$, $\lambda_3(\mathbf{k})$ ($\lambda_3(\mathbf{k}) = \lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})$) для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ($T_q = 1073$ К, $T_a = 373$ К; див. далі рис. 2.19) в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку кінетики близького порядку

\mathbf{k}	$\lambda_1(\mathbf{k}) \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$\lambda_2(\mathbf{k}) \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$\lambda_3(\mathbf{k}) \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
$X(001)$	137,51	20,44	157,95
$W(01/21)$	35,70	35,37	71,07
$\Delta_{3/4}(003/4)$	42,32	2,24	44,56
$\Delta_{1/5}(001/5)$	48,51	8,08	56,59

Таблиця 2.7

Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 1-го порядку, кінетики релаксації залишкового електроопору ГЦК-стопу Ni–6,3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a, K	ρ_∞/ρ_0	$(\rho_0 - \rho_\infty)/\rho_0$	$\tau, \text{год.}$	$T, \text{год.}$	\wp^2	δ^2
573	1,025±0,001	–0,026±0,002	1,07±0,19	2,13	0,97	3,61·10 ^{–6}

Таблиця 2.8

Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 2-го порядку, кінетики релаксації залишкового електроопору ГЦК-стопу Ni–6,3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a, K	ρ_∞/ρ_0	$(\rho_0 - \rho_\infty)/\rho_0$	$\tau_1, \text{год.}$	$\tau_2, \text{год.}$	\wp^2	δ^2
573	1,03±0,001	–0,141	1,067	1,064	0,97	5,1·10 ^{–6}
673	1,01±0,0001	–0,006	0,904	0,903	0,95	3,2·10 ^{–6}

Таблиця 2.9

Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 1-го порядку кінетики релаксації мікротвердості ГЦК-стопу Ni–6,3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a, K	$\mu_\infty, \text{кг/мм}^2$	$\mu_0 - \mu_\infty, \text{кг/мм}^2$	$\tau, \text{год.}$	$T, \text{год.}$	\wp^2	δ^2
573	239,15±1,36	–32,17±3,73	0,52±0,13	1,04±0,26	0,90	13,77

Таблиця 2.10

Підгінні параметри, обчислені в рамках «інтегрального» моделю 2-го порядку кінетики релаксації мікротвердості ГЦК-стопу Ni–6,3 ат.% Al упродовж відпалу

T_a , К	μ_∞ , кг/мм ²	$\mu_0 - \mu_\infty$, кг/мм ²	τ_1 , год.	τ_2 , год.	φ^2	δ^2
573	239,15	-32,17	0,521	0,521	0,90	17,705
673	210,58	-11,37	0,960	0,966	0,94	4,049

Наприклад, для моделю 1-го порядку ρ_∞ , $\rho_0 - \rho_\infty$, τ і т.д є шуканими параметрами (табл. 2.1, 2.7; у цих таблицях, $T \cong 2\tau$ груба оцінка часу релаксації далекого атомового порядку за обмінним механізмом [52, 56]). Випадку моделю 2-го порядку відповідають параметри ρ_∞ , $\rho_0 - \rho_\infty$, A , τ_1 , τ_2 і тому подібні (табл. 2.2, 2.8). Оскільки число незалежних підгінних параметрів зростає як $3n - 1$, для того щоб забезпечити вірогідність аналізу, число експоненціалів (n), необхідних для підгонки даних, як правило, має не перевищувати 2 або 3 [300, 301].

Критерієм відповідності таких графіків (рис. 2.12–2.20) експериментальним

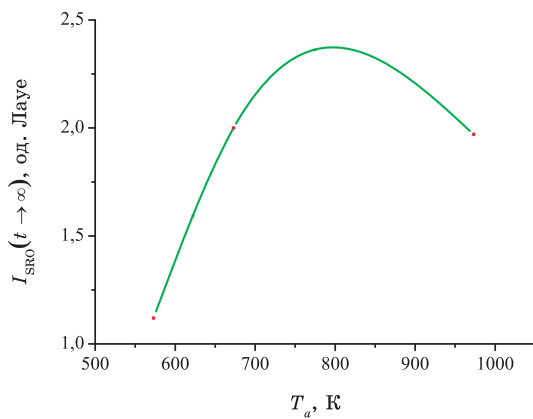


Рис. 2.12. Залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ від температури відпалу T_a стопу Ni–6,3 ат.% Al, обчислена в рамках моделю кінетики релаксації 1-го порядку.

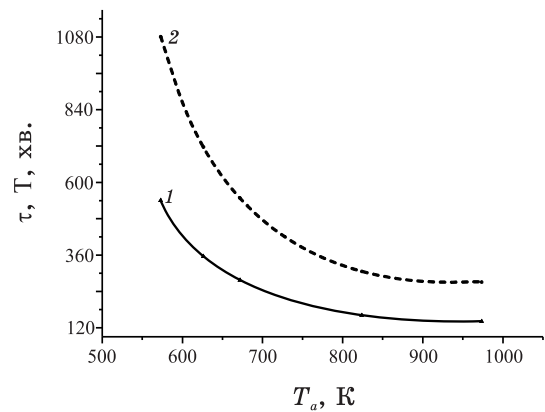


Рис. 2.13. Залежність оцінених часів релаксації близького (1 — τ) та далекого (2 — T) порядків від температури відпалу T_a , обчислених в рамках моделю кінетики 1-го порядку, для стопу Ni–6,3 ат.% Al.

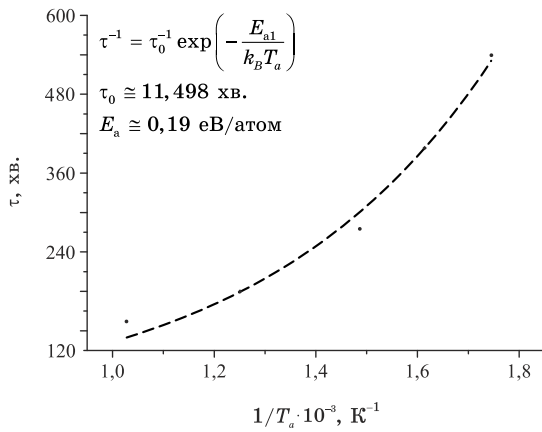


Рис. 2.14. Графік обчисленої залежності часу релаксації τ , оціненого в рамках моделю кінетики 1-го порядку, від оберненої температури відпалу T_a^{-1} стопу Ni–6,3 ат.% Al.

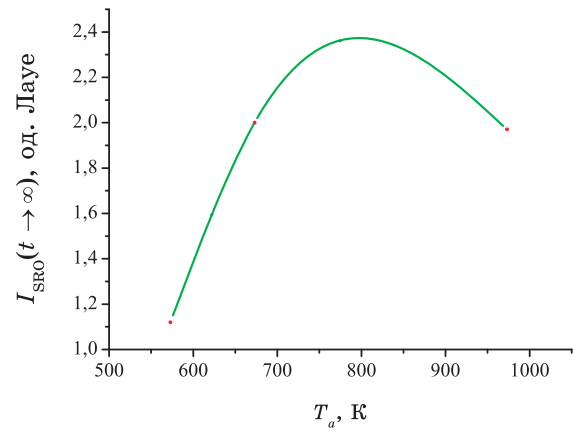


Рис. 2.15. Залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$, обчисленої в рамках моделю кінетики релаксації 2-го порядку, від температури відпалу T_a стопу Ni–6,3 ат.% Al.

точкам [24, 61] може служити величина середньоквадратичного відхилення δ^2 та коефіцієнт кореляції ρ (див. табл. 2.1–2.10).

За використанням одержаних результатів (типу табл. 2.3) і наближеної залежності $\tau^{(p)} \cong \tau_0 \exp\left[E_a / (k_B T_a^{(p)})\right]$ ($p = 1, 2, 3$) можна оцінити енергію активації для переміщення атомів у стопі ГЦК-Ni–Al. Тут $\tau^{(p)}$ — час релаксації стопу Ni–6,3 ат.% Al презентовано для p -ї температури відпалу, $T_a^{(p)}$; τ_0 — предэкспоненциальный коефіцієнт; $E_a \cong E_m$ — енергії активації для переміщення атомів. Таким чином, для моделю 1-го порядку, $E_a \cong 0,19$ eВ/атом, $\tau_0 \cong 689,9$ с. Зазначимо для порівняння, що за грубої оцінки в [62] енергія активації для інтерметаліду Ni₃Al є порядку $E_a \cong 0,55$ eВ/атом (для обмінного механізму атомової дифузії у релаксації далекого атомового порядку при 1273–1626 K).

Мірянням кінетики інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів вивчено початкові стадії близького розшарування і близького впорядкування низькоконцентраційних монокристалічних стопів ГЦК-Ni–Al. Дифузна інтенсивність в основному зосереджена навколо двох хвильових векторів $\mathbf{k}_x = 2\pi a^{-1}(0\ 0\ 1)$, $\mathbf{k}_y \rightarrow \Gamma(0\ 0\ 0)$, що відповідають двом хвилям концентрації. Кінетика релаксації при

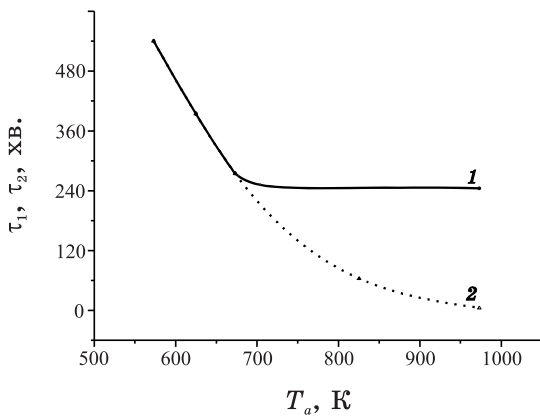


Рис. 2.16. Залежність оцінених часових параметрів релаксації τ_1 та τ_2 (1 — τ_1 ; 2 — τ_2), обчислених в рамках моделю кінетики 2-го порядку, від температури відпалу T_a для стопу Ni–6,3 ат.% Al.

відпалі характеризується незначним збільшенням дифузної інтенсивності $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t)$ у надструктурних точках X і різким її збільшенням у точках, близьких до Γ .

Часова залежність параметрів близького порядку Уоррена–Каулі $\alpha(\mathbf{r}_n, t)$ і розрахунки локальних атомових конфігурацій за методом Монте-Карло показали, що просторовий перерозподіл компонентів зазначених стопів відповідає виникненню й росту двох близькоупорядкованих областей: таких, що кластеризовані, та домен, що слабше впорядковані, аніж структура типу $L1_2$ (Ni_3Al). (Пізня стадія кінетики близької кластеризації, генерованої малими \mathbf{k}_s , наприклад, $\mathbf{k}_s = 2\pi a^{-1}(0 \ 0 \ 1/5)$, на рівні атомових масштабів узгоджується з континуальною теорією Ліфшиця–Сльозова–Вагнера [64].)

Зазначимо, що магнетоопір також було поміряно для ГЦК-стопу Ni–6.3 ат.% Al в [61] одночасно з мірянням електроопору. Його зміни, одержані на такому зразку, переконливо показують, що, на відміну від поведінки електроопору [24, 61], магнетоопір збільшується (фактично тільки на стадії відпалу, яка відповідає збільшенню параметра близького порядку у 1-й координаційній сфері) і потім залишається

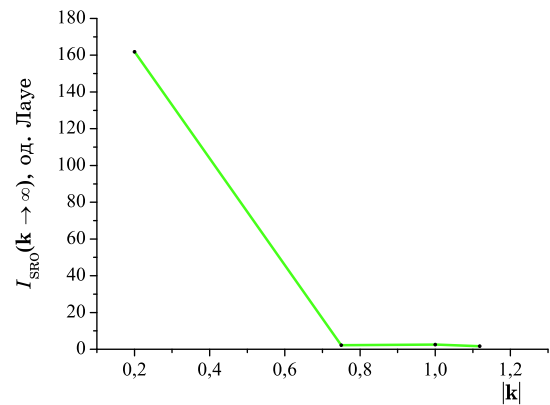


Рис. 2.17. Прогнозована залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty)$, оціненої в рамках «диференційного» моделю кінетики близького упорядкування 3-го порядку ($\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$), від положення кінця хвильового вектора \mathbf{k} (уздовж напрямків $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$ та $X \rightarrow W$ в оберненім просторі) для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ($T_q = 1073$ K, $T_a = 373$ K).

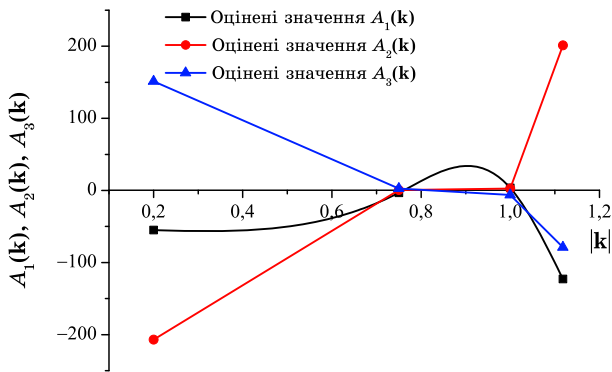


Рис. 2.18. Прогнозовані залежності передекспонентних коефіцієнтів $A_1(\mathbf{k})$, $A_2(\mathbf{k})$, $A_3(\mathbf{k})$, оцінених в рамках «диференційного» моделю кінетики близького упорядкування 3-го порядку ($\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$), від положення кінця хвильового вектора \mathbf{k} (уздовж напрямків $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$ та $X \rightarrow W$ в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ($T_q = 1073$ К, $T_a = 373$ К).

сталим. Очевидно, що це обумовлено близькістю однакових найближчих атомів, яка вкрай важлива для обмінної взаємодії Ni–Ni. Сусідні пари атомів Ni–Ni відіграють основну роль у магнетоопорі, хоча їхня кількість пов'язана з кількістю пар сусідів Ni–Al.

Вплив близького порядку на механічні властивості твердого стопу спричинено двома головними факторами: 1) рух дислокацій при деформації руйнує близький порядок з додатковим вбиранням енергії, що визначає й додаткове зміцнення; 2) зміни повної енергії стопу і його електронної структури через виникнення близького порядку регулюють пружньою або пластичною деформацією в стопі із близьким порядком іншим способом, аніж в тому ж самому стопі без близького порядку. Мікротвердість стопу Ni–6.3 ваг.% Al змінюється немонотонно впродовж відпалу за 573 і 673 К, але вона збільшується на стадії виникнення локального порядку [24].

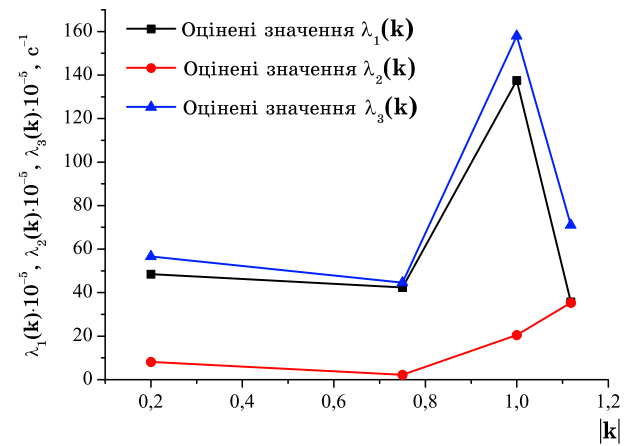


Рис. 2.19. Прогнозовані залежності Фур'є-компонент (узятих з протилежним знаком) ймовірностей атомових стрибків (у одиницю часу) $\lambda_1(\mathbf{k})$, $\lambda_2(\mathbf{k})$, $\lambda_3(\mathbf{k})$, оцінених в рамках «диференційного» моделю 3-го порядку ($\lambda_3(\mathbf{k}) = \lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})$) кінетики релаксації близького порядку, від положення кінця хвильового вектора \mathbf{k} (уздовж напрямків $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$ та $X \rightarrow W$ в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni–9 ат.% Al ($T_q = 1073$ К, $T_a = 373$ К).

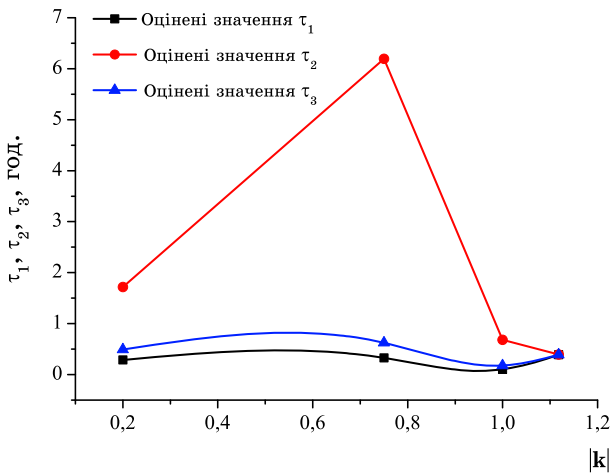


Рис. 2.20. Прогнозовані залежності часових параметрів релаксації τ_1 , τ_2 , τ_3 ($\tau_3 = 2\tau_1\tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$), оцінених в рамках «диференційного» моделю кінетики близького упорядкування 3-го порядку, від положення кінця хвильового вектора \mathbf{k} (уздовж напрямків $\Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X$ та $X \rightarrow W$ в оберненому просторі) для ГЦК-стопу Ni-9 ат.% Al ($T_q = 1073$ K, $T_a = 373$ K).

йонів Ni у вузол \mathbf{R} з його найближчого оточення є більшою для тих вузлів \mathbf{R} , у яких знаходження йонів Ni є вигіднішим енергетично. Таким чином показано, що ймовірність міжвузлових йонних перескоків залежить від розподілу «потенціального» поля, обумовленого близьким порядком, і, отже, від неідеальності стопу. Визначено енергетичні параметри, що характеризують вплив неідеальності стопу на дифузійні процеси.

2. Вивченням часової залежності дифузного розсіяння як Рентгенових променів, так і електронів провідності (електроопору), яка є пов'язаною з усталенням рівноважного близького порядку в процесі ізотермічного відпалу, з'ясовано, що за тривалих відпалів у однофазному стопі утворюються й проміжні концентраційні неоднорідності, відмінні від стану близького порядку типу $L1_2$, що формується вже на початкових етапах відпалу. (Ці концентраційні неоднорідності можуть являти

Висновки до розділу 2

1. Дослідження кінетики встановлення рівноважного близького порядку в стопі ГЦК-Ni-Al засвідчило, що цей процес носить релаксаційний характер і здійснюється через дифузію йонів Ni у «шубі» з йонів Al. Показано, що швидкість цього процесу є різною (для різних точок оберненого простору). Одержані дані про швидкість релаксації близького порядку для різних точок оберненого простору є свідченням на користь не лише традиційного вакансійного механізму дифузії. Ці ж дані можна використати для визначення ймовірностей перескоків йонів Ni в елементарних актах дифузії. Такі акти здійснюються в основному як перескоки не лише на найближчу віддаль. Але ймовірність стрибків

собою й K -стан.) Утворення їх супроводжується падінням інтенсивності дифузного розсіяння у надструктурних точках оберненого простору ГЦК-гратниці.

3. За допомогою параметризації літературних даних міряння залишкового електроопору упродовж ізотермічного відпалювання стопів заміщення ГЦК-Ni-Al в рамках запропонованих моделей кінетики релаксації атомового порядку оцінено найбільш характерні часи релаксації залишкового електроопору після загартування і його рівноважні значення для цих стопів за різних температур відпалу.

4. Визначено *максимальний* характерний час релаксації атомового порядку таких стопів, а за гіпотезою про збіг найбільших показових часів релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів і залишкового електроопору (за однакових умов) передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка генерує тип устрою близького порядку заміщення, за різних температур відпалу.

5. Виявлено, що температурна залежність *рівноважного* залишкового електроопору *концентрованих* стопів ГЦК-Ni-Al має виразний *немонотонний* характер, який обумовлений не тільки розсіянням електронів на нелокалізованих збудженнях (наприклад, магнонах тощо), але й переважно їх розсіянням на точкових дефектах заміщення, які перерозподіляються, додержуючись близького порядку, але по-різному залежно від температури відпалу: від атомарних конфігурацій у близькому оточенні, що в середньому нагадують заміщення за надструктурним типом $L1_2$, до конфігурацій оточення, що відповідають надструктурному типу $L1_0$, або кластерів з однакових атомів. Таке пояснення потребує суттєвої модифікації вже наявних моделей електропровідності зазначених стопів (зокрема, з врахуванням відмінностей у розсіянні електронів провідності з різними проєкціями спіну на тих чи інших збудженнях або спотвореннях, устрій яких чутливий до змін температури).

6. Немонотонна залежність оціненого часу релаксації залишкового електроопору *концентрованого* стопу ГЦК-Ni-Al від температури має виразний *неаррениюсів* характер і є обумовленою дифузійною перебудовою близького порядку не лише перестрибуваннями атомів Al і Ni у вузли першої координаційної сфери навкіл них, але й стрибками цих атомів заміщення за її межі. Це пояснення теж потребує істот-

ної модифікації вже пропонованих моделей транспортних характеристик стопів.

7. Кут нахилу лінії прогнозованої часової залежності логаритму різниці поточної і рівноважної інтенсивностей дифузного розсіяння Рентгенових променів (в околі кінця того хвильового вектора, що генерує тип устрою близького порядку) відносно вісі часу *немонотонно* змінюється з підвищенням температури відпалу.

8. З плином часу відпалювання схильність атомів заміщення Al та Ni до близького впорядкування в різних координаційних сферах у стопі може як поглиблюватися (у 6-й, 9-й та ін. сферах), так і послаблюватися аж до близького розшарування (у 1–5-й, 7-й, 8-й та ін. сферах).

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛІ СТРУКТУРНИХ ЗМІН В КВАЗИБІНАРНІЙ КРИСТАЛІЧНІЙ СПОЛУЦІ C32-(Ti,W)B₂: ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ3.1. Модель дифузійних характеристик кінетики релаксації нестехіометричної квазібінарної кристалічної сполуки типу (Ti_{1-c}W_c)B₂ (C32)

За величинами $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$ (п. 1.3) можна розрахувати Фур'є-оригінали $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$, які мають смисл ймовірностей перескоку (у одиницю часу) умовно «повільного» атома $Me = W$ (або Ti) у вузол \mathbf{r} , що відбувається в полі, створюваному концентраційною неоднорідністю з атомів Me у «0»-вузлі. Вираз для них має вигляд [65, 66]:

$$-\Lambda_{Me}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{r}'} \Lambda_{Me}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{c(1-c)}{k_B T} \Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}'), \quad (3.1)$$

де $-\Lambda_{Me}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — ймовірність реального перескоку атома Me на віддаль $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ з вузла \mathbf{r}' в вузол \mathbf{r} , $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$ — потенціал, створюваний у точці \mathbf{r}' надлишком атомів Me у «нульовому» вузлі. Для загального випадку функцію $\Psi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''')$ визначено в [65]:

$$\Psi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \left(\frac{\delta^2 \Delta F_{at}}{\delta P_\alpha(\mathbf{r}'') \delta P_\beta(\mathbf{r}''')} \right)_{\substack{P_\alpha(\mathbf{r}'')=c_\alpha=c \\ P_\beta(\mathbf{r}''')=c_\beta=1-c}}, \quad (3.2)$$

де ΔF_{at} — конфігураційнозалежна вільна енергія твердорозчинної металевої підсистеми в межах борового каркасу у квазібінарній сполуці C32-(Ti_{1-c}W_c)B₂, $P_\alpha(\mathbf{r}'')$ — ймовірність знайти атом сорту α у вузлі \mathbf{r}'' , c_α — атомовою частка компонента α . В ідеальному розчині $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') = \Psi_0 \delta_{\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''}$; $\Psi_0 = \frac{k_B T}{c(1-c)}$, $\delta_{\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''}$ — Кронекерів символ.

Зробимо наступні припущення. Нехай $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$ є ненульовою функцією лише в межах трьох координаційних сфер навколо «нульового» вузла, а ймовірність атомового стрибка має ненульові значення лише для двох координаційних сфер:

$$\begin{aligned} \Lambda_{Me}^0(\mathbf{0}) = \Lambda_{Me0}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{Me}^0(r_I) = \Lambda_{MeI}^0 \neq 0, \quad \Lambda_{Me}^0(r_{II}) = \Lambda_{MeII}^0 \neq 0, \\ \Psi_{Me-Me}(\mathbf{0}) = \Psi_{Me0} \neq 0, \quad \Psi_{Me-Me}(r_I) = \Psi_{MeI} \neq 0, \\ \Psi_{Me-Me}(r_{II}) = \Psi_{MeII} \neq 0, \quad \Psi_{Me-Me}(r_{III}) = \Psi_{MeIII} \neq 0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де $r_I = a_0$, $r_{II} = c_0$ тощо є радіусами I-ї, II-ї і т.д. координаційних сфер відповідно (інші ймовірності $-\Lambda_{MeIII}^0$, $-\Lambda_{MeIV}^0$ тощо та значення «потенціальної» функції Ψ_{MeVII} , Ψ_{MeVIII}

тощо дорівнюють нулю. Умова $\Lambda_{MeI}^0 \neq 0$ природньо впливає хоча б з вакансійного механізму дифузії, що здійснюється шляхом атомових пересkokів на найближчі віддалі між вузлами. Умові $\Lambda_{MeII}^0 \neq 0$ відповідає «залучення» додаткових механізмів дифузії, що здійснюються шляхом атомових пересkokів за межі першої координаційної сфери. Інші три умови в (3.3) ($\Psi_{MeI} \neq 0$, $\Psi_{MeII} \neq 0$, $\Psi_{MeIII} \neq 0$) означають, що дія «потенціального» поля (надлишку атомів Me у вузлі $\mathbf{r} = \mathbf{0}$) поширюється лише на три координаційні сфери. Величина $-\Lambda_{Me0}^0$ — ймовірність (у одиницю часу) для атома Me залишитися у виділеному вузлі; Ψ_{Me0} — значення «потенціальної» функції у «нульовому» вузлі. У цих припущеннях, наприклад, величина $\Lambda_{Me}(\mathbf{0})$ для вектора \mathbf{r}_0 з координатами (000) згідно з формулою (3.1) буде мати вигляд:

$$\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_0(000)) \cong 6\Lambda_{MeI}^0 \frac{\Psi_{MeI}}{\Psi_0} + 2\Lambda_{MeII}^0 \frac{\Psi_{MeII}}{\Psi_0} + \Lambda_{Me0}^0 \frac{\Psi_{Me0}}{\Psi_0}, \quad (3.4)$$

Тут Ψ_{MeI} — потенціал у точках з координатами типу (a_000) , створюваний атомом Me , який з надлишковою ймовірністю знаходиться у «нуль»-вузлі. Під дією цього «потенціалу» з ймовірністю $-\Lambda_{MeI}^0$ у одиницю часу відбувається реальний пересkok атому Me , що перебуває у точках типу (a_000) , у вузол (000). Таких вузлів з координатами типу $\mathbf{r}' = a_0(100)$, з яких може відбуватися пересkok лише на найближчу віддаль $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r_I$, у цьому випадку тільки 6 (цим пояснюється множник 6 у виразі (3.4)). Величина Ψ_{MeII} — аналогічний «потенціал» у вузлі з координатами $(00c_0)$ (таких вузлів з координатами типу $\mathbf{r}'' = c_0(001)$, з яких може відбуватися пересkok лише на віддаль $|\mathbf{r} - \mathbf{r}''| = r_{II}$, у цьому випадку тільки 2); під дією цього «потенціалу» з ймовірністю $-\Lambda_{MeII}^0$ у одиницю часу відбувається пересkok атому Me , що перебуває у точках типу $(00c_0)$, у вузол (000). Тут $-\Lambda_{Me0}^0$ — ймовірність для атома, що перебуває в точці (000), залишитися на місці упродовж одиниці часу.

Аналогічним чином можна записати вирази для $\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$ для ряду найближчих віддалей \mathbf{r} , а також для $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, а з (3.1) скласти вираз для Фур'є-компоненти $\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}=\mathbf{0},\{\mathbf{r}_I\},\{\mathbf{r}_{II}\},\dots} \Lambda_{Me}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$; задля врахування сталості кількості атомів при їх переросподілі має використовуватися умова [65] $\lambda_{Me}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) \equiv 0$, що призводить до додаткового співвідношення між Λ_{Me0}^0 та Λ_{Men}^0 ($n = I, II, III$).

Очікується, що величини $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$ немонотонно змінюються зі збільшенням радіуса координаційної сфери. З виразу (3.1) і умов (3.3) для $\Lambda_{Me}^0(\mathbf{r})$ випливає, що ймовірність $-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$ міжвузлового перескоку атома Me у вузол \mathbf{r} із сусідніх з ним вузлів \mathbf{r}' у полі, створюваному надлишком атомів Me у «нульовому» вузлі, визначається значенням цього поля у вузлі \mathbf{r}' . Вона буде вищою в тих вузлах \mathbf{r} , у яких розташування атома Me буде енергетично вигіднішим, аніж у сусідніх вузлах \mathbf{r}' . Тому ймовірність стрибка атома Me у вузол \mathbf{r} з його близького оточення має бути немонотонною за характером. (Зазначимо, що значення ймовірностей атомових перескоків $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$ за змістом цих величин мають бути позитивними. Та обставина, що деяка з експериментально оцінених величин $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$ може виявитися хоча й малою (за модулем), але негативною, очевидно, свідчатиме лише про необхідність врахування значень $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$ для більш далеких координаційних сфер. Не виключено, що деякі негативні значення $\{-\Lambda_{Me}(\mathbf{r})\}$ перебуватимуть у межах похибки експерименту.)

Нехай $\delta P(\mathbf{r}) = P(Mer|Me\mathbf{0}) - c_{Me} = (1 - c_{Me})\alpha(\mathbf{r})$, де $P(Mer|Me\mathbf{0})$ — умовна ймовірність знайти атом Me у вузлі \mathbf{r} , якщо у вузлі $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ з вірогідністю перебуває інший атом Me , $\alpha(\mathbf{r})$ — параметер близького порядку. Якщо розташувати атом Me' у «нульовому» вузлі і вважати цей вузол вершиною призми-комірки, то за наявності близького упорядкування інший атом Me' буде прагнути переважно зайняти вершини у іншій (паралельній) площині комірки, а атом Me'' — вершини тієї ж площини. Складна картина перескоків атомів в елементарних актах дифузії визначається характером близького порядку, а, отже, і характером міжатомової взаємодії. Характеристикою міжатомової взаємодії в цьому випадку є функція $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$. У випадку ідеального твердого розчину величини $\Psi_{Me-Me}(\mathbf{r}')$ для будь-яких \mathbf{r}' (крім $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$) тожно дорівнюють 0 (в ідеальному твердому розчині $\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = \lambda_{Me}^0(\mathbf{k})$); при цьому не дорівнюють нулю лише величини $\Lambda_{Me}(\mathbf{r} = \mathbf{0}) = \Lambda_{Me0}^0$, $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_I) = \Lambda_{MeI}^0$ і $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_{II}) = \Lambda_{MeII}^0$.

