

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬНОГО И БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

З.А. Матысина¹, С.Ю. Загинайченко², Д.В. Щур², Д.А. Зарицкий¹

¹Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
Украина 49010, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72

²Институт проблем материаловедения им И.Н. Францевича НАН Украины
Украина 03142, Киев, ул. Кржижановского, 3
fax: 38 (044) 424-0381; e-mail: shurzag@materials.kiev.ua

doi: 10.15518/isjaee.2015.04.004

Заключение совета рецензентов: 06.03.15 Заключение совета экспертов: 12.03.15 Принято к публикации: 19.03.15

В рамках квазихимического приближения разработана статистическая теория атомного упорядочения, дальнего и ближнего, в тройных твердых растворах замещения $AB_3 + C$ с ГЦК кристаллической решеткой $L1_2$ типа Cu_3Au в предположении, что атомы C располагаются в узлах обоих типов, законных для атомов A и B . На основании молекулярно-кинетических представлений в результате проведенных расчетов найдена свободная энергия ГЦК сплава замещения в зависимости от состава, температуры, параметров порядка и энергетических констант с использованием некоторых упрощающих предположений. В расчетах использовался квазихимический метод, приближение парного взаимодействия ближайших соседних атомов с учетом ближнего их упорядочения. Рассчитаны параметры корреляции в зависимости от температуры, состава сплава, степени дальнего упорядочения и энергетических констант, выяснены их функциональные зависимости, построены графики. Результаты расчетов сопоставлены с литературными экспериментальными данными для этих сплавов.

Проведенное исследование параметров корреляции в тройных твердых растворах замещения показало, что добавление третьего компонента C к сплаву AB_3 может существенно повлиять на степень ближнего порядка в расположении атомов и, следовательно, привести к изменению его физических свойств. Знание из независимых экспериментов энергетических параметров взаимодействия атомов в сплаве может позволить с помощью полученных формул рассчитать требуемое количество определенного сорта примеси, необходимой для получения сплава с заданной степенью ближнего и дальнего порядка.

Ключевые слова: статистическая теория, квазихимический метод, тройные твердые растворы замещения, параметры корреляции, дальний и ближний порядок, энергетические параметры межатомного взаимодействия.

STATISTICAL THEORY OF LONG- AND SHORT-RANGE ORDERING IN TERNARY SOLID SOLUTIONS OF SUBSTITUTION

Z.A. Matysina¹, S.Yu. Zaginaichenko², D.V. Schur², D.A. Zarits'kyi¹

¹Gonchar Dnepropetrovsky National University
72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 10, 49010 Ukraine

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine
3 Krzhyzhanovsky Str., Kyiv 03142, Ukraine

ph./fax: +38 (044) 424-03-81, email: shurzag@materials.kiev.ua, shurzag@ipms.kiev.ua

The statistical theory of atomic ordering, long- and short-range, in ternary substitutional solid solutions AB_3+C with fcc crystal lattice $L1_2$ of the Cu_3Au type has been elaborated within the quasi-chemical approximation on the assumption that C atoms are located in the sites of both types, legal for A and B atoms. On the basis of molecular-kinetic concepts using some simplifying assumptions the free energy of the fcc substitutional alloy in dependence on the composition, temperature, correlation parameters and energetic constants has been found as a result of the calculations. The quasichemical method, the approximation of pair-interaction of the nearest neighboring atoms have been used in calculations taking into account short-range ordering. The correlation parameters has been calculated depending on the temperature, alloy composition, degree of long-range order and energy constants, their functional dependences have been elucidated, the plots have been constructed. The calculation results have been compared with the published experimental data for these alloys.

The performed study of the correlation parameters in ternary substitutional solid solutions has showed that the addition of a third component C to the alloy AB_3 can substantially affect the degree of short-range order in the atoms arrangement and, therefore, lead to changes in its physical properties. The knowledge from independent experiments of energetic parameters of atomic interaction in the alloy can allow by the use of derived formulae to calculate the required amount of impurity of the certain type necessary to produce alloy with the predetermined degree of short- and long-range order.

Key words: statistical theory, quasi-chemical method, ternary solid solution of substitution, correlation parameters, long- and short-range order, energy parameters of interatomic interaction.



Матысина Зинаида
Альфредовна
Zinaida A. Matysina

Сведения об авторе: д. ф.-м. н., профессор Днепропетровского национального университета имени О. Гончара.

Образование: Днепропетровский национальный университет по специальности «Физик. Преподаватель физики» (1944–1949); Институт металлофизики НАН Украины, аспирантура (1949–1952).

Область научных интересов: физико-математические методы исследования свойств твердого тела, создание статистической теории атомного упорядочения в сложных структурах многокомпонентных систем и изучение влияния на надструктурные фазовые превращения разных типов третьего компонента (вакансии, бивакансии, примеси замещения и внедрения и др.).

Публикации: 680.

Information about the author: D.Sci. (Physics and Mathematics), Professor of O. Gonchar Dnipropetrovsk National University.

Education: Dnepropetrovsk National University with degree of Physicist, Teacher of Physics (1944–1949); Institute of metal-physics of NAS of Ukraine, Kiev, postgraduate studies (1949–1952). Ph.D. (Physical and Mathematical sciences (1955).

Area of researches: physical and mathematical methods of studying of solids properties, statistical theory of atomic ordering in the complex structures of multicomponent systems and study the effect of different types of third component (vacancies, bivacancies, substitutional and interstitial impurities et al.) on structural phase transitions.

Publications: 680.



Загинайченко
Светлана
Юрьевна
Svetlana Yu.
Zaginaichenko

Сведения об авторе: д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник отдела № 67 Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Днепропетровский национальный университет по специальности «Физик. Преподаватель физики» (1974–1979); Днепропетровский металлургический институт, аспирантура (1979–1982).

Область научных интересов: физические свойства металлов, упорядоченных сплавов, фуллеренов на уровне молекулярно-кинетической теории, теоретическое изучение фазовых превращений в системах металл-водород и углеродных материалах, определение растворимости водорода в этих твердых телах, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

Публикации: до 500, в том числе 7 монографий.

Information about the author: professor, senior researcher of laboratory No 67 "Investigation of processes and systems of hydrogen and solar-hydrogen energy transformation" in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev.

Education: Dnepropetrovsk National University with degree of Physicist, Teacher of Physics (1974–1979); Dnepropetrovsk Metallurgical Institute, postgraduate studies (1979–1982). Ph.D. (Physical and Mathematical sciences (1985).

Experience: Dnepropetrovsk Metallurgical Institute, scientific worker (1983–1986), physics lecturer (1986–1990), professor (1990–1994); Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, senior researcher (1994–present).

Area of researches: physical properties of metals, ordering alloys, fullerenes on the level of molecular-kinetic idea, theory of phase transformations in metal-hydrogen systems and carbon materials, determination of hydrogen solubility in these solids, comparison of theoretical results with experimental data.

Publications: more than 400 papers in scientific journals, 7 monographs.



Шур Дмитрий
Викторович
Dmitry V. Schur

Сведения об авторе: к. х. н., зав. отделом № 67 «Водородного материаловедения и углеродных наноструктур» Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Киевский политехнический институт по специальности «Химик-технолог» (1980–1985); Институт проблем материаловедения НАН Украины, аспирантура (1986–1990).

Область научных интересов: водородное материаловедение и углеродные наноструктуры (синтез, свойства и применение), водородная и углеродная плазма, изучение особенностей процессов гидрирования материалов и углеродных наноструктур, применение материалов в качестве систем для хранения водорода.

Публикации: более 500, в том числе 7 монографий и 4 патента.

Information about the author: professor, chief of laboratory No 67 “Investigation of processes and systems of hydrogen and solar-hydrogen energy transformation” in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev.

Education: Kiev Polytechnical Institute with degree in Chemical Engineering (1980-1985); Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, postgraduate studies (1986-1990). Ph.D. in Chemical sciences (1991).

Experience: Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, engineer (1985-1990), senior researcher (1990-1993), chief of laboratory (1993-present).

Area of researches: hydrogen materials science and carbon nanostructures (synthesis, properties and application), the hydrogen and carbon plasma, the study of peculiarities of the hydrogenation processes of materials and carbon nanostructures, the use of materials as systems for hydrogen storage.

Publications: more than 500 papers in scientific journals, 9 monographs, 4 patents.



Дмитрий
Александрович
Зарицкий
Dmytro A.
Zarits'ky

Сведения об авторе: аспирант Днепропетровского национального университета.

Образование: Днепропетровский национальный университет по специальности «Физик. Преподаватель физики» (2008–2013) и аспирантура (2013–2016).

Область научных интересов: теоретическое изучение влияния концентрации и типов третьего компонента в сплаве на ряд физических свойств.

Публикации: 8.

Information about the author: post-graduate of Dnipropetrovsk National University.

Education: O. Gonchar Dnepropetrovsk National University with degree of Physicist, Teacher of Physics (1944-1949) and postgraduate studies (2013-2016).

Area of researches: theoretical study of influence of concentration and type of the third component in alloy on a number of physical properties.

Publications: 8.

Введение

Физические свойства сплавов определяются химической природой компонентов, концентрацией их составляющих, структурой, напряжением, наличием дефектов, таких как неоднородность состава, антифазные границы, вакансии, примесные атомы, а также атомным порядком – дальним, ближним, локальным – и внешними факторами: температурой и давлением [1–12]. При этом атомные порядки формируются, изменяются, преобразуются в зависимости от температуры, в процессе ее роста или спада, и с течением времени. Установлено, что ближний порядок влияет на электрические, магнитные, гальваномагнитные, тепловые, механические и другие свойства в такой же мере, как и дальний атомный порядок, а направление изменений физических свойств может быть и таким, как при дальнем упорядочении и отличающимся, т.е. противоположным. Это обуславливает появление особенностей в функциональных зависимостях различных физических характеристик сплавов, связанных с установлением или ликвидацией ближнего упорядочения.

Добавление к сплаву различного рода примеси может привести к изменению свойств последнего. Поэтому легирование упорядочивающегося сплава может быть с успехом использовано при получении сплавов с заранее заданными свойствами.

Так, например, основные характеристики используемых в промышленности пермаллоев Ni_3FeMe в значительной степени определяются величиной атомного порядка и наличием примеси третьего компонента. В качестве примеси обычно используются следующие металлы $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Co}, \text{Cu}$ [7, 13, 14]. Пермаллои, легированные молибденом, хромом, кобальтом, медью и другими элементами, получили широкое распространение в основном благодаря более высокому электросопротивлению и лучшим магнитным свойствам в сравнении с Ni_3Fe [15]. Сильное изменение физических свойств этих сплавов после различных термических и механических обработок обусловлено процессами перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки соединения. Авторы работ [13, 16, 17] указали на необходимость учета корреляции в расположении атомов Fe и Ni.

Как следует из экспериментальных данных [7, 14, 18], легирование сплава Ni_3Fe третьим элементом замещения обычно приводит к уменьшению степени дальнего порядка. Это уменьшение продолжается до определенной критической концентрации третьего компонента, значение которой зависит от многих факторов, в частности, от электрохимических и объемных характеристик примеси [19–21]. При концентрации третьего компонента больше критической происходит полное подавление дальнего порядка. Такие сплавы характеризуются хорошо развитым ближним порядком, при котором возможны не только соседства типа Ni-Fe, но и Ni-Me, где $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. Появление пар Ni-Me при малой концентрации Me оказывается возможным благодаря сильной связи Ni-Me [7, 22]. Дальнейшее увеличение концентрации третьего компонента в сплаве может привести к ближнему расслоению или образованию новой фазы. Так, например, в сплавах Ni_3FeW при увеличении содержания вольфрама наблюдаются последовательные переходы от сверхструктуры к структуре с ближним порядком, а затем к ближнему расслоению. В то же время в пермаллоях, легированных молибденом или ванадием, при концентрациях последних более 12 ат.% и 13 ат.% соответственно образуется новая фаза [19, 23].

Другим примером широкого практического использования являются жаропрочные сплавы на основе нихрома Ni-Cr [24–31], в которых примесями могут быть элементы Fe, Al, Cu, Mn, Ti, Si. Такие сплавы – самые распространенные материалы для эксплуатации при температурах выше 920 К. Установлено, что увеличение прочности этих сплавов с ростом температуры происходит за счет влияния ближнего порядка. Именно в интервале температур 670–920 К формирование ближнего порядка аномально увеличивает и электросопротивление, и прочностные характеристики нихрома. Причиной увеличения твердости и напряжений пластического течения, а также повышения сопротивления ползучести с ростом температуры служит ближнее упорядочение. При этом ближний порядок наблюдается в сплавах Ni_2Cr нестехиометрического состава. Добавка Mo к сплаву приводит к образованию доменов или кластеров размером ~ 4 нм с дальним порядком и связанных матрицей когерентными границами, т. е. молибден способствует формированию в сплаве своеобразного локального порядка.

Авторы работ [32, 33] на базе экспериментальных данных утверждают, что атомы водорода могут размещаться, кроме междоузлий, на узлах кристаллической решетки, что обуславливает некоторые особенности физических свойств сплавов.

Влияние примеси замещения на ближний порядок в сплавах с ГЦК (гранцентрированная кубическая) решеткой L_{12} типа Cu_3Au квазихимическим методом ранее не исследовалось. Ближнее атомное упорядочение в ОЦК (объемно-центрированная кубическая)

и ГПУ тройных твердых растворах изучалось в работах [32–36].

Целью данной работы является теоретическое исследование упорядочения и расчет параметров корреляции в бинарных и тройных твердых растворах замещения с ГЦК кристаллической решеткой L_{12} типа Cu_3Au .

Атомные порядки в твердом растворе замещения

Дальнее упорядочение в сплавах характеризуется правильным чередованием расположения атомов в узлах кристаллической решетки, когда образуется периодическая решетка и атомы каждого сорта занимают определенные законные для них узлы.

Сплав AB_3 с ГЦК структурой L_{12} имеет $N_1=N_0$ и $N_2=3N_0$ (N_0 – число элементарных ячеек) узлов первого и второго типа соответственно атомов A и B . Априорные вероятности замещения атомами A, B узлов первого и второго типа определяются формулами:

$$P_A^{(1)} = a + \frac{3}{4}\eta, \quad P_B^{(1)} = b - \frac{3}{4}\eta, \quad (1)$$

$$P_A^{(2)} = a - \frac{1}{4}\eta, \quad P_B^{(2)} = b + \frac{1}{4}\eta,$$

где a, b – концентрации компонентов A, B ; η – степень дальнего порядка, при этом

$$\eta = \frac{4}{3}(P_A^{(1)} - a), \quad (2)$$

и может изменяться в зависимости от состава сплава и температуры в пределах $0 \leq \eta \leq 1$, а максимальное значение величины η , реализующееся при очень низких температурах ($T \rightarrow 0$), определяется формулой

$$\eta_m = \begin{cases} 4a & \text{при } a \leq 1/4, \\ \frac{4}{3}b & \text{при } a \geq 1/4. \end{cases} \quad (3)$$

В отсутствие дальнего порядка ($\eta = 0$) априорные вероятности равны концентрациям компонента сплава.

Ближний порядок может быть определен некоторым параметром, характеризующим окружение каждого атома другими атомами разного сорта. В случае отсутствия дальнего порядка для ближайших атомных пар его можно определить формулой

$$\sigma = 2P_{AB} - 1 = 2P_A(B)P_B - 1 = 2P_B(A)P_A - 1, \quad (4)$$

где P_{AB} – апостериорная вероятность заполнения ближайших узлов, которые при $\eta = 0$ равноценны, атомами A и B . $P_\alpha(\beta)$ – вероятность замещения узла атомом α , если в ближайшем узле находится атом β

($\alpha, \beta = A, B$). Величина σ также может изменяться в пределах $0 \leq \sigma \leq 1$ в зависимости от температуры.