За теорією [65, 66] інтенсивність дифузного розсіяння $I(\mathbf{k}, t)$ для кожної точки \mathbf{k} оберненого простору релаксує зі своїм часом релаксації $\tau(\mathbf{k}) = [2\lambda_{Me}(\mathbf{k})]^{-1}$. Вже зазначалося, що вивчення часової залежності близького порядку й інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного із ним, уможлиблює знайти не тільки ймовірності перескоків атомів в елементарних актах дифузії, але також визначити мікроскопічні

дифузійні характеристики — коефіцієнти дифузії й самодифузії. У роботах [66] було показано, що континуальним аналогом виразу для $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$ є Даркенова формула [68] (п. 1.3); представимо її для гексагональної ґратниці у вигляді:

$$D_{Me\parallel,\perp} \approx D_{Me\parallel,\perp}^0 (1 + d \ln \gamma_{Me} / d \ln c_{Me}), \quad (3.5)$$

де $D_{Me\parallel,\perp}$ ($D_{Me\parallel,\perp}^0$) і γ_{Me} — коефіцієнти (само)дифузії і активності компонента Me відповідно. Перехід до континууму здійснюється за формулами, слухними за малих \mathbf{k} :

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \approx D_{Me\perp} (k_x^2 + k_y^2) + D_{Me\parallel} k_z^2, \quad \lambda_{Me}^0(\mathbf{k}) \approx D_{Me\perp}^0 (k_x^2 + k_y^2) + D_{Me\parallel}^0 k_z^2, \quad (3.6)$$

$$\varphi_{Me}(\mathbf{k}) \approx d \ln \gamma_{Me} / d \ln c_{Me}.$$

Вирази (3.6) встановлюють зв'язок між величинами $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$ і $\lambda_{Me}^0(\mathbf{k})$ та коефіцієнтами дифузії й самодифузії. У свою чергу величини $\lambda_{Me}(\mathbf{k})$ для неідеального твердого розчину визначаються ймовірностями перескоків між вузлами — $\Lambda_{Me}(\mathbf{r}_n)$:

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) = - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{r}_n} \Lambda_{Me}(\mathbf{r}_n) (1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}), \quad (3.7)$$

де $r_n = |\mathbf{r}_n|$ — радіус n -ї координаційної сфери. При одержанні (3.7) враховано умову [65] $\lambda_{Me}(\mathbf{0}) \equiv 0$. Розвинемо $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n}$ в ряд і обмежимося для малих $|\mathbf{k}|$ трьома доданками; в результаті підсумовування по I-й та II-й координаційних сферах в ґратниці гексагональної симетрії одержимо:

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \equiv (3\Lambda_{Me}(r_I) a_0^2 (k_x^2 + k_y^2) + 2\Lambda_{Me}(r_{II}) c_0^2 k_z^2) / 2, \quad (3.8)$$

Порівнюючи вираз (3.8) з (3.6), запишемо вирази для коефіцієнтів дифузії $D_{Me\parallel,\perp}$:

$$D_{Me\perp} \equiv 3\Lambda_{Me}(r_I) a_0^2 / 2, \quad D_{Me\parallel} \equiv \Lambda_{Me}(r_{II}) c_0^2. \quad (3.9)$$

Для ідеального твердого $\Lambda_{Me}(r_I) = \Lambda_{MeI}^0$, $\Lambda_{Me}(r_{II}) = \Lambda_{MeII}^0$; тому маємо наступні вирази для коефіцієнтів самодифузії $D_{Me\parallel,\perp}^0$:

$$D_{Me\perp}^0 \equiv 3\Lambda_{MeI}^0 a_0^2 / 2, \quad D_{Me\parallel}^0 \equiv \Lambda_{MeII}^0 c_0^2. \quad (3.10)$$

При одержанні виразів (3.8)–(3.10) враховано ту обставину, що перескоки в різні вузли, що належать до однієї й тієї ж координаційної сфери, рівноймовірні. Для кристалів з простою гексагональною ґратницею ця умова завжди виконується. Вирази (3.9) і (3.10) можна використовувати для оцінювання коефіцієнтів дифузії й самодифузії $Me = W$ (або Ti) за допомогою одержуваних з дифракційного експерименту значень для величин $\Lambda_{Me}(\mathbf{r})$ і $\Lambda_{Me}^0(\mathbf{r}_I)$ (в тому числі й за низьких температур).

При цьому маємо враховувати, що збільшення температури конденсації T_c призводить до підвищення ступеня досконалості структурного впорядкування, яке супроводжується збільшенням максимуму інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів; збільшення тривалості ізотермічного відпалу також призводить до зсуву кореляційного максимуму.

Оцінену (за даними [288]) залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу для різних хвильових векторів \mathbf{k} (з врахуванням залежності інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації у сполуку типу C32-

(Ti,W)B₂ в квазибінарній системі W₂B₅-TiB₂ [280]) зображено на рис. 3.1. Як це видно з рис. 3.1, вона узгоджується з передбачуваним експоненціальним характером на початковому етапі. Дійсно [52, 90, 91, 126], у термінах Фур'є-компонент різниць $\Delta P(\mathbf{r},t) = P(\mathbf{r},t) - c$: $I(\mathbf{k},t) \propto |\Delta \tilde{P}(\mathbf{k},t)|^2$.

Згідно з вищенаведеною схемою у відповідності до [52, 91, 126] розв'язки кінетичних рівнянь Онсагерового типу, що описують дифузійну міграцію атомів ґратницею Браве, можна представити як

$$\Delta \tilde{P}(\mathbf{k},t) = \Delta \tilde{P}(\mathbf{k},0) \exp(-\lambda_{Me}(\mathbf{k})t),$$

де в наближенні самоузгодженого поля коефіцієнт «підсилення» амплітуди концентраційної хвилі дорівнює

$$\lambda_{Me}(\mathbf{k}) \cong -\frac{\tilde{L}_0(\mathbf{k})}{k_B T} c(1-c) \left[\tilde{w}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right];$$

тут $\tilde{w}(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента енергій «змішання» металевих атомів в квазибінарному розчині C32-(Ti,W)B₂,

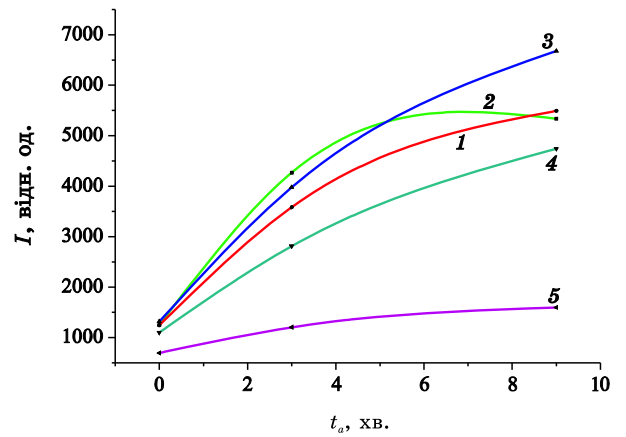


Рис. 3.1. Залежність інтенсивності дифузного розсіяння I від часу відпалу системи W₂B₅-TiB₂ для різних положень кінців хвильового вектора $\frac{2\pi}{c}(0;0;\kappa)$: 1 — 0,05 Å⁻¹, 2 — 0,1 Å⁻¹, 3 — 0,15 Å⁻¹, 4 — 0,2 Å⁻¹, 5 — 0,25 Å⁻¹.

$$\tilde{L}_0(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r})(1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) = -2\sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r})\{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/2)\}^2$$

— характеристичний кінетичний коефіцієнт, що визначається Фур'є-компонентою ймовірностей елементарних стрибків умовно «повільних» атомів *Me* між вузлами, що знаходяться на віддалі \mathbf{r} один від одного, у одиницю часу.

Отже, оптимізаційною обробкою даних про кінетику (роз)упорядкування у багаточастикових конденсатах з концентрацією c за температури T , одержаних методом дифузного розсіяння Рентгенових променів (рис. 3.1), за формулою

$$\ln \frac{I(\mathbf{k}, t)}{I(\mathbf{k}, 0)} \cong 2\tilde{L}_0(\mathbf{k}) \frac{c(1-c)}{k_B T} \left[\tilde{w}(\mathbf{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right]$$

безпосередньо оцінюються коефіцієнти дифузії типу (3.9) (і самодифузії (3.10), що містяться у виразі для $\tilde{L}_0(\mathbf{k}) = -2\sum_{\mathbf{r} \neq 0} L_0(\mathbf{r})\{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/2)\}^2$), а також значення $\tilde{w}(\mathbf{k})$ через часові залежності інтенсивностей для різних періодів модуляції концентраційного профілю, сумірних з міжатомовою віддаллю.

Характерною рисою конденсатів квазибінарної системи W_2V_5 - TiV_2 є формування областей упорядкування, корельовано розташованих у об'ємі плівки, що фіксується появою максимуму на дифракційних кривих при $|\mathbf{k}| = 0,15-0,2 \text{ \AA}^{-1}$ вздовж напрямку $[001]$ (рис. 3.1).

Результат оцінювання (за даними [280, 288]) залежності інтенсивності дифузного розсіяння I при різних значеннях довжини хвильового вектора \mathbf{k} від температури конденсації T_c для квазибінарної системи W_2V_5 - TiV_2 представлено на рис. 3.2.

Як це видно з рис. 3.1, 3.2, під впливом термічного чинника, як у процесі формування конденсату, так і при післяконденсаційному відпалюванні в квазибінарній

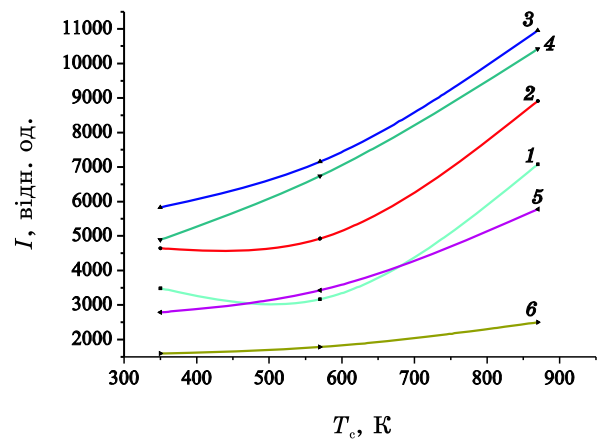


Рис. 3.2. Залежність інтенсивності дифузного розсіяння I від температури конденсації T_c у систему W_2V_5 - TiV_2 для різних значень довжини хвильового вектора $\frac{2\pi}{c}(0;0;\mathbf{k})$: 1 — $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, 2 — $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, 3 — $0,15 \text{ \AA}^{-1}$, 4 — $0,2 \text{ \AA}^{-1}$, 5 — $0,25 \text{ \AA}^{-1}$, 6 — $0,285 \text{ \AA}^{-1}$.

системі $W_2B_5-TiB_2$ відбувається *концентраційне «впорядкування»* (власне через розшарування за спинодальним механізмом), що призводить до формування модульованих структур.

Але виявлена відмінність температурно-часових залежностей інтенсивностей для різних хвильових векторів \mathbf{k} (всередині першої BZ гексагональної ґратниці), що напевно обумовлено розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох координаційних сфер, є свідченням того, що кінетика релаксації системи (через розшарування) за невисоких температур забезпечується не лише домінуючим вакансійним механізмом, як при підвищених температурах, а й кільцевим тощо, завдяки стрибкам металевих атомів також за межі першої координаційної сфери.

3.2. Можливі упорядковані структури металевої підсистеми в нестехіометричній квазибінарній кристалічній сполуці типу $(Ti_{1-c}W_c)B_2$ (C32)

Є чимало впорядкованих твердих розчинів на міжвузлях, що утворюють просту гексагональну підґратницю, у матричному кристалі. Такими є, наприклад, тверді розчини втілення O у октаедричних міжвузлях $\alpha-Ti$, $\alpha-Zr$, $\alpha-Hf$, N в $\epsilon-Fe$, $\epsilon-Ni$ й $\epsilon-Co$, C в $\beta'-Ta$ і $\alpha'-W$ на основі ГЦУ-ґратниці [52, 307, 308,] та й більш складні за будовою в цілому фази кристалічних сполук втілення–заміщення, зокрема, системи $(Ti,W)B_2$ [264], яка вирізняється примітною кінетикою впорядкування [288], що обумовлює їхні фізико-механічні властивості, варті уваги з огляду на перспективні застосування. У даній роботі наведемо перелік можливих низькотемпературних (над)структур на «міжвузлях», що утворюють просту гексагональну підґратницю, в квазибінарній кристалічній сполуці типу C32 (скажімо, $(Ti,W)B_2$). Характеризуватимемо виділену підґратницю основними векторами трансляції (у прямокутній системі координат $Oxyz$; рис. 3.3, а):

$\mathbf{a}_{1p} = (a; 0; 0)$, $\mathbf{a}_{2p} = (-a/2; a\sqrt{3}/2; 0)$, $\mathbf{a}_{3p} = (0; 0; c)$; тут $a \cong a_0$, $c \cong c_0$, де a_0 і c_0 — параметри цієї підґратниці, ще неспотвореної розташуванням на ній втілених атомів Me' та Me'' ($a_0 \cong c_0 \cong 0,309$ нм [264]; див. також рис. 1.17).

Статистично-термодинамічний розгляд виконаємо в наближенні самоузгодженого поля методом статичних концентраційних хвиль [52, 126, 309]. Розподіл

атомів Me' і Me'' по указаній ґратниці Браве описуватимемо одночастинковою функцією $P(\mathbf{R})$, що дорівнює ймовірності знаходження атома певного сорту (нехай, задля конкретності, Me'') у «міжвузлі» з радіусом-вектором $\mathbf{R} = H_1 \mathbf{a}_{1p} + H_2 \mathbf{a}_{2p} + H_3 \mathbf{a}_{3p}$ відносно початку системи відліку у одному з «міжвузлів» (H_1, H_2, H_3 — цілі числа). Рівноважні значення $P(\mathbf{R})$, що мінімізують конфігураційнозалежну вільну енергію розчину атомів Me' і Me'' за абсолютної температури T , є розв'язками системи трансцендентних рівнянь самоузгодженого поля [52, 126, 309]:

$$P(\mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{k_B T} + \frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.11)$$

де $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергія «змішання» попарно взаємодіючих атомів (Me' й Me''), що знаходяться у «міжвузлях» з векторами \mathbf{R} і \mathbf{R}' ; μ — різниця хемічних потенціалів втілених компонентів Me' і Me'' у їхньому твердому розчині.

Впорядкованим розподілам втілених атомів відповідають просторово-періодичні розв'язки системи нелінійних рівнянь (3.11), які можна записати у вигляді суперпозиції (пласких) статичних концентраційних хвиль [52, 126, 307, 309]:

$$P(\mathbf{R}) = c_{Me''} + \sum_s \eta_s \sum_{j_s} \gamma_{j_s} \exp(+i \mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}), \quad (3.12)$$

де $c_{Me''}$ — відносна концентрація атомів сорту Me'' , $\{\eta_s\}$ — сукупність параметрів далекого порядку в їх розташуванні; індекси j_s нумерують нееквівалентні вектори $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$ s -ї зірки хвильового вектора \mathbf{k}_{1s} ; γ_{j_s} — симетрійні коефіцієнти. Підсумовування в (3.12) провадиться по хвильових векторах саме тих точок високої симетрії першої BZ оберненого простору гексагональної ґратниці, що «генерують» впорядковані

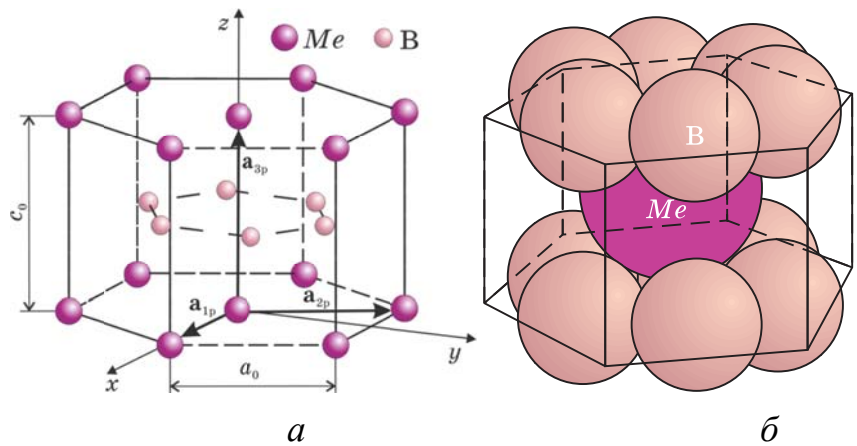


Рис. 3.3. Схема структури MeB_2 типу ($hP3$) AlB_2 з $C32$ -ґратницею гексагональної просторової групи $P6/mmm$ (D_{6h}^1) (а); схема локальних найближчих сусідств з атомів В у околі атомів Me в цій структурі; $Me = Me', Me''$ (б).

атомові розподіли, які (за Є. М. Ліфшицьом) є тривкими щодо розбиття їх на антифазні домени [52, 126, 307, 309]. Точки розгалуження системи рівнянь (3.11), у яких з'являються періодичні розв'язки типу (3.12), визначаються температурами втрати стійкості неупорядкованого розподілу: $T_c = -c_{Me^*}(1 - c_{Me^*})\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s})/k_B$, де $\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s})$ — Фур'є-компонента енергій «змішання» взаємодіючих втілених атомів, яка відповідає хвильовим векторам s -ї зірки:
$$\tilde{w}(\mathbf{k}_{1s}) = \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} w(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k}_{1s} \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{R}'))$$

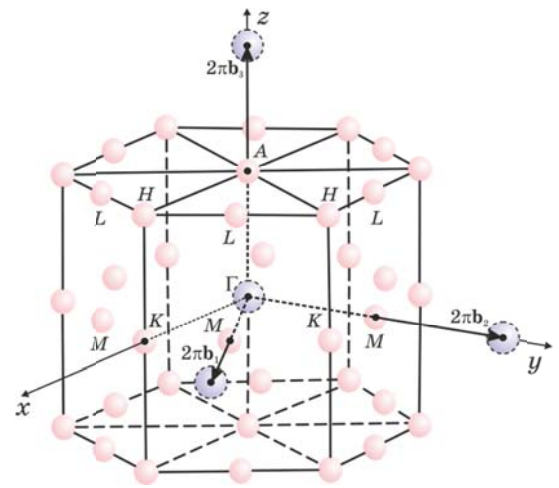


Рис. 3.4. Перша BZ оберненого простору гексагональної ґратниці; K , A , M , L , H — точки високої симетрії на її поверхні, а Γ — її центр. (Через \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 позначено основні вектори трансляції оберненої ґратниці.)

Таблиця 3.1

Первинні розв'язки системи рівнянь рівноваги та відповідні їм типи надструктур

№ п/п	Розв'язки рівнянь рівноваги	Тип (над)структури
1	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} + \frac{1}{2} \eta_{M_+} \cos(\pi H_1)$	рис. 3.5, а (рис. П22 [307])
2	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} + \frac{1}{4} \tilde{\eta}_{M_+} \{ \cos(\pi H_1) + \cos(\pi H_2) + \cos[\pi(H_1 + H_2)] \}$	рис. 3.5, б (рис. П25 [307])
3	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} + \frac{2}{3} \eta_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right]$	рис. 3.5, в (рис. П1 [307])
4	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} + \frac{1}{2} \eta_{A(\Gamma_-)} \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, г (рис. П2 [307])
5	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} + \frac{1}{2} \eta_L \cos(\pi H_1) \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, д (рис. П23 [307])
6	$P(\mathbf{R}) = c_{Me^*} - \frac{1}{3} \tilde{\eta}_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \mp \frac{\sqrt{3}}{3} \eta_{H(K_-)} \sin\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \cos(\pi H_3)$	рис. 3.5, е (рис. П5 [307])

На поверхні першої BZ гексагональної ґратниці виділяють п'ять типів точок високої симетрії: K , A , M , L , H (рис. 3.4). З використанням хвильових векторів, відповідних цим типам точок, можна знайти, принаймні, шість типів періодичних

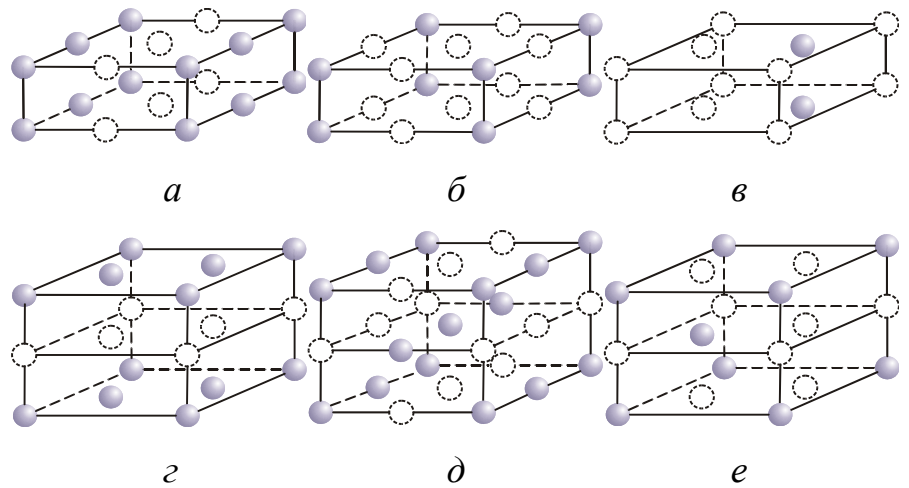


Рис. 3.5. Первинні надструктури втілення (атоми Me' й Me'' займають «міжвузля» \circ і \bullet відповідно) [307].

розв'язків рівнянь (3.11), яких наведено в табл. 3.1 (координати «міжвузлів» (H_1 , H_2 , H_3) дано в базисі \mathbf{a}_{1p} , \mathbf{a}_{2p} , \mathbf{a}_{3p}). Ці розв'язки описують (над)структури з різними стехіометріями (табл. 3.1, рис. 3.5), причім, надструктури, яких схематично зображено на рис. 3.5, a , b , відповідають точкам типу M , надструктури, яких зображено на рис. 3.5, c , d , — точкам K , A , L відповідно, а надструктура, зображена на рис. 3.5, e , — точкам типу H і K разом.

Для появи з неупорядкованого розподілу впорядкованої (над)структури необхідно, щоб температура, яка відповідає точці розгалуження рівнянь (3.11) для функції розподілу щодо неоднорідностей типу (3.12), була найвищою і позитивною. Це виконується за певних нерівностей стосовно параметрів взаємодій $\{w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$.

На діаграмах на рис. 3.6, 3.7 показано ті області визначення таких параметрів, за яких можливим є «генерування» (над)структур втілення відповідними (зазначеними) зірками хвильових векторів (w^I , w^{II} , w^{III} — енергії «змішання» втілених атомів (Me' й Me'') на віддальях радіусів трьох перших координаційних сфер).

Діаграми на рис. 3.6 і 3.7 побудовано для ґратницевих структур з геометричними параметрами такими, що $c_0/a_0 \geq 1$ або $0,577 < c_0/a_0 < 1$ відповідно. Області « Γ_- » (чи « Γ_+ ») діаграм на рис. 3.6, 3.7 відповідає схильність втілених атомів до впорядкування за A -зіркою хвильового вектора (або ж до кластероутворення «за Γ -зіркою»). В розчині з параметрами з областей « K_+ » і « K_- » можуть формуватися впорядковані

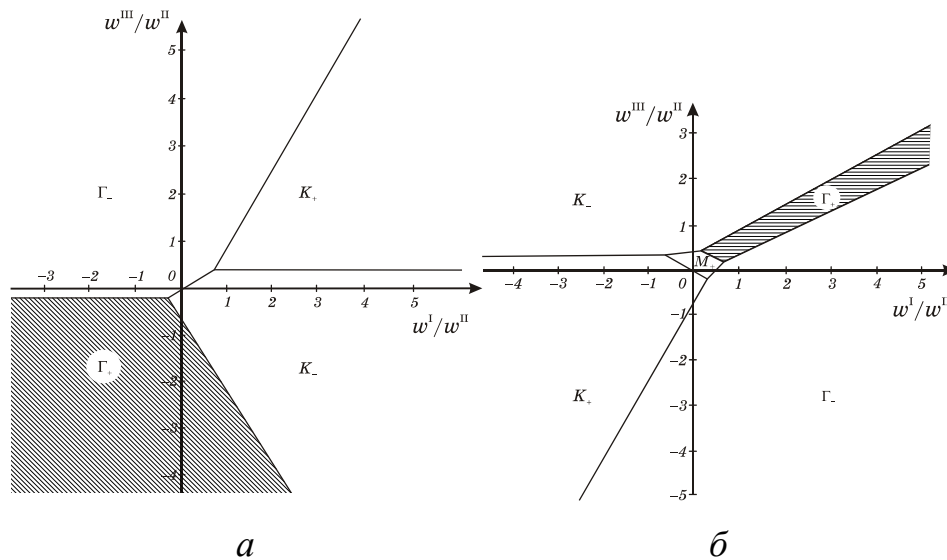


Рис. 3.6. Области допустимих значень енергетичних параметрів w^I/w^{II} і w^{III}/w^{II} , за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність відповідних (термодинамічно стійких щодо антифазних зсувів) розподілів підсистеми атомів розчину втілення з центрально-симетричними і короткосяжними міжатомовими взаємодіями ($w^r = 0$ для $r = IV, V, \dots$) на гексагональній підґратниці (*a* — для $w^{II} > 0$; *б* — для $w^{II} < 0$).

розподіли атомів Me' й Me'' за «домінантними» концентраційними хвилями, що «генеруються» K - чи H -зіркою відповідно. Розчин з енергетичними параметрами взаємодій із областей « Γ_+ » і « M_+ » характеризується схильністю втілених атомів до кластероутворення «за Γ -зіркою» або ж до формування впорядкованих розподілів за «домінантними» концентраційними хвилями, що «генеруються» M -зіркою хвильового вектора [307]. Зокрема, видно, що появи надструктур, зображених на рис. 3.5, *a*, *б*, *д*, при $w^I > 0$ (відштовхування в першій координаційній сфері) і надструктури, зображеної на рис. 3.5, *д*, при $w^I < 0$ (притягання в першій сфері) неможливо пояснити при врахуванні взаємодій атомів лише в трьох перших координаційних сферах.

Якщо ж у розчині $(Me', Me'')B_2$ упорядкування металевих атомів із зниженням температури відбувається у два етапи ($c_{Me'} \neq 1/2$), то на першому етапі утворюється структура типу $Me'Me''B_4$ (рис. 3.5, *з*), а при подальшому зниженні температури стається її фазове перетворення типу лад–лад у низькотемпературну структуру. На рисунках 3.8, *a*, *б*, *в* схематично показано деякі можливі типи вторинних надструктур (зі стехіометріями $c_{Me'}^{st} = 1/6, 1/3, 1/2$ відповідно), яких передбачено статистично-

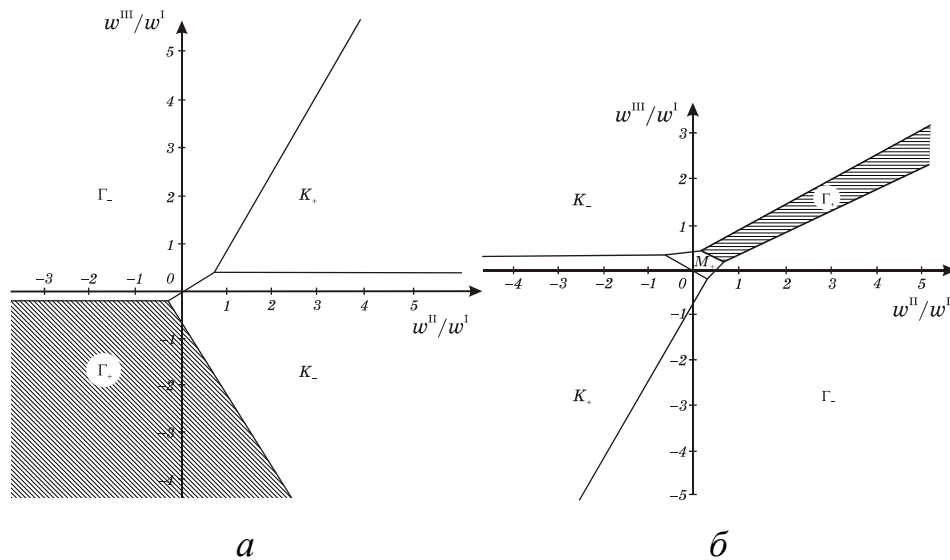


Рис. 3.7. Те ж саме, що й на рис. 3.6, але для допустимих значень енергетичних параметрів $w^{\text{II}}/w^{\text{I}}$ і $w^{\text{III}}/w^{\text{I}}$ (*a* — для $w^{\text{I}} > 0$; *б* — для $w^{\text{I}} < 0$).

термодинамічною аналізою вторинних точок розгалуження системи рівнянь (3.11) стосовно їх первинних розв'язків з табл. 3.1 (див. також [307]).

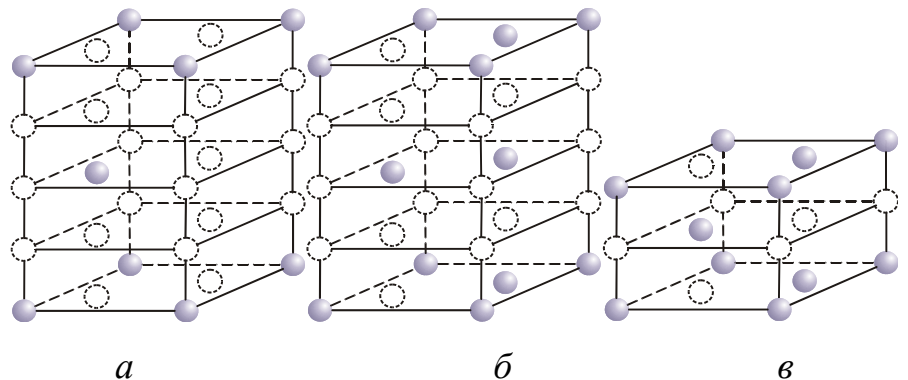


Рис.3.8. Схематичні зображення вторинних надструктур втілення (атоми Me' й Me'' займають «міжвузля» \odot і \bullet відповідно) [307].

Висновки до розділу 3

1. Із застосуванням моделю кінетики атомового впорядкування в (ме-та)стабільних твердих розчинах типу $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ проаналізовано виявлену залежність інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів від часу відпалювання для різних хвильових векторів \mathbf{k} з врахуванням її залежності від температури конденсації речовини у нестехіометричну кристалічну сполуку $\text{C32}-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ в квазибінарній системі $\text{W}_2\text{B}_5\text{--TiB}_2$.

2. Дослідження кінетики встановлення рівноважного стану нестехіометричної кристалічної сполуки $\text{C32}-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ засвідчило, що цей релаксаційний процес здійснюється в основному через дифузію металевих йонів. Показано, що швидкість цього процесу є різною (для різних точок оберненого простору). Одержані дані про швидкість релаксації інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів (в основному на металевих йонах) для різних точок оберненого простору свідчать на користь не лише вакансійного механізму дифузії. Ці ж дані можна використати для модельного визначення ймовірностей перескоків металевих йонів в елементарних актах дифузії. Такі акти здійснюються в основному як перескоки не лише на найближчу віддаль. Саме відмінність температурно-часових залежностей інтенсивностей розсіяння для різних хвильових векторів \mathbf{k} (всередині першої Бріллоуєнгової зони гексагональної ґратниці), що напевно обумовлено дифузним розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох координаційних сфер, є свідченням того, що кінетика релаксації квазибінарної сполуки (через розшарування) за невисоких температур забезпечується не лише домінуючим вакансійним механізмом, як при підвищених температурах, а й кільцевим тощо, завдяки стрибкам металевих атомів і за межі першої координаційної сфери.

3. Методом статичних концентраційних хвиль передбачено можливість різних типів упорядкованих структур у гексагональній підґратниці втілення в квазибінарних твердих розчинах типу $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ і визначено обмеження на параметри міжатомової взаємодії, що відповідають стабільності («вигідності») таких надструктур (хоча б за низьких температур), а також характер термодинаміки їх утворення.

РОЗДІЛ 4

**СТАТИСТИЧНО-ТЕРМОДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ МАГНЕТИЗМУ
І РОЗМІРНОЇ НЕВІДПОВІДНОСТІ АТОМІВ У СТОПАХ ГЦК-Ni-Al,
ЩО ВПОРЯДКОВАНІ ЗА НАДСТРУКТУРНИМ ТИПОМ $L1_2$**

У розділі 2 було розглянуто результати застосування методи дифузного розсі-
яння різного типу хвиль для вивчення елементарних актів дифузії і визначення кіне-
тичних характеристик для стопів ГЦК-Ni-Al. У цьому розділі проаналізуємо спосо-
би оцінювання енергетичних параметрів тих стопів. Ці енергетичні параметри —
Фур'є-компоненти енергій «змішання» $\{\tilde{w}(\mathbf{k})\}$ — використовуються для обчис-
лення вільної енергії і деталізації діаграми рівноваг фаз. Зазначимо, що експеримен-
тальне визначення діаграми рівноваг являє собою складне й трудомістке завдання.
Теоретичний розрахунок діаграми рівноваг уможлиблює скоротити об'єм експери-
ментальної роботи, звівши її до вивчення обмеженої кількості характерних стопів у
заданих температурних інтервалах. Порівнянням такого розрахунку з надійними
експериментальними даними перевіряється правильність моделей і апроксимацій,
що лежать в основі теорії. Воно є необхідним для розвитку й використання теорії, а
також для з'ясування закономірностей і механізмів формування фаз і побудови різ-
них типів діаграм рівноваг. Теоретичний розрахунок також може бути аргументом
на користь тієї або іншої діаграми за наявності суперечливих експериментальних
даних. Для розрахунку діаграм рівноваг магнетних стопів типу ГЦК-Ni-Al необхід-
но мати вираз для вільної енергії твердого розчину, у якому було би враховано вне-
сок обмінної взаємодії моментів, а також знати чисельні значення енергетичних па-
раметрів, що входять у цей вираз. Для здійснення цієї програми для ГЦК-Ni-Al має-
мо застосувати відповідну розрахункову методику й одержати такий вираз для віль-
ної енергії стопу, у якому було б акуратно враховано магнетну складову вільної ене-
ргії (поряд з «електрохімічним» та «деформаційно-індукованим» внесками), що до-
звонило б за допомогою оцінених за наявними експериментальними даними зна-
чень енергетичних параметрів $\{\tilde{w}(\mathbf{k})\}$ виконувати конкретні чисельні розрахунки
(вільної енергії, параметрів далекого порядку, намагнетованості тощо). Таку мето-
дику було намічено ще в [310–313] на основі результатів статистичної теорії поряд-

ку заміщення [52, 67, 68, 79, 90, 91, 119–127, 129].

4.1. Термодинаміка магнетних стопів із ГЦК-гратницею, що впорядковуються за надструктурним типом $L1_2$

Високотемпературна стабільність фізико-механічних властивостей [161, 290, 291] стопів ГЦК-Ni–Al забезпечила перспективність їх застосування як багатофункціональних матеріалів сучасної техніки. Основну увагу дослідників їх зосереджено на вивченні фазових перетворень та встановленні взаємозв'язку між мікроскопічними параметрами стопів Ni–Al (просторовий розподіл атомів, магнетних моментів, дефектів і їхніх комплексів та ін.) з макроскопічними властивостями й експлуатаційними характеристиками. Очевидно, що властивості стопів залежать від міжатомових взаємодій (енергій «змішання») і термодинамічних потенціалів (Гіббсових енергій) фаз та їх конкуренції. З точки зору фізики твердого тіла стопи ГЦК-Ni–Al являють собою унікальний об'єкт досліджень з вивчення енергетичних параметрів міжатомових взаємодій різної «природи». Зокрема, за рахунок некомпенсованого магнетного моменту атомів Ni магнетній області діаграми станів стопів ГЦК-Ni–Al для $c_{Al} \cong 0-0,25$ [178] відповідає магнетна міжатомова взаємодія, природа якої обумовлена ненульовими значеннями обмінних «інтегралів». У парамагнетній області міжатомова взаємодія в стопах є суто парамагнетною і складається з «електрохімічної» (що має електростатичну («Кулонову») природу) і «пружньо-індукованої» («деформаційної»), що виникає через розмірний незбіг атомів домішки Al і матриці Ni) взаємодій. Магнетна та «електрохімічна» взаємодії атомів є короткосяжними (й прямими за відсутності впливу зонного магнетизму (колективізованих електронів) стосовно першої), а «деформаційна» є далекосяжною й квазіосцилювальною в їх залежності від міжатомової віддалі. Сума зазначених енергетичних внесків дає повну енергію «змішання» атомів стопу, а її температурно-концентраційна залежність разом з конфігураційними частинами вільних енергій фаз визначає усі термодинамічно рівноважні й кінетичні параметри стопу. Очевидно, що знання інформації про них уможливить розв'язати цілий ряд задач, пов'язаних з прогнозом та аналізом високотемпературної стабільності стопу, дефектоутворення та міграції дефектів, фазових перетворень магнетної й атомової підсистем і їх взаємозв'язком. Але, незважаючи на значну кількість праць з дослідження рівноважних і кінетичних характе-

ристик стопів ГЦК-Ni-Al, в науковій літературі не було оприлюднено самоузгодженої статистично-термодинамічної аналізи параметрів міжатомових взаємодій у них залежно від температури та складу. Також був відсутній статистично-термодинамічний модель з явним урахуванням розмірної невідповідності атомів компонентів, магнетного порядку й його зв'язку з атомовою підсистемою розчину.

Згідно з експериментальною діаграмою станів стопів Ni-Al (рис. 1.3) [16] формуються наступні «рівноважні» макроскопічні фази: розупорядковані тверді розчини на основі $A1(\text{ГЦК})\text{-Ni}(\text{Al})$, упорядковані (інтерметалеві) кубічні $L1_2(\text{ГЦК})\text{-Ni}_3\text{Al}$ і $B2(\text{ОЦК})\text{-NiAl}$, гексагональна $D5_{19}\text{-Ni}_2\text{Al}_3$, ромбічна $D0_{11}\text{-NiAl}_3$ структури і (над)структури більш високого рангу Ni_5Al_3 (структурного типу Pt_5Ga_3) й Ni_2Al (типу I_2Cd). Особливістю зазначених упорядкованих фаз є те, що вони зберігають високий ступінь атомового порядку (нерідко аж до температури топлення) [28, 30, 291, 314–320]. Ясно, що це зумовлено високими (за модулем) значеннями енергій «змішання», а також, як наслідок, особливим просторовим розподілом атомів компонентів і їх магнетних моментів у стопах з утворенням зазначених (над)структур. З іншого боку, через значну відмінність атомових розмірів компонентів і, як наслідок, значних локальних полів деформаційних спотворень середньої ГЦК-кристалічної ґратниці, стопи Ni-Al є схильними до ізоструктурного розпаду (для $c_{\text{Al}} > 0,1\text{--}0,12$) [29, 317–320]. Тому постає інтерес до оцінювання тієї складової енергій «змішання», яка відповідає «пружно-індукованій» взаємодії домішкових атомів.

Наразі розглянемо рівняння, що описують далекий порядок і термодинамічні функції немагнетних стопів Ni-Al на основі ГЦК-ґратниці. Як це вже зазначалося вище (п. 1.2, п. 1.6), у таких стопах з неупорядкованим ГЦК-розчином конкурують впорядковані розчини зі структурою типу $L1_2$ або (гіпотетично) зі структурою типу $L1_0$. Структура типу $L1_2$ (рис. 4.1) характеризується надструктурними рефlekсами однієї зірки хвильового вектора: вони визначаються всіма трьома її променями $\mathbf{k}_{x_1} = 2\pi\mathbf{a}_x^* = (100)$, $\mathbf{k}_{x_2} = 2\pi\mathbf{a}_y^* = (010)$, $\mathbf{k}_{x_3} = 2\pi\mathbf{a}_z^* = (001)$. Розглянемо вираз для одночастинкової функції $P(\mathbf{R})$ — ймовірності знаходження атома Ni у вузлі $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ (в базисі найкоротших векторів $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ трансляцій у взаємно перпендикулярних «кубічних» напрямках $[100], [010], [001]$ ГЦК-ґратниці відповідно у структурі $L1_2$: $P(\mathbf{R}) = c + \eta[\gamma_1 \exp(i\mathbf{k}_{x_1} \cdot \mathbf{R}) + \gamma_2 \exp(i\mathbf{k}_{x_2} \cdot \mathbf{R}) + \gamma_3 \exp(i\mathbf{k}_{x_3} \cdot \mathbf{R})]$ (n_1, n_2, n_3 — всілякі

цілі й півцілі числа, але сума яких $n_1 + n_2 + n_3 \in \mathbb{Z}$); c — атомова частка Ni; η — параметер далекого порядку у розподілі атомів заміщення по вузлах; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — симетрійні коефіцієнти, абсолютні значення яких пов'язані з нормуванням параметра далекого порядку [52, 125, 126]. Оскільки $P(\mathbf{R})$ залежить від одного параметра далекого порядку η , то коефіцієнти $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ мають підбиратися так, щоб функція $P(\mathbf{R})$ набувала тільки два різних значення на множині всіх N вузлів $\{\mathbf{R}\}$ ГЦК-гратниці. Цю умову на число значень, яких набуває функція $P(\mathbf{R})$, може бути справджено, зокрема, якщо $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$; тоді

$$P(n_1 n_2 n_3) = c + \eta \gamma \left(e^{i2\pi n_1} + e^{i2\pi n_2} + e^{i2\pi n_3} \right). \quad (4.1)$$

Ймовірність $P(\mathbf{R})$, що описується виразом (4.1), набуває наступних двох значень:

$$P(000) = c + 3\eta\gamma = P_I, \quad P\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) = P\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) = P\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) = c - \eta\gamma = P_{II}. \quad (4.2)$$

Умови (4.2) означають, що структура типу $L1_2$ описується двома нееквівалентними підмножинами вузлів. Визначивши коефіцієнт γ так, щоб у повністю впорядкованому стопі (коли за стехіометричного складу $c = c^{\text{st}} P(\mathbf{R})$ набуває лише два значення: 0 і 1) $\eta \equiv 1$, одержимо: $c^{\text{st}} = 3/4$, $\gamma = -1/4$ (у повністю впорядкованім стані атоми Ni розташовуються у вузлах підгратниць типу II ($P(\mathbf{R}) \equiv P_{II} = 1$), а атоми Al — у вузлах підгратниць типу I ($P(\mathbf{R}) \equiv P_I = 0$)). Підставляючи (4.1) (з урахуванням (4.2) і значення $\gamma = -1/4$) в (1.19), маємо наступний вираз для конфігураційнозалежної частини вільної енергії немагнетного стопу у наближенні самоузгодженого поля:

$$\frac{\Delta F_{\text{at}}^0}{k_B T N} \cong \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2 \tilde{w}(\mathbf{0})}{2k_B T} + \frac{3\eta^2 \tilde{w}(\mathbf{k}_X)}{32k_B T} +$$

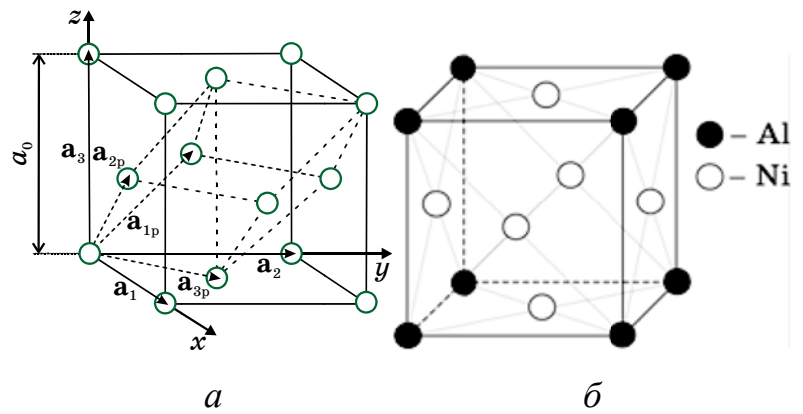


Рис. 4.1. Умовна кубічна (обведена суцільною лінією) і примітивна (обведена пунктирною лінією) елементарні комірки для ГЦК-гратниці (а); тут $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ й $\mathbf{a}_{1p}, \mathbf{a}_{2p}, \mathbf{a}_{3p}$ — їх базисні вектори трансляції відповідно. Максимально впорядкована (за $T = 0$ К) надструктура заміщення типу $L1_2$ -Ni₃Al (б).

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \left[3 \left(c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\
& \left. + \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right].
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Перших три доданки справа в (4.3) складають конфігураційнозалежну внутрішню енергію ΔU_{at}^0 (1.24), інші — конфігураційнозалежну ентропійну частину ΔS_{at}^0 вільної енергії. Параметри $\tilde{w}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ в (4.3) є Фур'є-компонентами енергій «змішання» для структурного ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) та надструктурного (\mathbf{k}_X) хвильових векторів. Згідно з формулами (1.22) і (1.23) величини $\tilde{w}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ містять у собі енергії «змішання» $w(\mathbf{r})$ для всіх міжатомових віддалей \mathbf{r} у ґратниці. Використовуючи (4.3) і умову рівності нулю першої похідної вільної енергії $\delta \Delta F_{\text{at}}^0 / \delta \eta$, маємо трансцендентне рівняння для визначення рівноважних значень параметра далекого порядку η :

$$\ln \frac{(1 - c - \eta/4)(c - 3\eta/4)}{(1 - c + 3\eta/4)(c + \eta/4)} \cong \frac{\eta}{k_B T} \tilde{w}(\mathbf{k}_X). \tag{4.4}$$

З умови ж $\delta^2 \Delta F_{\text{at}}^0 / \delta \eta^2 = 0$ одержуємо рівняння для його точки біфуркації:

$$T_c \approx - \frac{\tilde{w}(\mathbf{k}_X)}{k_B} c(1 - c), \tag{4.5}$$

де величина T_c — температура «втрати стабільності» неупорядкованого α -твердого розчину щодо утворення (над)структури $L1_2$.

Наявність магнетизму стопу обумовлює зміну виразу (4.3) для вільної енергії, а також рівнянь (4.4) і (4.5). Як це зазначалося в п. 1.5, за температур, нижчих магнетної точки Кюрі T_C , до вільної енергії ΔF_{at}^0 (4.3) треба додати вільну енергію системи спінів $\Delta F_{\text{magn}}^0 = \Delta U_{\text{magn}}^0 - T \Delta S_{\text{magn}}^0$, а до енергій «змішання» $w(\mathbf{r})$ — додати енергії «змішання» $w_{\text{magn}}(\mathbf{r})$, пов'язані з обмінною взаємодією спінів «магнетних» атомів.

За довідковими даними (п. 1.5) про величини магнетних моментів атомів, які складають стопи Ni–Al, в тому числі ті, що є упорядкованими і стехіометричними за складом, лише атоми Ni мають магнетні моменти ($0,604\mu_B$ або за іншими даними — $0,616\mu_B$; їх оцінюють з експериментів щодо намагнетованості насичення або за методом магнетного пружнього розсіяння поляризованих нейтронів [178, 321–324]); Al — слабо парамагнетний. Врахуємо цей факт у формулі для вільної енергії систе-

ми взаємодіючих спінів, яка ґрунтується на Гайзенберговім моделю локалізованих спінів (але нехтує магнетизмом колективізованих електронів [179–181, 322, 323] при $T > 0$ К). За цим модельом Гамільтоніян спінової підсистеми такий:

$$\hat{H}_{\text{sp}} \approx \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'}) c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}, \quad (4.6)$$

де $J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — обмінний «інтеграл» двох йонів Ni, розташованих у вузлах \mathbf{R} і \mathbf{R}' ; $\hat{S}_{\mathbf{R}}, \hat{S}_{\mathbf{R}'}$ — оператори повного спіна у вузлах \mathbf{R}, \mathbf{R}' відповідно; $c_{\mathbf{R}}$ — випадкова величина (1.4), що дорівнює 1 або 0 залежно від того, перебуває у вузлі \mathbf{R} атом Ni чи атом Al. Множник $c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}$ в (4.6) враховує той факт, що внесок в обмінну енергію системи спінів дають лише пари йонів Ni. Усереднення (4.6) по усіх спінових орієнтаціях у вузлах $\{\mathbf{R}\}$ призводить до модельного конфігураційнозалежного Гамільтоніяну:

$$H_{\text{sp}} = \langle \hat{H}_{\text{sp}} \rangle_{\text{sp}} \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'}) \rangle_{\text{sp}} c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}, \quad (4.7)$$

де $\langle (\dots) \rangle_{\text{sp}} = \text{Tr}[(\dots) \exp(-\hat{H}_{\text{sp}}/(k_B T))] / \text{Tr} \exp(-\hat{H}_{\text{sp}}/(k_B T))$ — середнє за (відповідним до зовнішніх умов) термодинамічним ансамблем взаємодіючих спінів. В наближенні Вейссового «молекулярного» (по суті середнього самоузгодженого) поля

$$\langle (\hat{S}_{\mathbf{R}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{R}'}) \rangle_{\text{sp}} \cong \left(\langle \hat{S}_{\mathbf{R}} \rangle_{\text{sp}} \cdot \langle \hat{S}_{\mathbf{R}'} \rangle_{\text{sp}} \right) \cong s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 (1 - \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}); \quad (4.8)$$

$\langle \hat{S}_{\mathbf{R}} \rangle_{\text{sp}} \equiv s_T$ — усереднений спіновий момент, що припадає на йон Ni з повним спіновим числом s_{Ni} , а $\sigma \equiv s_T / s_{\text{Ni}}$ — зведена намагнетованість стопу даного складу за температури T ; $\delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}$ — Кронекерів символ. По-перше, в (4.8) припущено слабкість кореляції орієнтацій спінових моментів, локалізованих на атомах Ni у вузлах \mathbf{R} і \mathbf{R}' ; що стосується орбітальних моментів, то вони вважаються «виключеними» (в умовах хоча б слабкої внутрішньокристалічної магнетної анізотропії в орієнтації магнетних моментів йонів Ni відносно деякої кристалографічної вісі ґратниці, вздовж якої направимо й Декартову вісь Oz ; через це в стопі значення фактору Лянде g спектроскопічного розщеплення для Ni не сильно відрізняється від «спінового» значення 2). По-друге, в (4.8) розглянуто випадок однорідного (без домен) спонтанного феромагнетного порядку спінів з «ненульовими» проєкціями на виділений напрямок Oz $\{S^z(\mathbf{R})\}$ (власними значеннями операторів $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^z\}$) та середніми значеннями операторів $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^x\}$ і $\{\hat{S}_{\mathbf{R}}^y\}$ такими, що дорівнюють нулю. До того ж обрано наближення, яке ві-

дповідає Боровому моделю, де дозволені значення квадрата моменту кількості руху оболонки $\propto \ell^2$, а не $\propto \ell(\ell + 1)$ (ℓ — орбітальне квантове число). Наразі обмежимося цими «середньопольовими» припущеннями, хоч вони й переоцінюють роль і значення «локалізованої» природи феромагнетизму у взаємочині моментів йонів Ni, особливо на малих відстанях між ними, де дається взнаки «фрустрація» в розподілі орієнтацій спінів (через вплив зонного магнетизму, а саме, Кулонове відштовхування електронів з протилежними напрямками спінів, які знаходяться поблизу одного й того ж вузла, де локалізований йон Ni, чи навіть на сусідніх вузлах).

Підстановка (4.8) в (4.7) і застосування також наближення самоузгодженого поля (1.15), призводить до виразу для магнетної внутрішньої енергії:

$$\Delta U_{\text{magn}}^0 \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'), \quad (4.9)$$

де $P(\mathbf{R})$ визначаються формулою (4.1). Складанням магнетної внутрішньої енергії ΔU_{magn}^0 (4.9) із внутрішньою енергією ΔU_{at}^0 (перший доданок в (1.19)) одержуємо повну конфігураційнозалежну частину внутрішньої енергії стопу:

$$\Delta U_{\text{conf}}^0 = \Delta U_{\text{at}}^0 + \Delta U_{\text{magn}}^0 \cong \Delta H_0^{\text{NiAl}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_{\text{tot}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}'). \quad (4.10)$$

$$w_{\text{tot}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \quad (4.11)$$

набувають змісту повних енергій «змішання»; $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергії «змішання» атомів Al та Ni в парамагнетному стані стопу ГЦК-Ni-Al. Врахування магнетизму у виразі для внутрішньої енергії зводиться до заміни $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \rightarrow w_{\text{tot}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, а, отже, і до заміни відповідних Фур'є-компонент $\tilde{w}(\mathbf{k}) \rightarrow \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$, де

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2; \quad (4.12)$$

Фур'є-компонента $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$ енергій «змішання» $\{w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ відповідає парамагнетному стану; $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента обмінних «інтегралів» $\{J_{\text{NiNi}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$. Таким чином, враховуючи магнетизм у виразі для внутрішньої енергії, можна у формулах (4.3)–(4.5) замінити величину $\tilde{w}(\mathbf{k})$ на $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$.

У наближенні Вейссового «молекулярного» поля магнетна ентропія ΔS_{magn}^0 визначається як ентропія системи невзаємодіючих спінових моментів, сума яких є заданою й дорівнює $N_{\text{Ni}} s_{\text{Ni}} \sigma = N_{\text{Ni}} S_T$. Величина $N_{\text{Ni}} S_T$ визначає повну намагнетованість

стопу M_T за температури T :

$$M_T = N_{\text{Ni}} s_T \mu_B g, \quad (4.13)$$

де N_{Ni} — загальне число атомів Ni, μ_B — Борів магнетон, $g \cong 2,0$. Випадок $s_{\text{Ni}} = 1/2$ відповідає такому (Ізінговому) моделю стопу Ni–Al, у якому кожний магнетний атом Ni має один неспарований («магнетний») електрон зі спіном «вгору» або зі спіном «униз». Такий модель стопу вже використовувався в багатьох роботах (наприклад, в [142–145]). Відповідний вираз для магнетної ентропії ΔS_{magn}^0 має вигляд (див. [156] для випадку $c = c_{\text{Ni}} = 1$):

$$\Delta S_{\text{magn}}^{0\frac{1}{2}} \cong -k_B N_{\text{Ni}} \left(\frac{1+\sigma}{2} \ln \frac{1+\sigma}{2} + \frac{1-\sigma}{2} \ln \frac{1-\sigma}{2} \right). \quad (4.14)$$

Явний вираз для магнетної ентропії системи моментів зі спіновими числами $s_{\text{Ni}} = 1$ вперше було одержано С. В. Семеновською [312] (а також Г. Інденом [149, 150]) з врахуванням правила «квантування», за яким у кожному з N_{Ni} вузлів $\{\mathbf{r}\}$, де розташований атом Ni, проекція спіна $S_{\mathbf{r}}^z$ на виділений напрямок намагнетованості (нехай Oz) набуває одне з трьох значень: 1, 0, -1 . Так, у загальному визначенні ентропії

$$\Delta S_{\text{magn}}^0 = k_B \ln \Gamma_{\text{magn}} \quad (4.15)$$

число способів Γ_{magn} просторового розподілу N_{Ni} спінових моментів з різними допустимими проекціями по N_{Ni} вузлах ґратниці, за яких повна намагнетованість стопу M_T (4.13) є заданою величиною, для невзаємодіючих моментів визначається як

$$\Gamma_{\text{magn}} \approx \sum_{S_{\mathbf{R}_1}^z} \sum_{S_{\mathbf{R}_2}^z} \dots \sum_{S_{\mathbf{R}_{N_{\text{Ni}}}}^z} \delta \left(\sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z - N_{\text{Ni}} s_T \right), \quad (4.16)$$

де кожна сума $\sum_{S_{\mathbf{r}}^z}$ містить три доданки, що відповідають $S_{\mathbf{r}}^z = +1, 0, -1$, а $\sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z$

являє собою суму всіх проєкцій спінів на обраний напрямок намагнетованості. Використання інтегрального представлення дельта-символа $\delta(\xi)$, що дорівнює одиниці, коли $\xi = 0$, і нулю, коли $\xi \neq 0$, уможливорює переписати (4.16) у вигляді:

$$\Gamma_{\text{magn}} \cong \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sum_{S_{\mathbf{R}_1}^z} \sum_{S_{\mathbf{R}_2}^z} \dots \sum_{S_{\mathbf{R}_{N_{\text{Ni}}}}^z} e^{i\theta \left(\sum_{\mathbf{r} \in \{\mathbf{R}\}_{\text{Ni}}} S_{\mathbf{r}}^z - N_{\text{Ni}} s_T \right)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-i\theta N_{\text{Ni}} s_T} e^{N_{\text{Ni}} \ln(1+2\cos\theta)} \cong \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{N_{\text{Ni}} \Psi(\theta)} \quad (4.17)$$

(тут використано й ту обставину, що $\sum_{S_r^z=-1}^{+1} e^{i\theta S_r^z} = e^{-i\theta} + 1 + e^{i\theta} = e^{\ln(1+2\cos\theta)}$). Позаяк функ-

ція $\psi(\theta) = -i\theta s_T + \ln(1 + 2\cos\theta)$ є аналітичною, інтеграл в (4.17) розраховується за

методом перевалу, тобто $(2\pi)^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} e^{N_{Ni}\psi(\theta)} d\theta \cong e^{N_{Ni}\psi(\theta_s)}$ (з асимптотичною точністю до

$O(N_{Ni}^{-1})$), де θ_s — точка перевалу; для неї маємо (за визначенням з умови екстремуму

функції $\psi(\theta)$ $\{d\psi(\theta)/d\theta\}|_{\theta=\theta_s} = 0$): $-i\theta_s \cong \gamma_s = \ln \frac{s_T + \sqrt{4 - 3s_T^2}}{2(1 - s_T)}$ (або $s_T = \frac{2\text{sh}\gamma_s}{1 + 2\text{ch}\gamma_s}$ з ін-

шого боку). Оскільки для $s_{Ni} = 1$ $s_T = s_{Ni}\sigma = \sigma$, то із застосуванням (4.15)–(4.17) маємо:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{magn}}^{01} &\cong k_B N_{Ni} \psi(\theta_s) = \\ &= k_B N_{Ni} \left[\ln(8 - 6\sigma + 2\sqrt{4 - 3\sigma^2}) - (1 + \sigma) \ln(\sigma + \sqrt{4 - 3\sigma^2}) - (1 - \sigma) \ln(2 - 2\sigma) \right]; \end{aligned} \quad (4.18)$$

(використання формули (4.18) призводить до правильного виду рівняння для рівноважної відносної намагнетованості σ : для $s_{Ni} = 1$ температурна залежність такої намагнетованості також описується Бріллюєновою функцією; див. [126, 321, 322]).

Для побудови діаграми рівноваг фаз Ni–Al розрахунок вільної енергії має виконуватися для обох моделей стопу, що відповідають спіновим числам s_{Ni} , які дорівнюють 1/2 або 1. Але очікується, що перший модель ($s_{Ni} = 1/2$) є реалістичнішим для стопів на основі Ni, оскільки для чистого Ni $\mu_{Ni} \cong 0,604\mu_B$ чи то $0,616\mu_B$. Загальна ентропія системи ΔS_{conf}^0 дорівнює сумі магнетної ентропії ΔS_{magn}^0 (формула (4.14) або (4.18)) і звичайної конфігураційнозалежної ентропії ΔS_{at}^0 , що фігурує у виразі (4.3).

На жаль, повний набір обмінних «інтегралів» невідомий навіть для найбільш вивчених феромагнетних тіл чистих металевих елементів: Ni, Fe, Co. Наявні експериментальні дані (зокрема, з мірювання спектрів спінових хвиль) уможлиблюють у деякому наближенні оцінити лише величину обмінного «інтеграла» $J_{\alpha\alpha'}(r_1)$ для найближчих сусідів α – α' . Якщо у розрахунках використовувати це ж наближення, тобто припускати, що $J_{\alpha\alpha'}(r_1) \neq 0$, $J_{\alpha\alpha'}(r \geq r_{II}) \equiv 0$, де $r_1 = a/\sqrt{2}$, $r_{II} = a$ (для металевих сусідів α – α' , схильних до феромагнетного зв'язку, $J_{\alpha\alpha'}(r_1) < 0$), то можна вважати, що для ГЦК-гратниці з параметром a :

$$\tilde{J}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{0}) \cong 12J_{\alpha\alpha'}(r_1) \cong -3\tilde{J}_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}_X). \quad (4.19)$$

З (4.19) і (4.12) впливатиме, що, наприклад,

$$\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0}) \cong \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2, \quad \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X) \cong \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2/3. \quad (4.20)$$

Експериментальне дослідження температурної та концентраційної залежностей величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$ і $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ для стопів ГЦК-Ni-Al має показати, чи добре виконується наближення (4.19), згідно з яким обмінна взаємодія є істотною лише між найближчими сусідніми атомами Ni. Як це видно з (4.19) і (4.20), обмеження взаємодією лише найближчих сусідніх спінів зменшило б число енергетичних параметрів, пов'язаних з обмінною взаємодією: замість двох величин $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$, $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$ була б ключовою лише одна — $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$. Тоді загальне число енергетичних параметрів, що визначають вільну енергію намагнетного стопу Ni-Al, який впорядкований за типом $L1_2$, дорівнювало б трьом: $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X)$ і $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) \cong -3\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \cong 12J_{\text{NiNi}}(r_1)$. Перші два параметри можна оцінити за даними дифракційних експериментів, зокрема, за методом дифузного розсіяння променів (формула (1.25)). Задля оцінювання $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$ можна скористатися літературними даними про концентраційну залежність температури Кюрі для досліджуваних стопів або результатами міряннь енергій спінових хвиль для малих \mathbf{k} (див. подробиці у наступному підрозділі).

З використанням (4.3), (4.10), (4.14) або (4.18) спочатку складемо вираз для конфігураційнозалежної частини вільної енергії магнетного стопу Ni-Al, що впорядковується за типом $L1_2$, в рамках наближення (4.20): якщо $s_{\text{Ni}} = 1/2$, то

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} \cong & \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2 \right] + \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \frac{1}{3}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2 \right] + \\ & + c \left[\frac{1+\sigma}{2} \ln \frac{1+\sigma}{2} + \frac{1-\sigma}{2} \ln \frac{1-\sigma}{2} \right] + \frac{1}{4} \left[3 \left(c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left(1-c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(1-c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left(1-c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(1-c + \frac{3\eta}{4} \right) \right]; \quad (4.21) \end{aligned}$$

якщо ж $s_{\text{Ni}} = 1$, то

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} \cong & \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2 \right] + \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \frac{1}{3}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2 \right] + \\ & + c \left[(1-\sigma) \ln(2-2\sigma) + (1+\sigma) \ln \left(\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2} \right) - \ln \left(8-6\sigma + 2\sqrt{4-3\sigma^2} \right) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \left[3 \left(c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) + \right. \\
& \left. + \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \right]. \quad (4.22)
\end{aligned}$$

Із застосуванням (4.21) чи (4.22) в умовах рівності нулю перших похідних вільної енергії $\delta\Delta F_{\text{conf}}^0/\delta\eta$ і $\delta\Delta F_{\text{conf}}^0/\delta\sigma$ одержуємо систему двох рівнянь для визначення рівноважних значень параметра далекого атомового порядку η^{eq} і зведеної намагнетованості σ^{eq} . Перше рівняння пристає з (4.4) із заміною в ньому $\tilde{w}(\mathbf{k}_X) \rightarrow \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ і врахуванням (4.20). Друге рівняння для зведеної самочинної намагнетованості σ має різні вигляди для $s_{\text{Ni}} = 1/2$ і $s_{\text{Ni}} = 1$:

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{2k_B T} \left[1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \sigma \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1/2); \quad (4.23)$$

$$\ln \frac{\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2}}{2(1-\sigma)} \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{k_B T} \left[1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \sigma \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1). \quad (4.24)$$

За точками розгалуження рівнянь (4.23) та (4.24) одержуємо для температур Кюрі:

$$T_C \cong - \frac{\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{4k_B} \left[1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1/2); \quad (4.25)$$

$$T_C \cong - \frac{2\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c}{3k_B} \left[1 - \frac{\eta^2}{16c^2} \right] \quad (\text{для } s_{\text{Ni}} = 1). \quad (4.26)$$

Підставляння (4.25) і (4.26) у (4.23) і (4.24) відповідно дає:

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \cong \frac{2}{\tau} \sigma \quad (\text{для половинного спінового числа}), \quad (4.27)$$

$$\ln \frac{\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2}}{2(1-\sigma)} \cong \frac{3}{2\tau} \sigma \quad (\text{для одиничного спінового числа}), \quad (4.28)$$

де зведена температура $\tau \equiv T/T_C$. Рівнянню (4.28) можна надати й іншого вигляду:

$$\sigma \cong 2 \text{sh} \left(\frac{3\sigma}{2\tau} \right) \left[1 + \text{ch} \left(\frac{3\sigma}{2\tau} \right) \right]^{-1} \quad (\text{для одиничного спінового числа}). \quad (4.29)$$

Для $c = 1$ і $\eta^2 \leq 16(1-c)^2$ рівняння (4.23) й (4.24) переходять у єдине спеціальне рівняння стану феромагнетика в теорії «молекулярного» поля, причім, рівноважна зведена спонтанна намагнетованість $\sigma(\tau)$ виражається Бріллюєновою функцією [160].