Ближний порядок можно характеризовать параметром корреляции, который при $\eta = 0$ имеет следующее значение:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} = P_{AB} - ab. \quad (5)$$

Величины η , σ и ε связаны. В частном случае сплава стехиометрического состава при $a = b = 0,5$, в котором узлы каждого типа полностью окружены узлами второго типа, эта связь определяется простой формулой

$$\sigma = \eta^2 + 4\varepsilon_{AB}, \quad (6)$$

из которой видно, что при нулевом дальнем порядке степень ближнего порядка определяется корреляцией, т.е. ближнее упорядочение можно характеризовать параметрами σ и ε .

Иногда при экспериментальных исследованиях для неупорядоченных сплавов пользуются параметром ближнего порядка γ [37–39]:

$$\gamma = \gamma_{AB} = \pm \left(\frac{P_{AB}}{ab} - 1 \right) = \pm \frac{P_A(B) - a}{a} = \pm \frac{P_B(A) - b}{b} = \pm \frac{\varepsilon}{ab}, \quad (7)$$

который в разных литературных источниках берут со знаком (+) или (–).

Локальный порядок вводится в рассмотрение для неоднородных сплавов, когда в системе имеются микрообласти (домены или кластеры), отличающиеся как составом, так и параметрами дальнего или ближнего порядка. В частом случае наличие в сплаве A - B кластеров двух типов при $\eta = 0$ параметр локального порядка определяется формулой

$$\alpha = \gamma_1 + (1 - \gamma_0), \quad (8)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{N'a'b'\gamma' + N''a''b''\gamma''}{Nab}; \quad (9)$$

$$\gamma_0 = \frac{N'a'b' + N''a''b''}{Nab},$$

а величины N', a', b', γ' и N'', a'', b'', γ'' определяют количество атомов, концентрации компонентов A, B и степень ближнего порядка в совокупности кластеров каждого типа, при этом

$$a = a' + a'', \quad b = b' + b'' \quad \text{и} \quad a + b = 1. \quad (10)$$

Кластеры могут обладать и дальним порядком, который также будет отличаться в кластерах разных типов. Возможна реализация такого случая, когда кластеры с разным дальним порядком плавают в матрице с ближним порядком.

С течением времени и в процессе изменения температуры и состава сплавов происходит перегруппировка атомов и переформирование типа и характера упорядочения. Степень ближнего порядка может уменьшаться или увеличиваться, приближаясь к равновесному значению; может изменяться характер группировки ближайших атомов разного или одного сорта, т.е. проявляется тенденция к упорядочению или распаду с изменением знака параметра ближнего порядка; не исключена возможность реализации промежуточного состояния между ближним и дальним порядком. Эти процессы могут привести к образованию локального порядка: появлению микрообластей (доменов или кластеров) разного состава и отличающихся степенью и типом ближнего и дальнего упорядочения и возникновением междоменных границ. В ходе роста доменов может происходить их рассасывание, слияние и в результате переход от локального порядка к ближнему.

Перечисленные процессы обуславливают появление аномалий в функциональных зависимостях физических свойств сплавов, которые определяются следующими факторами:

- 1) формирование и разрушение ближнего порядка;
- 2) изменение типа ближнего упорядочения, например, переход от тенденции сближения разнотипных ближайших атомов к односортовым;
- 3) появление или разрушение кластеров разного состава и ближнего или дальнего порядка;
- 4) существование границ кластеров, однотипных или разнотипных;
- 5) реализация фазовых переходов в кластерах с изменением характера ближнего или дальнего упорядочения;
- 6) изменение степени и типа упорядочения за счет магнетизма и других физических явлений.

В результате на графиках функциональных зависимостей физических свойств сплавов могут отразиться их возрастание, спад, изгибы, пики, экстремальность, ретроградность, изменение знака с положительного на отрицательный.

Ниже выполнен расчет и проведены исследования ближнего упорядочения, которое можно характеризовать как параметрами ближнего порядка σ или γ , так и условными вероятностями типа $P_{\alpha\beta}$ или $P_{\alpha}(\beta)$, а также параметром корреляции ε .

Физические свойства сплавов с ближним упорядочением

Как уже отмечалось, ближнее атомное упорядочение в твердых растворах значительно влияет на электрические, магнитные, гальваномагнитные, теп-



ловые, механические и другие физические свойства твердых растворов, и степень этого влияния не меньше, чем от дальнего атомного упорядочения, однако направление этого воздействия может отличаться от такового при дальнем упорядочении. В последние годы интенсивно исследовалось взаимное влияние ближнего упорядочения и магнетизма [40–50]. Установлено также, что ближний порядок сохраняется и при высоких температурах, даже в аморфных телах и расплавах, когда дальний порядок разрушен [51–57].

В качестве примера на рисунках 1–3 приведены экспериментальные графики [58–71] некоторых физических характеристик в зависимости от температуры, времени отжига и состава различных бинарных и тройных сплавов, в которых проявляется ближнее и локальное упорядочение.

На рис. 1 представлены экспериментальные графики электрических, магнитных и механических величин для сплавов, в которых проявляется ближнее и локальное упорядочение, в зависимости от температуры [7, 55, 56, 59, 63, 66, 67]. Видно все разнообразие этих зависимостей: рост, спад, экстремальность, ретроградность, наличие изгибов, пиков, – что обусловлено развитием в процессе изменения температуры ближнего упорядочения. Так, например, на графиках рисунка 1 (а) и (б) [60, 61] для сплавов Au-Pd и Au-Cu максимумы соответствуют наибольшему равновесному значению параметра ближнего порядка. При отжиге сплава этот ближний порядок наступает раньше при более низкой температуре. Ход кривых на рис. 1 (в) для сплава Cu-Al авторы работы [63] объясняют образованием областей концентрационных неоднородностей с очень высокой степенью ближнего порядка, что способствует росту электросопротивления до его максимального значения, далее вследствие рассеяния электронов на границах этих областей происходит спад величины $\rho(T)$. В деформированном же состоянии области с различным ближним порядком не возникают, поэтому величина $\rho(T)$ уменьшается с ростом температуры, имея при $\sim 400^\circ\text{C}$ некоторую особенность в виде изгиба. В случае сплава Ni-Ti на рис. 1 (г) [66] материал представляет совокупность упорядоченных доменов – локальный порядок, развитие которого обуславливает экстремальную зависимость электросопротивления. Значительное отличие характера зависимости величины $\rho(T)$ сплава Ni-Mo на рис. 1 (д) [69] для отожженных, закаленных и деформированных образцов объясняется различием в формировании ближнего порядка.

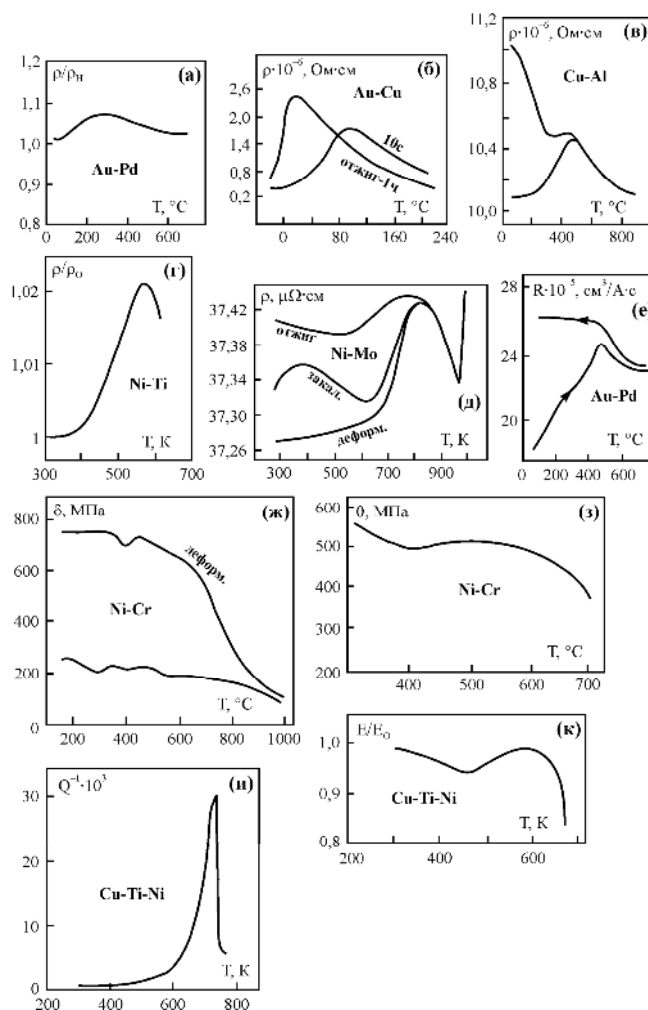


Рис. 1. Экспериментальные графики температурной зависимости электросопротивления ρ (а, б, в, г, д), константы Холла R (е), предела текучести δ (ж), коэффициента деформационного упрочнения θ (з), внутреннего трения Q^{-1} (и) и модуля упругости E (к) [7, 60, 61, 63, 67, 68, 70–72]

Fig. 1. Experimental plots of the temperature dependence of electrical resistivity ρ (а, б, в, г, д), Hall constant R (е), yield strength δ (ж), coefficient of strain hardening θ (з), internal friction Q^{-1} (и) and modulus of elasticity E (к) [7, 60, 61, 63, 67, 68, 70–72]

Температурная зависимость константы Холла сплава Au-Pd на рис. 1 (е) [63], как и на рис. 1 (в) для электросопротивления сплава Cu-Al, с ростом температуры показывает почти линейное увеличение $R(T)$ до его максимального значения при максимальной степени ближнего порядка в области $\sim 400^\circ\text{C}$, однако при обратном ходе в процессе уменьшения температуры ближний порядок не формируется, и спад $R(T)$ не наблюдается.

На рис. 1 (ж) и (з) для предела текучести δ и коэффициента деформационного упрочнения θ нихрома Ni-Cr проявляются слабые экзо- и эндопики в области 400°C , связанные с началом ближнего упорядочения, которое дальше разрушается с ростом температуры. При $\sim 600^\circ\text{C}$ наступает полное разупорядочение, и величины δ и θ уменьшаются. В этом случае особенности механического поведения нихрома обусловлены сначала возникновением, развитием и

затем разрушением областей ближнего порядка при высоких температурах.

Особенности температурных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} и нормированного модуля упругости E на рис. 1 (и) и (к) [67] тройного сплава Cu-Ti-Ni объясняются структурными превращениями: возникновением зародышей (кластеров) новой фазы, фазовыми превращениями в объемах кластеров и наличием кластеров с различным изменяющимся с увеличением температуры ближним порядком.

Отметим еще, что в сплавах Fe-Al, Fe-Si, Fe-Ga, Ni-Mo выявлены кластеры с промежуточными состояниями между ближним и дальним порядком, а также кластеры со сверхструктурами B2, D1a, D0₃, D0₂₂ [41, 43, 46, 49, 69].

На рис. 2 представлены экспериментальные графики временной зависимости некоторых электрических, магнитных и механических характеристик различных сплавов, в которых имеет место ближнее упорядочение [7, 55, 56, 59, 63, 66, 67].

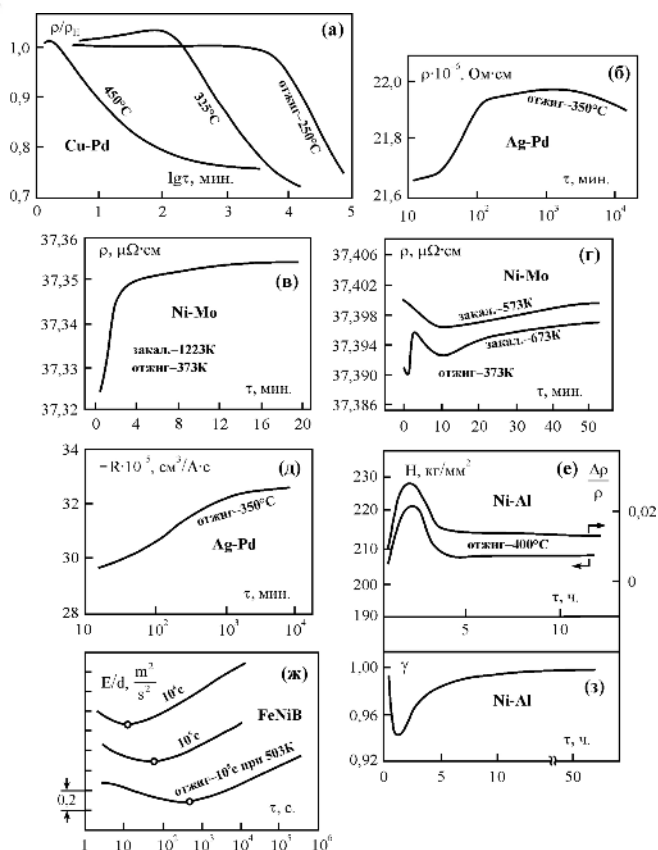


Рис. 2. Экспериментальные графики временной зависимости электропроводности ρ (а, б, в, г, е), константы Холла R (д), микротвердости H (е), модуля упругости E/d (ж) (d – плотность) и параметра ближнего порядка γ (з) [7, 58, 59, 62, 65, 69, 70]

Fig. 2. Experimental plots of the time dependence of electrical resistivity ρ (а, б, в, г, е), Hall constant R (д), microhardness H (е), modulus of elasticity E/d (ж) (d – density) and short-range order parameter γ (з) [7, 58, 59, 62, 65, 69, 70]

Как видим, на этих графиках также проявляются интересные особенности их функциональных зави-

симостей. Так, на рис. 2 (а) временная зависимость электропроводности сплава Cu-Pd [59] оказалась неодинаковой для различных значений температур отжига. Авторы эксперимента объясняют начальный рост величины $\rho(\tau)$ появлением зародышей (кластеров) упорядоченной фазы, а спад – увеличением количества кластеров, на границах которых тормозятся электроны. По-видимому, тот же самый эффект наблюдается в сплавах Ag-Pd (рис. 2 (б) [62]).

Временная зависимость электропроводности никель-молибденового сплава (рис. 2 (в) и (г)) [69] значительно зависит от начальной температуры закалки. Высокая температура закалки (рис. 2 (в)) дает резкое возрастание величины $\rho(\tau)$, а затем достигается насыщение, что объясняется зарождением, сосуществованием и конкуренцией кластерных упорядоченных структур и дальнейшим замедлением этих процессов. Снижение температуры закалки повышает электропроводность насыщения, вид же кривых рис. 2 (г) в первые минуты отжига свидетельствует о различной структуре ближнего порядка, формирующегося при разной температуре закалки.

Постоянная Холла сплава Ag-Pd (рис. 2 (д)) [62] возрастает со временем за счет увеличения степени ближнего порядка.

Минимумы временной зависимости модуля упругости E/d (d – плотность) на рис. 2 (ж) [65] соответствуют установлению полного ближнего порядка, время реализации которого увеличивается с ростом времени отжига.

На рис. 2 (е) и (з) представлены графики временной зависимости микротвердости H и относительного электропроводности $\Delta\rho/\rho$, а также параметра ближнего порядка γ никель-алюминиевого сплава [68]. Сравнение этих графиков свидетельствует о прямом влиянии ближнего упорядочения на величины H и $\Delta\rho/\rho$. Как видим, уменьшение значения γ приводит к росту величин H и $\Delta\rho/\rho$ и наоборот, при этом экстремумы этих величин проявляются одновременно.

На рис. 3 приведены экспериментальные графики изменения электропроводности $\Delta\rho$ и постоянной Холла ΔR вольфрам-ренийевого сплава в зависимости от концентрации рения [66, 67]. Пиковая ретроградность кривых и наличие сингулярных точек обусловлены возникновением и развитием локального ближнего порядка. В сплавах образуются области, обогащенные и обедненные одним из компонентов с различным ближним порядком, которые перестраиваются, увеличиваются, становятся достаточно большими, достигают критической величины и некоторые из них сливаются, а другие разрушаются. Изменяется даже знак постоянной Холла с переходом от экзо- к эндопикну.

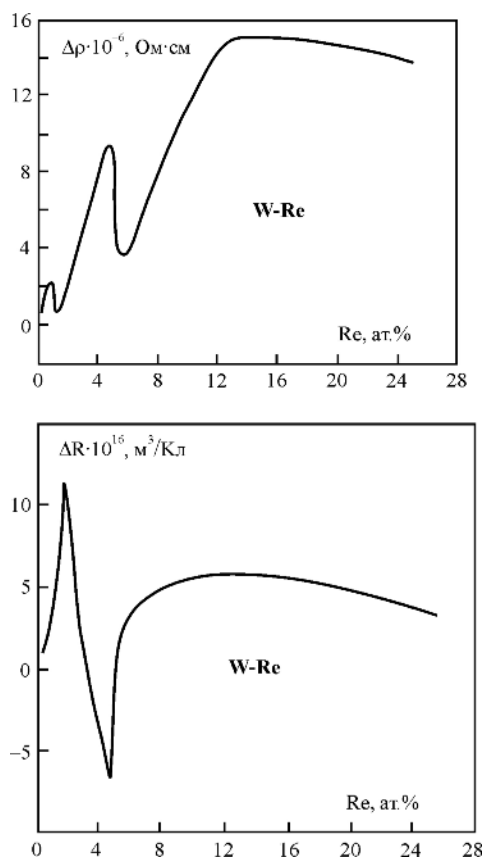


Рис. 3. Экспериментальные графики концентрационной зависимости изменения электросопротивления $\Delta\rho$ и постоянной Холла ΔR вольфрам-рениевых сплавов, деформированных после отжига при 1400 °C [6, 64]
Fig. 3. Experimental plots of the concentration dependence of changes in electrical resistivity $\Delta\rho$ and Hall constant ΔR of tungsten-rhenium alloys deformed after annealing at $T = 1400$ °C [6, 64]

Таким образом, ближний и локальный порядки обеспечивают большое разнообразие функциональных зависимостей различных физических характеристик твердых растворов (рис. 1–3).

Теория

Для решения поставленной задачи авторами данной статьи рассчитывалась свободная энергия сплава AB_3 ГЦК структуры $L1_2$ с примесью компонента C . Расчет проводился в рамках квазихимического приближения [1–3], которое позволяет определить свободную энергию с точностью членов порядка $(w/kT)^3$ (w – энергия смещения атомов сплава), учитывает корреляцию, объясняет значительное число экспериментальных фактов и вместе с тем является более простым методом в сравнении с другими, дающими такую же точность. Кроме того, учитывались парные взаимодействия ближайших соседних атомов, которые рассматривались в качестве независимых «молекул». Кристаллическая решетка принималась геометрически идеальной, а ее возможные искажения игнорировались. Предполагалось, что

параметры решетки, а следовательно, и энергии межатомного взаимодействия не зависят от состава сплава. Также принималась во внимание возможность размещения атомов примеси C в узлах обоих типов, законных для атомов A и B .

Введем обозначения:

$N = 4N_0$ – число всех узлов кристаллической решетки;

N_0 – число элементарных ячеек;

$N_1 = (1/4)N$, $N_2 = (3/4)N$ – число узлов первого и второго типа атомов A и B ;

N_A , N_B , N_C – числа атомов сорта A , B , C ;

$$N = N_1 + N_2 = N_A + N_B + N_C; \quad (11)$$

$N_\alpha^{(i)}$ – число атомов сорта $\alpha=A, B, C$ в узлах типа $i=1; 2$;

$N_{\alpha\beta}^{(ij)}$ – число пар атомов сорта $\alpha, \beta=A, B, C$ в ближайших узлах типа $ij=1; 2$;

$P_\alpha^{(i)} = N_\alpha^{(i)} / N_i$ – априорная вероятность заполнения узла типа i атомом сорта α ;

$P_{\alpha\beta}^{(ij)} = 2N_{\alpha\beta}^{(ij)} / zN = 2N_{\alpha\beta}^{(ij)} / 6N$ – условная или апостериорная вероятность заполнения ближайших узлов типа $ij=1; 2$ атомами сорта $\alpha, \beta=A, B, C$;

$z = 12$ – координационное число для первой координационной сферы;

$u_{\alpha\beta}$ – энергия взаимодействия ближайших пар атомов $\alpha, \beta=A, B, C$, взятая с обратным знаком;

a, b, c – относительные концентрации атомов сорта A, B, C в сплавах;

$$a = N_A/N, b = N_B/N, c = N_C/N, \quad (12)$$

$$a + b + c = 1.$$

Априорные и апостериорные вероятности связаны следующими соотношениями:

$$P_A^{(1)} + P_B^{(1)} + P_C^{(1)} = P_A^{(2)} + P_B^{(2)} + P_C^{(2)} = 1; \quad (13)$$

$$P_A^{(1)} + 3P_A^{(2)} = 4a,$$

$$P_B^{(1)} + 3P_B^{(2)} = 4b, \quad (14)$$

$$P_C^{(1)} + 3P_C^{(2)} = 4c;$$

$$P_{AA}^{(12)} + P_{AB}^{(12)} + P_{AC}^{(12)} = P_A^{(1)}; \quad (15)$$

$$P_{BA}^{(12)} + P_{BB}^{(12)} + P_{BC}^{(12)} = P_B^{(1)}; \quad (16)$$

$$P_{CA}^{(12)} + P_{CB}^{(12)} + P_{CC}^{(12)} = P_C^{(1)}; \quad (17)$$

$$P_{AA}^{(12)} + P_{BA}^{(12)} + P_{CA}^{(12)} = P_A^{(2)}; \quad (18)$$

$$P_{AB}^{(12)} + P_{BB}^{(12)} + P_{CB}^{(12)} = P_B^{(2)}; \quad (19)$$

$$P_{AC}^{(12)} + P_{BC}^{(12)} + P_{CC}^{(12)} = P_C^{(2)}; \quad (20)$$

$$P_{AA}^{(22)} + P_{AB}^{(22)} + P_{AC}^{(22)} = P_A^{(2)}; \quad (21)$$

$$P_{AB}^{(22)} + P_{BB}^{(22)} + P_{CB}^{(22)} = P_B^{(2)}; \quad (22)$$

$$P_{AC}^{(22)} + P_{BC}^{(22)} + P_{CC}^{(22)} = P_C^{(2)}. \quad (23)$$

Ближний порядок в расположении атомов для упорядочивающегося сплава можно характеризовать параметрами корреляции

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} = P_{\alpha\beta}^{(ij)} - P_{\alpha}^{(i)} P_{\beta}^{(j)}. \quad (24)$$

Используя уравнения (1, 2, 14), априорные вероятности $P_A^{(i)}$, $P_B^{(i)}$ можно представить в следующем виде:

$$P_A^{(1)} = a + \frac{3}{4}\eta; \quad P_B^{(1)} = b - \frac{3}{4}\eta - \frac{3}{4}(P_C^{(1)} - P_C^{(2)}); \quad (25)$$

$$P_A^{(2)} = a - \frac{1}{4}\eta; \quad P_B^{(2)} = b + \frac{1}{4}\eta + \frac{1}{4}(P_C^{(1)} - P_C^{(2)}).$$

Свободную энергию сплава F рассчитываем по формуле

$$F = E - kT \ln W, \quad (26)$$

где E – конфигурационная часть внутренней энергии сплава, определяемая суммой энергий взаимодействия ближайших атомных пар; W – термодинамическая вероятность, т. е. число различных конфигураций атомов в узлах кристаллической решетки; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Энергия E в рамках принятых приближений может быть записана в виде

$$E = -N_{AA} v_{AA} - N_{BB} v_{BB} - N_{AB} v_{AB} - N_{AC} v_{AC} - N_{BC} v_{BC} - N_{CC} v_{CC}. \quad (27)$$

Числа пар $N_{\alpha\beta}$ определяются формулами:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= 3N(P_{AA}^{(12)} + P_{AA}^{(22)}), \\ N_{BB} &= 3N(P_{BB}^{(12)} + P_{BB}^{(22)}), \\ N_{CC} &= 3N(P_{CC}^{(12)} + P_{CC}^{(22)}), \end{aligned} \quad (28)$$

$$N_{AB} = 3N(P_{AB}^{(12)} + P_{BA}^{(12)} + 2P_{AB}^{(22)}),$$

$$N_{AC} = 3N(P_{AC}^{(12)} + P_{CA}^{(12)} + 2P_{AC}^{(22)}),$$

$$N_{BC} = 3N(P_{BC}^{(12)} + P_{CB}^{(12)} + 2P_{BC}^{(22)}).$$

Число различных конфигураций W в квазихимическом приближении определяем следующим образом:

$$\begin{aligned} W &= \frac{2(N_0)!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}! N_C^{(1)}! N_A^{(2)}! N_B^{(2)}! N_C^{(2)}!} \times \frac{(6N_0)!}{N_{AA}^{(12)}! N_{BB}^{(12)}! N_{CC}^{(12)}! N_{AB}^{(12)}! N_{BA}^{(12)}! N_{AC}^{(12)}! N_{CA}^{(12)}! N_{BC}^{(12)}! N_{CB}^{(12)}!} \times \\ &\times \frac{N_{AA}^{(22)0}! N_{BB}^{(22)0}! N_{CC}^{(22)0}! (N_{AB}^{(22)0}!)^2 (N_{AC}^{(22)0}!)^2 (N_{BC}^{(22)0}!)^2}{N_{AA}^{(22)}! N_{BB}^{(22)}! N_{CC}^{(22)}! (N_{AB}^{(22)})^2 (N_{AC}^{(22)})^2 (N_{BC}^{(22)})^2} \end{aligned} \quad (29)$$

где $N_{\alpha\beta}^{(ji)0}$ – числа пар ближайших атомов при их хаотичном распределении по узлам каждого типа кристаллической решетки:

$$N_{\alpha\beta}^{(ij)0} = 2zN_0 P_{\alpha}^{(i)} P_{\beta}^{(j)}. \quad (30)$$

Подставляя (27) и (29) в (26) с учетом (28) и (30), находим свободную энергию

$$\begin{aligned} F &= 12N_0[(P_{AA}^{(12)} + P_{AA}^{(22)})v_{AA} + (P_{BB}^{(12)} + P_{BB}^{(22)})v_{BB} + (P_{CC}^{(12)} + P_{CC}^{(22)})v_{CC} + \\ &+ (P_{AB}^{(12)} + P_{BA}^{(12)} + 2P_{AB}^{(22)})v_{AB} + (P_{AC}^{(12)} + P_{CA}^{(12)} + 2P_{AC}^{(22)})v_{AC} + (P_{BC}^{(12)} + P_{CB}^{(12)} + 2P_{BC}^{(22)})v_{BC}] + \\ &+ 12kTN_0[P_{AA}^{(12)} \ln P_{AA}^{(12)} + P_{AA}^{(22)} \ln P_{AA}^{(22)} + P_{BB}^{(12)} \ln P_{BB}^{(12)} + P_{BB}^{(22)} \ln P_{BB}^{(22)} + P_{CC}^{(12)} \ln P_{CC}^{(12)} + P_{CC}^{(22)} \ln P_{CC}^{(22)} + \\ &+ P_{AB}^{(12)} \ln P_{AB}^{(12)} + P_{BA}^{(12)} \ln P_{BA}^{(12)} + 2P_{AB}^{(22)} \ln P_{AB}^{(22)} + P_{AC}^{(12)} \ln P_{AC}^{(12)} + P_{CA}^{(12)} \ln P_{CA}^{(12)} + 2P_{AC}^{(22)} \ln P_{AC}^{(22)} + \\ &+ P_{BC}^{(12)} \ln P_{BC}^{(12)} + P_{CB}^{(12)} \ln P_{CB}^{(12)} + 2P_{BC}^{(22)} \ln P_{BC}^{(22)}] + \\ &+ 1kTN_0[P_A^{(1)} \ln P_A^{(1)} + 3P_A^{(2)} \ln P_A^{(2)} + P_B^{(1)} \ln P_B^{(1)} + 3P_B^{(2)} \ln P_B^{(2)} + P_C^{(1)} \ln P_C^{(1)} + 3P_C^{(2)} \ln P_C^{(2)}]. \end{aligned} \quad (31)$$

Как видим, свободная энергия является функцией температуры, априорных и апостериорных вероятностей, состава сплава и степени дальнего порядка (25), а также энергетических параметров. В состоянии

термодинамического равновесия свободная энергия минимальна.

Из условий минимума свободной энергии можно определить равновесные значения вероятностей $P_{\alpha}^{(i)}$,



$P_{\alpha\beta}^{(j)}$, знание которых позволит исследовать параметры корреляции упорядочивающегося сплава в зависимости от его состава, температуры, степени дальнего порядка и энергетических параметров $v_{\alpha\beta}$.

Поскольку нас интересует ближнее упорядочение, будем минимизировать свободную энергию по апостериорным вероятностям $P_{\alpha\beta}^{(j)}$, которые определяют параметры корреляции. Сопоставляем уравнениям связи (15)–(23), которые обозначим ϕ_n ($n = 1, \dots, 9$), множители $a_1, a_2, \dots, a_9$ и составляем функцию

$$\Phi = F + \sum_{n=1}^9 a_n \phi_n, \quad (32)$$

Из условий минимума

$$\frac{\delta \Phi}{\delta P_{\alpha\beta}^{(ij)}} = 0 \quad (33)$$

находим уравнения:

$$3kTN (\ln P_{AA}^{(12)} + 1) - 3Nv_{AA} + a_1 + a_4 = 0, \quad (34)$$

$$3kTN (\ln P_{BB}^{(12)} + 1) - 3Nv_{BB} + a_2 + a_5 = 0, \quad (35)$$

$$3kTN (\ln P_{AB}^{(12)} + 1) - 3Nv_{AB} + a_1 + a_5 = 0, \quad (36)$$

$$3kTN (\ln P_{BA}^{(12)} + 1) - 3Nv_{AB} + a_2 + a_4 = 0, \quad (37)$$

$$3kTN (\ln P_{CC}^{(12)} + 1) - 3Nv_{CC} + a_3 + a_6 = 0, \quad (38)$$

$$3kTN (\ln P_{AC}^{(12)} + 1) - 3Nv_{AC} + a_1 + a_6 = 0, \quad (39)$$

$$3kTN (\ln P_{CA}^{(12)} + 1) - 3Nv_{AC} + a_3 + a_4 = 0, \quad (40)$$

$$3kTN (\ln P_{BC}^{(12)} + 1) - 3Nv_{BC} + a_2 + a_6 = 0, \quad (41)$$

$$3kTN (\ln P_{CB}^{(12)} + 1) - 3Nv_{BC} + a_3 + a_5 = 0, \quad (42)$$

$$3kTN (\ln P_{AA}^{(22)} + 1) - 3Nv_{AA} + a_7 = 0, \quad (43)$$

$$3kTN (\ln P_{BB}^{(22)} + 1) - 3Nv_{BB} + a_8 = 0 \quad (44)$$

$$3kTN (\ln P_{CC}^{(22)} + 1) - 3Nv_{CC} + a_9 = 0, \quad (45)$$

$$6kTN (\ln P_{AB}^{(22)} + 1) - 6Nv_{AB} + a_7 + a_8 = 0, \quad (46)$$

$$6kTN (\ln P_{AC}^{(22)} + 1) - 6Nv_{AC} + a_7 + a_9 = 0 \quad (47)$$

$$6kTN (\ln P_{BC}^{(22)} + 1) - 6Nv_{BC} + a_8 + a_9 = 0. \quad (48)$$

Исключаем из уравнений (34)–(48) множители Лагранжа. Для этого составляем соотношения типа (34) + (35) – (36) – (37); (34) + (38) – (39) – (40); (35) + (38) – (41) – (42); (43) + (44) – 2 · (46); (43) + (45) – 2 · (47); (44) + (45) – 2 · (48) и далее потенцируем их. В результате получаем:

$$P_{AA}^{(12)} P_{BB}^{(12)} \exp\left(\frac{w_{AB}}{kT}\right) = P_{AB}^{(12)} P_{BA}^{(12)}, \quad (49)$$

$$P_{AA}^{(12)} P_{CC}^{(12)} \exp\left(\frac{w_{AC}}{kT}\right) = P_{AC}^{(12)} P_{CA}^{(12)}, \quad (50)$$

$$P_{BB}^{(12)} P_{CC}^{(12)} \exp\left(\frac{w_{BC}}{kT}\right) = P_{BC}^{(12)} P_{CB}^{(12)}, \quad (51)$$

$$P_{AA}^{(22)} P_{BB}^{(22)} \exp\left(\frac{w_{AB}}{kT}\right) = \left(P_{AB}^{(22)}\right)^2, \quad (52)$$

$$P_{AA}^{(22)} P_{CC}^{(22)} \exp\left(\frac{w_{AC}}{kT}\right) = \left(P_{AC}^{(22)}\right)^2, \quad (53)$$

$$P_{BB}^{(22)} P_{CC}^{(22)} \exp\left(\frac{w_{BC}}{kT}\right) = \left(P_{BC}^{(22)}\right)^2, \quad (54)$$

где

$$\begin{aligned} w_{AB} &= 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}, \\ w_{AC} &= 2v_{AC} - v_{AA} - v_{CC}, \end{aligned} \quad (55)$$

$$w_{BC} = 2v_{BC} - v_{BB} - v_{CC}$$

– энергии смещения пар атомов AB, AC, BC .