Рівняння типу (4.4), (4.23), (4.24) та вирази (4.25), (4.26) наочно ілюструють взаємну залежність двох явищ: порядку атомів і спонтанної магнетованости. З них видно, що параметер далекого порядку η залежить від намагнетованости σ , спінового числа s_{Ni} і, принаймні, $\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})$. У свою чергу, намагнетованість σ і температура Кюрі T_C залежать від параметра η (неявним образом). Вираз (4.5) для температури «втрати стабільности» неупорядкованого α -твердого розчину щодо утворення (над)структури типу $L1_2 T_C$ у магнетній області діаграми станів набуває вигляд:

$$T_c \cong -c(1-c) \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) - \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0}) s_{Ni}^2 \sigma^2 / 3 \right] / k_B. \quad (4.30)$$

Цей вираз також показує взаємозв'язок явищ атомового й магнетного порядків.

Співвідношення (4.21)–(4.24) можна застосовувати при розрахунках вільної енергії, параметра далекого порядку і намагнетованости фаз стопу ГЦК-Ni–Al. Для побудови діаграм рівноваг його фаз необхідно виразити вільну енергію (4.21) ((4.22)) через температуру T і склад c : знайдені за допомогою системи з двох рівнянь (4.23) ((4.24)) і (4.4) рівноважні значення η , σ маємо підставити у вирази для вільної енергії (4.21), (4.22). До речі, розв'язки рівнянь (4.27) і (4.28) практично збігаються [126]; залежності рівноважних значень намагнетованости $\sigma^{\text{eq}}(\tau)$ від зведеної температури τ , розраховані за цими рівняннями, можна з високою точністю представити апроксимувальними функціями відповідно [312] (про інше наближення див. [321]):

$$\sigma^{\text{eq}}(\tau) \cong \sqrt{1-\tau} (1+0,73\tau) \quad (\text{для половинного спінового числа}), \quad (4.31)$$

$$\sigma^{\text{eq}}(\tau) \cong \sqrt{1-\tau} (1+0,648\tau) \quad (\text{для одиничного спінового числа}). \quad (4.32)$$

До того, обчислені значення σ^{eq} узгоджуються з експериментальними; ця узгодженість навіть трохи ліпше для половинного, аніж для одиничного спінового числа.

Дещо узагальнимо вищенаведений опис, знявши обмеження (4.19). Як це відомо (див. [109, 110] і бібліографію там), конфігураційнозалежну частину вільної енергії стопу типу $L1_2$ -Ni–Al замість (4.21), (4.22) можна подати єдиним виразом у термінах Бріллюєнової функції [160, 321, 322]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{conf}}^0}{k_B T N} \cong & \frac{\Delta H_0^{\text{NiAl}}}{k_B T N} + \frac{c^2}{2k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0}) + \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0}) s_{Ni}^2 \sigma^2 \right] + \frac{3\eta^2}{32k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X) + \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k}_X) s_{Ni}^2 \sigma^2 \right] + \\ & + \frac{1}{4} \left[3 \left(c + \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(c + \frac{\eta}{4} \right) + 3 \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c - \frac{\eta}{4} \right) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(c - \frac{3\eta}{4} \right) + \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \ln \left(1 - c + \frac{3\eta}{4} \right) \Big] + \\
& - c \left[\ln \operatorname{sh} \left(\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) y_{\text{Ni}}(\sigma) \right) - \ln \operatorname{sh} \left(\frac{1}{2s_{\text{Ni}}} y_{\text{Ni}}(\sigma) \right) - y_{\text{Ni}}(\sigma) B_{s_{\text{Ni}}}(y_{\text{Ni}}(\sigma)) \right]. \quad (4.33)
\end{aligned}$$

Тут і надалі $\mathbf{k}_X = 2\pi a_0^{-1}(0;0;1)$, $2\pi a_0^{-1}(0;1;0)$ або $2\pi a_0^{-1}(1;0;0)$, а $\mathbf{k}_\Gamma = 2\pi a_0^{-1}(0;0;0) = \mathbf{0}$;

$$y_{\text{Ni}}(\sigma) \equiv s_{\text{Ni}} H_{\text{eff}}(\sigma) / (k_B T) \quad (4.34)$$

є відношенням магнетної і теплової енергій, причім магнетне ділене визначається Вейсовим ефективним «молекулярним» полем $H_{\text{eff}} = -g\mu_B \Gamma_{\text{NiNi}} \sigma$ (Γ_{NiNi} — коефіцієнт Вейсового «молекулярного» поля), що діє на кожен із спінів з боку усіх інших спінів, та залежить від значення s_{Ni} і лінійним чином від

$$\sigma \approx \langle \hat{S}_{\mathbf{R}}^z \rangle_{\text{sp}} / s_{\text{Ni}} \quad (4.35)$$

— зведеної намагнетованості Ізінгового ступу ($|\sigma| \leq 1$), а

$$B_{s_{\text{Ni}}}(y_{\text{Ni}}) = \left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) \operatorname{cth} \left[\left(1 + \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \right) y_{\text{Ni}} \right] - \frac{1}{2s_{\text{Ni}}} \operatorname{cth} \left[\frac{1}{2s_{\text{Ni}}} y_{\text{Ni}} \right] \quad (4.36)$$

— Бріллюенова функція [160, 321, 322].

У наближенні середнього самоузгодженого («молекулярного») поля для магнетної підсистеми рівняння для рівноважної спонтанної намагнетованості ступу —

$$\sigma \cong B_{s_{\text{Ni}}} \left(\frac{s_{\text{Ni}} H_{\text{eff}}}{k_B T} \right), \quad (4.37)$$

З використанням (4.33) і умов рівності нулю перших похідних вільної енергії $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \sigma = 0$ (а це, власне, і є (4.37)) та $\delta \Delta F_{\text{conf}}^0 / \delta \eta = 0$ одержуємо в розгорнутому вигляді систему двох трансцендентних рівнянь для розрахунку рівноважних значень параметрів далекого порядку для магнетної (σ) і атомової (η) підсистем з урахуванням їх взаємозв'язку:

$$\sigma \cong B_{s_{\text{Ni}}} \left(-\frac{1}{ck_B T} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) c^2 + \frac{3}{16} \eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] s_{\text{Ni}}^2 \sigma \right), \quad (4.38)$$

$$\ln \frac{(1-c-\eta/4)(c-3\eta/4)}{(1-c+3\eta/4)(c+\eta/4)} \cong \frac{\eta}{k_B T} \left[\tilde{w}_{\text{pm}}(\mathbf{k}_X) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2 \right]. \quad (4.39)$$

Стосовно точки біфуркації (4.5) чи (4.30) рівнянь типу (4.4) або ж (4.39) зазначимо, що стопи ГЦК-Ni-Al в інтервалі складів 22–27 ат. % Al за жодних температур

не зазнають власне фазового перетворення лад–безлад (першого роду за симетричною зміною $A1 \leftrightarrow L1_2$), тобто точка упорядкування є *віртуально* вищою за точку топлення чи майже збігається з нею [28, 30, 314–316]: рідка фаза кристалізується безпосередньо у (взагалі-то нестехіометричну) структуру типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$, яка описується розподілом імовірностей знайти атом Ni у вузлах $\{\mathbf{R}\}$ за формулою (4.1). Нехай $1 > c > 3/4$ для $L1_2\text{-Ni-Al}$. Якщо припустити, що «низькотемпературний» стан ГЦК-стопу Ni–Al ($1 > c > 3/4$) характеризується максимальним для даної c параметром порядку $\eta \approx 4(1 - c)$, то рівняння (4.38) набуде вигляду:

$$\sigma \cong B_{s_{\text{Ni}}} \left(-\frac{1}{ck_B T} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] s_{\text{Ni}}^2 \sigma \right). \quad (4.40)$$

Розвинення Бріллюєнової функції у ряд за степенями y_{Ni} (малого поблизу точки Кюрі T_C переходу магнетик–парамагнетик) є наступним [160, 321]:

$$B_{s_{\text{Ni}}}(y_{\text{Ni}}) \approx \frac{s_{\text{Ni}} + 1}{3s_{\text{Ni}}} \left[y_{\text{Ni}} + O(y_{\text{Ni}}^3) \right]. \quad (4.41)$$

Лінеаризація за (малим) σ рівняння (4.38) (чи (4.40)) з урахуванням (4.41) призводить до умови нетривіальності його розв’язку ($\sigma \neq 0$) поблизу (знизу) T_C :

$$1 + \frac{A_{s_{\text{Ni}}}}{ck_B T_C} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c^2 + \frac{3}{16} \eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] \cong 0 \quad (4.42a)$$

або

$$1 + \frac{A_{s_{\text{Ni}}}}{ck_B T_C} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] \cong 0, \quad (4.42б)$$

де для $s_{\text{Ni}} = 1/2$ і 1 відповідно $A_{s_{\text{Ni}}} \equiv (s_{\text{Ni}} + 1)s_{\text{Ni}}/3 = 1/4$ та $A_{s_{\text{Ni}}} \equiv (s_{\text{Ni}} + 1)s_{\text{Ni}}/3 = 2/3$.

(4.42a) маємо вираз для температури Кюрі стопу $L1_2\text{-Ni-Al}$, що впорядковується:

$$T_C \cong -A_{s_{\text{Ni}}} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c^2 + 3\eta^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)/16 \right] / (k_B c); \quad (4.43a)$$

для максимально впорядкованого стопу з такою структурою концентраційна залежність точки Кюрі є наступною:

$$T_C \cong -A_{s_{\text{Ni}}} \left[\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})c^2 + 3(1-c)^2 \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \right] / (k_B c). \quad (4.43б)$$

(Для порівняння див. (4.25), (4.26).) Тоді рівняння (4.38) та (4.40) з врахуванням (4.43a) і (4.43б) відповідно перетворюється в одне спеціальне рівняння рівноважного стану для спонтанної намагнетованості [160, 321]:

$$\sigma \cong B_{s_{Ni}} \left(-\frac{s_{Ni}^2 T_C}{A_{s_{Ni}} T} \sigma \right), \quad (4.44)$$

що переходить у відомі рівняння [126] для визначення залежності зведеної спонтанної намагнетованості від зведеної температури T/T_C (див. також (4.27), (4.28)):

$$\left(\frac{1}{2\sigma} \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{-1} \cong \frac{T}{T_C}, \text{ якщо } s_{Ni} = 1/2; \quad (4.45a)$$

$$\frac{3\sigma}{2} \left[\ln \frac{\sigma + \sqrt{4-3\sigma^2}}{2(1-\sigma)} \right]^{-1} \cong \frac{T}{T_C}, \text{ якщо } s_{Ni} = 1. \quad (4.45b)$$

Можна переконатися у прийнятності наступного достатньо хорошого наближеного аналітичного виразу для опису таких рівноважних залежностей (див. (4.31), (4.32)):

$$\sigma^{eq} \cong \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{1/2} \left(1 + K \frac{T}{T_C} \right), \quad (4.46)$$

де $K \approx 0,73$, якщо $s_{Ni} = 1/2$, а якщо $s_{Ni} = 1$, $K \approx 0,648$ [312]. Стосовно підгінного коефіцієнта K зазначимо наступне: добір його має сенс виконувати з діапазону 0,5–0,74. Для K , менших за 0,5, залежність $\sigma^{eq} = \sigma^{eq}(T/T_C)$ істотно відхиляється від чисельного розв'язку, а у випадку K , більших за 0,74, приблизна оцінка σ^{eq} може призводити до завищення значень (понад одиницю) у проміжній області температур.

Насамкінець нагадаємо, що формули (4.3), (4.21), (4.22) та (4.33) для вільної енергії було одержано в наближенні самоузгодженого поля, в якому не враховується кореляція у взаємному розташуванні атомів. На відміну від врахування кореляції в статистичній термодинаміці твердих розчинів лише в наближенні взаємодії найближчих атомів і для простих (над)структур, що описуються одним параметром далекого порядку [119, 129], у роботі [127] було одержано узагальнений вираз типу (1.28) (п. 1.4) для вільної енергії з врахуванням трьох кореляційних поправок, слушний для твердих розчинів будь-якої симетрії й з довільним радіусом міжатомової взаємодії [126, 309]. При застосуванні його до випадку розчинів, що впорядковуються за типом $L1_2$, конфігураційнозалежна частина вільної енергії має вигляд:

$$\Delta F_{\text{conf}} \approx \Delta F_{\text{conf}}^0 - \frac{1}{4k_B T} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w_{\text{tot}}^2(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) +$$

$$+ \frac{1}{12(k_B T)^2} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} w_{\text{tot}}^3(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_2(\mathbf{R}_1) f_2(\mathbf{R}_2) + \right.$$

$$+2 \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) w_{\text{tot}}(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_1) f_1(\mathbf{R}_2) f_1(\mathbf{R}_3) \left. \right\} - \dots; \quad (4.47)$$

ΔF_{conf}^0 — частина вільної енергії в наближенні самоузгодженого поля, яка визначається виразами (4.3) для парамагнетної області ($\Delta F_{\text{conf}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0$) і (4.33) у феромагнетній області ($\Delta F_{\text{conf}}^0 = \Delta F_{\text{at}}^0 + \Delta F_{\text{magn}}^0$); $f_1(\mathbf{R}) = P(\mathbf{R})(1 - P(\mathbf{R}))$, $f_2(\mathbf{R}) = 1 - 2P(\mathbf{R})$, ... [127]. Після підстановки виразу (4.1) для $P(\mathbf{R})$ у (4.47) з'ясуємо, що у виразі

$$\Delta F_{\text{conf}} \approx \Delta F_{\text{conf}}^0 - \frac{N}{4k_B T} \left[\tilde{c}^2 \tilde{w}_2(\mathbf{0}) + \tilde{x}^2 \tilde{w}_2(\mathbf{k}_X) \right] + \frac{N}{12(k_B T)^2} \times \\ \times \left\{ \left[\tilde{c}^2 \tilde{w}_3(\mathbf{0}) + \tilde{x}^2 \tilde{w}_3(\mathbf{k}_X) \right] + 2N^{-1} \left[\tilde{c}^3 \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})]^3 + 3\tilde{c}\tilde{x}^2 \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})]^2 \tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_X) \right] \right\} - \dots \quad (4.48)$$

до основних енергетичних параметрів термодинаміки розчину додаються наступні: $\tilde{w}_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w_{\text{tot}}^n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. (Явний вигляд функцій $\tilde{c} = \tilde{c}(c, \eta)$, $\tilde{x} = \tilde{x}(c, \eta)$, $\tilde{\tilde{c}} = \tilde{\tilde{c}}(c, \eta)$, $\tilde{\tilde{x}} = \tilde{\tilde{x}}(c, \eta)$ визначається симетрією розподілу значень функції $P(\mathbf{R})$ по вузлах для (над)структури $L1_2$.) В (4.48) суми беруться по всіх хвильових векторах \mathbf{k} першої BZ , дозволених циклічними крайовими умовами, і можуть бути зведені до інтегралів по першій BZ , що обчислюються із застосуванням ПК. З використанням умови мінімізації вільної енергії за параметром далекого порядку можна одержати трансцендентне рівняння для визначення його рівноважних значень, а також систему рівнянь для температури фазового перетворення лад–безлад T_K з врахуванням того, що останній відбувається із стрибком параметра порядку $\Delta\eta|_{T_K}$ як фазовий перехід першого роду.

4.2. Оцінювання чисельних значень параметрів обмінної взаємодії

Рівняння з попереднього підрозділу показують, що термодинамічні властивості магнетних стопів, що впорядковуються за типом $L1_2$, у наближенні обмінної взаємодії лише найближчих сусідніх атомів Ni, визначаються чотирма енергетичними параметрами: $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})$, $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X)$, $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$, $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$.

Як це зазначалося, Фур'є-компоненту енергій «змішання» $\tilde{w}(\mathbf{k})$ можна знайти у експерименті з дифузного розсіяння Рентгенових променів. Визначення $\tilde{w}(\mathbf{k})$ виконується за допомогою формули (1.25), що зв'язує величину $\tilde{w}(\mathbf{k})$ з інтенсивністю

дифузного розсіяння, обумовленого близьким порядком за температури T і міряного в точці $\mathbf{q} = \mathbf{V} + \mathbf{k}$ оберненого простору. При цьому виникають дві можливості. Якщо стан рівноважного близького порядку відповідає парамагнетній області діаграми стану ($T > T_C$), величина $\tilde{w}(\mathbf{k})$, що фігурує в (1.25), являє собою $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$. Якщо ж стан рівноважного близького порядку відповідає феромагнетній області ($T < T_C$), то величина $\tilde{w}(\mathbf{k})$ в (1.25) являє собою $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}) + \tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k})$. Та параметри $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ не є константами; у феромагнетному стані стопу величина $\tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k}) = \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2$ залежить від температури й складу, насамперед, через квадрат намагнетованости. А через залежність обмінних «інтегралів» $J_{\text{NiNi}}(r)$ від міжатомової віддалі (в тривимірній ґратниці $J_{\text{NiNi}}(r) \propto 1/r^{9/2}$ [182]) неявна температурно-концентраційна залежність $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ внаслідок термічної й концентраційної ділятації ґратниці також може даватися взнаки. Отже, залежно від температури формула (1.25) дозволяє оцінити або величину $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k})$ (при $T > T_C$), або $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ (при $T < T_C$). Різниця між цими двома величинами є значенням $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_{\text{Ni}}^2 \sigma^2$, що відповідає нижчій температурі ($T > T_C$). Ця обставина відкриває можливість для експериментального оцінювання величин $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ для різних \mathbf{k} . Оцінивши їх, можна було б знайти й обмінні «інтеграли» $J_{\text{NiNi}}(r)$ для різних віддалей r у ґратниці. Це був би важливий результат (очевидно, недоступний для інших метод дослідження). Для виконання цього завдання треба здійснити дуже різкі відгартування стопу відносно магнетної області.

Щодо концентраційної залежності σ , нагадаємо, що за експериментальними даними феромагнетизм стопів Ni–Al спостерігається до $\cong 25$ ат. % Al (п. 1.5, п. 4.1): середній атомовий магнетний момент $\bar{\mu}(c) \cong 2s_{T=0\text{K}}(c)\mu_B$ стопів Ni–Al [321–324] —

$$\bar{\mu}(c) \cong \begin{cases} 0,604\mu_B & \text{або за іншими даними } 0,616\mu_B \text{ (Ni)—} 0,075\mu_B \text{ (Ni}_3\text{Al)} \text{ (} 1 \geq c \geq 0,75\text{)}, \\ 0 & \text{(} 0 \leq c \leq 0,75\text{)}. \end{cases}$$

Ґрунтуючись на цих даних, величину $s_{T=0\text{K}}^2(c)$ можна представити у вигляді майже прямолінійної функції (Масонів графік [324]).

Величина магнетного енергетичного параметра $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) s_T^2$ залежить від спінового числа s_{Ni} , тобто вона може бути різною залежно від того, який із двох магнетних моделей стопу було прийнято при складанні виразу для конфігураційнозалежної ма-

гнетної ентропії ΔS_{magn}^0 (п. 4.1). Тому для порівняння і для оцінки адекватності того або іншого моделю величину $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_T^2$ корисно оцінювати й іншими способами, зокрема, за наявними даними експериментів стосовно енергії спінових хвиль (магنونів) за малих \mathbf{k} [182, 325, 326]. У рамках Гайзенбергового моделю енергія спінової хвилі $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$ дорівнює [321–324, 326, 327] $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = -s_T \sum_{\mathbf{r}} J_{\text{NiNi}}(\mathbf{r})(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) + d$, де d — дуже мала стала ($< 0,1$ меВ), обумовлена магнетною анізотропією. При розвиненні енергії магنونів у ряд за малими \mathbf{k} маємо:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \approx D_{\text{SW}}k^2(1 - \beta k^2 + \dots) + g\mu_B H. \quad (4.49)$$

Якщо узяти модель найближчих сусідів (4.19) і знехтувати величиною βk^2 в (4.49) ($\beta k^2 \ll 1$), то для величини обмінної жорсткості у спин-хвильовій дисперсії (4.49) одержимо оцінку $D_{\text{SW}} \cong -J_{\text{NiNi}}(r_1)s_T a^2$ (a — параметер ГЦК-кристалу), звідки для

величин $J_{\text{NiNi}}(r_1)$ і $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$ матимемо: $J_{\text{NiNi}}(r_1) \cong -\frac{D_{\text{SW}}}{s_T a^2} = -\frac{D_{\text{SW}}}{\sigma s_{\text{Ni}} a^2}$ та

$$\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2 \cong 12J_{\text{NiNi}}(r_1)s_{\text{Ni}}^2 \cong -\frac{12D_{\text{SW}}s_{\text{Ni}}}{a^2\sigma}. \quad (4.50)$$

В [325, 326, 328] за допомогою методи непружнього розсіяння поляризованих теплових нейтронів або тривісної спектроскопії було побудовано дисперсійні криві для магنونів у чистому ніклі й одержано наступні значення магنونних дисперсійних параметрів D_{SW} і β : $D_{\text{SW}} \cong 374 \pm 20$ меВ $\cdot \text{Å}^2$ і $\beta \cong 0 \pm 1,0$ Å^2 [325] за кімнатної температури (295 К) (за даними [328] — 350 меВ $\cdot \text{Å}^2$ при 505 К чи 430 меВ $\cdot \text{Å}^2$); за іншими даними $D_{\text{SW}} \cong 400$ меВ $\cdot \text{Å}^2$ [322] або 550 меВ $\cdot \text{Å}^2$ [323]. (В цілому залежність $D_{\text{SW}}(T)$ є спадною.) З іншого боку, для Ni_3Al ($a \cong 3,568$ Å) при 20,4 К $D_{\text{SW}} \cong 85$ меВ $\cdot \text{Å}^2$ [322, 323] (за даними високорозрізняльних мірянь намагнетованості полікристалічного зразка Ni_3Al при 11,5 К [182] $D_{\text{SW}} \cong 69,6(14)$ меВ $\cdot \text{Å}^2$). Зазначимо, що, наприклад, значенню $D_{\text{SW}} \cong 430$ меВ $\cdot \text{Å}^2$ відповідає $J_{\text{NiNi}}(r_1) \cong -50$ меВ [328].

Величини $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$, $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$ можна оцінити також завдяки оптимізаційній процедурі за допомогою літературних даних [175, 178–182, 292, 322–324] про залежність температури Кюрі T_C від складу. Оцінювання $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})$, $A_{s_{\text{Ni}}} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X)$ для $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$ мають виконуватися з використанням формул (4.43) і застосуванням експериментальних значень T_C , одержаних як для частково упорядкованих стопів,

так і для стопів з максимальним далеким порядком за заданих складів. У першому випадку у формулах (4.43а) величина η оцінюється приблизно, у другому випадку параметер далекого порядку η припускається рівним $4(1 - c)$ (див. (4.43б)).

У роботі [40] за експериментальними даними про залежність температури Кюрі від концентрації атомів Al у стопі ГЦК-Ni-Al (рис. 4.2) було зроблено оцінку Фур'є-параметрів короткосяжної обмінної взаємодії спінових моментів Ni $A_{s_{Ni}} \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})$, $A_{s_{Ni}} \tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k}_X)$, а також відповідних значень обмінних «інтегралів» $J_{NiNi}(r_I)$ і $J_{NiNi}(r_{II})$ у прямому просторі в межах лише двох перших координаційних сфер. Таблиця 4.1 містить скориговані результати; видно, що для обох значень спінового числа $s_{Ni} = 1/2$ і 1 обмінні «інтеграли» відповідають феромагнетному характеру взаємодії атомів Ni на віддалі радіуса I-ї координаційної сфери, а на віддалі радіуса II-ї сфери — антиферомагнетному.

Як це можна перевірити, значення $\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})s_{Ni}^2$ (4.50), яких оцінюють за даними мірювання енергій магнетонів за малих \mathbf{k} , трохи краще узгоджуються з оцінками $\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})s_{Ni}^2$, знайденими у відповідності до експериментальних точок Кюрі, для $s_{Ni} = 1/2$. І хоча в цілому такі оцінки по-

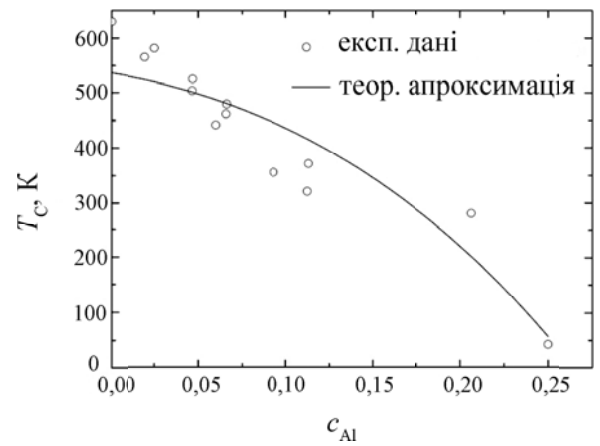


Рис. 4.2. Концентраційна залежність температури Кюрі $T_C(c_{Al})$ магнетного фазового переходу у стопах ГЦК-Ni-Al. \circ — експериментальні дані (див. бібліографію в [40]); суцільна лінія — підгонкова крива (за формулою (4.43б)).

Таблиця 4.1

Фур'є-компоненти $\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k})$ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}, \mathbf{k}_X$) та відповідні їм Фур'є-оригінали $J_{NiNi}(r_n)$ обмінних «інтегралів» взаємодії, що виникає між магнетними моментами атомів Ni у стопах ГЦК-Ni-Al для двох найближчих координаційних сфер ($n = I, II$)

Спінове число	$\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{0})$, меВ	$\tilde{J}_{NiNi}(\mathbf{k}_X)$, меВ	$J_{NiNi}(r_I)$, меВ	$J_{NiNi}(r_{II})$, меВ
$s_{Ni} = 1/2$	-185,20	478,94	-41,51	52,15
$s_{Ni} = 1$	-69,45	179,60	-15,57	19,56

казують, що зазначені вище методи оцінювання магнетного енергетичного параметра $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$ узгоджуються між собою лише якісно, з них випливає, що модель локалізованих магнетних моментів, яка відповідає спіновому числу $s_{\text{Ni}} = 1/2$, правильніше описує обмінну взаємодію в стопах ГЦК-Ni-Al, аніж модель, що відповідає $s_{\text{Ni}} = 1$. Якісна узгодженість значення $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$, обчисленого зі спектру спінових хвиль у моделю обмінної взаємодії тільки найближчих сусідів, з одного боку, і значенням $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0})s_{\text{Ni}}^2$, оціненим за експе-

риментальними точками Кюрі, що не містить у собі припущення про обмінну взаємодію лише найближчих сусідів, з іншого боку, вказує на більшу надійність останньої. (Як це видно з табл.4.1, співвідношення (4.19) не є адекватними; скорше $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) \cong 12J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) + 6J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$, $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \cong -4J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) + 6J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$.)

Задля оцінювання Фур'є-компонент $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ «інтегралів» обмінної взаємодії для довільних точок \mathbf{k} оберненого простору скористаємося наступним наближеним виразом їх через обчислені значення $J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}})$ і $J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}})$ у двох координаційних сферах (табл. 4.1) в прямому просторі:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}) \cong & 4J_{\text{NiNi}}(r_{\text{I}}) \left[\cos\left(\frac{a_0}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_y\right) + \cos\left(\frac{a_0}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_z\right) + \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{a_0}{2}k_z\right) \cos\left(\frac{a_0}{2}k_x\right) \right] + 2J_{\text{NiNi}}(r_{\text{II}}) \left[\cos(a_0k_x) + \cos(a_0k_y) + \cos(a_0k_z) \right]; \quad (4.51) \end{aligned}$$

тут і надалі k_x, k_y, k_z — Декартові компоненти хвильового вектора \mathbf{k} у оберненому

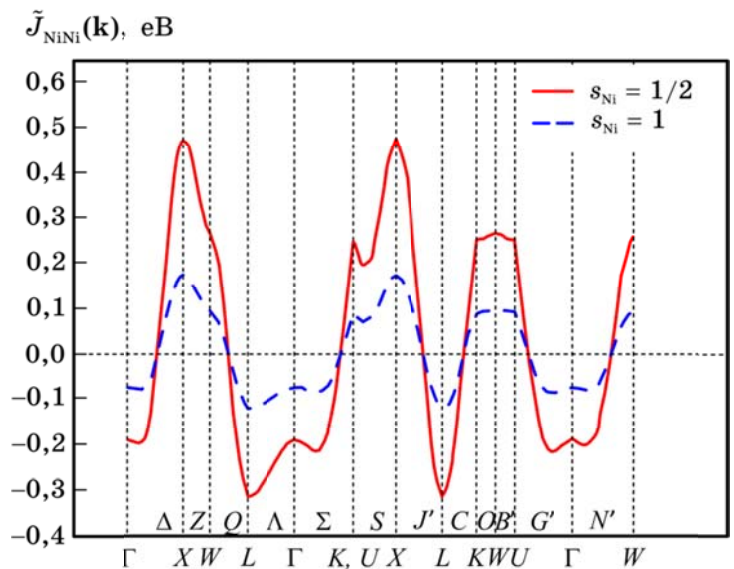


Рис. 4.3. Дисперсійні залежності Фур'є-компонент $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ обмінних «інтегралів» магнетної взаємодії для високосиметрійних точок і напрямків незвідної області першої BZ , яких розраховано для стопів ГЦК-Ni-Al при двох значеннях спінових чисел атомів Ni: $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$.

просторі ГЦК-гратниці, який належить незвідній області його першої BZ . Так можна побудувати дисперсійні криві залежності $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ (рис. 4.3) і на цій основі для високосиметрійних точок і напрямків у незвідній області першої BZ обчислити Фур'є-компоненти $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2\sigma^2$ енергій магнетної взаємодії атомів Ni–Ni. Знов-таки, проте, що наближення обмінної магнетної взаємодії лише найближчих сусідів виявляється незадовільним, по суті, свідчить факт наявності наступних істотних нерівностей:

$$\begin{aligned}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{0}) &\neq -3\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X), \quad \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_X) \neq \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_W) \cong -4J_{\text{NiNi}}(r_I) + 2J_{\text{NiNi}}(r_{II}) + \dots, \\ \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k}_L) &\cong -6J_{\text{NiNi}}(r_{II}) + \dots \neq 0.\end{aligned}$$

На рисунку 4.4 наведено залежності $\sigma^{\text{eq}} = \sigma^{\text{eq}}(T)$ для розчину ГЦК-Ni–9 ат.% Al у двох «рівноважних станах»: з атомами Ni зі спіновими числами 1/2 або 1; їх одержано мінімізацією виразу (4.33) за умови $\eta \approx 4(1 - c)$, тобто коли набуває чинності трансцендентне рівняння (4.40).