Система уравнений (49)–(54) совместно с (13)–(25) позволяет определить апостериорные вероятности $P_{\alpha\beta}^{(ij)}$ и параметры корреляции $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)}$ и исследовать их зависимость от состава сплава, степени дальнего порядка и температуры для каждого конкретного сплава, для которого известны энергетические параметры $v_{\alpha\beta}$.

Предположим [34–36], что:

- апостериорные вероятности $P_{\alpha\beta}^{(ij)}$ ($\alpha = A, B$) и параметры корреляции $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)}$ мало отличаются от значений $P_{\alpha\beta}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$, соответствующих неупорядоченному состоянию сплава;
- атомы C хаотически распределяются по узлам кристаллической решетки сплава;
- $P_{cc}^{(ij)} = 0$.

Тогда уравнения связи вероятностей (15)–(23) можно записать в виде:

$$P_{AA}^{(12)} + P_{AB}^{(12)} = \tilde{P}_A^{(1)}, \quad (56)$$

$$P_{BA}^{(12)} + P_{BB}^{(12)} = \tilde{P}_B^{(1)}, \quad (57)$$

$$P_{AA}^{(12)} + P_{BA}^{(12)} = \tilde{P}_A^{(2)}, \quad (58)$$

$$P_{AB}^{(12)} + P_{BB}^{(12)} = \tilde{P}_B^{(2)}, \quad (59)$$

$$P_{AA}^{(22)} + P_{BA}^{(22)} = \tilde{P}_A^{(2)}, \quad (60)$$

$$P_{AB}^{(22)} + P_{BB}^{(22)} = \tilde{P}_B^{(2)}, \quad (61)$$

где

$$\tilde{P}_A^{(1)} = P_A^{(1)} - P_{AC}, \quad (62)$$

$$\tilde{P}_B^{(1)} = P_B^{(1)} - P_{BC}, \quad (63)$$

$$\tilde{P}_A^{(2)} = P_A^{(2)} - P_{AC}, \quad (64)$$

$$\tilde{P}_B^{(2)} = P_B^{(2)} - P_{BC}. \quad (65)$$

Рассмотрим тройной сплав *A-B-C*, в котором степень дальнего порядка равна нулю. В этом случае уравнения связи (15)–(23) и соотношения (49)–(54) упрощаются и принимают вид:

$$\begin{cases} P_{AA} + P_{AB} + P_{AC} = a, \\ P_{AB} + P_{BB} + P_{BC} = b, \\ P_{AC} + P_{BC} + P_{CC} = c, \end{cases} \quad (66)$$

$$\begin{cases} P_{AA} P_{BB} \exp \frac{w_{AB}}{kT} = P_{AB}^2, \\ P_{AA} P_{CC} \exp \frac{w_{AC}}{kT} = P_{AC}^2, \\ P_{BB} P_{CC} \exp \frac{w_{BC}}{kT} = P_{BC}^2. \end{cases} \quad (67)$$

Введем обозначения

$$P_{AA} = X^2, \quad P_{BB} = Y^2, \quad P_{CC} = Z^2. \quad (68)$$

Тогда из формул (67) вытекает, что

$$P_{AB} = XY \exp \frac{w_{AB}}{2kT},$$

$$P_{AC} = XZ \exp \frac{w_{AC}}{2kT}, \quad (69)$$

$$P_{BC} = YZ \exp \frac{w_{BC}}{2kT},$$

и соотношения (66) переходят в систему уравнений

$$\begin{cases} X^2 + XY \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + XZ \exp \frac{w_{AC}}{2kT} = a, \\ Y^2 + XY \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + YZ \exp \frac{w_{BC}}{2kT} = b, \\ Z^2 + XZ \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + YZ \exp \frac{w_{BC}}{2kT} = c. \end{cases} \quad (70)$$

Полученная система определяет равновесное состояние тройного неупорядоченного сплава любого состава, отожженного при любой температуре. Решив эту систему уравнений, по формулам (68) и (69) найдем апостериорные вероятности $P_{\alpha\beta}$, которые определяют ближний порядок в сплаве для данной температуры и состава.

Если для конкретного сплава известны энергетические параметры w_{AB} , w_{AC} и w_{BC} (которые могут быть определены из данных для бинарных сплавов *A-B*, *A-C* и *B-C* той же структуры, что и тройной сплав), то система (70) может быть решена численным методом. В общем случае решение этой системы наталкивается на математические трудности, и найти его невозможно.

Задача может быть решена в двух частных случаях: 1) при малых концентрациях одного из компонентов сплава; 2) при высоких температурах. Исследуем эти случаи.

Малая концентрация компонента C. В случае малой концентрации примеси ($c \ll 1$) решение системы (70) удобно искать методом последовательных приближений:

$$X = X_0 + X', \quad Y = Y_0 + Y', \quad Z = Z_0 + Z', \quad (71)$$

где величины X_0, Y_0, Z_0 являются нулевым приближением решения и определяются уравнениями

$$\begin{cases} X_0^2 + X_0 Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{kT} = a_0, \\ Y_0^2 + X_0 Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{kT} = b_0, \\ Z_0 = 0, \end{cases} \quad (72)$$

которые получаем из системы уравнений (70) при $c = 0$; a_0, b_0 – относительные концентрации атомов *A, B* в бинарном сплаве ($a_0 + b_0 = 1$).

Для решения системы уравнений (72) составляем резольвенту – уравнение четвертой степени по пере-



менной X_0 или Y_0 . Для этого определяем неизвестную величину X_0 или Y_0 из одного уравнения системы (72) и подставляем его во второе уравнение. Получаем

$$\begin{aligned} X_0^4 &= \left(1 - \exp \frac{w_{AB}}{kT}\right) - \\ &- X_0^2 \left[2a_0 + (b_0 - a_0) \exp \frac{w_{AB}}{kT}\right] + a_0^2 = 0 \end{aligned} \quad (73)$$

или

$$\begin{aligned} Y_0^4 &= \left(1 - \exp \frac{w_{AB}}{kT}\right) - \\ &- Y_0^2 \left[2b_0 + (a_0 - b_0) \exp \frac{w_{AB}}{kT}\right] + b_0^2 = 0 \end{aligned} \quad (74)$$

Решения найденных уравнений (73) и (74) дают результат

$$\begin{aligned} X_0^2 &= \frac{a_0 - b_0 - 2a_0 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4a_0b_0 \exp \frac{-w_{AB}}{kT}}}{2 \left(1 - \exp \frac{-w_{AB}}{kT}\right)}, \\ Y_0^2 &= \frac{b_0 - a_0 - 2b_0 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} + \sqrt{(b_0 - a_0)^2 + 4a_0b_0 \exp \frac{-w_{AB}}{kT}}}{2 \left(1 - \exp \frac{-w_{AB}}{kT}\right)}. \end{aligned} \quad (75)$$

Подставляя X , Y и Z из (71) в уравнения (70) и отбрасывая члены второго порядка малости относи-

тельно c , получим систему для определения поправок X' , Y' и Z' :

$$\begin{aligned} \left(2X_0 + Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT}\right) X' + X_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} Y' + X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} Z' &= \Delta a, \\ Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} X' + \left(X_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} Y' + 2Y_0\right) Y' + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT} Z' &= \Delta b, \\ \left(X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}\right) Z' &= c, \end{aligned} \quad (76)$$

где

$$\Delta a = a - a_0, \quad \Delta b = b - b_0. \quad (77)$$

Очевидно, что

$$\Delta a = -a_0 c, \quad \Delta b = -b_0 c. \quad (78)$$

Из (76) находим:

$$\begin{aligned} X' &= \frac{1}{2} \left[-a_0 \left(X_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 2Y_0 \right) + b_0 X_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + X_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} - \frac{2X_0b_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT}}{Y_0 \left(X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT} \right)} \right] \times \\ &\times \frac{c}{(X_0^2 + Y_0^2) \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 2X_0Y_0}, \end{aligned}$$

$$Y' = \frac{1}{2} \left[-b_0 \left(2X_0 + Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} \right) + a_0 Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{AB}}{2kT} - \frac{2Y_0 a_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}{X_0 \left(X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT} \right)} \right] \times$$

$$\times \frac{c}{(X_0^2 + Y_0^2) \exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 2X_0 Y_0},$$

$$Z' = \frac{c}{X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}.$$

С помощью найденных значений X , Y , Z (71, 75, 79) можно определить апостериорные вероятности $P_\alpha(\beta)$. Так, например,

$$cP_A(c) = aP_C(A) \text{ и } cP_B(c) = bP_C(B), \quad (81)$$

$$P_A(c) = \frac{X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT}}{X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}},$$

$$P_B(c) = \frac{Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}{X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}, \quad (80)$$

$$P_C(c) = \frac{c}{\left(X_0 \exp \frac{w_{AC}}{2kT} + Y_0 \exp \frac{w_{BC}}{2kT} \right)^2}.$$

Вероятности $P_C(A)$ и $P_C(B)$ могут быть также легко определены с помощью соотношений (81)

справедливых для неупорядоченного сплава. Эти условные вероятности с учетом формул (75) определяют их зависимость от температуры, концентраций a_0 , b_0 , c и энергетических констант w_{AB} , w_{AC} , w_{BC} .

Как следует из формул (80), если концентрации a и b одного порядка и $w_{AB} - w_{BC} \gg kT$, то атомы C в сплаве окружены преимущественно атомами A , при обратном знаке неравенства – атомами B . Это может привести к появлению участков с резко повышенной концентрацией атомов A или B , что окажет существенное влияние на кинетику распада сплава, облегчая образование зародышей новой фазы и приводя тем самым к значительному увеличению скорости распада при добавлении к бинарному сплаву примеси третьего компонента.

Выпишем формулы для условных вероятностей $P_{AC} = P_A(c)c$, $P_{BC} = P_B(c)c$, подставляя величины X_0 , Y_0 (75) в (80) для частного случая $a_0 = 0,25$,

$$P_{AC} = c \left\{ 1 + \frac{\left[\left(1 - 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right)^{1/2} + \left(1 + 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right) \right]^{1/2}}{\left[\left(1 + 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right) + \left(1 - 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right)^{1/2} \right]^{1/2}} \exp \frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} \right\}^{-1}, \quad (82)$$

$$P_{BC} = c \left\{ 1 + \frac{\left[\left(1 + 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right)^{1/2} - \left(1 - \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right) \right]^{1/2}}{\left[\left(1 - 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right) + \left(1 + 3 \exp \frac{-w_{AB}}{kT} \right)^{1/2} \right]^{1/2}} \exp \frac{-(w_{BC} - w_{AC})}{2kT} \right\}^{-1}. \quad (83)$$

Эти условные вероятности характеризуют корреляцию в заполнении ближайших узлов парами атомов AC и BC в зависимости от температуры, концентрации примеси C и энергетических параметров, т. е.

определяют ближнее упорядочение или характер соседства (притяжение или отталкивание) соответствующих пар атомов AC , BC .

Вероятности $P_A(A)$, $P_A(B)$, $P_B(A)$ и $P_B(B)$ здесь не выписаны в виду их чрезвычайной громоздкости. Они могут быть, однако, упрощены в случае сплавов состава $a \approx b \approx \frac{1}{2}$. Тогда (84)

$$X_0 = Y_0 = \left[2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (84)$$

и поправки X' , Y' и Z' принимают вид:

$$\begin{aligned} X' &= \frac{1}{2} c \left[\frac{\exp \frac{w_{AB}}{2kT} - 1}{\sqrt{2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right)}} - \frac{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} \sqrt{2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right)}}{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} + \exp \frac{w_{BC}}{2kT}} \right], \\ Y' &= \frac{1}{2} c \left[\frac{\exp \frac{w_{AB}}{2kT} - 1}{\sqrt{2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right)}} - \frac{\exp \frac{w_{BC}}{2kT} \sqrt{2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right)}}{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} + \exp \frac{w_{BC}}{2kT}} \right], \\ Z' &= c \frac{\sqrt{2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1 \right)}}{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} + \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}. \end{aligned} \quad (85)$$

Теперь легко найти вероятности P_{AB} , P_{AC} и P_{BC} того, что два соседних узла будут заняты соответственно парами атомов AB , AC , BC :

$$\begin{aligned} P_{AB} &= XY \exp \frac{w_{AB}}{2kT} = \left(\frac{1}{2} - c \right) \frac{\exp \frac{w_{AB}}{2kT}}{\exp \frac{w_{AB}}{2kT} + 1}, \\ P_{AC} &= XZ \exp \frac{w_{AC}}{2kT} = c \frac{\exp \frac{w_{AC}}{2kT}}{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} + \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}, \\ P_{BC} &= YZ \exp \frac{w_{BC}}{2kT} = c \frac{\exp \frac{w_{BC}}{2kT}}{\exp \frac{w_{AC}}{2kT} + \exp \frac{w_{BC}}{2kT}}. \end{aligned} \quad (86)$$

Следовательно, вероятности формирования пар AB , AC , BC линейно зависят от концентрации примеси C , при этом реализация пар AC в сравнении с BC будет более вероятной при $w_{AC} > w_{BC} > 0$ и, наоборот, при $w_{AC} < w_{BC}$ вероятней будет образование пар BC .

Приближенно можно оценить параметры корреляции для ближайших пар AB с учетом наличия дальнего порядка и примеси C . Для этого сначала находим решение системы уравнений (56)–(61) с учетом соотношений (49), (52), получаем:

$$P_{AA}^{(12)} = \frac{2\tilde{P}_A^{(1)}\tilde{P}_A^{(2)}}{\beta + (\tilde{P}_B^{(2)} - \tilde{P}_A^{(1)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} + \tilde{P}_A^{(1)} + \tilde{P}_A^{(2)}}, \quad (87)$$

$$P_{BB}^{(12)} = \frac{2\tilde{P}_B^{(1)}\tilde{P}_B^{(2)}}{\beta + (\tilde{P}_A^{(2)} - \tilde{P}_B^{(1)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} + \tilde{P}_B^{(1)} + \tilde{P}_B^{(2)}}, \quad (88)$$

$$P_{AB}^{(12)} = \frac{2\tilde{P}_A^{(1)}\tilde{P}_B^{(2)}\exp \frac{w_{AB}}{kT}}{\beta + (\tilde{P}_A^{(1)} + \tilde{P}_B^{(2)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} - \tilde{P}_A^{(1)} + \tilde{P}_B^{(2)}}, \quad (89)$$

$$P_{BA}^{(12)} = \frac{2\tilde{P}_A^{(2)}\tilde{P}_B^{(1)}\exp \frac{w_{AB}}{kT}}{\beta + (\tilde{P}_A^{(2)} + \tilde{P}_B^{(1)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} + \tilde{P}_B^{(2)} - \tilde{P}_B^{(1)}}, \quad (90)$$

$$P_{AA}^{(22)} = \frac{2\tilde{P}_A^{(2)2}}{\beta + (\tilde{P}_B^{(2)} - \tilde{P}_A^{(2)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} + 2\tilde{P}_A^{(2)}}, \quad (91)$$

$$P_{BB}^{(22)} = \frac{2\tilde{P}_B^{(2)2}}{\beta + (\tilde{P}_A^{(2)} - \tilde{P}_B^{(2)})\exp \frac{w_{AB}}{kT} + 2\tilde{P}_B^{(2)}}, \quad (92)$$

$$P_{AB}^{(22)} = \frac{2\tilde{P}_A^{(2)}\tilde{P}_B^{(2)}\exp \frac{w_{AB}}{kT}}{\beta + \exp \frac{w_{AB}}{kT}}, \quad (93)$$

где

$$\alpha = \left[\left(\tilde{P}_B^{(2)} - \tilde{P}_A^{(1)} \right)^2 \exp \frac{2w_{AB}}{kT} + 2 \left(\tilde{P}_A^{(1)} \tilde{P}_B^{(1)} + \tilde{P}_A^{(2)} \tilde{P}_B^{(2)} \right) \exp \frac{w_{AB}}{kT} + \left(\tilde{P}_A^{(1)} - \tilde{P}_A^{(2)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\beta = \left[\left(\tilde{P}_A^{(2)} - \tilde{P}_B^{(2)} \right)^2 \exp \frac{2w_{AB}}{kT} + 4 \tilde{P}_A^{(2)} \tilde{P}_B^{(2)} \exp \frac{w_{AB}}{kT} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Предполагая, что при малой концентрации атомов C в сплаве соотношения между параметрами корреляции

$$\varepsilon^{(ij)} = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} = \varepsilon_{\beta\alpha}^{(ij)} = -\varepsilon_{\alpha\alpha}^{(ij)} = -\varepsilon_{\beta\beta}^{(ij)},$$

$$i, j = 1, 2 \quad \alpha, \beta = A, B,$$

(справедливые в случае бинарного сплава с двумя типами узлов) не изменяются, определим по формулам (24) и (87)–(93) параметры корреляции сплава AB_3 с примесью третьего компонента:

$$\varepsilon^{(12)} = \frac{2 \tilde{P}_A^{(1)} \tilde{P}_B^{(1)} \tilde{P}_A^{(2)} \tilde{P}_B^{(2)} \left(\exp \frac{w_{AB}}{kT} - 1 \right)}{\alpha + \left(\tilde{P}_A^{(1)} \tilde{P}_A^{(2)} + \tilde{P}_B^{(1)} \tilde{P}_B^{(2)} \right) \exp \frac{w_{AB}}{kT} + \tilde{P}_A^{(1)} \tilde{P}_B^{(2)} + \tilde{P}_A^{(2)} \tilde{P}_B^{(1)}}, \quad (96)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{(12)} = \varepsilon^{(22)} = \frac{2a^2b^2 \left(\exp \frac{w_{AB}}{kT} - 1 \right)}{\left[(a-b)^2 \exp \frac{2w_{AB}}{kT} + 4ab \exp \frac{w_{AB}}{kT} \right]^{\frac{1}{2}} + (a^2 + b^2) \exp \frac{w_{AB}}{kT} + 2}. \quad (98)$$

Полученные формулы для апостериорных вероятностей и параметров корреляции позволяют исследовать изменение ближнего порядка в сплаве при добавлении примеси третьего компонента.

Если температура высока так, что $w_{AB}/kT \ll 1$, то раскладывая выражение (98) в ряд по малой величине w_{AB}/kT , получаем формулу для параметра корреляции ε неупорядоченного сплава в виде

$$\varepsilon = a^2b^2 \frac{w_{AB}}{kT}, \quad (99)$$

откуда видно, что зависимость ε от обратной температуры линейная, а зависимость величины ε от состава сплава имеет экстремум при $a = b$ (максимум при $w_{AB} > 0$ и минимум при $w_{AB} < 0$).

$$e^{(22)} = \frac{2 \tilde{P}_A^{(2)2} \tilde{P}_B^{(2)2} \left(\exp \frac{w_{AB}}{kT} - 1 \right)}{\varepsilon + \left(\tilde{P}_A^{(2)2} + \tilde{P}_B^{(2)2} \right) \exp \frac{w_{AB}}{kT} + 2 \tilde{P}_A^{(2)} \tilde{P}_B^{(2)}}. \quad (97)$$

Эти формулы с учетом соотношений (62)–(65), (25), и (82), (83) определяют зависимость параметров корреляции для пар ближайших атомов AB тройного сплава $A-B-C$ ($c \ll 1$) от температуры, концентрации C , степени дальнего порядка η и энергетических констант $w_{AB}, w_{BC} - w_{AC}$.

Уравнения (96), (97) при $c = 0$ совпадают с соответствующими формулами для бинарного сплава [26]. При этом все априорные вероятности $\tilde{P}_\alpha^{(i)}$ с тильдой, согласно (62–65), совпадают с $P_\alpha^{(i)}$. В неупорядоченном бинарном сплаве параметры корреляции равны между собой:

В виду громоздкости формул (96), (97) их анализ проводился численными методами.

Высокие температуры. Пусть температура отжига сплава, при которой устанавливается корреляция, настолько высока, что выполняются условия:

$$kT \gg |w_{AB}|, \quad kT \gg |w_{AC}|, \quad kT \gg |w_{BC}|. \quad (100)$$

Систему уравнений (70) будем решать методом последовательных приближений. Используем тот факт, что эта система легко решается при бесконечно высокой температуре. Решение ее записывается в виде:

$$X_0 = a, \quad Y_0 = b, \quad Z_0 = c. \quad (101)$$

Выбираем его в качестве нулевого приближения. В первом приближении решение системы (70) ищем в виде:

$$X = X_0 + X', \quad Y = Y_0 + Y', \quad Z = Z_0 + Z'. \quad (102)$$

Поправки X', Y', Z' определяются из системы линейных уравнений:

$$\begin{aligned} (1+a)X' + aY' + aZ' &= -a \left(b \frac{w_{AB}}{2kT} + c \frac{w_{AC}}{2kT} \right), \\ bX' + (1+b)Y' + bZ' &= -b \left(a \frac{w_{AB}}{2kT} + c \frac{w_{BC}}{2kT} \right), \\ cX' + cY' + (1+c)Z' &= -c \left(a \frac{w_{AC}}{2kT} + b \frac{w_{BC}}{2kT} \right), \end{aligned} \quad (103)$$

которые получены из уравнений (70) при подстановке в них величин X, Y, Z из (102), разложении функций $\exp \frac{w_{AB}}{2kT}$, $\exp \frac{w_{AC}}{2kT}$, $\exp \frac{w_{BC}}{2kT}$ в ряд по $\frac{1}{T}$ и отбрасывании членов второго порядка малости. Решая эту систему с точностью до квадратичных отно-

сительно $\frac{w_{AB}}{kT}$, $\frac{w_{AC}}{kT}$, $\frac{w_{BC}}{kT}$ членов, получаем следующие выражения для величин X', Y', Z' :

$$\begin{aligned} X' &= ab(a-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + ac(a-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + abc \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ Y' &= ab(b-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + abc \frac{w_{AC}}{2kT} + bc(b-1) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ Z' &= abc \frac{w_{AB}}{2kT} + ac(c-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + bc(c-1) \frac{w_{BC}}{2kT}. \end{aligned} \quad (104)$$

Если подставить значения $X_0, Y_0, Z_0, X', Y', Z'$ из (101) и (104) в (102), можно получить решения уравнений (70) при высоких температурах.

Найденные значения X, Y, Z позволяют оценить апостериорные вероятности $P_\alpha(\beta)$ того, что в данном узле (все равно в каком, поскольку в неупорядоченном сплаве все узлы равноценны) находится атом $\alpha = A, B, C$, если соседний узел занят атомом $\beta = A, B, C$:

$$\begin{aligned} P_A(A) &= 2N_{AA}/azN = a - 2ab(1-a) \frac{w_{AB}}{2kT} - 2ac(1-a) \frac{w_{AC}}{2kT} + 2abc \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_A(B) &= 2N_{AB}/bzN = a + a(2ab+c) \frac{w_{AB}}{2kT} + ac(2a-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + ac(2b-1) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_A(C) &= 2N_{AC}/czN = a + ab(2a-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + a(2ac+b) \frac{w_{AC}}{2kT} + ab(2c-1) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_B(A) &= 2N_{BA}/azN = b + b(2ab+c) \frac{w_{AB}}{2kT} + bc(2a-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + bc(2b-1) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_B(B) &= 2N_{BB}/bzN = b - 2ab(1-b) \frac{w_{AB}}{2kT} + 2abc \frac{w_{AC}}{2kT} - 2bc(1-b) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_B(C) &= 2N_{BC}/czN = b + ab(2b-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + ab(2c-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + b(2bc+a) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_C(A) &= 2N_{CA}/azN = c + bc(2a-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + c(2ac+b) \frac{w_{AC}}{2kT} + bc(2c-1) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_C(B) &= 2N_{CB}/bzN = c + ac(2b-1) \frac{w_{AB}}{2kT} + ac(2c-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + c(2bc+a) \frac{w_{BC}}{2kT}, \\ P_C(C) &= 2N_{CC}/czN = c + 2abc \frac{w_{AB}}{2kT} - 2ac(1-c) \frac{w_{AC}}{2kT} - 2bc(1-c) \frac{w_{BC}}{2kT}. \end{aligned} \quad (105)$$

Эти вероятности так же, как и величины $P_{\alpha\beta}, \epsilon, \gamma$ определяют корреляцию в сплаве.

Оценим влияние примеси C на параметры ближнего порядка γ_{AB} пары матричных атомов AB в тройном твердом растворе $AB_3 + C$. По формуле (7) с учетом второй формулы системы (105)

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &= \frac{P_A(B) - a}{a} = \\ &= (2ab+c) \frac{w_{AB}}{2kT} + c(2a-1) \frac{w_{AC}}{2kT} + c(2b-1) \frac{w_{BC}}{2kT}. \end{aligned} \quad (106)$$

Для частного случая $b = 3a$ выражение (106) принимает вид

$$\gamma_{AB} = (w_1 + w_2c + w_3c^2) \frac{1}{kT}, \quad (107)$$

где

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{3}{16} w_{AB}, \quad w_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} w_{AB} - \frac{1}{2} w_{AC} + w_{BC} \right), \\ w_3 &= \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} w_{AB} - \frac{1}{2} w_{AC} - 3w_{BC} \right). \end{aligned} \quad (108)$$

Получили параболическую зависимость параметра ближнего порядка γ_{AB} от концентрации примеси C . Исследуя на экстремум эту зависимость и определяя нулевое значение γ_{AB} , получим концентрации

$$c_m = \frac{w_2}{2w_3} \text{ и } c_0 = -\frac{w_2}{2w_3} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{w_2}{w_3} \right)^2 - \frac{w_1}{w_3}} \quad (109)$$

реализации максимума функции $\gamma_{AB}(c)$ и нулевого ее значения, т.е. параметр γ_{AB} с изменением концен-

$$\gamma_{AC} = \frac{\varepsilon_{AC}}{ac} = \frac{P_A(C) - a}{a} = \frac{P_C(A) - c}{c} = ab \frac{w_{AB}}{kT} + ac \frac{w_{AC}}{kT} + bc \frac{w_{BC}}{kT} + b \frac{-w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}}{2kT}$$

(110)

и

$$\gamma_{BC} = \frac{\varepsilon_{BC}}{bc} = \frac{P_B(C) - b}{b} = \frac{P_C(B) - c}{c} = ab \frac{w_{AB}}{kT} + ac \frac{w_{AC}}{kT} + bc \frac{w_{BC}}{kT} + a \frac{-w_{AB} - w_{AC} + w_{BC}}{2kT},$$

которые для нашего случая $a = b$ принимают вид:

$$\gamma_{AC} = a \frac{w_0}{2kT} + ac \frac{w}{kT}, \quad \gamma_{BC} = -a \frac{w_0}{2kT} + ac \frac{w}{kT}, \quad (111)$$

где

$$w_0 = w_{AC} - w_{BC}, \quad (112)$$

$$w = -w_{AB} + 2w_{AC} + 2w_{BC}.$$

В соответствии с формулами (111) концентрационные зависимости $\gamma_{AC}(c)$, $\gamma_{BC}(c)$ могут быть монотонными или экстремальными в зависимости от соотношения между энергетическими параметрами w_0, w (112).

Функции $\gamma_{AC}(c)$, $\gamma_{BC}(c)$ имеют максимумы при условии $w = 0$, $w > w_0$, $w < -w_0$ в точках

$$c' = \frac{(w - w_0)}{2w}, \quad c'' = \frac{(w + w_0)}{2w} \quad (113)$$

соответственно и имеют минимумы при условии $w < 0$, $w < w_0$, $w < -w_0$ в точках c' и c'' соответственно. Если отмеченные условия для энергий не выполняются, зависимости $\gamma_{AC}(c)$, $\gamma_{BC}(c)$ будут монотонными.

При $c \rightarrow 0$ (исключая точку $c = 0$) параметры γ_{AC} , γ_{BC} одинаковы по величине и противоположны по знаку. $\gamma_{AC}(0) > 0$, $\gamma_{BC}(0) < 0$ при $w_0 = w_{AC} - w_{BC} > 0$. Знак параметра $\gamma_{\alpha\beta}$ при $c \rightarrow 0$ определяется соотношением энергетических параметров w_{AC}, w_{BC} . Положительный знак параметра ближнего порядка $\gamma_{\alpha\beta}$ указывает на энергетическую выгодность образования атомной пары $\alpha\beta$, при этом условная вероятность

трации C должен изменять знак и характер ближнего упорядочения.

Необходимо выяснить характер концентрационной зависимости корреляции в замещении ближайших узлов решетки парой атомов AC, BC в тройном сплаве, полученном путём добавления третьего элемента C к бинарному сплаву AB эквиатомного состава $a = b$. Удобно рассматривать параметры ближнего порядка как

$P_{\alpha}(\beta)$ оказывается больше априорной P_{α} и, наоборот, $P_{\alpha}(\beta) < P_{\alpha}$ при $\gamma_{\alpha\beta} < 0$.

Интерпретация результатов расчётов

Рассчитанные величины: условные вероятности $P_{\alpha\beta}$ или $P_{\alpha}(\beta)$, параметры корреляции $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)}$ или $\varepsilon_{\alpha\beta}$, параметры ближнего порядка $\gamma_{\alpha\beta}$, — определяют характер взаимного расположения ближайших атомов, который может быть в зависимости от температуры, состава сплава, энергетических констант таким, что в одних случаях будет проявляться тенденция к сближению разнотипных атомов, что способствует процессу упорядочения, в других, наоборот, — тенденция к взаимному сближению однотипных атомов, что способствует началу процесса распада на фазы разных составов. При изменении температуры или с течением времени, или с изменением концентраций компонентов всего сплава или в его фазах может происходить переориентация расположений атомов разного сорта и характера их взаимного сближения. Такие процессы повлияют на физические свойства твердых растворов.