З рисунку 4.3 видно, що мінімум Фур'є-компонент обмінних «інтегралів» $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})$ попадає у високосиметрійну точку $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ поверхні BZ , яка мала б сприяти «генеруванню» гіпотетичної ромбоєдричної структури типу $L1_1$ з атомів-носіїв магнетних моментів (рис. 4.5), хоча для атомової системи характерним є структуроутворення за надструктурним типом $L1_2$

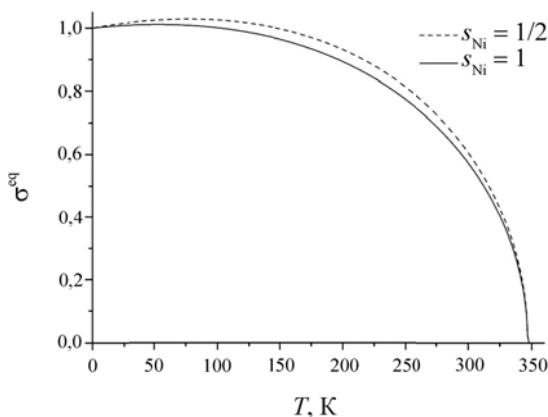


Рис. 4.4. Температурна залежність зведеної спонтанної намагнетованості $\sigma^{\text{eq}}(T)$ стопу Ni–9 ат.% Al для двох спінових «станів» Ni: $s_{\text{Ni}} = 1/2, 1$.

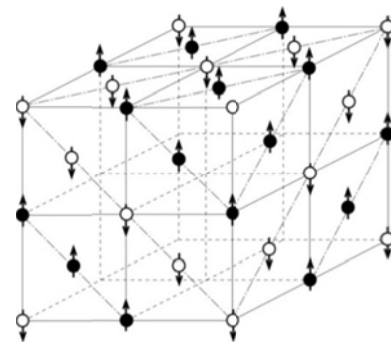


Рис. 4.5. Гіпотетичний розподіл атомів-носіїв магнетних моментів по вузлах ГЦК-гратниці типу $L1_1$ [52, 126, 309] за «вимкненою» немагнетної взаємодії ($\tilde{W}_{\text{pm}}(\mathbf{k}) \equiv 0$). \circ, \bullet — атоми з орієнтацією моментів «вниз» (\downarrow) і «вгору» (\uparrow) відповідно у площинах типу $(\frac{1}{2}11)^*$.

(це визначається положенням абсолютного мінімуму Фур'є-компонент (4.12) сумарних енергій «змішання»: «парамагнітної» складової разом з магнетною). Отже, очікується, що у стопах ГЦК-Ni-Al впорядкування системи взаємодіючих магнетних моментів атомів Ni деяк перешкоджає далекому (та й близькому) атомовому порядку.

4.3. Причини температурно-концентраційної залежності величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$

Вже стверджувалося про важливість визначення величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$ і, передусім, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ для стопу ГЦК-Ni-Al в широких інтервалах змін температури і складу. Очікується, що ці величини залежать від T і c . У цьому підрозділі розглянемо причини виникнення таких залежностей. У пп. 1.4, 1.5, 4.1 і 4.2 вже порушувалося питання про залежність енергетичних параметрів $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ від T і c . Грунтуючись на попередньому, далі обговоримо чинники, що призводять до залежності $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ від T і c : внесок енергії обмінної взаємодії й енергії електронів провідності в сумарну енергію стопу, ефекти розмірної невідповідності атомів Al і Ni та їх прямої «електрохімічної» взаємодії, а також наближений характер формули (1.25), яку використовують для оцінювання величин $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ за інтенсивністю дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$.

Енергетична характеристика обмінної взаємодії магнетних моментів атомів Ni $\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2\sigma^{\text{eq}2}$ за даними табл. 4.1 та рис. 4.3 і 4.4 має значення, що залежать від T і c : $0 \leq |\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2\sigma^{\text{eq}2}| \leq |\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})|s_{\text{Ni}}^2$. Отже, врахування магнетизму уможливило одержати температурно- й концентраційнозалежні внески у величини $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{0})$ і $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$.

Але магнетизм стопів — не єдина причина, що призводить до залежності $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ від температури і складу. Стосовно концентраційної залежності $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$: очевидно, вона частково пов'язана з Коновим ефектом у стопах (п. 1.5), тобто, за М. О. Кривоглазом [131, 132], з виникненням Конової особливості в точці \mathbf{k} , якщо хвильовий вектор \mathbf{k} задовольняє умові $|\mathbf{k} + \mathbf{B}| \approx 2k_F$, де k_F — Фермійове хвильове число. Поява Конової особливості в дифузному розсіянні, пов'язаному з близьким порядком, пояснюється тим, що деякі частини енергій $w_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ і їх Фур'є-компонент $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ обумовлені непрямою взаємодією атомів через електрони провідності (формула (1.30)), тобто $w_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \approx w_{0\text{tot}}(\mathbf{r}) + w_e(\mathbf{r})$, $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}) \approx \tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k}) + \tilde{w}_e(\mathbf{k})$, де $w_e(\mathbf{r})$ і $\tilde{w}_e(\mathbf{k})$ — енергія «змішання» та її Фур'є-компонента, обумовлені електронами провіднос-

ти; $w_{0\text{tot}}(\mathbf{r})$ і $\tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k})$ — інші частини $w_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ і $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ відповідно. Конові особливості було виявлено в деяких стопах у вигляді додаткових дифузних максимумів. Ці максимуми підсилюються і стають помітними лише тоді, коли вектор $\mathbf{k} + \mathbf{V}$ сполучає дві точки Фермі-поверхні з антипаралельними нормаллями. Оскільки Фермієве хвильове число k_F , згідно з формулою (1.32), є пропорційним $\bar{Z}^{1/3}$ (\bar{Z} — середнє число електронів провідности, що припадають на 1 вузол ґратниці), то, коли зі зміною складу стопу змінюється його електронна концентрація, має змінюватися й місце розташування у оберненому просторі Конової особливості для $I_{\text{SRO}}(\mathbf{q})$ і $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$. Зсув у \mathbf{k} -просторі точки, що відповідає Коновій особливості, було встановлено для ряду стопів (п. 1.5). Вельми високі значення $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$, що очікуються для стопів ГЦК-Ni-Al з немалим вмістом Al, не можна пояснити ні магнетизмом стопів, ні наближеним характером оцінювальної формули (1.25). Величина $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ має бути негативною. Тому зростання $|\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k}_X)|$ відповідає збільшенню інтенсивности дифузного розсіяння в точці \mathbf{k}_X , тобто появі додаткового дифузного максимуму. Можливо, цей факт також частково пов'язаний з появою Конової особливості в точці \mathbf{k}_X . Задля перевірки можливості появи Конової особливості в точці \mathbf{k}_X застосовується Конова побудова (величина k_F визначається за формулою (1.32), у якій, наприклад, для чистого нікелю число \bar{Z} дорівнює 4,7); див. такі оцінки для Ni, Cu, Fe, Ni₃Al [329].

Зазначимо, що у конфігураційнозалежній вільній енергії незалежним від T енергетичним внеском (серед «парамагнетних») у $\tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k}_X)$ мав би бути той, що дорівнює Фур'є-компоненті $\tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}_X)$ внесків $\phi_{\text{chem}}(r)$ у енергії «змішання» атомів Ni й Al через їх «електрохімічні» взаємодії [307]: $\phi_{\text{chem}}(r) = \phi_{\text{chem}}^{\text{AlAl}}(r) + \phi_{\text{chem}}^{\text{NiNi}}(r) - 2\phi_{\text{chem}}^{\text{NiAl}}(r)$; але через залежність $\phi_{\text{chem}}(r)$ від віддалі r між атомами на вузлах ґратниці її термічна й концентраційна ділятація може позначатися на неявній залежності $\tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}_X)$ від температури і концентрації. У $w_{0\text{tot}}(\mathbf{r})$ завжди температурозалежною (неявно, через істотну залежність пружних властивостей від T) є енергія «деформаційної» взаємодії домішкових атомів [307], зокрема, Al у ГЦК-ґратниці Ni, а відповідно, й їхні Фур'є-компоненти $\tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k})$. Отже, підставляючи (4.46) у (4.12), маємо наближений вираз:

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{0\text{tot}}(\mathbf{k}) \cong & \tilde{\phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{k}) + \tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2 + \\ & + T_C^{-1}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2(2K-1)T - T_C^{-2}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2K(2-K)T^2 - T_C^{-3}\tilde{J}_{\text{NiNi}}(\mathbf{k})s_{\text{Ni}}^2K^2T^3, \end{aligned} \quad (4.52)$$

де $T_C(c)$ визначається формулою (4.43); $K \approx 0,73$ для $s_{Ni} = 1/2$, а для $s_{Ni} = 1$ $K \approx 0,648$.

Енергії прямої «електрохімічної» взаємодії атомів у твердих розчинах заміщення Ni–Al розраховують з використанням потенціалів Борна–Майєра, Мішина, Клері–Росато, Цаї–Є (див. бібліографію в [330, 331]). Зокрема, потенціал Борна–Майєра (у параметризації Абрахамсона) має наступний вигляд:

$$\varphi_{chem}^{\alpha\alpha'}(r_n) = A_{\alpha\alpha'} e^{-b_{\alpha\alpha'} r_n} \quad (R_l \leq r_n \leq R_u);$$
 тут $\alpha, \alpha' = Ni, Al$, а R_l, R_u — нижня та верхня

границі застосовності потенціалу, точність опису за яких є достатньо високою ($\approx 2-3\%$); параметри $A_{\alpha\alpha'}$ і $b_{\alpha\alpha'}$ для пар атомів Ni–Ni — $A_{NiNi} \approx 13271$ еВ, $b_{NiNi} \approx 3,56819 \text{ \AA}^{-1}$, $R_l \approx 0,79376559 \text{ \AA}$, $R_u \approx 1,85211971 \text{ \AA}$ або ж $R_u \approx 3,17506236-4,23341648 \text{ \AA}$; для взаємодії у парах атомів Al–Al — $A_{AlAl} \approx 4295,1$ еВ, $b_{AlAl} \approx 3,67899 \text{ \AA}^{-1}$, $R_l \approx 0,79376559 \text{ \AA}$, $R_u \approx 1,85211971 \text{ \AA}$ або ж $R_u \approx 3,17506236-4,23341648 \text{ \AA}$; для взаємодії атомів у парах Ni–Al — $A_{NiAl} \approx 7549,85246$ еВ, $b_{NiAl} \approx 3,62359 \text{ \AA}^{-1}$. Параметри $A_{\alpha\alpha'}, B_{\alpha\alpha'}, r_{\alpha\alpha'}$ потенціалу Цаї–Є $\varphi_{chem}^{\alpha\alpha'}(r) = -A_{\alpha\alpha'} [1 + B_{\alpha\alpha'}(r/r_{\alpha\alpha'} - 1)] \exp[-B_{\alpha\alpha'}(r/r_{\alpha\alpha'} - 1)]$ для різних пар атомів, як це відомо, мають наступні значення [331]: для Ni–Ni $A_{NiNi} = 0,0834$ еВ, $B_{NiNi} = 7,599$ еВ, $r_{NiNi} = 3,0169 \text{ \AA}$; для Al–Al $A_{AlAl} = 0,3768$ еВ, $B_{AlAl} = 6,5840$ еВ, $r_{AlAl} = 2,3600 \text{ \AA}$; для Ni–Al $A_{NiAl} = 0,3504$ еВ, $B_{NiAl} = 6,6753$ еВ, $r_{NiAl} = 2,3600 \text{ \AA}$. На рисунку 4.6 порівняно оцінені «електрохімічні» внески $\varphi_{chem}(r)$ у енергії «змішання» для атомів Ni й Al від зазначених потенціалів у ГЦК-гратниці.

Задля розрахунку Фур'є-компонент внесків «електрохімічної» взаємодії у енергії «змішання» (побудови відповідних дисперсійних кривих у просторі хвильових векторів $\mathbf{k} = 2\pi(q_x \mathbf{a}_x^* + q_y \mathbf{a}_y^* + q_z \mathbf{a}_z^*)$) застосуємо апроксимацію Фур'є-перетвору з урахуванням взаємодії атомів до шостої координаційної сфери включно в прямому просторі ГЦК-гратниці Браве [309]:

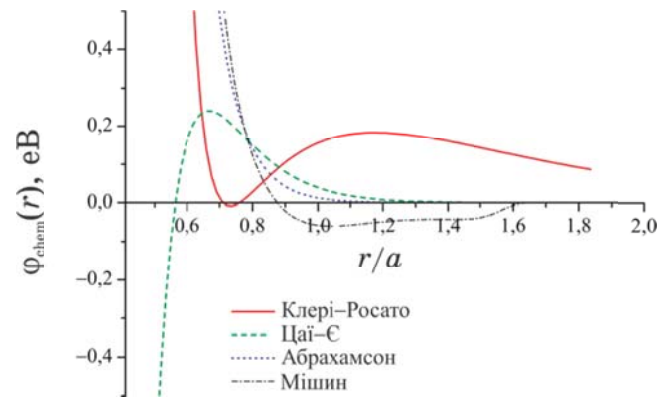


Рис. 4.6. «Електрохімічна» частина енергій «змішання» атомів Ni й Al $\varphi_{chem}(r)$ як функція зведеної віддалі r/a . Рівноважне значення параметра ґратниці $a \approx 3,5243 \text{ \AA}$ відповідає ступу ГЦК-Ni–9 ат.% Al при 300 К.

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k}) \cong & 4\varphi(r_{\text{I}})[\cos(\pi q_x)\cos(\pi q_y) + \cos(\pi q_y)\cos(\pi q_z) + \cos(\pi q_x)\cos(\pi q_z)] + \\
& + 2\varphi(r_{\text{II}})[\cos(2\pi q_x) + \cos(2\pi q_y) + \cos(2\pi q_z)] + 8\varphi(r_{\text{III}})[\cos(\pi q_x)\cos(\pi q_y)\cos(2\pi q_z) + \\
& + \cos(\pi q_y)\cos(\pi q_z)\cos(2\pi q_x) + \cos(\pi q_z)\cos(\pi q_x)\cos(2\pi q_y)] + \\
& + 4\varphi(r_{\text{IV}})[\cos(2\pi q_x)\cos(2\pi q_y) + \cos(2\pi q_y)\cos(2\pi q_z) + \cos(2\pi q_x)\cos(2\pi q_z)] + \\
& + 4\varphi(r_{\text{V}})[\cos(2\pi(q_x + q_y))\cos(2\pi(q_x - q_y)) + \cos(2\pi(q_x + q_z))\cos(\pi(q_x - q_z)) + \\
& + \cos(2\pi(q_y + q_z))\cos(\pi(q_y - q_z)) + \cos(2\pi(q_x - q_y))\cos(\pi(q_x + q_y)) + \\
& + \cos(2\pi(q_x - q_z))\cos(\pi(q_x + q_z)) + \cos(2\pi(q_y - q_z))\cos(\pi(q_y + q_z))] + \\
& + 8\varphi(r_{\text{VI}})\cos(2\pi q_x)\cos(2\pi q_y)\cos(2\pi q_z) + \dots
\end{aligned} \tag{4.53}$$

На рисунку 4.7 наведено дисперсійні криві Фур'є-компонент $\tilde{\Phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$ «електрохімічних» внесків в енергії «змішання» для високосиметрійних точок і напрямків, що належать незвідній області першої BZ , яких розраховано для стопів ГЦК-Ni-Al при 300 К з використанням чотирьох зазначених потенціалів. Для потенціалів Борна-Майєра (за параметризацією Абрахамсона), Цай-Є та Мішина мінімум Фур'є-компонент внесків в енергії «змішання» від «електрохімічної» міжатомової взаємодії знаходиться у точці $W(1\frac{1}{2}0)$, що мало б відповідати втраті стабільності твердого розчину з близьким атомовим порядком щодо виникнення статичної концентраційної хвилі (з $\mathbf{k} = \mathbf{k}_W$) і формування гіпотетичної тетрагональної структури Ni_4Al_4 з далеким атомовим порядком [52, 126, 309]. Така структура (і тип близького порядку) не знайшла експериментального підтвердження її наявності, що свідчить про хибність узятих без інших внесків потенціалів, запропонованих у відповідних працях. Іншу можливість, — тетрагональну структуру типу $D0_{22}$ (зі стехіометрією Al_6Ni_2) на основі ГЦК-гратниці [52, 126, 309], що мала б «генеруватися» W -зіркою разом із X -зіркою в упорядкованому стопі ГЦК-Ni-Al, — теж поки що маємо вважати гіпоте-

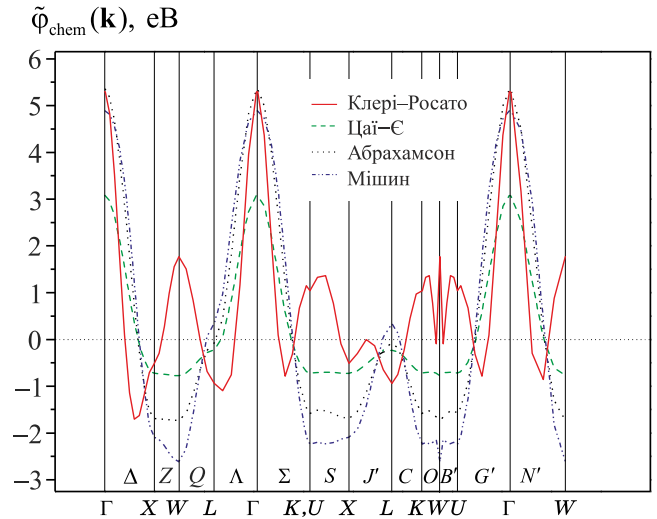


Рис. 4.7. Дисперсійні криві Фур'є-компонент «електрохімічних» внесків у енергії «змішання» $\tilde{\Phi}_{\text{chem}}(\mathbf{k})$ для точок і напрямків високої симетрії, які належать незвідній області першої BZ , що розраховано для стопів ГЦК-Ni-Al при 300 К згідно із зазначеними потенціалами.

тичною. Стосовно потенціалу Клері–Росато: як це видно з рис. 4.7, найглибший мінімум Фур’є-компонент відповідних «електрохімічних» частин енергій «змішання» лежить на напрямку Δ ($\Gamma \rightarrow X$), що мало б вказувати на схильність до формування структури, відмінної від $L1_2$, з довгим періодом (значно більшим за період a структури $L1_2$), що також свідчить про хибність і цього потенціалу у самостійному використанні без додавання інших внесків. У той же час усі проаналізовані потенціали були успішно використані їх авторами для оцінки пружних характеристик стопів ГЦК-Ni–Al, що, як це відомо, визначаються лише похідними від потенціалів міжатомової взаємодії, а не власне потенціалами. Отже, маємо враховувати разом всі внески у енергії «змішання», перераховані вище.

Та міжатомова взаємодія у металевих стопах не обмежується лише прямою «електрохімічною» взаємодією атомів і не є суто короткосяжною. Основний далекосяжний внесок обумовлений «пружно-індукованою» («деформаційною») взаємодією домішкових атомів [52, 126, 307, 309, 330]. «Деформаційна» взаємодія проявляється внаслідок статичних геометричних спотворень кристалічної ґратниці, а саме, є наслідком інтерференції пружних полів атомових зміщень, що виникають через розмірну невідповідність йонів кристалу-матриці та домішки заміщення. Моделі й теорії, що не враховують концепцію «деформаційного» внеску у енергію «змішання» атомів стопу, є методологічно хибними. Послідовно теорію «деформаційної» взаємодії точкових дефектів було сформульовано вперше А. Г. Хачатуряном [52, 126, 309] на основі напівфеноменологічної мікроскопічної методи статички ґратниці Мацубари–Канзакі–Кривоглаза [79, 90, 129, 332]. Ця метода уможливило враховувати дискретний атомарно-кристалічний устрій і анізотропію пружности кристалу-матриці, не обмежуючись континуальним моделью пружного середовища. Фур’є-компоненти енергій «деформаційної» взаємодії домішкових атомів у ґратниці Браве [52, 126, 309] визначаються наступним чином:

$$\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) \approx - \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}_k^{Ali*} \tilde{G}_k^{ij} \tilde{F}_k^{Alj} + Q^{AlAl} \text{ для усіх } \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \quad (4.54)$$

$$\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0}) \approx -3\nu(C_{11} + 2C_{12})(L^{Al})^2 + Q^{AlAl} \text{ для } \mathbf{k} = \mathbf{0}; \quad (4.55)$$

$Q^{AlAl} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}_k^{Ali*} \tilde{G}_k^{ij} \tilde{F}_k^{Alj}$; $\tilde{\mathbf{F}}_k$ — Фур’є-образ вектора «фіктивних» сил Канзакі,

явний вигляд якого для ГЦК-стопу заміщення є таким [90, 307]:

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}}^{\text{Al}} \cong -i \frac{a_0^2}{4} L^{\text{Al}} (C_{11} + 2C_{12}) \begin{vmatrix} \sin(a_0 k_x/2) [\cos(a_0 k_y/2) + \cos(a_0 k_z/2)] \\ \sin(a_0 k_y/2) [\cos(a_0 k_z/2) + \cos(a_0 k_x/2)] \\ \sin(a_0 k_z/2) [\cos(a_0 k_x/2) + \cos(a_0 k_y/2)] \end{vmatrix}; \quad (4.56)$$

$v = a_0^3/4$ — об'єм примітивної елементарної комірки, a_0 — рівноважний параметер бездомішкової ґратниці, C_{IJ} — її модулі пружности (коефіцієнти пружної жорсткості); $L^{\text{Al}} = a_0^{-1} \partial a / \partial c_{\text{Al}} \big|_{c_{\text{Al}}=0}$ — коефіцієнт концентраційної ділятації ґратниці розчину під впливом домішкових атомів Al; $\mathbf{G}_{\mathbf{k}} = \tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}^{-1}$; $\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}$ — Фур'є-образ динамічної матриці кристалу основного компонента стопу; для ГЦК-кристалу [91, 307]

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{\mathbf{k}}^{xx} &\approx \frac{1}{4} m_{\text{Ni}} \omega_{\text{LX}}^2 \left[2 - \cos(a_0 k_x/2) \cos(a_0 k_y/2) - \cos(a_0 k_x/2) \cos(a_0 k_z/2) \right] + \\ &+ \frac{1}{4} m_{\text{Ni}} (2\omega_{\text{TX}}^2 - \omega_{\text{LX}}^2) \left[1 - \cos(a_0 k_y/2) \cos(a_0 k_z/2) \right] + \frac{1}{8} (4a_0 C_{11} - m_{\text{Ni}} \omega_{\text{LX}}^2) \left[1 - \cos(a_0 k_x) \right] + \\ &+ \frac{1}{8} (4a_0 C_{44} - m_{\text{Ni}} \omega_{\text{TX}}^2) \left[2 - \cos(a_0 k_y) - \cos(a_0 k_z) \right], \quad (4.57) \\ \tilde{A}_{\mathbf{k}}^{xy} &\approx a_0 (C_{12} + C_{44}) \sin(a_0 k_x/2) \sin(a_0 k_z/2), \end{aligned}$$

де m_{Ni} — маса атома основного компонента Ni, $\omega_{\text{LX}} = \omega_{\text{L}}(\mathbf{k}_X)$ й $\omega_{\text{TX}} = \omega_{\text{T}}(\mathbf{k}_X)$ — власні частоти поздовжньої і двох поперечних акустичних фононних мод для X -точки поверхні першої BZ; інші елементи матриці $\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}$ одержуються з (4.57) циклічним переставлянням Декартових індексів x, y, z . З формул (4.54), (4.55) випливає, що

$$V_{\text{si}}^{\text{AlAl}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \approx \Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (L^{\text{Al}})^2, \quad (4.58)$$

де $\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — універсальні параметри, які є однаковими для твердих розчинів заміщення на основі спільної кристалічної ґратниці.

Для розрахунку енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al–Al в ГЦК(α)-Ni (табл. 4.2) було використано наступні дані: $m_{\text{Ni}} = 9,748 \cdot 10^{-26}$ кг, $a_0 = 3,5243$ Å, $L^{\text{Al}} = 0,05248$, $C_{11} = 240$ ГПа, $C_{12} = 149$ ГПа, $C_{44} = 116$ ГПа, $\omega_{\text{L}}(\mathbf{k}_X) = 53,72$ Град·с⁻¹, $\omega_{\text{T}}(\mathbf{k}_X) = 39,40$ Град·с⁻¹ при $T = 300$ К (див. бібліографію в [161, 177, 330]).

Відповідну залежність Фур'є-компонент енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al у кристалі ГЦК-Ni для високосиметрійних точок і напрямків першої BZ представлено на рис. 4.8. У площині оберненого простору (001)* розподіл Фур'є-компонент енергій «деформаційної» взаємодії має вигляд, наведений на рис. 4.9.

Енергії «деформаційної» взаємодії між домішковими атомами заміщення Al

$V_{si}^{AlAl}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ [meV] у ГЦК-Ni при $T = 300$ К (згідно з працею [333] та розраховані за формулою (4.58) і даними про параметри $\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ [eV] з праць [177, 334])

$2(\mathbf{R} - \mathbf{R}')/a_0$	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
№ сфери	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX _B	IX _H
$ \mathbf{R} - \mathbf{R}' /a_0$	$\approx 0,71$	1	$\approx 1,22$	$\approx 1,41$	$\approx 1,58$	$\approx 1,73$	$\approx 1,87$	2	$\approx 2,12$	$\approx 2,12$
$V_{si}^{AlAl}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [333]$	-11,2	-3,1	+0,52	+1,64	—	—	—	—	—	—
$\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [177]$	-4,59	-1,26	+0,22	+0,65	-0,36	+0,07	+0,07	-0,18	+0,20	-0,15
$V_{si}^{AlAl}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [177]$	-12,6	-3,47	+0,62	+1,78	-1	+0,19	+0,19	-0,50	+0,55	-0,40
$\Omega(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [334]$	-4,16	-1,10	+0,22	+0,60	-0,30	+0,05	+0,07	-0,14	+0,18	-0,11
$V_{si}^{AlAl}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [334]$	-11,5	-3,03	+0,61	+1,65	-0,83	+0,14	+0,19	-0,39	+0,50	-0,30

Згідно з (4.54) у довгохвильовому наближенні маємо в околі точки $\mathbf{k} = \mathbf{0}$:

$\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) \cong A^{AlAl}(\mathbf{n}) + B^{AlAl}(\mathbf{n})k^2 + Q^{AlAl}$ ($0 < |\mathbf{k}| \equiv k \ll 2\pi/a_0$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$). Як це видно з рис. 4.8, $B^{AlAl}(\mathbf{n}) > 0$; зокрема, й $B^{AlAl}(\mathbf{n} = [001]) \cong (L^{Al})^2 a_0^5 (C_{11} + 2C_{12})^2 C_{44} / (32C_{11}^2) > 0$ (оскільки для ГЦК-Ni $C_{11} - C_{12} - 2C_{44} < 0$ і $C_{12} < C_{11}$). З урахуванням (4.55) маємо ланцюжок важливих універсальних співвідношень, що свідчать про неаналітичність і анізотропію «деформаційної» взаємодії:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{\mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_x} \rightarrow \mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{\mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_y} \rightarrow \mathbf{0}) < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{\mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_{K(U)}} \rightarrow \mathbf{0}) < \\ < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{\mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_L} \rightarrow \mathbf{0}) < 0 < \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_X) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_W) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{K(U)}) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_L). \end{aligned} \quad (4.59)$$

$\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$ має найглибший однобічний локальний мінімум у напрямку $\mathbf{n} = [001]$:

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0} \\ \mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_y}} \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) = \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}_{\mathbf{k}\downarrow\uparrow\mathbf{k}_x} \rightarrow \mathbf{0}) \cong A^{AlAl}(\mathbf{n} = [001]) + Q^{AlAl} \approx \\ \approx -(L^{Al})^2 a_0^3 (C_{11} + 2C_{12})^2 / (4C_{11}) + Q^{AlAl} > \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0}) \approx -3(L^{Al})^2 a_0^3 (C_{11} + 2C_{12}) / 4 + Q^{AlAl}. \end{aligned}$$

Оскільки модулі пружності ГЦК-кристалу Ni залежать від температури [330], а частоти фононів пов'язані з ними наближеними напівемпіричними співвідношеннями (з похибкою рахування у 7–17%): $\omega_L(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{2}\omega_T(\mathbf{k}_X)$, $\omega_T(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{4a_0 C_{44}/m_{Ni}}$,

$\omega_L(\mathbf{k}_X) \cong \sqrt{4a_0 C_{11}/m_{Ni}}$, інтересно оцінити температурну залежність Фур'є-компо-

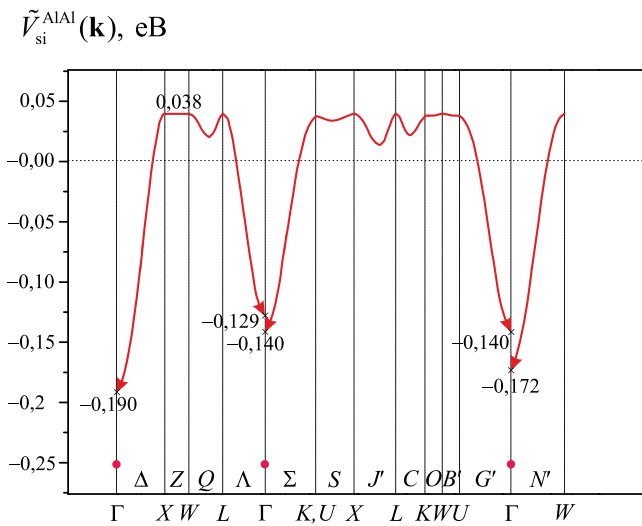


Рис. 4.8. Дисперсійні криві Фур'є-компонент $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$ енергій «деформаційної» взаємодії атомів Al у ГЦК-Ni для високосиметричних точок і основних напрямків симетрії у BZ ; \bullet — $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{0})$.

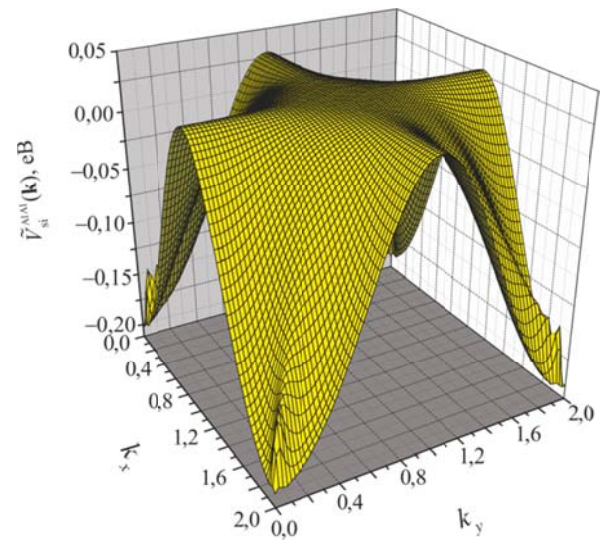


Рис. 4.9. Схема розподілу Фур'є-компонент $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$ енергій «деформаційної» взаємодії домішкових атомів Al у ГЦК-Ni по площині $(001)^*$ оберненого простору.

Результат такого розрахунку для фундаментального рефлексу (точка $\Gamma(000)$) та точок високої симетрії ($X(100)$, $W(\frac{1}{2}10)$, $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $K(U)$) показано на рис. 4.10.