Для выяснения возможного влияния процессов ближнего упорядочения нами строились графики зависимости величин $P_{\alpha\beta}$, $P_{\alpha}(\beta)$, $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\gamma_{\alpha\beta}$ от температуры T , степени дальнего упорядочения η , состава твердого раствора по матричным компонентам A, B , от концентрации примеси C .

На рис. 4 приведены расчетные графики температурной зависимости апостериорных вероятностей P_{AC} , P_{BC} , построенные по формулам (86) для неупорядоченного тройного сплава $AB_3 + C$ при $a = 0,5$ и разности энергий взаимодействия пар AC и BC : $w_{AC} - w_{BC} = 0,08$ эВ. Кроме того, на рис. 4 видно, что

при низких температурах величина $\frac{P_{AC}}{c}$ ближе к единице, т.е. при $w_{AC} > w_{BC} > 0$ атомы C стремятся быть окруженными атомами A , что может вызвать процесс расслоения сплава на фазы. Однако с ростом температуры вероятности P_{AC} и P_{BC} выравниваются, формирование пар AC , BC становится почти равновероятным, что будет соответствовать реализации однородного твердого раствора.

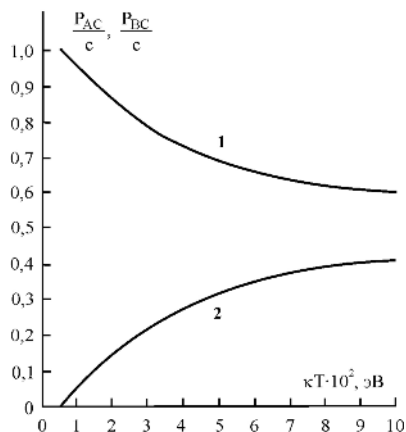


Рис. 4. Расчетные графики температурной зависимости условных вероятностей P_{AC}/c и P_{BC}/c (кривая 1 и 2) неупорядоченного твердого раствора AB_3 с примесью компонента C , построенные по формулам (86) для $a = 0,5$ и энергии $w_{AC} - w_{BC} = 0,08$ эВ

Fig. 4. The design plots of the temperature dependence of condition probabilities P_{AC}/c and P_{BC}/c (curves 1 and 2) for disordered solid solution AB_3 with impurity of component C , constructed by formula (86) for $a = 0.5$ and energy $w_{AC} - w_{BC} = 0.08$ eV

На рисунке 5 представлены графики температурной зависимости параметров корреляции ϵ бинарного неупорядоченного сплава $A-B$ для различных значений концентрации атомов A в сплаве. Видно, что параметры корреляции для пар атомов AB принима-

ют положительные значения, что свидетельствует о стремлении атомов A и B к упорядоченному распределению по узлам кристаллической решетки сплава. Повышение температуры уменьшает значение параметров корреляции, т.е. ведет к понижению ближнего упорядочения. Возрастание концентрации a увеличивает значение параметра корреляции, что согласуется с формулами (98), (99).

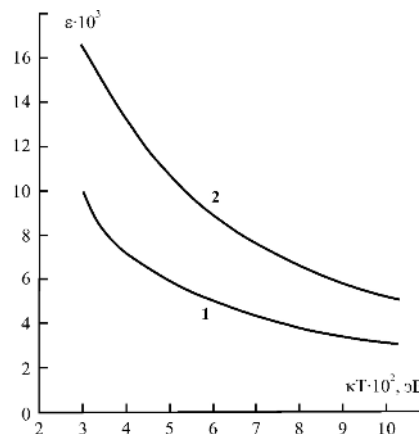


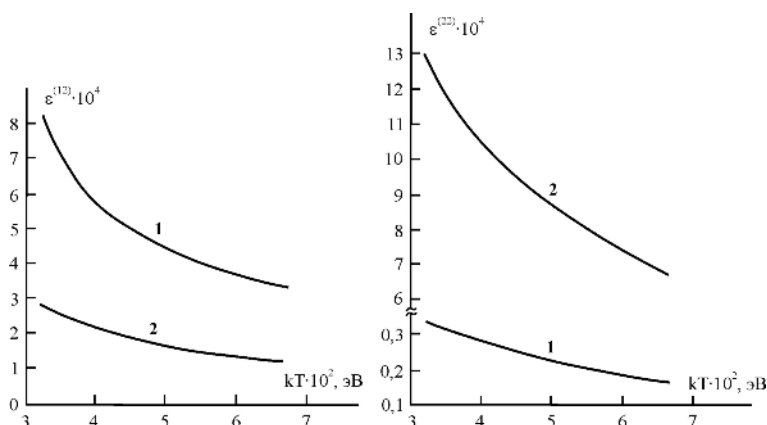
Рис. 5. Расчетные графики температурной зависимости параметра корреляции неупорядоченного бинарного ГЦК сплава AB_3 , построенные по формуле (98) при $w_{AB} = 0,0125$ эВ и концентраций a , равные 0,2 и 0,3 (кривые 1 и 2)

Fig. 5. The design plots of the temperature dependence of correlation parameter of disordered binary fcc alloy AB_3 , constructed by formula (98) at $w_{AB} = 0.0125$ eV and concentration $a = 0.2$ and 0.3 (curves 1 and 2)

На рисунке 6 приведены аналогичные графики параметров корреляции $\epsilon^{(12)}$, $\epsilon^{(22)}$ для максимально упорядоченных сплавов.

Рис. 6. Расчетные графики температурной зависимости параметров корреляции максимально упорядоченного бинарного ГЦК сплава AB_3 , построенные по формулам (96, 97) при $c = 0$, $w_{AB} = 0,0125$ эВ и концентраций a , равные 0,2 и 0,3 (кривые 1 и 2)

Fig. 6. The design plots of the temperature dependence of correlation parameters of the most ordered binary fcc alloy AB_3 , constructed by formulae (96, 97) at $c = 0$, $w_{AB} = 0.0125$ eV and concentrations $a = 0.2$ and 0.3 (curves 1 and 2)



Видно, что степень дальнего порядка изменяет зависимости параметров корреляции как от температуры, так и от концентрации a . Повышение температуры уменьшает параметры корреляции, но при этом

величины $\epsilon^{(12)}$ и $\epsilon^{(22)}$ за счет дальнего упорядочения оказались значительно меньшими в сравнении с ϵ , как это и должно быть (см. (6)). Изменение же концентрации a от 0,2 до 0,3 уменьшает $\epsilon^{(12)}$ и увеличи-

вает параметр корреляции $\varepsilon^{(22)}$. Последнее обстоятельство связано с тем, что согласно формуле (6) увеличение степени дальнего порядка уменьшает параметр корреляции, а максимальное значение параметра дальнего порядка при изменении концентрации a от 0,2 до 0,3 увеличивается согласно соотношению (3) от 0,8 до 0,933. При $a = 0,2$ и максимальном дальнем порядке, когда все атомы A и B преимущественно расположены в своих узлах первого и второго типа, априорная вероятность пребывания атома A в узлах второго типа бесконечно мала ($P_A^{(2)} \rightarrow 0$), и образование ближайших пар AB для соседних узлов типа 2-2 мало вероятно. Поэтому величина $\varepsilon^{(22)}$, пропорциональная вероятности $P_A^{(2)}$, оказывается бесконечно малой.

В результате нейтронографических исследований сплава Ni_3Fe было показано [73, 74], что в сплаве образуется ближний порядок, значение которого уменьшается с ростом температуры. Этот вывод находится в согласии с полученными результатами расчетов.

Зависимости параметра корреляции бинарного неупорядоченного сплава от его состава показаны на рис. 7.

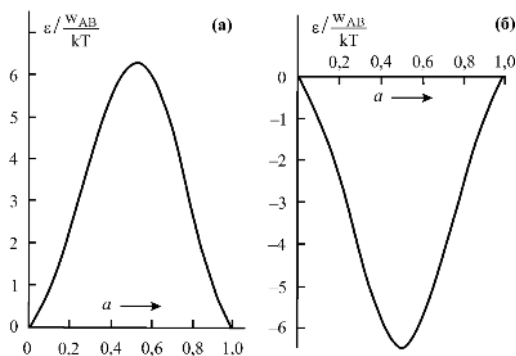


Рис. 7. Расчетные графики концентрационной зависимости параметра корреляции неупорядоченного бинарного сплава $A-B$, соответствующие высоким температурам ($T \gg 1$), построенные по формуле (99) при $w_{AB} > 0$ и $w_{AB} < 0$ (кривые (а) и (б))

Fig. 7. The design plots of the concentration dependence of correlation parameter of binary alloy $A-B$, corresponding to the high temperatures ($T \gg 1$), constructed by formula (99) at $w_{AB} > 0$ and $w_{AB} < 0$ (curves (a) and (b))

Эти зависимости $\varepsilon(a)$ оказались экстремальными пикообразными с максимумом при $w_{AB} > 0$ и минимумом при $w_{AB} < 0$. Это означает, что образование ближайших пар AB в сравнении с AA и BB наиболее вероятны при $a = b = 0,5$ и $w_{AB} > 0$, а при $w_{AB} < 0$ должна проявляться тенденция к фазовому распаду.

На рис. 8 приведены графики, определяющие влияние примеси C на параметр корреляции ε неупо-

рядоченного ГЦК сплава $AB_3 + C$ в линейном по c приближении с учетом, что $a+b+c=1$.

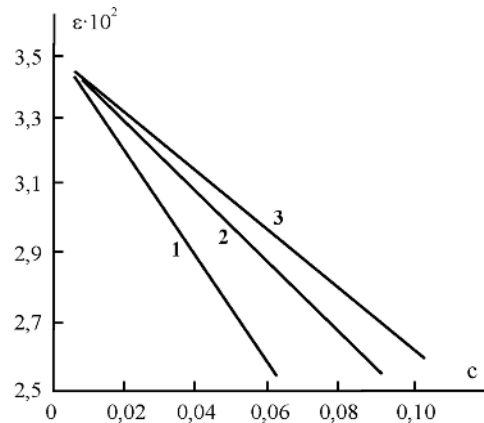


Рис. 8. Расчетные графики зависимости параметров корреляции неупорядоченного ГЦК сплава AB_3 от концентрации примеси C , построенные по формуле (98) при $a = 0,25$

и значений $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT}$, равных $-1,1; 0; 0,8$ (прямые 1, 2, 3)

Fig. 8. The design plots of correlation parameter of disordered fcc alloy AB_3 in dependence on concentration of impurity C , constructed by formula (98) at $a = 0.25$ and values

of $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = -1.1; 0; 0.8$ (curves 1, 2, 3)

Добавление примеси C к неупорядоченному сплаву AB_3 (рис. 8) приводит к уменьшению параметров корреляции $\varepsilon^{(12)}$, $\varepsilon^{(22)}$, которое зависит от знака величины $\frac{(w_{BC} - w_{AC})}{kT}$. Увеличение ее значения замедляет разупорядочение сплава, которое происходит за счет добавления примеси C . Так, например, для сплава стехиометрического состава AB_3

при $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$ и $\frac{(w_{BC} - w_{AC})}{kT} = -1,1$ изменение концентрации примеси от 0 до 0,1 уменьшает параметры корреляции $\varepsilon^{(12)}$, $\varepsilon^{(22)}$ от 0,035 до 0,027, а при $\frac{(w_{AC} - w_{BC})}{kT} = 0,8$ параметры корреляции уменьшаются от 0,035 до 0,026. Характерно, что в случае малой концентрации атомов C и значениях энергетических параметров $\frac{w_{AB}}{kT}$, $\frac{(w_{BC} - w_{AC})}{kT}$, использованных выше, стремление атомов к упорядоченному размещению по узлам кристаллической решетки сплава сохраняются.

На рис. 9 представлены графики зависимости параметров корреляции $\varepsilon^{(12)}$, $\varepsilon^{(22)}$ от степени дальнего порядка η ГЦК сплава AB_3 с примесью компонента C .

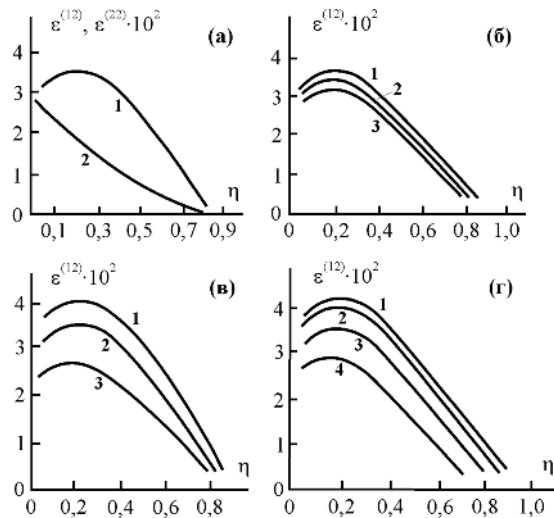


Рис. 9. Расчетные графики зависимости параметров корреляции от степени дальнего порядка ГЦК сплава AB_3 с примесью компонента C , построенные по формулам (96, 97) при:

(а) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0$ (кривые 1 и 2 для $\varepsilon^{(12)}$ и $\varepsilon^{(22)}$);

(б) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8; 0; -1,1$ (кривые 1, 2, 3);

(в) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,45; 1,22; 0,9$ (кривые 1, 2, 3),

$\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8$; (г) $c = 0; 0,001; 0,05; 0,1$ (кривые 1, 2, 3, 4);

$\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8$.

Fig. 9. The design plots of correlation parameters dependence on the degree of long-range order of fcc alloy AB_3 with impurity of component C , constructed by formulae (96, 97) at:

(а) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0$ (curves 1 and 2 for $\varepsilon^{(12)}$ and $\varepsilon^{(22)}$);

(б) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8; 0; -1,1$ (curves 1, 2, 3);

(в) $c = 0,05$; $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,45; 1,22; 0,9$ (curves 1, 2, 3),

$\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8$;

(г) $c = 0; 0,001; 0,05; 0,1$ (curves 1, 2, 3, 4);

$\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = 0,8$

Появление дальнего порядка в сплаве по-разному влияет на изменение параметров корреляции. Так,

например, при $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,22$, $\frac{(w_{BC} - w_{AC})}{kT} = 0$ функция

$\varepsilon^{(22)}(\eta)$ монотонно уменьшается при увеличении η , а $\varepsilon^{(12)}(\eta)$ имеет максимум при $\eta = 0,2$ (рис. 9а). Изме-

нение величин c , $\frac{w_{AB}}{kT}$, $\frac{(w_{BC} - w_{AC})}{kT}$ не влияет на положение максимума на кривых $\varepsilon^{(12)}(\eta)$ (рис. 9 б, в, г).

При этом увеличение степени дальнего порядка уменьшает параметры корреляции. Они уменьшаются также и с уменьшением энергетических параметров $w_{BC} - w_{AC}$ и w_{AB} , и с увеличением концентрации примеси C .

Результаты исследований зависимости параметров корреляции от концентрации компонента A приведены на рис. 10.

Как видно на рис. 10, увеличение концентрации a приводит к росту параметров корреляции. Следует отметить, что при добавлении примеси C значения параметров корреляции $\varepsilon^{(12)}$ уменьшаются больше, чем $\varepsilon^{(22)}$ (рис. 10 а и б). Это, по-видимому, связано с тем, что атомы C , попадая в сплав при $(w_{BC} - w_{AC}) < 0$, стремятся окружить себя атомами A , с которыми они взаимодействуют сильнее и которые занимают преимущественно узлы первого типа. При этом уменьшается количество пар типа $A-B$, занимающих узлы первого и второго типа, и степень ближнего порядка в сплаве понижается.