Згідно з означенням Фур'є-перетвору для енергій «деформаційної» взаємодії у прямому просторі маємо: $V_{si}^{AlAl}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = N^{-1} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}$, де підсумовування виконується по всіх N точках квазиконтинууму, що належать до незвідної частини $(1/48)$ першої BZ . Залежності енергій «деформаційної» взаємодії від нормованої міжатомової віддалі для різних координаційних сфер мають вигляд, представлений на рис. 4.11 (у порівнянні). Зокрема, як це й очікувалося, у «деформаційній» взаємодії на віддалі радіуса IX-ї координаційної сфери проявляється її анізотропія.

Насамкінець зазначимо, що врахування ефектів кореляції за довільного радіуса взаємодії атомів суттєво змінює характер співвідношення між експериментальною інтенсивністю дифузного розсіяння $I_{SRO}(\mathbf{q})$ і енергетичними параметрами $\tilde{w}(\mathbf{k})$; через процедуру лінеаризації рівняння самоузгодженого поля щодо умовної ймовірності $P(A\mathbf{R} | A\mathbf{0})$ воно призводить (замість (1.25)) до формули [309–313]

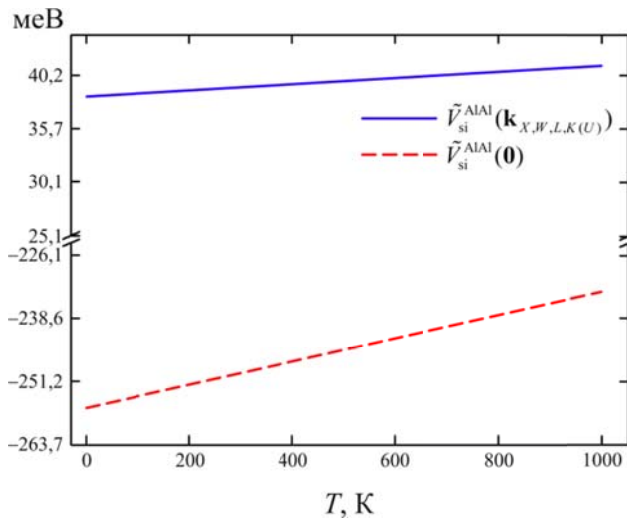


Рис. 4.10. Залежність Фур'є-компонент $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$ енергій «деформаційної» взаємодії легувальних атомів Al у ГЦК-Ni від температури для високосиметрійних точок $X(100)$, $W(\frac{1}{2}10)$, $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $K(U)$ та $\Gamma(000)$ (на поверхні і в центрі відповідно) першої BZ оберненого простору.

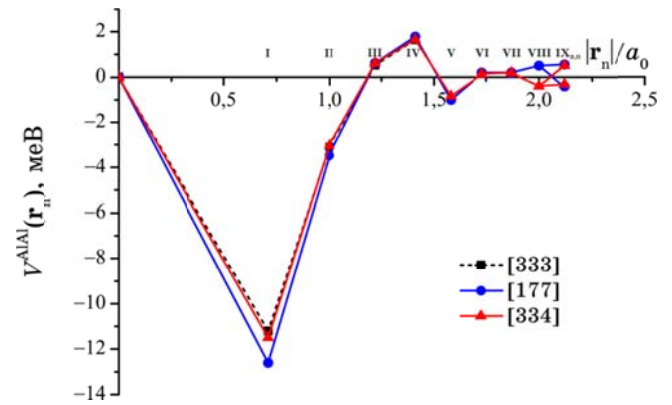


Рис. 4.11. Схема залежності енергій «деформаційної» взаємодії $V_{si}^{AlAl}(\mathbf{r}_n)$ домішкових атомів заміщення Al у ГЦК-кристалі α -Ni від нормованої міжатомової віддалі $|\mathbf{r}_n|/a_0$ у n -й координаційній сфері; див. також табл. 4.2.

$$\frac{I_{SRO}(\mathbf{q})}{(f_A - f_B)^2 e^{-2M-L}} = \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle = Nc(1-c) \left[1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) \right]^{-1}. \quad (4.60)$$

Порівнюючи (4.60) з (1.25), бачимо, що обидві формули мають однакову структуру, що уможлиблює використання формули (1.25), але маючи на увазі, що оцінена в такий спосіб величина $\tilde{w}_{\text{tot}}(\mathbf{k})$ не є дійсним Фур'є-образом енергій «змішання» $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$, а якоюсь ефективною величиною $\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$. Наприклад, якщо у виразі (4.60) урахувати лише першу кореляційну поправку, то проявляється змінена залежність від T і c (з параметрами $\tilde{w}_2(\mathbf{0})$ і $\tilde{w}_2(\mathbf{k})$, визначеними ще для формули (4.48), та $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$):

$$\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k}) + \frac{c(1-c)\tilde{w}_2(\mathbf{0})}{k_B T} - \frac{(1-2c)^2 \tilde{w}_2(\mathbf{k})}{2k_B T}.$$

Висновки до розділу 4

1. Причини, що призводять до залежності енергетичних параметрів типу $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$ від температури й складу стопів ГЦК-Ni-Al, пов'язані з магнетизмом та/або з ефектами розмірної невідповідності атомів компонентів. Концентраційна залежність $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ може бути частково пов'язаною з Коновою особливістю в околі точки \mathbf{k}_X оберненого простору (обумовленою внеском енергії електронів провідності в сумарну енергію стопів) лише за певних умов (температури тощо).

2. Наближення, що лежать в основі формули, яку використовують зазвичай для оцінювання енергетичних параметрів $\tilde{w}(\mathbf{k})$ за інтенсивністю дифузного розсіювання (зокрема, неврахування нерівноважності стопу у дифракційному експерименті, а також неврахування ефектів кореляції та міжатомової взаємодії на будь-яких відстанях) можуть «призводити» до непритаманної температурної залежності оцінених $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ і до завищення чи заниження абсолютних значень $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ й $\tilde{w}(\mathbf{0})$. Внаслідок такого оцінювання параметрів $\tilde{w}(\mathbf{k})$ за допомогою наближеної розрахункової формули одержується не дійсне значення такого параметра $\tilde{w}_{\text{true}}(\mathbf{k})$, а деяке ефективне значення $\tilde{w}_{\text{eff}}(\mathbf{k})$, що включає в себе й кореляційні ефекти.

3. Для оцінювання визначеної величини магнетного енергетичного параметра $\tilde{w}_{\text{magn}}(\mathbf{k})$ можна використовувати літературні дані про концентраційну залежність температури Кюрі переходу («слабкий») магнетик-парамагнетик у стопах ГЦК-Ni-Al (та дані про енергію спінових хвиль з малими хвильовими векторами \mathbf{k}). Визначення магнетного енергетичного параметра дозволяє врахувати відповідний енергетичний внесок (у сотні меВ) у величинах типу $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$ і $\tilde{w}(\mathbf{0})$, що знаходяться за даними експерименту з дифузного розсіювання, і тоді оцінити енергетичні параметри $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{k}_X)$ і $\tilde{w}_{\text{prm}}(\mathbf{0})$, які визначають термодинаміку стопів у парамагнетному стані.

4. Енергетичні параметри можна оцінити з мірянй інтенсивності дифузного розсіювання і використати для обчислення рівноважних значень параметрів далекого атомового порядку η та/або відносної намагнетованості σ , а також для розрахунку вільної енергії й задля побудови діаграми рівноваг фаз стопів ГЦК-Ni-Al, наприклад, в наближенні самоузгодженого поля у Гайзенберговім моделю (зокрема, в на-

ближенні «молекулярного» поля) для двох значень спінових чисел ніклю: $s_{Ni} = 1/2, 1$.

5. Аналіза температурної й концентраційної залежностей оцінених рівноважних значень параметра далекого атомового порядку η і/або відносної намагнетованості σ показує, що атомове впорядкування й спонтанне магнетування взаємно пригнічують одне одного у ГЦК-Ni-Al. Це пов'язане з тим, що для цих стопів частка магнетної складової внутрішньої енергії є значною.

6. Вид діаграми рівноваг фаз Ni-Al значною мірою має визначатися обмінною взаємодією магнетних моментів. Рівноважні характеристики фаз, яких розраховано для випадку спінового числа $s_{Ni} = 1/2$, краще узгоджуються з наявними експериментальними даними, аніж ті, яких оцінено у припущенні про спінове число $s_{Ni} = 1$.

7. Із застосуванням напівфеноменологічної мікроскопічної методи статистики ґратниці Мацубари-Канзакі-Кривоглаза виконано розрахунок енергій «деформаційної» взаємодії домішкових атомів Al у твердому розчині заміщення на основі ГЦК-Ni. Показано, що до II-ї координаційної сфери домінує притягання атомів Al, а в III-й і IV-й — значне відштовхування їх. З врахуванням температурної залежності модулів пружності (C_{11}, C_{12}, C_{44}) основного кристалу α -Ni, а також частот його поперечних і поздовжніх власних коливань (а саме, $\omega_T(\mathbf{k}_X), \omega_L(\mathbf{k}_X)$) розраховано залежність Фур'є-компонент енергій «деформаційної» міжатомової взаємодії Al-Al від температури для високосиметрійних точок X, W, K, U, L поверхні першої BZ та її центру $\Gamma(000)$; з ростом температури Фур'є-компоненти енергій «деформаційної» взаємодії для центру $\Gamma(000)$ зменшуються за абсолютною величиною, що обумовлено «розм'якшенням» фононних мод ґратниці ГЦК-кристаллу Ni. Немалі значення енергій «деформаційної» взаємодії (порядку сотень меВ у величинах типу $\tilde{w}(\mathbf{0})$ і $\tilde{w}(\mathbf{k}_X)$) свідчать про те, що цей енергетичний внесок у статистичну термодинаміку стопів ГЦК-Ni-Al є важливим для формування їх термодинамічно рівноважних станів (зокрема, і в кінетиці процесу).

8. Визначено внески у енергії «змішання» в різних координаційних сферах. Показано, що міжатомова взаємодія в досліджуваних твердих розчинах є істотною й на віддалях, що перевищують радіус другої координаційної сфери.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Із використанням відомих експериментальних даних стосовно (дифузного) розсіяння різного типу хвиль (Рентгенових променів, теплових нейтронів, електронів провідності) задля вивчення взаємодій і елементарних актів міграції атомів, визначення макроскопічних характеристик дифузії та термодинамічних властивостей, а також уточнення діаграм рівноваг (не)впорядкованих фаз твердих розчинів на основі ГЦК- і простої гексагональної ґратниць одержано результати, на яких ґрунтуються наступні висновки (зокрема, методичного характеру) за даною роботою.

1. За допомогою параметризації літературних даних мірювання залишкового електроопору упродовж ізотермічного відпалу стопів заміщення ГЦК-Ni-Al в рамках запропонованих моделей кінетики релаксації атомового порядку оцінено найбільш характерні часи релаксації залишкового електроопору після загартування і його рівноважні значення для цих стопів за різних температур відпалу.

2. Визначено *максимальний* характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і за гіпотезою про збіг найбільших характерних часів релаксації (за однакових причин) інтенсивності дифузного розсіяння променів і залишкового електроопору передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка генерує тип структури близького порядку заміщення, за різних температур відпалу.

3. Виявлено, що температурна залежність *рівноважного* залишкового електроопору *концентрованих* стопів ГЦК-Ni-Al має виразний **немонотонний** характер, що обумовлений не тільки розсіянням електронів на нелокалізованих збудженнях (наприклад, магнонах тощо), але й переважно їх розсіянням на точкових дефектах заміщення, які перерозподіляються, додержуючись близького порядку, але по-різному залежно від температури відпалу: від атомарних конфігурацій у близькому оточенні, що в середньому нагадують заміщення за надструктурним типом $L1_2$, до конфігурацій оточення, що відповідають надструктурному типу $L1_0$, або кластерів з однакових атомів. Таке пояснення потребує суттєвої модифікації вже наявних моделей електропровідності зазначених стопів.

4. Немонотонна залежність оціненого часу релаксації залишкового електроопору для *концентрованого* ГЦК-стопу Ni-Al від температури має виразний **неарреніюсів** характер і є обумовленою дифузійною перебудовою близького порядку не тільки перестрибуваннями атомів алюмінію і нікелю у вузли першої координаційної сфери навколо них, але й стрибками цих атомів заміщення за її межі. Таке пояснення також потребує істотної модифікації вже запропонованих моделей транспортних характеристик стопів.

5. Кут нахилу лінії прогнозованої часової залежності логаритму різниці поточної і рі-

вноважної інтенсивностей дифузного розсіяння променів (в околі того хвильового вектора, що генерує тип структури близького порядку) щодо вісі часу *немонотонним* чином змінюється з підвищенням температури відпалу.

6. У рамках застосованих моделей кінетики першого й другого порядків оцінено найбільші характерні часи релаксації залишкового електроопору і мікротвердості після загартування, а також їх рівноважні значення для *низькоконцентрованих* стопів ГЦК-Ni-Al за різних температур відпалу. Спрогнозовано максимальний характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка домінує у відображенні структури атомового порядку, за різних температур відпалу стопів.

7. Релаксація близького порядку у стан рівноваги для твердих розчинів ГЦК-Ni-Al супроводжується перетворенням його початкового типу саме у близьке впорядкування в цілому, причім, відносна кількість кластерів структури, що утворюється, збільшується з плином часу. Це узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання локального атомового впорядкування з використанням методи Монте-Карло та моделю неоднорідного близького порядку.

8. З плином часу відпалу схильність атомів заміщення алюмінію та ніклю до близького впорядкування в різних координаційних сферах у стопі може як поглиблюватися (у 6-й, 9-й та ін. сферах), так і послаблюватися аж до близького розшарування (у 1–5-й, 7-й, 8-й та ін. сферах).

9. Термодинаміку і кінетику атомового (пере)розподілу в суттєвій мірі може обумовлювати *температурозалежна* «деформаційна» взаємодія між атомами алюмінію у ГЦК-ніклі, яка має значення енергій порядку декількох десятих часток електронвольтів (за модулем), поряд з іншими внесками, зокрема, магнетним, у енергію «змішання» атомів алюмінію та ніклю.

10. Методом статичних концентраційних хвиль передбачено можливість різних типів надструктур у гексагональній підґратниці втілення у квазібінарних твердих розчинах типу $C32-(Ti,W)B_2$ і визначено обмеження на параметри міжатомових взаємодій, що відповідають стабільності («вигідності») таких структур, а також характер термодинаміки їх утворення.

11. Запропоновано модель кінетики атомового порядку в метастабільних твердих розчинах типу $C32-(Ti,W)B_2$, яка враховує стрибки металевих атомів в межах перших двох координаційних сфер.

12. Побудовано залежність інтенсивності дифузного розсіяння променів від часу відпалу для різних хвильових векторів \mathbf{k} з врахуванням її залежності від температури конденсації речовини у нестехіометричну кристалічну сполуку $C32-(Ti,W)B_2$ в квазібінарній системі WB_2-TiB_2 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Laval J. X-ray study of the lattice dynamics of sodium chloride / J. Laval // *Bull. Soc. Franc. Mineral.* — 1941. — Vol. 64. — P. 1; J. Laval // *J. Phys. Radium.* — 1954. — Vol. 15. — P. 545, 658.
2. Джеймс Р. *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей* / Джеймс Р. — Москва : Изд-во иностр. лит., 1950.
3. Кривоглаз М. А. Теория теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами / М. А. Кривоглаз // *Физ. мет. и металловед.* — 1962. — Т. 13. — Вып. 4. — С. 481–492.
4. Семеновская С. В. Изучение фононного спектра неупорядоченного твердого раствора состава Ni_3Fe методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / С. В. Семеновская, Я. С. Уманский // *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Техн. физика.* — 1964. — Т. 157, № 5. — С. 1103–1106.
5. Климович Л. Г. Экспериментальное исследование частот нормальных колебаний в никеле при различных температурах / Л. Г. Климович, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, М. Я. Фишкис // *Физ. мет. и металловед.* — 1968. — Т. 25. — Вып. 6. — С. 1029–1035.
6. Семеновская С. В. Некоторые аномалии в температурной зависимости теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей никелем / С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, М. Я. Фишкис // *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Физика.* — 1968. — Т. 180. — № 6. — С. 1337–1339.
7. Walker C. B. X-Ray Compton Scattering for Aluminum / C. B. Walker // *Phys. Rev.* — 1956. — Vol. 103. — No. 3. — P. 558–561.
8. Кривоглаз М. А. Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами. 1. Феноменологическая теория / М. А. Кривоглаз // *Журн. эксп. и теор. физики.* — 1956. — Т. 31. — Вып. 4. — С. 625–635.
9. Cowley J. M. X-Ray Measurement of Order in Single Crystals of Cu_3Au / J. M. Cowley // *J. of Appl. Phys.* — 1950. — Vol. 21. — P. 24–30.
10. Moss S. C. X-Ray Measurement of Short-Range Order in Cu_3Au / S. C. Moss // *J. of Appl. Phys.* — 1964. — Vol. 35. — P. 3547–3553.
11. Кривоглаз М. А. Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов твердыми растворами. III. Учет геометрических искажений решетки / М. А. Кривоглаз // *Журн. эксп. и теор. физики.* — 1958. — Т. 34. — Вып. 1. — С. 204–218.

12. Семеновская С. В. О возможности одновременного учета эффектов статических искажений, ближнего порядка и тепловых колебаний атомов в диффузном рассеянии рентгеновских лучей поликристаллическими твердыми растворами замещения / С. В. Семеновская, А. Г. Хачатурян // Физ. тверд. тела. — 1965. — Т. 7. — № 11. — С. 3270–3277.
13. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / Кривоглаз М. А. — Москва : Наука, 1967. — 336 с.
14. Кривоглаз М. О. Вплив геометричних спотворень кристалічних ґрат на розсіяння рентгенових променів і теплових нейтронів багатокомпонентними неупорядкованими твердими розчинами / М. О. Кривоглаз, О. О. Тихонова // Укр. фіз. журн. — 1958. — Т. 3. — № 3. — С. 297–312.
15. Лифшиц И. М. Некоторые соображения о двойниковании кальцита / И. М. Лифшиц, Н. В. Обреимов // Изв. Акад. наук СССР. Сер.: Физич. — 1948. — Т. 12. — № 2. — С. 65–80.
16. Okamoto D. H. Phase Equilibria in the System Ni–Al / D. H. Okamoto // J. of Phase Equilibrium. — 1993. — Vol. 14. — No. 2. — P. 257–271.
17. Thomas H. Über den elektrischen widerstand von heizleiterlegierungen aus eisen-chrom-aluminum / H. Thomas // Zeitschrift für Metallkunde. — 1950. — Vol. 41. — P. 185–190.
18. Thomas H. Über den elektrischen widerstand von heizleiterlegierungen aus eisen-chrom-aluminum / H. Thomas // Zeitschrift für Physik. — 1951. — Vol. 129. — P. 219–232.
19. Лившиц Б. Г. Электрическое сопротивление сплавов Ni₃Fe содержащих молибден / Б. Г. Лившиц, М. П. Равдель // Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Техн. физика. — 1953. — Т. 93. — № 6. — С. 1033–1035.
20. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Лившиц Б. Г. — Москва : Машгиз, 1956. — 368 с.
21. Ordered Alloys: Structure, Applications and Physical Metallurgy : Proc. III. Bolton Landing Conference / W. Gaudig, P. Okamoto, G. Schans, G. Tromas, H. Warlimont. — Louisiana : Claiton's Publ. Co. Baton Rouge, 1970. — P. 347–363.
22. Spruiell J. E. X-Ray Study of Short-Range Order in Nickel Alloys Containing 10.7 and 20.0 at.% Molybdenum / J. E. Spruiell, E. E. Stansbury // J. of Phys. and Chem. of Solids. — 1965. — Vol. 26. — Issue 5. — P. 811–822.
23. Ruedl E. Electron Diffraction and Electron Microscopic Study of Long- and Short-Range Order in Ni₄Mo and of the Substructure Resulting From Ordering / E. Ruedl, P. Delavignette,

-
- S. Amelinckx // *phys. status solidi (b)*. — 1968. — Vol. 28. — P. 305–328.
24. Кацнельсон А. А. Локальный порядок в сплаве Ni–Al (6.3 ат.% Al) и его влияние на физические свойства / А. А. Кацнельсон, П. Ш. Дажаев // *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*. — 1970. — № 4. — С. 23–29.
25. Кацнельсон А. А. Процессы установления ближнего порядка в неравновесных твердых растворах / А. А. Кацнельсон // *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*. — 1977. — № 10. — С. 17–24.
26. Хачатурян А. Г. Роль вакансий в термодинамике образования устойчивых сегрегаций и однородных твердых растворов / А. Г. Хачатурян // *Физ. тверд. тела*. — 1971. — Т. 13. — № 8. — С. 2417–2423.
27. Hornbogen E. Distribution of Coherent Particles in Nickel Alloys / E. Hornbogen, M. Roth // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 1967. — Vol. 58. — P. 842–855.
28. Geng H. Y. Order-Disorder Effects on the Equation of State for FCC Ni–Al Alloys / H. Y. Geng, M. H. F. Sluiter, N. X. Chen // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72. — No. 1. — P. 014204–014210.
29. Gentry W. O. Precipitation in Ni–11.1 at.% Al and Ni–13.8 at.% Al Alloys / W. O. Gentry, M. E. Fine // *Acta Metall.* — 1972. — Vol. 20. — No. 2. — P. 181–190.
30. Corey C. L. The Ordering Transition in Ni₃Al Alloys / C. L. Corey, B. Z. Rosenblum, G. M. Greene // *Acta Metall.* — 1973. — Vol. 21. — No. 7. — P. 837–844.
31. Soffa W. A. Decomposition and Ordering Processes Involving Thermodynamically First-Order Order ↔ Disorder Transformations / W. A. Soffa, D. E. Laughlin // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 11. — P. 3019–3028.
32. Georgopoulos P. The Defect Arrangement in (Non-Stoichiometric) β′-NiAl / P. Georgopoulos, J. B. Cohen // *Acta Metall.* — 1981. — Vol. 29. — No. 8. — P. 1535–1551.
33. Epperson J. E. The Local Atomic Order of a Ni–12.7 at.% Al Alloy Quenched From 1323 K / J. E. Epperson, P. Fürnrohr // *Acta Crystallogr. A*. — 1983. — Vol. 39. — P. 740–746.
34. Klaiber F. Investigation of Short-Range Order in Ni–10 at.% Al Single Crystals by Diffuse X-Ray Scattering / F. Klaiber, B. Schönfeld, G. Kostorz // *Acta Crystallogr. A*. — 1987. — Vol. 43. — P. 525–533.
35. Chassagne F. X-Ray Diffuse Scattering Investigation of Different States of Local Order in Ni–Al Solid Solutions / F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrac, P. Cenedese, S. Lefebvre // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 9. — P. 2329–2338.

-
36. Schönfeld B. Diffuse Scattering of Ni–Al / B. Schönfeld, L. Reinhard, G. Kostorz, W. Bühner // *Acta Materialia*. — 1997. — Vol. 45. — No. 12. — P. 5187–5194.
37. Schönfeld B. Short-Range Order and Pair Interactions in Binary Nickel Alloys / B. Schönfeld // *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* : eds. P. E. A. Turchi, A. Gonis. — New York : Plenum Press, 1994. — P. 175–178.
38. Schönfeld B. Static Atomic Displacements in Ni-Rich Ni–Al / B. Schönfeld, G. Kostorz, M. Celino, V. Rosato // *Europhysics Letters*. — 2001. — Vol. 54. — No. 4. — P. 482–487.
39. Schönfeld B. Local Atomic Arrangements in Binary Alloys / B. Schönfeld // *Progr. in Mater. Sci.* — 1999. — Vol. 44. — No. 5. — P. 435–543.
40. Татаренко В. А. Магнитные межатомные взаимодействия и упорядочение атомов в нестехиометрических сплавах Ni–Al типа L_{12} / В. А. Татаренко, В. В. Односум, Ю. Н. Коваль, Г. Е. Монастырский // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2003. — Т. 25. — № 9. — С. 1111–1131.
41. Кулиш Н. П. Двухфононное рассеяние с учетом нулевых колебаний атомов / Н. П. Кулиш, Н. А. Мельникова, П. В. Петренко, В. Г. Порошин, Н. Л. Цыганов // *Изв. вузов СССР. Сер.: Физика*. — 1989. — Т. 32. — № 2. — С. 82–86.
42. Порошин В. Г. Учет фактора поглощения наклонной геометрии в дифрактометрии упорядочивающихся систем / В. Г. Порошин, Н. П. Кулиш // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 1999. — Т. 21. — № 10. — С. 75–79.
43. Georgopoulos P. The Determination of Short-Range Order and Local Atomic Displacements in Disordered Binary Solid Solutions / P. Georgopoulos, J. B. Cohen // *Supplément au J. de Physique Colloques*. — 1977. — Vol. 38. — No. 7. — P. 191–196.
44. Cohen J. B. The Internal Structure of Guinier–Preston Zones in Alloys / J. B. Cohen // *Solid State Physics*. — 1986. — Vol. 39. — P. 131–206.
45. Zhu X.-M. Monte Carlo Calculation of A_3B (111) Ordering Transition and Surface X-Ray Intensities / X.-M. Zhu, H. Zabel // *Acta Crystallogr. A*. — 1990. — Vol. 46. — P. 86–94.
46. Rahman S. H. The Local Domain Configuration in Partially Ordered $AuCu_3$ / S. H. Rahman // *Acta Crystallogr. A*. — 1993. — Vol. 49. — P. 68–79.
47. Rahman S. H. The Videographic Method: a New Procedure for the Simulation and Reconstruction of Real Structures / S. H. Rahman // *Acta Crystallogr. A*. — 1993. — Vol. 49. — P. 56–68.
48. Rahman S. H. Simulation of Short-Range Order in F.C.C. Alloys / S. H. Rahman, M. Rodewald // *Acta Crystallogr. A*. — 1995. — Vol. 51. — P. 153–158.

-
49. Osaka K. X-Ray Study of the Short-Range Order Structure in Cu–24.3 at.% Mn Alloy / K. Osaka, T. Takama // *Acta Materialia*. — 2002. — Vol. 50. — No. 6. — P. 1289–1296.
50. Hata S. Short Range Order Structures in FCC-Based Ni–Mo Studied by High Resolution Transmission Electron Microscopy with Image Processing / S. Hata, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura, D. Shindod, K. Oki // *Materials Sci. and Eng.: A*. — 2001. — Vol. 312. — No. 1–2. — P. 160–167.
51. Бокоч С. М. Кинетика ближнего упорядочения твердых растворов замещения (по данным о рассеянии разного типа волн). III. Локальные атомные конфигурации в неупорядоченных твердых растворах Ni–Mo с ближним порядком / С. М. Бокоч, М. П. Кулиш, Т. Д. Шатний // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2004. — Т. 26. — № 5. — С. 627–639.
52. Khachaturyan A. G. *Theory of Structural Transformations in Solids* / Khachaturyan A. G. — New York : John Wiley & Sons, 1983.
53. Sitaud B. Equilibrium and Kinetics of Local Ordering in Ni(Al) Solid Solutions / B. Sitaud, O. Dimitrov // *J. of Phys.: Condens. Matter*. — 1990. — Vol. 2. — No. 34. — P. 7061–7076.
54. Кидин И. Н. Кинетика изменений ближнего порядка в бинарных сплавах / И. Н. Кидин, М. А. Штремель // *Физ. мет. и металлостроение*. — 1961. — Т. 11. — С. 641–649.
55. Cook H. E. The Kinetics of Clustering and Short-Range Order in Stable Solid Solutions / H. E. Cook // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. — 1969. — Vol. 30. — No. 10. — P. 2427–2437.
56. Татаренко В. А. Прямі і непрямі методи аналізу міжатомної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільно впакованих твердих розчинах заміщення (втілення) / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // *Успехи физ. мет.* — 2002. — Т. 3. — № 2. — P. 111–236.
57. Dahmani C. E. Temperature Dependences of Atomic Order Relaxations in Ni–Pt and Co–Pt Alloys / C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes // *Acta Metall.* — 1985. — Vol. 33. — No. 3. — P. 369–377.
58. Штремель М. А. Ближний порядок в сплавах с объемноцентрированной кубической решеткой (равновесия и кинетика) / М. А. Штремель, Ф. Ф. Сатдарова // *Физ. мет. и металлостроение*. — 1969. — Т. 27. — Вып. 3. — С. 396–407.
59. Püschl W. The Kinetics of Stable Heterogeneous Binary Systems / W. Püschl, H. P. Aubauer // *phys. stat. solidi (b)*. — 1980. — Vol. 102. — No. 2. — P. 447–457.

-
60. G. Bessenay. Mesures d'intensité diffuse sur monocristal en rayonnement synchrotron: mise au point de l'appareillage et tests — Aspects structuraux et cinétiques de l'ordre local dans des alliages Au–Cu: PhD Thesis. — France : Université Pierre and Marie Curie, 1986.
61. Кацнельсон А. А. Влияние ближнего упорядочения на электросопротивление и магнетосопротивление сплава никель–алюминий (6,3 ат.% Al) / А. А. Кацнельсон, А. М. Силонов, В. М. Силонов // Физ. мет. и металловед. — 1972. — Т. 33. — Вып. 6. — С. 1267–1270.
62. Leonov D. S. Kinetics Parameters of Atomic Migration and Diffuse Scattering of Radiations within the F.C.C.-Ni–Al Alloys / D. S. Leonov, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitskiy // Defect and Diffusion Forum. — 2008. — Vol. 273–276. — P. 520–524.
63. Mekhrabov A. O. Modelling and Monte Carlo simulation of the atomic ordering processes in Ni₃Al intermetallics / A. O. Mekhrabov, M. Vedat Akdeniz // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. — 2007. — Vol. 15. — No. 2. — P. 1–12.
64. Slezov V. V. Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solutions / Slezov V. V. — Chichester : Harwood Academic, 1995. — 214 p.
65. Хачатурян А. Г. Микроскопическая теория диффузии в кристаллических твердых растворах и временная эволюция диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов / А. Г. Хачатурян // Физ. тверд. тела. — 1967. — Т. 9. — № 9. — С. 2594–2603.
66. Хачатурян А. Г. Определение атомарных характеристик диффузии методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / А. Г. Хачатурян // Физ. тверд. тела. — 1969. — Т. 11. — № 12. — С. 3534–3537.
67. Кривоглаз М. А. Влияние электронов проводимости на рассеяние нейтронов кристаллами / М. А. Кривоглаз // Журн. эксп. и теор. физики. — 1961. — Т. 40. — Вып. 6. — С. 1812–1824.
68. Darken L. S. Diffusion, Mobility and Their Interrelation Through Free Energy in Binary Metallic Systems / L. S. Darken // AIME Transactions. — 1948. — Vol. 175. — P. 184–189.
69. Okamoto P. R. On Short-Range Order and Microdomains in the Ni₄Mo System / P. R. Okamoto, G. Thomas // Acta Metall. — 1971. — Vol. 19. — No. 8. — P. 825–841.
70. Das S. K. Short-Range Order in Ni–Mo, Au–Cr, Au–V and Au–Mn Alloys / S. K. Das, P. R. Okamoto, P. M. J. Fischer, G. Thomas // Acta Metall. — 1971. — Vol. 21. — No. 7. — P. 913–928.
71. Hata S. Semi-Quantitative High Resolution Electron Microscopy of Short-Range Ordered

-
- Ni₄Mo / S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki // *Jpn. Surface Analls.* — 1997. — Vol. 3. — No. 2. — P. 401–404.
72. Hata S. Monte Carlo Study of Ordering Processes in FCC-Based Ni–Mo Alloys / S. Hata, H. Fujita, C. G. Schlesier, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki // *Materials Transaction, The Jpn. Institute of Metals.* — 1998. — Vol. 39. — No. 1. — P. 133–138.
73. Hata S. Short Range Order in Ni₄Mo and its High Resolution Electron Microscope Images / S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki, D. Shindo // *Acta Materialia.* — 1998. — Vol. 46. — No. 14. — P. 4955–4961.
74. Hata S. Interpretation of high resolution transmission electron microscope images of short range ordered Ni₄Mo / S. Hata, D. Shindo, N. Kuwano, S. Matsumura, K. Oki // *Materials Transaction, The Jpn. Institute of Metals.* — 1998. — Vol. 39. — No. 9. — P. 914–919.
75. Hata S. HRTEM Image Contrast of Short Range Order in Ni₄Mo / S. Hata, D. Shindo, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura, K. Oki // *Micron.* — 2000. — Vol. 31. — No. 5. — P. 533–538.
76. Hata S. Atomistic Microstructures in Short-Range Ordered Alloys / S. Hata, S. Matsumura // *The Crystallographic Society of Jpn.* — 2002. — Vol. 44. — No. 4. — P. 225–233.
77. de Fontaine D. k-Space Symmetry Rules for Order–Disorder Reactions / D. de Fontaine // *Acta Metall.* — 1975. — Vol. 23. — No. 5. — P. 553–571.
78. Cook H. E. Continuous Transformations / H. E. Cook // *Materials Sci. and Eng.* — 1976. — Vol. 25. — P. 127–134.
79. de Fontaine D. Configurational Thermodynamics of Solid Solutions / D. de Fontaine // *Solid State Physics* : eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. — New York : Academic Press. — 1979. — Vol. 34. — P. 73–274.
80. Chen H. Measurements of the Ordering Instability in Binary Alloys / H. Chen, J. B. Cohen // *Acta Metall.* — 1979. — Vol. 27. — No. 2. — P. 603–611.
81. Chen H. Pretransition Phenomena in First-Order Order–Disorder Transitions / H. Chen, J. B. Cohen // *Metallurg. and Mater. Trans. A.* — 1981. — Vol. 12. — No. 4. — P. 575–579.
82. Kulkarni U. D. Phase Separation During the Early Stages of Ordering in Ni₃Mo / U. D. Kulkarni, S. Banerjee // *Acta Metall.* — 1998. — Vol. 36. — No. 2. — P. 413–424.
83. Banerjee S. Initial Stages of Ordering in Ni₃Mo — Thermal and Irradiation Ordering Experiments / S. Banerjee, U. D. Kulkarni, K. Urban // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 1. — P. 35–48.
84. Arya A. A First-Principles Thermodynamic Approach to Ordering in Ni–Mo Alloys / A.

-
- Arya, S. Banerjee, G. P. Das, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee // *Acta Materialia*. — 2001. — Vol. 49. — No. 17. — P. 3575–3587.
85. Arya A. Effect of Chromium Addition on the Ordering Behaviour of Ni–Mo Alloy: Experimental Results vs. Electronic Structure Calculations / A. Arya, G. K. Dey, V. K. Vasudevan, S. Banerjee // *Acta Materialia*. — 2002. — Vol. 50. — No. 14. — P. 3301–3315.
86. Mookerjee A. A. First-Principles Thermodynamic Approach to Ordering in Binary Alloys / A. Mookerjee, T. Saha-Dasgupta, I. Dasgupta, A. Arya, S. Banerjee, G. P. Das // *Bulletin of Material Science*. — 2003. — Vol. 26. — No. 1. — P. 79–89.
87. Cook H. E. Brownian Motion in Spinodal Decomposition / H. E. Cook // *Acta Metall.* — 1970. — Vol. 18. — No. 3. — P. 297–306.
88. Cook H. E. A Model for Diffusion on Cubic Lattices and its Application to the Early Stages of Ordering / H. E. Cook, D. de Fontaine, J. E. Hillard // *Acta Metall.* — 1969. — Vol. 17. — No. 6. — P. 765–773.
89. Татаренко В. А. Параметри кінетики релаксації близького порядку й взаємодії атомів в бінарних ГЦК-твердих розчинах заміщення за даними про часову еволюцію дифузного розсіювання випромінювань / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2002. — Т. 24. — № 10. — С. 1335–1350.
90. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / Кривоглаз М. А. — Киев : Наукова думка, 1983. — 408 с.
91. Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах / Кривоглаз М. А. — Киев : Наукова думка, 1984. — 288 с.
92. Порошин В. Г. Межатомные корреляции в сплаве Ni–11.8 at.% Mo / В. Г. Порошин, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, Н. А. Мельникова // *Физ. тверд. тела*. — 1999. — Т. 41. — № 12. — С. 2121–2126.
93. Бокоч С. М. Параметры релаксации электросопротивления и диффузного рассеяния в бинарных растворах замещения ГЦК-Ni–Mo / С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, С. П. Репецкий, В. А. Татаренко // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2002. — Т. 24. — № 5. — С. 691–704.
94. Poroshin V. G. Consideration of the Radiation Absorption Factor in the Case of Oblique Geometry in Diffractometry of Ordering Systems / V. G. Poroshin, N. P. Kulish // *Met. Phys. and Advanced Technologies*. — 2001. — Vol. 19. — No. 10. — P. 1367–1375.
95. Poroshin V. G. Short-Range Order in Ni–11.8 at.% Mo Alloy / V. G. Poroshin, N. P. Kul-

- ish, P. V. Petrenko et al. // *The Phys. of Met. and Metallogr.* — 1999. — Vol. 87. — No. 2. — P. 145–153.
96. Kulish M. P. Nature of Short-Range Order in Ni–Mo Alloys / M. P. Kulish, N. O. Mel'nikova, P. V. Petrenko, V. G. Poroshin // *Met. Phys. and Advanced Technologies.* — 2001. — Vol. 19. — No. 9. — P. 1147–1155.
97. Наумова М. М. Изучение элементарных актов диффузии методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский // *Физ. тверд. тела.* — 1970. — Т. 12. — № 4. — С. 976–982.
98. Bley F. Wave Vector Dependent Kinetics of Short-Range Ordering in $^{62}\text{Ni}_{0.765}\text{Fe}_{0.235}$, Studied by Neutron Diffuse Scattering / F. Bley, Z. Amilius, S. Lefebvre // *Acta Metall.* — 1988. — Vol. 36. — No. 7. — P. 1643–1652.
99. Наумова М. М. Определение энергии активации диффузии методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / М. М. Наумова, С. В. Семеновская // *Физ. тверд. тела.* — 1970. — Т. 13. — № 12. — С. 3632–3633.
100. Chen H. A Comparison of Experiment and the Theory of Continuous Ordering / H. Chen, J. V. Cohen // *Supplément au J. de Physique Colloques.* — 1977. — Vol. 38. — No. 7. — P. 314–331.
101. Banerjee S. Order–Disorder Transformation in Ni_4Mo Under Electron Irradiation in a High-Voltage Electron Microscope / S. Banerjee, K. Urban, M. Wilkens // *Acta Metall.* — 1984. — Vol. 32. — No. 3. — P. 299–311.
102. Калинович Д. Ф. О состоянии никеля в никельмолибденовом сплаве (краткое сообщение) / Д. Ф. Калинович, И. И. Ковенский, М. Д. Смолин // *Физ. мет. и металловед.* — 1968. — Т. 26. — Вып. 4. — С. 762–764.
103. Бокоч С. М. Кинетика ближнего упорядочения твердых растворов замещения (по данным о рассеянии разного типа волн). I. Микроскопические параметры миграции атомов в ГЦК-Ni–Mo в Фурье-представлении / С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2004. — Т. 26. — № 3. — С. 387–406.
104. Гоманьков В. И. Процессы упорядочения в Ni_3Fe / В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, М. Н. Рукосуев // *Металлофизика. Сер.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов.* — 1968. — Вып. 20. — С. 105–108.
105. Радченко Т. М. Кінетика близького порядку та еволюція картини розсіяння випромінювань і електроопору в щільно впакованих твердих розчинах : дис. ... канд. фіз.-

мат. наук. / НАН України, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова ; Т. М. Радченко. — Київ, 2003.

106. Radchenko T. M. Proc. of the 1st Int'l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids—'DSL-2005': Aveiro, Portugal, 6–8 July, 2005 / eds. A. Öchsner, J. Grácio, F. Barlat ; T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, M. P. Kulish. — Aveiro : University of Aveiro, 2005. — Vol. 2. — P. 591.

107. Бокоч С. М. Кинетика ближнего упорядочения твердых растворов замещения (по данным о рассеянии разного типа волн). II. Параметры атомной микродиффузии в ГЦК-Ni-Mo / С. М. Бокоч, М. П. Кулиш, В. А. Татаренко, Т. М. Радченко // Металлофиз. и новейшие технол. — 2004. — Т. 26. — № 4. — С. 541–558.

108. Caplain A. Energies de formation et de migration des lacunes dans les alliages fer-nickel de structure C.F.C. par la methode de l'anisotropie magnetique induite / A. Caplain, W. Chambron // Acta Metall. — 1977. — Vol. 25. — No. 9. — P. 1001–1011 (in French).

109. Tatarenko V. A. The Application of Radiation Diffuse Scattering to the Calculation of Phase Diagrams of F.C.C. Substitutional Alloys / V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko // Intermetallics. — 2003. — Vol. 11. — No. 11–12. — P. 1319–1326.

110. Татаренко В. А. Параметри міжатомової взаємодії в ГЦК-сплаві заміщення Ni-Fe за експериментальними даними про магнітні характеристики та рівноважні значення інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань / В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, В. М. Надутов // Металлофиз. и новейшие технол. — 2003. — Т. 25. — № 10. — С. 1303–1319.

111. Chen L.-Q. Formation of Virtual Ordered States Along a Phase-Decomposition Path / L.-Q. Chen, A. G. Khachaturyan // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — No. 9. — P. 4681–4684.

112. Chen L. Q. Computer Simulation of Simultaneous Ordering, Decomposition and Strain-Induced Coarsening // Kinetics of Ordering Transformations in Metals / eds. H. Chen, V. K. Vasudevan ; L. Q. Chen, A. G. Khachaturyan. — Warrendale, Pennsylvania : TMS, 1992. — P. 197–206.

113. Chen L.-Q. Kinetics of Virtual Phase Formation During Precipitation of Ordered Intermetallics / L.-Q. Chen, A. G. Khachaturyan // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — No. 10. — P. 5899–5905.

114. Poduri R. Computer Simulation of the Kinetics of Order–Disorder and Phase Separation During Precipitation of δ' (Al₃Li) in Al–Li Alloys / R. Poduri, L.-Q. Chen // Acta Materialia. — 1997. — Vol. 45. — No. 1. — P. 245–255.

-
115. Poduri R. Computer Simulation of Atomic Ordering and Compositional Clustering in the Pseudobinary $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{V}$ System / R. Poduri, L.-Q. Chen // *Acta Materialia*. — 1998. — Vol. 46. — No. 5. — P. 1719–1729.
116. Wang Y. Field Kinetic Model and Computer Simulation of Precipitation of $L1_2$ Ordered Intermetallics from F.C.C. Solid Solution / Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachaturyan // *Acta Materialia*. — 1998. — Vol. 46. — No. 9. — P. 2983–3001.
117. Rubin G. Three-Dimensional Model of Precipitation of Ordered Intermetallics / G. Rubin, A. G. Khachaturyan // *Acta Materialia*. — 1999. — Vol. 47. — No. 7. — P. 1995–2002.
118. Фельдман Э. П. Кинетика упорядочения в двухкомпонентных сплавах типа AuCu_3 / Э. П. Фельдман, Л. И. Стефанович, К. В. Гуменник // *Изв. РАН. Сер.: Физич.* — 2006. — Т. 70. — № 7. — С. 1048–1050.
119. Kirkwood J. G. Order and Disorder in Binary Solid Solutions / J. G. Kirkwood // *J. of Chem. Phys.* — 1938. — Vol. 6. — P. 70–80.
120. Хачатурян А. Г. Нелинейные уравнения интегрального типа и их приложение к проблеме упорядочивающихся сплавов / А. Г. Хачатурян // *Физ. тверд. тела.* — 1963. — Т. 5. — № 1. — С. 26–35.
121. Хачатурян А. Г. Применение методики двух временных функций Грина к задаче упорядочивающегося сплава / А. Г. Хачатурян // *Физ. мет. и металловед.* — 1962. — Т. 13. — Вып. 4. — С. 493–501.
122. Хачатурян А. Г. Применение метода функций Грина к термодинамике растворов внедрения / А. Г. Хачатурян // *Физ. тверд. тела.* — Т. 5. — № 1. — С. 15–20; Нелинейные уравнения интегрального типа и их применение к исследованию кристаллической симметрии растворов внедрения / А. Г. Хачатурян // *Физ. тверд. тела.* — 1963. — Т. 5. — № 3. — С. 750–758.
123. Хачатурян А. Г. Некоторые вопросы теории упорядочения в растворах внедрения / А. Г. Хачатурян // *Проблемы металловедения и физики металлов.* — 1964. — Т. 8. — С. 373–381.
124. Хачатурян А. Г. Атомная структура упорядоченных фаз. Устойчивость относительно образования антифазных доменов / А. Г. Хачатурян // *Журн. эксп. и теор. физики.* — 1972. — Т. 63. — Вып. 4. — С. 1421–1434.
125. Khachaturyan A. G. The Problem of Symmetry in Statistical Thermodynamics of Substitutional and Interstitial Ordered Solid Solutions / A. G. Khachaturyan // *phys. status solidi (b)*. — 1973. — Vol. 60. — No. 1–2. — P. 9–37.

-
126. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / Хачатурян А. Г. — Москва : Наука, 1974. — 384 с.
127. Бадалян Д. А. Учет корреляции в упорядочивающемся бинарном твердом растворе / Д. А. Бадалян, А. Г. Хачатурян // Физ. тверд. тела. — 1970. — Т. 12. — № 2. — С. 439–447.
128. Кривоглаз М. А. Теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов твердыми растворами. II. Макроскопическая теория / М. А. Кривоглаз // Журн. эксп. и теор. физики. — 1957. — Т. 32. — Вып. 6. — С. 1368–1384.
129. Кривоглаз М. А. Теория упорядочивающихся сплавов / Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. — Москва : Физматгиз: 1958. — 288 с.
130. Матысина З. А. К теории упорядочения сплавов с параметром решетки, зависящим от состава и степени порядка / З. А. Матысина, А. А. Смирнов // Вопросы физики металлов и металловедения. — 1964. — № 19. — С. 136–147.
131. Кривоглаз М. А. Влияние неоднородностей кристаллической решетки на термодинамику газа квазичастиц в кристалле / М. А. Кривоглаз // Журн. эксп. и теор. физики. — 1958. — Т. 34. — Вып. 2. — С. 355–370.
132. Кривоглаз М. А. К теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавами / М. А. Кривоглаз, Тю Хао // Металлофизика. Сер.: Дефекты и свойства кристаллической решетки. — 1968. — Вып. 24. — С. 84–96.
133. Kohn W. Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal / W. Kohn // Physics Review Letters. — 1959. — Vol. 2. — P. 393–394.
134. Афанасьев А. М. Об особенности в законе дисперсии фононов, связанных с электрон-фононным взаимодействием / А. М. Афанасьев, Ю. Каган // Журн. эксп. и теор. физики. — 1962. — Т. 43. — Вып. 4. — С. 1456–1463.
135. Кацнельсон А. А. Электронная теория конденсированных сред / Кацнельсон А. А., Степанюк В. С., Фарберович О. В., Сас А. — Москва : Изд-во МГУ, 1990. — 240 с.
136. Moss S. C. Imaging the Fermi Surface Through Diffuse Scattering from Concentrated Disordered Alloys / S. C. Moss // Phys. Rev. Lett. — 1969. — Vol. 22. — P. 1108–1111.
137. Hashimoto Sh. Electron Diffraction Study on Diffuse Scattering from Disordered Cu_3Au Alloy / Sh. Hashimoto, Sh. Ogawa // J. of the Phys. Soc. of Jpn. — 1970. — Vol. 29. — P. 1402–1412.
138. Castles J. R. Short-Range Ordering of Vacancies and Fermi Surface of TiO / J. R. Castles, J. M. Cowley, A. E. C. Spargo // Acta Crystallogr. A. — 1971. — Vol. 27. — P. 376–383.

-
139. Sato K. Electron Diffraction Study on CuAu at Temperatures Above the Transition Point of Order–Disorder / K. Sato, D. Watanabe, Sh. Ogawa // *J. of the Phys. Soc. of Jpn.* — 1962. — Vol. 17. — P. 1647–1651.
140. Watanabe D. On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu₃Pd. iii. High Temperature Electron Diffraction Study / D. Watanabe // *J. of the Phys. Soc. of Jpn.* — 1959. — Vol. 14. — P. 436–443.
141. Муто Т. Теория явлений упорядочения в сплавах / Муто Т., Такаги Ю. — Москва : Изд. иностр. лит., 1959. — 130 с.
142. Даниленко В. М. Теория упорядочения ферромагнитных сплавов. I / В. М. Даниленко, А. А. Смирнов // *Физ. мет. и металловед.* — 1962. — Т. 14. — Вып. 3. — С. 337–347.
143. Даниленко В. М. Упорядочение ферромагнитных сплавов с гранецентрированной кубической решеткой / В. М. Даниленко, Д. Р. Риздвянецкий, А. А. Смирнов // *Физ. мет. и металловед.* — 1963. — Т. 15. — Вып. 2 — С. 194–202.
144. Риздвянецкий Д. Р. Упорядочение ферромагнитных сплавов с решеткой типа Fe₃Al / Д. Р. Риздвянецкий // *Вопросы физики металлов и металловедения.* — 1964. — № 19. — С. 102–115.
145. Риздвянецкий Д. Р. Упорядкування ферромагнетних сплавів з кристалічною граткою типу Fe₃Al / Д. Р. Риздвянецкий // *Укр. фіз. журн.* — 1964. — Т. 9. — № 2. — С. 218–220.
146. Bell G. M. The Effect of Sub-lattice Order in Binary Alloys with one Magnetic Components. I / G. M. Bell, D. A. Lavis // *Philos. Mag.* — 1965. — Vol. 11. — No. 113. — P. 937–953.
147. Lavis D. A. The Effect of Sub-lattice Order in Binary Alloys with one Magnetic Component. III / D. A. Lavis, G. M. Bell // *Philos. Mag.* — 1967. — Vol. 15. — No. 131. — P. 587–601.
148. Bell G. M. The Effect of Sub-lattice Order in Binary Alloys with one Magnetic Component. II / G. M. Bell, W. M. Fairbairn // *Philos. Mag.* — 1966. — Vol. 13. — No. 123. — P. 477–492.
149. Inden G. The Role of Magnetism in the Calculation of Phase Diagrams / G. Inden // *Physica B.* — 1981. — Vol. 103. — No. 1. — P. 82–100.
150. Инден Г. Взаимное влияние магнитного и химического упорядочения / Г. Инден // *Диаграммы фаз в сплавах : сб.* — Москва : Мир, 1986. — С. 114–127.

-
151. Huberman B. A. Coupled Order Parameters, Lattice Disorder, and Magnetic Phase Transitions / B. A. Huberman, W. Streifer // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12. — P. 2741–2746.
152. Takhir-Kheli R. A. Simultaneous Occurrence of Magnetic and Spatial Long-Range Order in Binary Alloys / R. A. Takhir-Kheli, T. Kawasaki // *J. of Phys. C: Solid State Physics.* — 1977. — Vol. 10. — No. 12. — P. 2207–2210.
153. Morán-López J. L. Ferromagnetism and Spatial Long-Range Order in Binary Alloys / J. L. Morán-López, L. M. Falicov // *J. of Phys. C: Solid State Physics.* — 1980. — Vol. 13. — No. 9. — P. 1715–1723.
154. Morán-López J. L. Atomic Ordering and Ferromagnetism in Binary Alloys / J. L. Morán-López, L. M. Falicov // *Solid State Commun.* — 1979. — Vol. 31. — No. 5. — P. 325–328.
155. Billard L. Short-range and Long-Range Ordering in Ferromagnetic Binary Alloys / L. Billard, P. Villemain, A. Chamberod // *J. of Phys. C: Solid State Physics.* — 1978. — Vol. 11. — No. 13. — P. 2815–2822.
156. Вонсовский С. В. Магнетизм / Вонсовский С. В. — Москва : Наука, 1971. — 1032 с.
157. Nash P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / P. Nash, M. F. Singleton, J. L. Murray; ed. P. Nash. — Metals Park, Ohio: ASM International, 1991. — Vol. 1, OH3-11.
158. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Ашкрофт Н., Мермин Н. — Москва : Мир, 1979. — Т. 2.
159. Kozubski R. Long-Range Ordering Kinetics and Ordering Energy in Ni₃Al-Based γ' Alloys / R. Kozubski, J. Soltys, M. C. Cadeville, V. Pieronn-Bohnes, T. H. Kim, P. Schwander, J. P. Hahn, G. Kostorz // *Intermetallics.* — 1993. — Vol. 1. — No. 3. — P. 139–150.
160. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Смарт Дж. — Москва : Мир, 1968. — 271 с.
161. Miracle D. B. The Physical and Mechanical Properties of Ni–Al / D. B. Miracle // *Acta Metall. et Materialia.* — 1993. — Vol. 41. — No. 3. — P. 649–985.
162. Divinski S. V. Self-Diffusion in Ordered Intermetallic Compounds with the $L1_2$ Structure / S. V. Divinski, L. N. Larikov // *Met. Phys. and Advanced Technologies.* — 1999. — Vol. 17. — No. 9. — P. 1009–1020.
163. Belashchenko K. D. The Kinetic Cluster-Field Method and its Application to Studies of $L1_2$ -Type Orderings in Alloys / K. D. Belashchenko, V. Yu. Dobretsov, I. R. Pankratov, G. D. Samolyuk, V. G. Vaks // *J. of Phys.: Condens. Matter.* — 1999. — Vol. 11. — No. 20. — P. 10593–10620.
164. Kozubski R. Long-Range Order Kinetics in Ni₃Al-Based Intermetallic Compounds with

$L1_2$ -Type Superstructure / R. Kozubski // *Progr. in Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 41. — No. 1–2. — P. 1–59.

165. Kerrache A. Monte-Carlo Simulation of Order–Disorder Kinetics in 2D and FCC Binary Alloys / A. Kerrache, H. Bouzra, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, M. A. Khan // *Computational Materials Science.* — 2000. — Vol. 17. — No. 2–4. — P. 324–330.

166. Oramus P. Monte Carlo Computer Simulation of Order–Order Kinetics in the $L1_2$ -Ordered Ni_3Al Binary System / P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, W. Pfeiler // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — No. 17. — P. 174109–174122.

167. Kerrache A. Ordering Kinetics in $L1_2$ and $L1_0$ Structures via a General Monte-Carlo Approach / A. Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, M. A. Khan // *Defect and Diffusion Forum.* — 2001. — Vol. 194–199. — P. 447–452.

168. Oramus P. Implementation of EAM-Potential Formalism with Monte-Carlo Simulation of ‘Order–Order’ Relaxations in Ni_3Al / P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, C. Massobrio, W. Pfeiler // *Defect and Diffusion Forum.* — 2001. — Vol. 194–199. — P. 453–460.

169. Pfeiler W. Atomic Ordering in Alloys: Stable States and Kinetics / W. Pfeiler, B. Sprušil // *Materials Sci. and Eng.: A.* — 2002. — Vol. 324. — No. 1–2. — P. 34–42.

170. Chassagne F. X-Ray Diffuse Scattering Investigation of Different States of Local Order in Ni–Al Solid Solutions / F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrak, P. Cenedese, and S. Lefebvre // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 9. — P. 2329–2338.

171. Afyouni M. SRO Relaxation in Dilute Ni–Al Solid Solution Through 4 K Resistometry / M. Afyouni, V. Pierron-Bohnes, M. Cadeville // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 9. — P. 2339–2347.

172. Kozubski R. Kinetics of Defect Recovery and Long-Range Ordering in Ni_3Al □ □ □ B—II. Atomic Jump Processes Studied by ‘Order–Order’ Relaxation Experiments / R. Kozubski, W. Pfeiler // *Acta Materialia.* — 1996. — Vol. 44. — No. 4. — P. 1573–1579.

173. Schönfeld B. Local Atomic Arrangements in Binary Alloys / Schönfeld B. — *ETH Zurich-Habilitations Schrift: Institut fuer Angewandte Physik*, 1993. — 483 p.

174. Vaks V. G. Configurational Interactions in Disordered and Ordered Alloys: General Relations and Phenomenological Analysis for the FCC-Based Ni–Fe and Ni–Al Systems / V. G. Vaks, V. V. Kamyshenko // *J. of Phys.: Condens. Matter.* — 1991. — Vol. 3. — No. 10. — P. 1351–1358.

175. Rhee J. Y. Optical, Magneto-Optical, and Magnetic Properties of Stoichiometric and

- Off-Stoichiometric γ' -Phase Ni_3Al Alloys / J. Y. Rhee, Yu. V. Kudryavtsev, Y. P. Lee // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — No. 4. — P. 045104–045111; Idzikowski B. Magnetic effects of structural disorder in the itinerant ferromagnet Ni_3Al studied by magnetic and neutron methods on stoichiometric and off-stoichiometric samples / B. Idzikowski, Yu. V. Kudryavtsev, Y.-H. Hyun, Y.-P. Lee, J. Klenke // *J. of Alloys and Compounds.* — 2006. — Vol. 423. — Iss. 1–2. — P. 267–273.
176. Sluiter M. A First-Principles Study of Phase Stability in Ni–Al and Ni–Ti Alloys / M. Sluiter, P. E. A. Turchi // *Materials Sci. and Eng.: A.* — 1992. — Vol. 152. — No. 1–2. — P. 1–8.
177. Beiden S. V. On the Significance of Local Lattice Distortions for Configurational Interactions in Substitutional Alloys / S. V. Beiden, V. G. Vaks // *Physics Letters A.* — 1992. — Vol. 163. — No. 3. — P. 209–213.
178. de Boer F. R. Exchange-Enhanced Paramagnetism and Weak Ferromagnetism in the Ni_3Al and Ni_3Ga Phases; Giant Moment Inducement in Fe-Doped Ni_3Ga / F. R. de Boer, C. J. Schinkel, J. Biesterbos, S. Proost // *J. of Appl. Phys.* — 1969. — Vol. 40. — No. 3. — P. 1049–1059.
179. Kortekaas T. F. M. Volume Magnetostriction in Ni_3Al and Ni–Pt Alloys and its Interpretation in the Band Model of Magnetism / T. F. M. Kortekaas and J. J. M. Franse // *J. of Phys. F: Met. Phys.* — 1976. — Vol. 6. — No. 6. — P. 1161–1176.
180. Sasakura H. Magnetization and Electrical Resistivity in Itinerant Electron Ferromagnet Ni_3Al / H. Sasakura, K. Suzuki, Y. Masuda // *J. of the Phys. Soc. of Jpn.* — 1984. — Vol. 53. — No. 1. — P. 352–358.
181. Sasakura H. Curie Temperature in Itinerant Electron Ferromagnetic Ni_3Al System / H. Sasakura, K. Suzuki, Y. Masuda // *J. of the Phys. Soc. of Jpn.* — 1984. — Vol. 53. — No. 2. — P. 754–759.
182. Semwal A. Low-Lying Magnetic Excitations in Ni_3Al and Their Suppression by a Magnetic Field / A. Semwal, S. N. Kaul // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60. — No. 18. — P. 12799–12809.
183. Scherrer P. NMR Study of Ordering Kinetics in Ni_3Al Alloys / P. Scherrer, C. Dimitropoulos, F. Borsa, S. Rubini // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57. — No. 17. — P. 10462–10469.
184. Бозорт Р. Ферромагнетизм / Бозорт Р. — Москва : Изд. иностр. лит., 1956. — 784 с.
185. Westbrook J. H. Intermetallic Compounds—Their Past and Promise / J. H. Westbrook //

Metallurg. and Mater. Trans. A. — 1977. — Vol. 8. — P. 1327–1360.

186. Westbrook J. H. Intermetallic Compounds / Westbrook J. H., Fleischer R. L. — New York : Wiley, 1995. — 1039 p.

187. Larikov L. N. Diffusion in Intermetallic Compounds // Intermetallic Compounds / eds. J. H. Westbrook, R. L. Fleischer; L. N. Larikov. — New York : Wiley, 1995.

188. Tammann G. Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse / G. Tammann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1903. — Vol. 37. — No. 1. — P. 303–313.

189. Kurnakov A. S. Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle / A. S. Kurnakov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1900. — Vol. 23. — No. 1. — P. 439–462.

190. Tammann G. Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. CXI. Über die Sprödigkeit metallischer Verbindungen / G. Tammann, K. Dahl // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1923. — Vol. 126. — No. 1. — P. 104–112.

191. Schneibel J. H. Creep-Behavior of a Nickel Aluminide / J. H. Schneibel, G. T. Petersen, C. T. J. Liu // Materials Research. — 1986. — Vol. 3. — P. 68–72.

192. Liu C. T. J. Ductile Ordered Intermetallic Alloys / C. T. J. Liu, J. O. Stiegler // Science. — 1984. — Vol. 226. — P. 636–642.

193. Aoki K. Improvement in Room-Temperature Ductility of the $L1_2$ Type Intermetallic Compound Ni_3Al by Boron Addition / K. Aoki, O. I. Izumi // J. of the Jpn. Institute of Metals. — 1979. — Vol. 43. — P. 1190–1196.

194. Sauthoff G. Intermetallics / Sauthoff G. — Wertheim : VCH, 1995. — 170 p.

195. Лариков Л. Н. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах / Лариков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М. — Киев : Наукова думка, 1975. — 214 с.

196. Mehrer H. Diffusion in intermetallics / H. Mehrer // Materials Transactions—The Jpn. Institute of Metals. — 1996 — Vol. 37. — No. 6. — P. 1259–1280.

197. Koiwa M. Diffusion in materials - History and recent developments / M. Koiwa // Materials Transactions—The Jpn. Institute of Metals. — 1998. — Vol. 39. — No. 12. — P. 1169–1179.

198. Nakajima K. Self-diffusion and Interdiffusion in Intermetallic Compounds / K. Nakajima, K. Nonaka, W. Sprengel, M. Koiwa // Materials Sci. and Eng.: A. — 1997. — Vol. 239—240. — P. 819–827.

-
199. Shi Y. Diffusion of ^{63}Ni and ^{114}In in the $\square\square$ -Phase Ni_3Al / Y. Shi, G. Froberg, H. Wever // *phys. status solidi (a)*. — 1995. — Vol. 152. — No. 2. — P. 361–375.
200. Frank St. Self-Diffusion of Ni in Single and Polycrystals of Ni_3Al —A Study of SIMS and Radiotracer Analysis / St. Frank, U. Sodervall, Chr. Herzig // *phys. status solidi (b)*. — 1995. — Vol. 191. — No. 1. — P. 45–55.
201. Handcock G. F. Diffusion in Intermetallic Compound NiAl / G. F. Handcock, B. R. McDonnell // *phys. status solidi (a)*. — 1971. — Vol. 4. — No. 1. — P. 143–151.
202. Elcock E. W. Vacancy Diffusion in Binary Ordered Alloys / E. W. Elcock, C. W. McCombie // *Phys. Rev. B*. — 1958. — Vol. 109. — No. 2. — P. 605–606.
203. Лариков Л. Н. Шести-прыжковый механизм диффузии в структуре $B2$ / Л. Н. Лариков, А. И. Носарь // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 1995. — Т. 11. — № 3. — С. 14–21.
204. Лариков Л. Н. Шести-прыжковый механизм диффузии в структуре $L1_2$ / Л. Н. Лариков, А. И. Носарь // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 1995. — Т. 11. — № 6. — С. 34–41.
205. Domian H. A. Towards Six-Jump Cycle Mechanism / H. A. Domian, H. I. Aaronson // *Diffusion in Body-Centered Cubic Metals*. — American Society for Metals, 1965. — P. 209–215.
206. Arita M. Diffusion Mechanisms in Ordered Alloys—A Detailed Analysis of Six-Jump Vacancy Cycle in the $B2$ Type Lattice / M. Arita, M. Koiwa, S. Ishioka // *Acta Metall.* — 1989. — Vol. 37. — No. 5. — С. 1363–1374.
207. Belova I. V. A Theory of Tracer Diffusion in Non-Stoichiometric Intermetallic Compounds / I. V. Belova, G. E. Murch // *Philos. Mag. A*. — 2002. — Vol. 82. — No. 2. — P. 269–283.
208. Divinski S. V. On the Six-Jump Cycle Mechanism of Self-Diffusion in NiAl / S. V. Divinski, Chr. Herzig // *Intermetallics*. — 2000. — Vol. 8. — No. 12. — P. 1357–1368.
209. Vogl G. Elementary Diffusion Jump of Iron Atoms in Intermetallic Phases Studied by Mossbauer-spectroscopy. 1. Fe–Al close to equiatomic stoichiometry / G. Vogl, B. Sepiol // *Acta Materialia*. — 1994. — Vol. 42. — No. 9. — P. 3175–3181.
210. Wever H. Diffusion Mechanism of Ni in Ni_3Al / H. Wever // *Defect Diffusion Forum*. — 1992. — Vol. 83. — P. 55–61.
211. Numakura H. Self-Diffusion Mechanism in Ni-Based $L1_2$ Type Intermetallic Compounds / H. Numakura, T. Ikeda, M. Koiwa, A. Almazouzi // *Philos. Mag. A*. — 1998. — Vol.