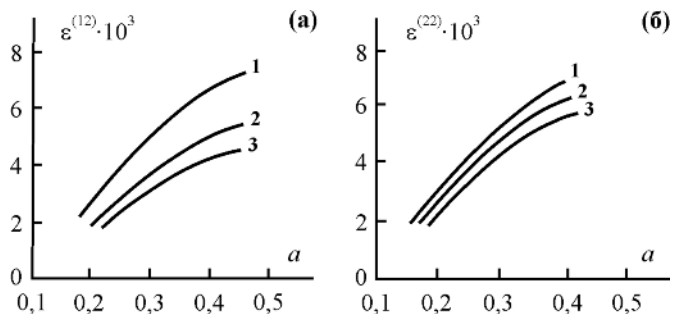


Рис. 10. Расчетные графики зависимости параметров корреляции от концентрации компонента A ГЦК сплава AB_3 , построенные по формулам (96, 97)

при $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,114$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = -0,018$ и концентраций

компонента C , равных $c = 0; 0,05; 0,1$ (кривые 1, 2, 3)

Fig.10. The design plots of correlation parameters dependence on concentration of component A of fcc alloy AB_3 , constructed by

formulae (96, 97) at $\frac{w_{AB}}{kT} = 1,114$; $\frac{w_{BC} - w_{AC}}{2kT} = -0,018$

and

concentrations of component C , $c = 0; 0,05; 0,1$ (curves 1, 2, 3)

На рис. 11 приведены графики зависимости параметра ближнего порядка γ_{AB} тройного неупорядоченного ГЦК твердого раствора $AB_3 + C$ от концентрации третьего компонента C , построенные по формулам (107) для разных температур и значений энергетических параметров, в эВ равных $w_1 = 0,015$, $w_2 = 0,045$, $w_3 = -0,145$. Очевидно, малая концентрация компонента C способствует ближнему упорядочению ($\gamma_{AB} > 0$), и при $c_m = 0,31$ получается максимум величины γ_{AB} . Далее с ростом концентрации c значение γ_{AB} уменьшается, достигая нуля при $c_0 = 0,51$, и при $c \geq c_0$ параметр ближнего порядка становится отрицательным, что соответствует процессу расслоения твердого раствора на фазы разных составов. Повышение температуры уменьшает по абсолютному значению величину γ_{AB} , т. е., как и следовало ожидать, ближнее упорядочение ослабевает.

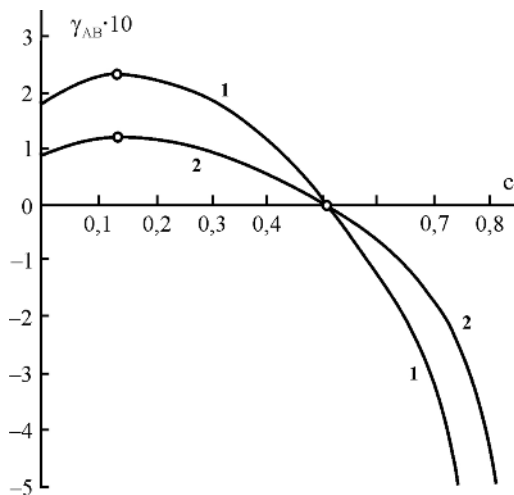


Рис. 11. Расчетные высокотемпературные графики параметра ближнего порядка тройного твердого раствора $AB_3 + C$, построенные по формуле (107) для концентраций $b = 3a$, энергетических параметров, в эВ равных $w_1 = 0,015$, $w_2 = 0,045$, $w_3 = -0,145$, и температур $kT = 0,08$ и $0,16$ эВ (кривые 1 и 2). Кружочками отмечены экстремальные точки и точки нулевого значения γ_{AB}

Fig.11. The design high-temperature plots of short-range order parameter of ternary solid solution $AB_3 + C$, constructed by formula (107) for concentrations $b = 3a$, energetic parameters (in eV) $w_1 = 0.015$, $w_2 = 0.045$, $w_3 = -0.145$, temperatures $kT = 0.08$ eV and 0.16 eV (curves 1 and 2). The extreme points and the points of zero value of γ_{AB} are marked by circles

На рис. 12 представлены графики функций $\gamma_{AC}(c)$, $\gamma_{BC}(c)$, построенные для различных значений параметров w , w_0 .

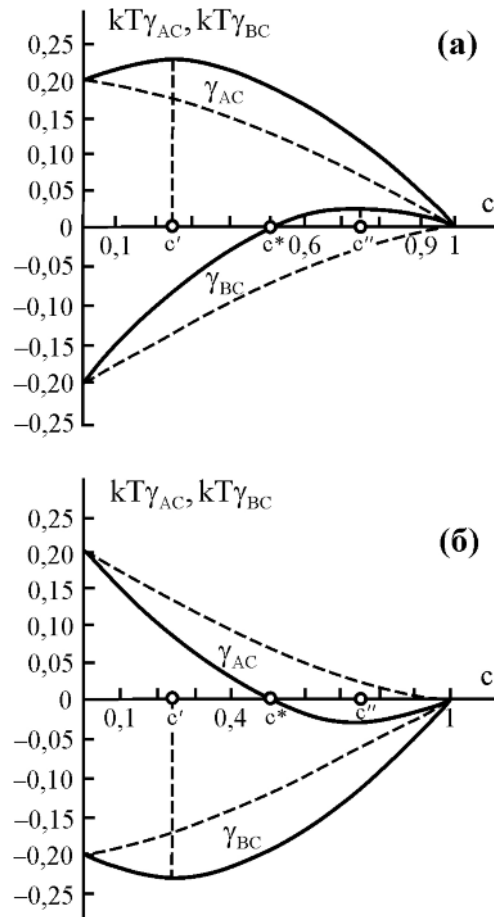


Рис. 12. Графики зависимости параметров ближнего порядка γ_{AC} , γ_{BC} от концентрации третьего компонента сплава $AB + C$ эквиатомного состава ($a = b$), построенные по формулам (111) для таких значений энергетических параметров в единицах kT :

- $w_0 = 0,4$, $w = 0,8$ ((а), сплошные кривые);
- $w_0 = 0,4$, $w = -0,8$ ((б), сплошные кривые);
- $w_0 = 0,4$, $w = 0,2$ ((а), пунктирные кривые);
- $w_0 = 0,4$, $w = -0,2$ ((б), пунктирные кривые).

Кружочками на оси абсцисс отмечены концентрации примеси C , соответствующие экстремальным точкам и изменению знака параметров γ_{AB} , γ_{BC}

Fig. 12. The dependence of short-range order parameters γ_{AC} , γ_{BC} on concentration of third component of alloy $AB + C$ of equiatomic composition ($a = b$), constructed by formulae (111) for the following values of energetic parameters (in kT units):

- $w_0 = 0.4$, $w = 0.8$ ((a), full curves);
- $w_0 = 0.4$, $w = -0.8$ ((b), full curves);
- $w_0 = 0.4$, $w = 0.2$ ((a), dotted curves);
- $w_0 = 0.4$, $w = -0.2$ ((b), dotted curves).

The concentration of impurity C , corresponding the extreme points and the sign change of parameters γ_{AB} , γ_{BC} , are marked by circles on the abscissa

Наличие максимума, например на кривой $\gamma_{AC}(c)$, указывает на то, что с повышением концентрации c от нуля до c' оказывается выгодным образование пар AC : их число увеличивается, однако дальнейший рост концентрации c уменьшает число пар AC за счет снижения концентрации a , $\gamma_{AC}(1) \rightarrow 0$ при $c \rightarrow 1$.

На рис. 12 видно также, что при экстремальной зависимости $\gamma_{AB}(c)$ возможно изменение знака параметра ближнего порядка в интервале $0 < c < 1$. Параметры $\gamma_{AC}(c)$, $\gamma_{BC}(c)$ изменяют знак в точке $c^* = \frac{w_0}{w}$ в случаях (б) и (а) соответственно, т. е. при $w_0 = 0,4$, $w = -0,8$ энергетически выгодно образование пары AC в интервале $0 < c < c^*$, а при $w_0 = 0,4$, $w = 0,8$ – пары BC в интервале $c^* < c < 1$.

Зависимость параметров ближнего порядка $\gamma_{\alpha\beta}$ от обратной температуры, как и следовало ожидать, оказалось линейной.

6. Заключение

Разработанная статистическая теория с использованием квазихимического метода позволила установить для тройного ГЦК сплава замещения $AB_3 + C$ зависимость параметров ближнего порядка от температуры, состава сплава, степени дальнего порядка и энергетических констант.

Проведенное исследование параметров корреляции в тройных твердых растворах замещения показало, что добавление к сплаву AB_3 третьего компонента C может существенно повлиять на степень ближнего порядка в расположении атомов сплава и, следовательно, привести к изменению его физических свойств. Знание из независимых экспериментов энергетических параметров взаимодействия атомов в сплаве может позволить с помощью полученных формул рассчитать требуемое количество определенного сорта примеси, необходимой для получения сплава с заданной степенью ближнего и дальнего порядка.

Однако, сравнения данных расчета и эксперимента следует проводить осторожно, поскольку, по мнению авторов работ [7, 21], экспериментальное определение параметров корреляции в тройных сплавах не является надежным. Причина этого заключается в неточности измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

При сопоставлении результатов расчетов и эксперимента следует учитывать еще и состав тройного сплава. Нами выполнены расчеты с использованием упрощающих предположений для бинарного сплава с примесью третьего компонента малой концентрации и для высоких температур. А, к примеру, в статье [75] исследовалось ближнее упорядочение в сплаве $Fe_{0,56}Ni_{0,23}Cr_{0,21}$, в котором концентрация примеси хрома сравнима с концентрацией никеля. Поэтому наши формулы нельзя использовать для этого сплава. Следует разработать теорию корреляционных эффектов для тройных сплавов любого состава и любых температур.

Такая работа частично была выполнена для бинарных ГПУ сплавов AB структуры $B8_1$ любого со-

става [32–36], где исследовалась растворимость компонента C в бинарном сплаве. В этих статьях показано, что дальний порядок в сплавах рассматриваемой структуры увеличивает растворимость примеси, в неупорядоченном же сплаве корреляция увеличивает растворимость примеси при $w_{AB} < 0$ и уменьшает ее при $w_{AB} > 0$. Другими словами, примесь действительно может изменить физические характеристики сплавов, что в значительной мере определяется как структурой кристалла и наличием или отсутствием дальнего упорядочения, так и энергетическими параметрами межатомного взаимодействия. Последние могут оказаться такими, что атомы примеси C будут располагаться преимущественно в упорядоченном состоянии сплава в узлах одного определенного типа, т. е. будет проявляться упорядочение атомов C . Отсюда следует, что подбором нужной концентрации третьего компонента C можно регулировать процесс ближнего упорядочения атомов в сплаве $AB_3 + C$ и тем самым добиваться формирования в сплаве определенных физических свойств. Кроме того, упорядоченное размещение атомов C по узлам решетки может обусловить экстремальность температурной зависимости заполнения атомами C этих позиций, экспериментальное выявление чего может быть использовано для установления наличия в сплаве сверхструктуры [76, 77].

Из проведенных расчетов и построенных графиков видно все многообразие функциональных зависимостей величин $P_{\alpha\beta}^{(ij)}$, $P_{\alpha\beta}$, $P_{\alpha}(\beta)$, $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(ij)}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\gamma_{\alpha\beta}$, определяющих ближнее упорядочение. Здесь имеем и возрастание, и спад, и экстремальность с наличием максимума или минимума, и смену знака, т. е. смену тенденций упорядочения и распада. Такое же многообразие вида графиков наблюдается экспериментально, а ретроградность функциональных зависимостей, как правило, обусловлена наличием и перестроением локального порядка, что в настоящем рассмотрении не исследовалось.

Полученные формулы всех величин, характеризующих ближнее упорядочение, могут быть использованы при исследовании рассеяния разного типа волн кристаллами, в том числе интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей в сплаве и влияния примеси замещения на изменение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, а также при исследовании электросопротивления, теплоемкости упорядочивающихся сплавов и т. п. [78–80].

Если же параметры ближнего порядка известны из экспериментов, то полученные формулы позволяют определить энергетические параметры $u_{\alpha\beta}$ межатомных взаимодействий, что представляет самостоятельный научный интерес.



Список литературы

1. Fowler R.H., Guggenheim F.A. Statistical Thermodynamics Cambridge. Univ. Press, 1939. 647 p.
2. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
3. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
4. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Рукоусев М.Н. Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов, К., «Наукова думка». 1968, Вып. 20. 105 с.
5. Панин Б.Е., Дуров Е.Ф., Бушнев Л. С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. М.: Металлургия, 1971. 196 с.
6. Будаговский С.С., Быков В.Н., Гаврилюк М.Н. Тонкая структура твердых растворов вольфрам-рений. Препринт-278. Физико-энергетический институт. Обнинск, 1971. 17 с.
7. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: ГИФМЛ, 1977. 255 с.
8. Матысина З.А. Молекулярно-кинетическая теория упорядочивающихся твердых растворов. Днепропетровск: ДГУ, 1978. 120 с.
9. Смирнов А.А. Обобщенная теория упорядочения сплавов. К.: Наукова думка, 1986. 168 с.
10. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. К.: Наукова думка, 1986. 598 с.
11. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавах и аморфных металлах. Екатеринбург: УГТУ, 1997. 354 с.
12. Кишкин С.Т., Ковалев А.И., Хацинская И.М. Ближнее упорядочение в жаропрочных никелевых сплавах. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды. К 100-летию со дня рождения С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 76–85.
13. Еганян И.Л., Селицкий Я.П. Исследование эффектов атомного упорядочения в тройных твердых растворах (Ni_3Fe , Mn) // Физ. мет. и металловед., 1967. Т. 23, № 2. С. 369–371.
14. Гоманьков В.И., Пузей И.М. Влияние легирования третьими элементами на структуру Ni_3Fe // ДАН СССР, 1970. Т. 194, № 2. С. 309–311.
15. Биннатов К.Н. Исследование атомного упорядочения в сплавах системы никель-хром и никель-железо-хром: Кандидатская диссертация. Баку, 1975.
16. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Мальцев Е.Н. Упорядочение в системе никель-железо // Укр. физ. журн. 1969. Т. 14, № 10. С. 1716–1718.
17. Clapp P.C., Moss S.C. Correlation functions of disordered binary alloys // Phys. Rev. 1966. Vol. 142, № 2, P. 418–427.
18. Еганян И.Л., Селицкий Я.П. Исследование эффектов атомного упорядочения в легированных тройных твердых растворах на основе Ni_3Fe , Cr, Mo и W // Физ. мет. и металловед. 1969. Т. 27, № 2. С. 210–218.
19. Арцишевская Л.Ф., Ибрагимов Е.А., Селицкий Я.П., Сорокин М.Н. Исследование атомного упорядочения в сплавах Ni-Fe- Cr и Ni-Fe-Mo // Изв. АН СССР: Металлы. 1968. № 4. С. 158–164.
20. Еганян И.Л., Селицкий Я.П. Модуль Юнга и магнитное насыщение упорядочивающихся сплавов Ni_3Fe - Ni_3Mn при высоких температурах // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 4. С. 177–183.
21. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А., Силонов В.М. Об атомном упорядочении в системе никель-железо-вольфрам // Физ. мет. и металловед. 1972. Т. 33, № 3. С. 535–539.
22. Бокоч С.М., Татаренко В.А. Межатомные взаимодействия в ГЦК - Ni-Fe сплавах // Успехи физики металлов. 2010. Т.11, № 3. С. 313–368.
23. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Мальцев Е.И. Влияние ванадия, меди и германия на сверхструктуру Ni_3Fe // ФММ. 1970. Т. 30, № 1. С. 220.
24. Доронин И.В., Кидин И.Н., Крянина М.И. и др. Об аномалиях пластической деформации в ни-хроме // Изв. Вузов. Физика. 1970. № 11. С.12–17.
25. Штремель М.А., Сатдатов Ф.Ф. Влияние «за-калки вакансий» на изменения ближнего порядка // Физ. мет. и металловед. 1970. Т. 30, № 1. С.10–15.
26. Lang E., Lupinc V., Marucco A. Effect of thermomechanical treatments on short-range ordering and secondary-phase precipitation in Ni-Cr-based alloys // Mater. Sci. Eng. 1989. Vol. 114. P. 147–157.
27. Marucco A. Phase transformation during long-term ageing of Ni-Fe-Cr alloys in the temperature range 450–600°C // Mater. Sci. Eng. 1995. Vol. 194, № 2. P. 224–233.
28. Kaibyshev R., Gajnutdinova N., Valitov V. Deformation behavior of a Commercial Ni-20% Cr Alloy // Creep and fracture of Engineering Materials and structure. Ed. by J.D. Parker, London. 2001. P. 417–425.
29. Arya A, Dey G.K., Vasudevan V.K., Banerjee S. Effect of chromium addition on the ordering behavior of Ni-Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculation // Acta Materialia. 2002. Vol. 50, № 13. P. 3301–3315.
30. Колотушкин В.П., Кондратьев В.П., Лаушкин А.В., Речинский В.Н. Влияние длительного строения на

структурно-фазовую стабильность и свойства никель-хромовых сплавов // *МирТОН*. 2003. №11. С. 7–10.