77. — No. 4. — P. 887–909.

212. Дивинський С. В. Закономірності дифузії в інтерметалідах та сплавах на основі перехідних металів : дис. д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.13 / Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова; С. В. Дивинський. — Київ, 2006. — 309 арк.

213. Frank St. Ni Tracer Diffusion in the *B2*-Compound NiAl: Influence of Temperature and Composition / St. Frank, S. V. Divinski, U. Södervall, Chr. Herzig // *Acta Materialia*. — 2001. — Vol. 49. — P. 1399–1411.

214. Kao C. R. On the Composition Dependencies of Self-Diffusion Coefficients in *B2* Intermetallic Compounds / C. R. Kao, Y. A. Chang // *Intermetallics*. — 1993. — Vol. 1. — No. 4. — P. 237–250.

215. Divinski S. V. Diffusion by Anti-Structure Defects in Non-Stoichiometric Intermetallic Compounds with *B2* and *L1₂* Structures / S. V. Divinski, L. N. Larikov // *J. of Phys.: Condens. Matter*. — 1997. — Vol. 9. — No. 37. — P. 7873–7883.

216. Divinski S. V. Solute Diffusion of Al-substituting Elements in Ni₃Al and the Diffusion Mechanism of the Minority Component / S. V. Divinski, St. Frank, U. Södervall, Chr. Herzig // *Acta Materialia*. — 1998. — Vol. 46. — P. 4369–4380.

217. Herzig Chr. Self-Diffusion in Gamma-TiAl: an Experimental Study and Atomistic Calculations / Chr. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin // *Intermetallics*. — 1999. — Vol. 7. — No. 3–4. — P. 389–404.

218. Mishin Yu. Diffusion in the Ti–Al System / Yu. Mishin, Chr. Herzig // *Acta Materialia*. — 2000. — Vol. 48. — No. 3. — P. 589–623.

219. Herzig Chr. Tracer Solute Diffusion of Nb, Zr, Cr, Fe, and Ni in Gamma-TiAl: Effect of Preferential Site Occupation / Chr. Herzig, T. Przeorski, M. Friesel, F. Hisker, S. V. Divinski // *Intermetallics*. — 2001. — Vol. 9. — No. 6. — P. 461–472.

220. Mishin Yu. Atomistic simulation of point defects and diffusion in *B2* NiAl. 1. Point defect energetics / Yu. Mishin, D. Farkas // *Philos. Mag. A*. — 1997. — Vol. 75. — No. 1. — P. 169–185; Mishin Yu. Atomistic simulation of point defects and diffusion in *B2* NiAl. 2. Diffusion mechanisms / Yu. Mishin, D. Farkas // *Philos. Mag. A*. — 1997. — Vol. 75. — No. 1. — P. 187–199.

221. Divinski S. V. The Ni Self-Diffusion in NiAl: An Experimental Investigation of the Temperature and Composition Dependencies and Atomistic Simulation of Diffusion Mechanisms / S. V. Divinski, St. Frank, Chr. Herzig, U. Södervall // *Solid State Phenomena*. — 2000. — Vol. 72. — P. 203–207.

-
222. Daw M. S. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals / M. S. Daw, M. I. Baskes // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 29. — No. 12. — P. 6443–6453.
223. Mishin Yu. Embedded-Atom Potential for $B2$ -NiAl / Yu. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65. — No. 22. — P. 224114–224127.
224. Eggersmann M. Diffusion in Intermetallic Phases of the Fe–Al System / M. Eggersmann, H. Mehrer // *Philos. Mag. A.* — 2000. — Vol. 80. — P. 1219–1244.
225. Korzhavyi P. A. Constitutional and Thermal Point Defects in $B2$ NiAl / P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, A. Y. Lozovoi, Y. K. Vekilov, I. A. Abrikosov, B. Johansson // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61. — No. 9. — P. 6003–6018.
226. Schaefer H.-E. High-Temperature Atomic Defect Properties and Diffusion Processes in Intermetallic Compounds / H.-E. Schaefer, K. Frenner, R. Würschum // *Intermetallics.* — 1999. — Vol. 7. — No. 3–4. — P. 277–287.
227. Kogachi M. Defect Structure in Al-Rich Composition Region in the \square -NiAl Intermetallic Compound Phase / M. Kogachi, Y. Takeda, T. Tanahashi // *Intermetallics.* — 1995. — Vol. 3. — No. 2. — P. 129–136.
228. Schaefer H.-E. Systematics of Thermal Defect Formation, Migration and of Self-Diffusion in Intermetallic Compounds / H.-E. Schaefer, K. Badura-Gergen // *Defect Diffusion Forum.* — 1997. — Vol. 143–147. — P. 193–208.
229. Meyer B. Atomic Defects in the Ordered Compound $B2$ Ni–Al: A Combination of *ab initio* Electron Theory and Statistical Mechanics / B. Meyer, M. Fähnle // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59. — No. 9. — P. 6072–6082.
230. Voter A. F. Computer-Simulation on Surfaces and [001] Symmetric Tilt Grain-Boundaries in Ni, Al, and Ni_3Al / A. F. Voter, S. P. Chen // *Material Research Society Symposium.* — 1987. — Vol. 82. — P. 175–184.
231. Бронфин М. Б. Исследование самодиффузии никеля в интерметаллиде Ni_3Al и чистом никеле / М. Б. Бронфин, Г. С. Булатов, И. А. Другова // *Физ. мет. и металловед.* — 1975. — Т. 40. — №. 2. — С. 363–366.
232. Hoshino K. Tracer Diffusion in Pure and Boron-Doped Ni_3Al / K. Hoshino, S. J. Rothman, R. S. Averback // *Acta Metall.* — 1988. — Vol. 36. — No. 5. — P. 1271–1279.
233. Hancock G. F. Diffusion of Nickel in Alloys Based on Intermetallic Compound $\square\square$ - Ni_3Al / G. F. Hancock // *phys. status solidi (a).* — 1971. — Vol. 7. — No. 2. — P. 535–547.
234. Frank St. The Effect of Composition and Temperature on Grain Boundary Diffusion of

-
- Ni-63 in Ni₃Al Alloys / St. Frank, Chr. Herzig // *Materials Sci. and Eng.* — 1997. — Vol. 239–240. — P. 882–888.
235. Athenes M. Antisite-Assisted Diffusion in the L1₂ Ordered Structure Studied by Monte-Carlo Simulations / M. Athenes, P. Bellon // *Philos. Mag. A.* — 1999. — Vol. 79. — No. 9. — P. 2243–2257.
236. Herzig Chr. Bulk and Grain Boundary Diffusion in Intermetallic Compounds / Chr. Herzig, S. V. Divinski // *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials* / ed. D. Gupta. — Norwich : William Adrei Inc., 2005. — P. 173–238.
237. Jung S. B. Diffusion of Cu, Fe and Si in L1₂-type Intermetallic Compound Ni₃Al / S. B. Jung, Y. Minamino, H. Araki, T. Yamane, K. Hirao, S. Sab // *Defect Diffusion Forum.* — 1993. — Vol. 95–98. — P. 859–894.
238. Fujiwar A. K. Measurement of Intrinsic Diffusion Coefficients of Al and Ni in Ni₃Al Using Ni/NiAl Diffusion Couples / A. K. Fujiwar, Z. Horita // *Acta Materialia.* — 2002. — Vol. 50. — No. 6. — P. 1571–1579.
239. Ikeda T. Single-Phase Interdiffusion in Ni₃Al / T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, M. Sprengel, H. Nakajima // *Acta Materialia.* — 1998. — Vol. 46. — No. 15. — P. 5369–5376.
240. Watanabe M. Measurements of Interdiffusion Coefficients in Ni–Al System / M. Watanabe, Z. Horita, M. Nemoto // *Defect Diffusion Forum.* — 1997. — Vol. 143–147. — P. 345–350.
241. Castaing J. Properties and Use of Diborides / J. Castaing, P. Costa // *Boron and Refractory Borides* / ed. V. I. Matkovich. — Berlin : Springer, 1977. — P. 19–30.
242. Kaga H. Synthesis of Hard Materials by Field Activation: the Synthesis of Solid Solutions and Composites in the TiB₂–WB₂–CrB₂ System / H. Kaga, E. M. Heian, Z. A. Munir // *J. of the American Ceramic Society.* — 2001. — Vol. 84. — No. 12. — P. 2764–2770.
243. Pohl A. EXAFS Studies of (Ti,W)B₂ Compounds / A. Pohl, P. Kizler, R. Telle, F. Aldinger // *Zeitschrift für Metallkunde.* — 1994. — Vol. 85. — No. 9. — P. 658–663.
244. Post B. Transition Metal Diborides / B. Post, F. W. Glaser, D. Moskowitz // *Acta Metall.* — 1954. — Vol. 2. — No. 1. — P. 20–25.
245. Telle R. The Quasibinary Systems CrB₂–TiB₂, CrB₂–WB₂, and TiB₂–WB₂ / R. Telle, E. Fender, G. Petzov // *J. Hard Mater.* — 1992. — Vol. 3. — P. 211–310.
- 246 Mitra I. Gefügeentwicklung und Plättchenwachstum im System der Übergangsmetallboride TiB₂, W₂B₅ und CrB₂ zur Dispersionsverstärkung von Carbidkeramik / I. Mitra // PhD

thesis. — Aachen : RWTH, 1998.

247. Lundström T. The Structure of Ru_2B_3 and WB_2 as Determined by Single Crystal Diffractometry, and Some Notes on the W–B system / T. Lundström // *Arkiv för Kemi*. — 1968. — Vol. 30. — No. 11. — P. 115–120.

248. Mitra I. Phase Formation During Anneal of Supersaturated TiB_2 – CrB_2 – WB_2 Solid Solutions / I. Mitra, R. Telle // *J. of Solid State Chem.* — 1997. — Vol. 133. — No. 1. — P. 25–30.

249. Hofer F. On the Detection of MX-Precipitates in Microalloyed Steels Using Energy-Filtering TEM / F. Hofer, P. Warbichler, B. Buchmayer, S. Kleber // *J. of Microscopy*. — 1996. — Vol. 184. — No. 3. — P. 163–174.

250. Кузьма Ю. Б. Системы Ti–W–B, Hf–Ta–B и Ta–W–B / Ю. Б. Кузьма, С. И. Сваричевская, В. С. Телегус // *Порошковая металлургия*. — 1969. — Т. 6. — № 1029. — С. 61–72.

251. Schmalzried C. Solid State Reactions in Transition Metal Diboride-Based Materials / C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, W. Mader // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 2001. — Vol. 92. — No. 11. — P. 1197–1209.

252. Shibuya M. Titanium Diboride–Tungsten Diboride Solid Solutions Formed by Induction-Field-Activated Combustion Synthesis / M. Shibuya, M. Kawata, M. Ohyanagi, Z. A. Munir // *J. of the American Ceramic Society*. — 2003. — Vol. 86. — No. 4. — P. 706–710.

253. Matzke H. Diffusion in Non-Metallic Solids, Vol. III/33 B1 / H. Matzke, V. V. Rondinella ; ed. D. L. Beke. — Berlin: Springer, 1999. — P. 5–59.

254. Schmidt H. Self-Diffusion of Boron in TiB_2 / H. Schmidt, G. Borchardt, C. Schmalzried, R. Telle, S. Weber, H. Scherrer // *J. of Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 93 — No. 2. — P. 907–911.

255. Schmidt H. Diffusion in Transition Metal Diborides—An Overview / H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, H. Scherrer // *Defect and Diffusion Forum*. — 2007. — Vol. 263. — P. 219–224.

256. Cutler R. A. Engineering Properties of Borides / R. A. Cutler // *Engineered Materials Handbook* / ed. S. J. Schneider, Jr. — Metals Park, OH : ASM International, 1991. — Vol. 4. — P. 787–803.

257. *The Encyclopedia of Advanced Materials* / eds. D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemmings, S. Mahajan, R. W. Cahn. — Oxford : Elsevier Science, 1994. — Vol. 1. — P. 287.

258. *Inorganic Reactions and Methods* / ed. A. P. Hagen. — New York: VCH, 1991. — Vol. 13. — P. 84.

259. Knoteck O. *Handbook of Thin Film Process Technology* / O. Knoteck, A. Schrey ; eds. D. Glocker, S. Ismat Shah. — Philadelphia : Institute of Physics Publishing, 1995. — P.

Z1.0:12.

260. Handbook of Chemistry and Physics / ed. R. C. West. – Boca Raton, FL : CRC, 1989.

261. Li X. Electrical resistivity of TiB_2 at elevated pressures and temperatures / X. Li, M. H. Manghnani, L.-Ch. Ming, D. E. Grady // J. of Appl. Phys. — 1996. — Vol. 80. — No. 7. — P. 3860–3863.

262. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W. B. Pearson. — Oxford : Pergamon, 1992. — P. 1645.

263. Соболев О. В. Структура и субструктурные характеристики пленок квазибинарной системы $TiB_2-W_2B_5$, полученных магнетронным распылением / О. В. Соболев, Е. А. Соболев, А. Н. Стеценко // Вакуумные технологии и оборудование : сб. докл. VI Международ. конф. — Харьков : ННЦ ХФТИ ; ИПП «Контраст», 2003. — С. 187–190.

264. Соболев О. В. Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной $TiB_2-W_2B_5$ системы / О. В. Соболев // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2006. — Т. 4. — Вып. 3. — С. 707–727.

265. Самсонов Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. — Москва: Атомиздат, 1975. — 376 с.

266. Гладких Л. И. Структура и прочность композиционной керамики TiB_2-CrB_2 и $TiB_2-W_2B_5$, полученной методом горячего прессования / Л. И. Гладких, О. Н. Григорьев, О. В. Соболев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2002. — Т. 82. — № 6. — С. 139–142.

267. Соболев О. В. Особенности структуры ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной боридной системы $TiB_2-W_2B_5$ / О. В. Соболев, А. Т. Пугачев, А. Н. Стеценко // Вестник ВГТУ. — 2004. — Т. 15. — Вып. 1. — С. 18–22.

268. Соболев О. В. Об общности структуры ионно-плазменных конденсатов фаз внедрения со слоистой упаковкой атомов / О. В. Соболев // Сборник докладов V Международной конференции ОТТОМ-5. — Харьков: ННЦ ХФТИ ; ИПП «Контраст», 2004. — Ч. 2. — С. 241–246.

269. Шпак А. П. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах / А. П. Шпак, О. В. Соболев, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, А. Н. Стеценко // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2006. — Т. 4. — Вып. 2. — С. 413–428.

270. Соболев О. В. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов / О. В. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : сб. докл. VI Междунар. конф. — Харьков : ННЦ ХФТИ ; ИПЦ «Контраст», 2005. — Т. 2. — С. 209–212.
271. Sobol' O. V. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in Ion-Plasma Condensates of Quasibinary System Borides $W_2B_5-TiB_2$ / O. V. Sobol', O. N. Grigoriev, Yu. A. Kunitsky, S. N. Dub, A. A. Podtelezchnikov, A. N. Stetsenko // Science of Sintering. — 2006. — Vol. 38. — P. 63–72.
272. Шпак А. П. Самоорганизация в низкоразмерных системах / Шпак А. П., Соболев О. В., Куницкий Ю. А., Черемской П. Г. — Киев: ИМФ НАНУ, 2005. — 128 с.
273. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. А., Соболев О. В. — Киев: Академперіодика, 2005. — Т. 3. — 516 с.
274. Иванова В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении / Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксагоев А. А. — Москва: Наука, 1994. — 383 с.
275. Селищев П. А. Самоорганизация в радиационной физике / Селищев П. А. — Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»–Институт компьютерных исследований, 2008. — 208 с.
276. Sobol O. V. Phase Composition and Structure Peculiarities of W–B Ion-Plasma Condensates / O. V. Sobol // Functional Materials. — 2006. — Vol. 13. — No. 3. — С. 486–491.
277. Самсонов Г. В. Электронная локализация в твердом теле / Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. — Москва: Наука, 1976. — 339 с.
278. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // Успехи физич. наук. — 1998. — Т. 168. — № 1. — С. 55–83.
279. Sobol' O. V. Phase Composition, Structure, and Stressed State of Tungsten Films Produced by Ion-Plasma Sputtering / O. V. Sobol' // Phys. of Met. and Metallogr. — 2001. — Vol. 91. — No. 1. — P. 60–68.
280. Шпак А. П. Закономерности формирования неравновесной структуры ионно-плазменных конденсатов квазибинарных карбидных и боридных систем / А. П. Шпак, О. В. Соболев, В. А. Татаренко, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, В. А. Деметьев // Металлофиз. и новейшие технол. — 2008. — Т. 30. — № 4. — С. 525–535.
281. Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. — Москва : Наука, 1972. — 319 с.
282. Физическое материаловедение: Фазовые превращения в металлах и сплавах и спла-

вы с особыми физическими свойствами / ред. Р. У. Кан, П. Т. Хаазен. — Москва: Металлургия, 1987. — Т. 2.

283. Шпак А. П. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния конденсатов, полученных ионным распылением тугоплавких материалов системы Ti–W–B / А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш // Порошковая металлургия. — 2008. — № 1/2. — С. 72–81.

284. Соболев О. В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W–Ti–B / О. В. Соболев // Физ. тверд. тела. — 2007. — Т. 49. — Вып. 6. — С. 1104–1110.

285. Sobol O. V. On the Mechanism of β -WC \rightarrow β -W₂C Transformation under Annealing in Magnetron-Sputtered Tungsten Carbide Films / O. V. Sobol, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, A. N. Gladkikh // Functional Materials. — 2002. — Vol. 9. — No. 3. — P. 486–490.

286. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения / Гольдшмидт Х. Дж. — Москва: Мир, 1971. — 423 с.

287. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. А., Соболев О. В. — Киев: Академперіодика, 2005. — Т. 3. — 588 с.

288. Шпак А. П. Кинетика упорядочения в наноструктурных конденсатах квазибинарной системы W₂B₅–TiB₂ / А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, Я. А. Нечитайло // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2008. — Т. 6. — Вып. 1. — С. 331–336.

289. Starke E. A. Jr. An Investigation of the K-Effect in Nickel–Aluminum Alloys / E. A. Starke Jr., V. Gerold, A. G. Guy // Acta Metall. — 1965. — Vol. 13. — Iss. 9. — P. 957–964.

290. Stoloff N. S. Physical and Mechanical Metallurgy of Ni₃Al and Its Alloys / N. S. Stoloff // International Materials Reviews. — 1989. — Vol. 34. — No. 4. — P. 153–184.

291. Гринберг Б. А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Гринберг Б. А., Иванов М. А. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002. — 360 с.

292. Проценко І. Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів / Проценко І. Ю., Черноус А. М., Проценко С. І. — Суми: Вид-во СумДУ, 2007. — 264 с.

293. Кривоглаз М. А. Теория диффузионного уширения и ослабления мессбауэровской линии в спектрах ядер примесных атомов в кристаллах / М. А. Кривоглаз, С. П. Репецкий // Физ. мет. и металловед. — 1971. — Т. 32. — № 5. — С. 899–910.

294. Mantl S. Diffusion of Iron in Aluminum Studied by Mössbauer Spectroscopy / S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, C. Vogl // Phys. Rev. B. — 1983. — Vol. 27. — No. 9. — P. 5313–5331.

-
295. Radelaar S. The Kinetics of Short-Range Ordering in a Cu–Al (14.9 at.%) Alloy / S. Radelaar // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. — 1966. — Vol. 27. — No. 9. — P. 1375–1378.
296. Rossiter P. L. The Electrical Resistivity of Metals and Alloys / Rossiter P. L. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1991. — 452 p.
297. Савин О. В. Структура и свойства Ni_3Al , легированного третьим элементом. I. Влияние легирования на фазовые равновесия / О. В. Савин, Н. Н. Степанова, Ю. Н. Акшенцев, Б. А. Баум, В. А. Сазонова, Ю. Э. Турхан // *Физ. мет. и металловед.* — 1999. — Т. 88. — № 4. — С. 69–75.
298. Савин О. В. Структура и свойства Ni_3Al , легированного третьим элементом. II. Кинетика упорядочения / О. В. Савин, Н. Н. Степанова, Ю. Н. Акшенцев, Б. А. Баум, Е. Е. Барышев // *Физ. мет. и металловед.* — 2000. — Т. 90. — № 1. — С. 66–71.
299. Николаев Б. В. Исследование удельного электросопротивления сплавов системы Ni–Al / Б. В. Николаев, Г. В. Тягунов // *Расплавы*. — 1995. — № 4. — С. 22–30.
300. Spiegel M. *Mathematical Handbook* / Spiegel M. — New York : McGraw-Hill Book Company, 1990. — 278 p.; Seber G. A. F. *Nonlinear Regression* / Seber G. A. F., Wild C. J. — New York : John Wiley & Sons, 1989.
301. William P. H. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* / William P. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. — New York: Cambridge University Press, 1992. — 994 p.
302. Kozubski R. In situ Resistometric Investigation of Ordering Kinetics in Ni_3Al / R. Kozubski, M. C. Cadeville // *J. of Phys. F: Met. Phys.* — 1988. — Vol. 18. — No. 12. — P. 2569–2575.
303. Kozubski R. Long–Range Order Kinetics in Ni_3Al -Based Intermetallic Compounds with $L1_2$ -Type Superstructure / R. Kozubski // *Progr. in Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 41. — No. 1. — P. 1–59.
304. Radchenko T. M. Diffusivities and Kinetics of Short-Range and Long-Range Orderings in Ni–Fe Permalloys / T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2006. — Т. 28. — № 12. — С. 1699–1720.
305. Репецкий С. П. Природа аномальной температурной зависимости электросопротивления сплава $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ / С. П. Репецкий, В. А. Татаренко, И. Г. Вышиваная, И. Н. Мельник // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2007. — Т. 29. — № 6. — С. 787–804.
306. Bokoch S. M. Influence of a Relaxation of the Atomic Order in F.C.C.-Ni–Al Alloys on X-Ray Diffuse Scattering, Electrical Resistance and Microhardness / S. M. Bokoch, D. S. Le-

- onov, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // *Металлофиз. и новейшие технол.* — 2008. — Т. 30. — № 12. — С. 1677–1692; Bokoch S. M. Influence of Relaxation of the Atomic Order in F.C.C.-Ni–Al Alloys on X-Ray Diffuse Scattering / S. M. Bokoch, D. S. Leonov, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // *phys. status solidi (a)*. — 2009. — Vol. 206. — No. 8. — P. 1766–1770.
307. Бугаев В. Н. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов / Бугаев В. Н., Татаренко В. А. — Киев: Наукова думка, 1989. — 184 с.
308. Андриевский Р. А. Фазы внедрения / Андриевский Р. А., Уманский Я. С. — Москва: Наука, 1977. — 240 с.
309. Khachaturyan A. G. Ordering in Substitutional and Interstitial Solid Solutions / A. G. Khachaturyan // *Progr. in Mater. Sci.* — 1978. — Vol. 22. — No. 1–2. — С. 1–50.
310. Наумова М. М. Определение термодинамических характеристик сплава Fe–Al методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей / М. М. Наумова, С. В. Семеновская // *Физ. тверд. тела.* — 1971. — Т. 13. — № 2. — С. 381–387.
311. Семеновская С. В. Использование метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей для построения диаграммы равновесия / С. В. Семеновская // *Докл. Акад. наук СССР. Сер.: Физика.* — 1973. — Т. 210. — № 5. — С. 1056–1059.
312. Semenovskaya S. V. The Application of X-Ray Diffuse Scattering to the Calculation of the Fe–Al Equilibrium Diagram / S. V. Semenovskaya // *phys. status solidi (b)*. — 1974. — Vol. 64. — No. 1. — P. 291–303.
313. Семеновская С. В. Учет корреляции для сплавов, упорядочивающихся по типу Fe₃Al, при произвольном радиусе межатомного взаимодействия / С. В. Семеновская, Д. М. Умидов // *Кристаллография.* — 1974. — Т. 19. — Вып. 4. — С. 705–709.
314. Pope D. P. The Temperature Dependence of the Long-Range Order Parameter of Ni₃Al / D. P. Pope, J. L. Garin // *J. of Appl. Crystallogr.* — 1977. — Vol. 10. — Pt. 1. — P. 14–17.
315. Cahn R. W. The order-disorder transformation in Ni₃Al and Ni₃Al–Fe alloys—I. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility / R. W. Cahn, P. A. Siemers, J. E. Geiger, P. Bardhan // *Acta Metall.* — 1987. — Vol. 35. — Iss. 11. — P. 2737–2751.
316. Bremer F. J. The order–disorder transition of the intermetallic phase Ni₃Al / F. J. Bremer, M. Beys, H. Wenzl // *phys. status solidi (a)*. — 1988. — Vol. 110. — Iss. 1. — P. 77–82.
317. Хансен М. Структуры двойных сплавов / Хансен М., Андерко К. — Москва: Металлургиздат, 1962. — Т. 1, 2. — 657 с.

-
318. Старенченко В. А. Термическое и деформационное упрочнение монокристаллов сплавов со сверхструктурой $L1_2$ / Старенченко В. А., Соловьева Ю. В., Старенченко С. В., Ковалевская Т. А. — Томск: НТЛ, 2006. — 292 с.
319. Старенченко С. В. Закономерности термического фазового перехода порядок—беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$ / Старенченко С. В., Козлов Э. В., Старенченко В. А. — Томск: НТЛ, 2007. — 268 с.
320. Косицын С. В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля / С. В. Косицын, И. И. Косицына // Успехи физ. мет. — 2008. — Т. 9. — Вып. 2. — P. 195–258.
321. Aharoni A. Introduction to the Theory of Ferromagnetism / Aharoni A. — New York : Oxford University Press Inc., 2000. — 319 p.
322. Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism / Moriya T. — Berlin–Heidelberg : Springer-Verlag, 1985. — 239 p.
323. Kübler J. Theory of Itinerant Electron Magnetism / Kübler J. — New York : Oxford University Press Inc., 2009. — 455 p.
324. Mohn P. Magnetism in the Solid State: An Introduction / Mohn P. — Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. — 215 p.
325. Pickart H. J. Spin-Wave Dispersion in Ferromagnetic Ni and fcc Co / H. J. Pickart, H. A. Alperin, V. J. Minkiewicz, R. Nathans, G. Shirane, O. Steinsvoll // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 156. — Iss. 2. — P. 623–626.
326. Shirane G. Spin Waves in 3d Metals / G. Shirane, V. J. Minkiewicz, R. Nathans // J. of Appl. Phys. — 1968. — Vol. 39. — Iss. 2. — P. 383–390.
327. Bjerrum Møller H. Proceedings of the Fourth IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering (International Atomic Energy Agency, Copenhagen, 1968) / Bjerrum Møller H. — Vienna : IAEA, 1968. — Vol. II. — P. 3.
328. Shirane G. Magnetic Correlations in 3d Ferromagnets above T_c / G. Shirane // J. of Magn. and Magn. Mater. — 1984. — Vol. 45. — Iss. 1. — P. 33–37; Mook H. A. Spin-Wave Spectrum of Nickel Metal / H. A. Mook, R. M. Nicklow, E. D. Thompson, M. K. Wilkinson // J. of Appl. Phys. — 1969. — Vol. 40. — Iss. 3. — P. 1450–1451.
329. Read W. A. Fermi Surface of Nickel from Galvanomagnetic Measurements / W. A. Reed, E. Fawcett // J. of Appl. Phys. — 1964. — Vol. 35. — Iss. 3. — P. 754–759; Wakoh Sh. Fermi Surface of Ni / Sh. Wakoh, J. Yamashita // J. of the Phys. Soc. of Jpn. — 1964. — Vol. 19. — No. 8. — P. 1342–1350; Wakoh Sh. Band Structure of Metallic Copper and Nickel by a

Self-Consistent Procedure / Sh. Wakoh // *J. of the Phys. Soc. of Jpn.* — 1965. — Vol. 20. — No. 10. — P. 1894–1901 (Erratum. — *ibid.* — 1966. — Vol. 21. — P. 412B); Zornberg E. I. Band Structure and Fermi Surface of Ferromagnetic Nickel / E. I. Zornberg // *Phys. Rev. B.* — 1970. — Vol. 1. — Iss. 1. — P. 244–263; Gold A. V. Fermi-Surface Studies in Iron and Nickel / A. V. Gold // *J. of Appl. Phys.* — 1969. — Vol. 39. — Iss. 2. — P. 768–774; Min B. I. Magnetism, electronic structure, and Fermi surface of Ni_3Al / B. I. Min, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 37. — Iss. 12. — P. 6757–6762; Nautiyal T. Electronic structure and Fermi surface of Ni_3Al / T. Nautiyal, S. Auluck // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — Iss. 24. — P. 13930–13937.

330. Bokoch S. M. Interatomic Interactions in F.C.C.-Ni-Fe Alloys / S. M. Bokoch, V. A. Tatarenko // *Успехи физ. мет.* — 2010. — Т. 11. — № 4. — С. 413–460; Tatarenko V. A. Semi-Empirical Parameterization of Interatomic Interactions and Kinetics of the Atomic Ordering in Ni-Fe-C Permalloys and Elinvars / V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, Y. B. Park // *Defect and Diffusion Forum.* — 2008. — Vol. 280–281. — P. 29–78.

331. Mishin Y. Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations / Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — No. 15. — P. 4029–4041; Purja Pun G. P. Development of an interatomic potential for the Ni-Al system / G. P. Purja Pun, Y. Mishin // *Philos. Mag.* — 2009. — Vol. 89. — Iss. 34&36. — P. 3245–3267; Cleri F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — Iss. 1. — P. 22–33; Cai J. Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys / J. Cai, Y. Y. Ye // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — Iss. 12. — P. 8398–8410; Yu S. Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni_3Al : An embedded atom method study / S. Yu, Ch.-Yu Wang, T. Yu, J. Cai // *Physica B: Condens. Matter.* — 2007. — Vol. 396. — Iss. 1–2. — P. 138–144.

332. Ducastelle F. Order and Phase Stability in Alloys / Ducastelle F. — New York : Elsevier, 1991. — 511 p.

333. Белашенко Д. К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) / Д. К. Белашенко // *Успехи физ. наук.* — 1999. — Т. 169. — № 4. — С. 361–384.

334. Blanter M. S. Strain-Induced Interaction of Substitutional Atoms in Cubic Metals / M. S. Blanter // *phys. status solidi (b).* — 1994. — Vol. 181. — No. 2. — P. 377–386.