31. Дудова Н.Р., Кайбышев Р.О., Валитов В.А. Ближний порядок и аномальные механические свойства нихрома // *Физ. мет. и металловед.* 2009. Т. 108, № 6. С. 657–666.

32. Машаров С.И., Рыбалко Н.М. Корреляционные эффекты в поглощений газов бинарными упорядочивающимися сплавами // *Изв. Вузов. Физика*. 1978. № 2. С. 75–81.

33. Машаров С.И., Рыбалко А.И. Корреляционные эффекты в упорядочении тройных сплавов // *Физ. мет. и металловед.* 1979. Т. 47, № 4. С. 702–710.

34. Кривоглаз М.А., Матысина З.А. К теории упорядочения тройных сплавов // *Сб. Вопросы физики металлов и металловедения*. К.: АН УССР, 1955. № 6. С. 114–125.

35. Матысина З.А., Милан М.И. Влияние примеси замещения на формирование структуры бинарных упорядочивающихся сплавов // *Сб. Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. Днепропетровск: ДГУ, 1983. С. 120–126.

36. Бабаев З.М., Калужный В.В., Матысина З.А., Милан М.И. Параметры корреляции в тройных твердых растворах // *Изв. вузов. Физика*. 1985. № 8. С. 127. Деп. ВИНТИ № 2880-85. С. 1–19.

37. Cowley J.M. An approximate theory of order in alloys // *Phys. Rev.* 1950. Vol. 77, № 5. P. 669–675.

38. Cowley J.M. Short-and long-range order parameters in disorder solid solutions // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120, № 5. P. 1648–1657.

39. Cowley J.M. Short-range order and long-range order parameters // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 138, № 5. P. 1384–1389.

40. Арбузова Т.И., Смоляк И.Б., Наумов С.В., Самохвалов А.А. Влияние легирования на магнитные свойства низкоразмерного антиферромагнетика CuO // *Физ. тв. Тела*. 1998. Т. 40, № 10. С. 1876–1880.

41. Lograggio T.A., Summers E.M. Detection and quantification of DO₃ chemical order in Fe-Ga alloys using high resolution X-ray diffraction. *Mat. Sci. Eng.* 2006. Vol. 416, № 1–2. P. 240–245.

42. Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Ершов Н.В. Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве Fe Si // *Физ. тв. Тела*. 2007. Т. 49, № 12. С. 2184–2119.

43. Huang M., Lograggio T.A. Short range ordering in Fe-Ge and Fe-Ga single crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 171907–1–3.

44. Alling B., Marten T., Abrikosov I.A. Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the

thermodynamics of CrNi // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 184430–1–9.

45. Du Y., Huang M., Chang S., Schlager D.L., Lograggio T.A., McQueeney R.J. Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe-Ga alloys studied by X-ray diffuse scattering. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 054432–1–9.

46. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лукшина В.А., Черненко Ю.П., Федоров В.И. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо-кремний // *Журн. эксп. и теор. физ.* 2011. Т. 139, № 5. С. 969–982.

47. Gorbato O.I., Gornostyrev Yu.N., Kuznetsov A.R., Ruban A.V. Effect of magnetism on short-range order formation in Fe-Si and Fe-Al alloys // *Solid State Phenom.* 2011. Vol. 172–174, P. 618–623.

48. Gorbato O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavyi P.A. and Ruban A.V. Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88, № 17. P. 174113.

49. Петрик М.В., Горбатов О.И., Горностырев Ю.Н. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплаве Fe-Ga // *Письма в Журн. эксп. и теор. физ.* 2013. Т. 98, № 12. С. 912–915.

50. Петрик М.В., Горбатов О.И., Горностырев Ю.Н. Влияние магнетизма на энергию растворения 3p-(Al, Si) и 4p-(Ga, Ge) элементов в железе // *Физ. мет. и металловед.* 2013. Т. 114, № 11. С. 963–970.

51. Филлипов Е.С. Вывод уравнения состояния жидких металлов на основе модели кластер-статистическая упаковка атомов // *Изв. вузов. Черн. Metallurgy*. 1994. № 7. С. 1–5.

52. Ладьянов В.Н., Новохацкий И.А., Логунов С.В. Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах // *Изв. РАН. Металлы*. 1995. № 2. С. 13–22.

53. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов // *Изв. вузов. Черн. Metallurgy*. 1995. № 12. С. 5–12.

54. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998. Т. 20, № 7. С. 64–74.

55. Петров А.Ф., Артеменко А.С. Прогнозирование свойств жидких бинарных сплавов по параметрам межатомного взаимодействия // *Сб. науч. тр. «Фундаментальные и прикладные проблемы черной*



металлургии». Днепропетровск: ИУМ НАН Украины, 2007. №15. С. 196–205.

56. Спиридонов М.А., Жукова Л.А., Попель С.Н. Атомное упорядочение и свойства бинарных металлических расплавов // *Сталь*. 2000. № 9. С. 79–82.

57. Коснырева И.Г., Спиридонов М.А., Митько М.М. Структура ближнего порядка металлических расплавов и ее связь с физико-химическими свойствами // *Физическая химия и технология неорганических материалов*. 2004. Т. 23, № 2. С. 91–95.

58. Jaumot F.E., Sawatzky A. An isothermal anneal study of quenched and cold-worked copper-palladium alloys // *Acta Met.* 1956. Vol. 4, № 2. P. 118–126.

59. Jaumot F.E., Sawatzky A. Order-disorder and cold-work phenomena in Cu-Pd alloys // *Acta Met.* 1956. Vol. 4, № 2. P. 127–144.

60. Korevaar B.M. The resistivity of ordered Au₃Cu // *Physica*, 1959, Vol. 25, №7-12, P.1021-1032.

61. Köster W., Halpern Z. Resistance and Hall Constant. XXI. Gold-Palladium Alloys // *Z. Metallkunde*. 1961. Vol. 25, № 12. P. 821–825.

62. Chen Wei-Kong, Nicholson M.E. The influence of annealing on the electrical properties of cold-worked Ag-Pd alloys // *Acta Met.* 1964. Vol. 12. P. 687–696.

63. Панин В.Е., Фадин В.П., Кузнецов Л.Д. О влияние исходного состояния на процессы порядок-беспорядок в твердых растворах Cu-Al // *Физ. мет. и металловед.* 1965. Т. 19, № 2. С. 316–318.

64. Будаговский С.С., Быков В.Н., Гаврилюк М.И., Подъягев В.Н. Некоторые особенности строения растворов W-Re // *Металлофизика*. 1973. № 44. С. 57–67.

65. Шуняев К.Ю., Богданович М.П., Мень А.Н. Учет ближнего порядка в ОЦК и ГЦК бинарных твердых растворах при описании свойство-состав // *Изв. вузов. Физика*. 1978. № 2. С. 18–24.

66. Huizer E., Van der Beukel A. Change of Youngs modulus during structural relaxation in amorphous FeB, FeNiB, FeNiP and FeNiPB // *Journ. de Physique*. 1985. Vol. 46, № 12. P. C8-561-C8-565.

67. Hillaibet J. Directional and short-range ordering kinetics in metallic alloys // *Journ. de Physique*. 1985. Vol. 46, № 12. P. C10–15÷C10–22.

68. Лаврентьев В.И. Структурные превращения ближнего порядка в аморфных металлических сплавах // *Физ. тв. Тела*. 1998. Т.40, № 3. С. 389–392.

69. Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах металлов// *Соровский образовательный журн.* 1999. № 11. С.110–116.

70. Бокач С.М., Кулиш Н.П. Кинетика межатомных корреляций в сплаве Ni-11,8 ат % Мо // *Физ. тв. тела*. 2004. Т. 46, № 6. С. 961–968.

71. Бурков П.В., Кульков С.Н. Влияние содержания молибдена на структурные характеристики двойного карбида (TiMo)C // *Ползуновский вестник*. 2005. № 2 (ч.2.). С. 55–60

72. Дудова Н.Р., Кайбышев Р.О., Валитов В.А. Ближний порядок и аномальные механические свойства нихрома. *Физ. мет. и металловед.* 2009. Т. 108, № 6. С. 657–666.

73. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Лошманов А.А. Кинетика упорядочения в Ni₃Fe // *Физ. мет. и металловед.* 1966. Т. 22 С. 128–130.

74. Мальцев Е.И., Гоманьков В.И., Пузей И.М., Скоков А.Д. Нейтронографическое исследование процессов атомного упорядочения в сплавах системы железо-никель // *Физ. мет. и металловед.* 1977. Т. 43, № 5. С. 955–965.

75. Bley F., Cenedese P. Short range order determination in ternary alloy Fe_{0.56}Ni_{0.23}Cr_{0.21} // *Neutron Scatter Symp. Agrone*. 1982. № 4. P. 276–278.

76. Кривоглаз М.А. Растворимость в упорядочивающихся сплавах // *Физ. мет. и металловед.* 1955. Т. 1, №1. С. 393–403.

77. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. 514 с.

78. Смирнов А.А. Теория электросопротивления сплавов. Киев: Изв. АН УССР, 1960. 148 с.

79. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336с.

80. Reynaud F. Order-disorder transition in substitutional solid solutions // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1982. Vol. 72, № 11. P. 11–59.

References

1. Fowler R.H., Guggenheim F.A. *Statistical Thermodynamics* Cambridge. Univ. Press, 1939, 647 p.

2. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. *Teoriâ uporâdočivaûšihâ splavov*. Moscow: GIFML Publ., 1958, 388 p [in Russ.].

3. Smirnov A.A. *Molekulârno-kinetičeskaâ teoriâ metallov*. Moscow: Nauka Publ., 1966, 488 p [in Russ.].

4. Goman'kov V.I., Puzej I.M., Rukosuev M.N. *Uporâdočenie atomov i ego vliânje na svojstva splavov*. Kyev, «Naukova dumka» Publ., 1968, issue. 20. 105 p [in Russ.].

5. Panin B.E., Durov E.F., Bushnev L. S. Структура i mehaničeskie svojstva tverdyh rastvorov zameše-niâ. Moscow: Metallurgîâ Publ, 1971, 196 p [in Russ.].
6. Budagovskij S.S., Bykov V.N., Gavrilûk M.N. Tonkaâ структура tverdyh rastvorov vol'fram-renij. Preprint-278. Fiziko-ënergetičeskij institut. Obninsk, 1971, 17 p.
7. Iveronova V.I., Kacnel'son A.A. Bližnij porâdok v tverdyh rastvorah. Moscow: GIFML Publ., 1977, 255 p [in Russ.].
8. Matysina Z.A. Molekulârno-kinetičeskaâ teoriâ uporâdočivaûšihsâ tverdyh rastvorov. Dnepropetrovsk: DGU Publ., 1978, 120 p [in Russ.].
9. Smirnov A.A. Obobšennaâ teoriâ uporâdočeniâ splavov. Kyev: «Naukova dumka» Publ., 1986, 168 p [in Russ.].
10. Barabash O.M., Koval' Yu.N. Структура i svojstva metallov i splavov. Kyev: «Naukova dumka», 1986, 598 p [in Russ.].
11. Popel' S.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. Atomnoe uporâdočenie v rasplavah i amorfnih metallah. Ekaterinburg: UGTU Publ., 1997, 354 p [in Russ.].
12. Kishkin S.T., Kovalev A.I., Hacin'skaâ I.M. Bližnee uporâdočenie v žaropročnyh nikel'evykh splavah. Sozdanie, issledovanie i primenenie žaropročnyh splavov: izbrannye trudy. K 100-letiu so dnâ ro-ždeniâ S.T. Kishkina. Moscow: Nauka, 2006, pp. 76-85 [in Russ.].
13. Eganyan I.L., Selisskij Ya.P. Issledovanie èffektov atomnogo uporâdočeniâ v trojnyh tverdyh rastvorah (Ni_3Fe , Mn). *Fiz. met. i metalloved.*, 1967, vol. 23, no. 2, pp. 369-371 [in Russ.].
14. Goman'kov V.I., Puzej I.M. Vliânje legirovaniâ tret'imi èlementami na strukturu Ni_3Fe . *DAN USSR*, 1970, vol. 194, no 2, p. 309-311 [in Russ.].
15. Binnatov K.N. Issledovanie atomnogo uporâdočeniâ v splavah sistemy nikel'-hrom i nikel'-železo-hrom. Kandidatskaâ dissertaciâ. Baku, 1975 [in Russ.].
16. Goman'kov V.I., Puzej I.M., Mal'cev E.N. Uporâdočenie v sisteme nikel'-železo. *Ukr. fiz. žurn.* 1969, vol. 14, no 10, pp. 1716-1718 [in Russ.].
17. Clapp P.C., Moss S.C. Sorrelation functions of disordered binary alloys. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 142, no. 2, pp. 418-427 [in Russ.].
18. Eganyan I.L., Selisskij Ya.P. Issledovanie èffektov atomnogo uporâdočeniâ v legirovannyh trojnyh tverdyh rastvorah na osnove Ni_3Fe , Cr, Mo i W. *Fiz. met. i metalloved.*, 1969, vol. 27, no. 2, pp. 210-218 [in Russ.].
19. Arcishev'skaâ L.F., Ibragimov E.A., Selliskij Ya.P., Sorokin M.N. Issledovanie atomnogo uporâdočeniâ v splavah Ni-Fe- Cr i Ni-Fe-Mo. *Izv. AN USSR: Metallurgy*, 1968, no. 4, pp. 158-164 [in Russ.].
20. Eganyan I.L., Selisskij Ya.P. Modul' Ūnga i magnitnoe nasyšenie uporâdočivaûšihsâ splavov $\text{Ni}_3\text{Fe}-\text{Ni}_3\text{Mn}$ pri vysokih temperaturah. *Izv. AN USSR, Metallurgy*, 1967, no. 4, pp. 177-183 [in Russ.].
21. Iveronova V.I., Kacnel'son A.A., Silonov V.M. Ob atomnom uporâdočeniâ v sisteme nikel'-železo-vol'fram. *Fiz. met. i metalloved.*, 1972, vol. 33, no. 3, pp. 535-539 [in Russ.].
22. Bokoch S.M., Tatarenko V.A. Mežatomnye vzaimodejstviâ v GCK - Ni-Fe splavah. *Uspehi fiziki metallov*, 2010, vol. 11, no. 3, pp. 313-368 [in Russ.].
23. Goman'kov V.I., Puzej I.M., Mal'cev E.I. Vliânje vanadiâ, medi i germaniâ na sverhstrukturu Ni_3Fe . *FMM*, 1970, vol. 30, no. 1, p. 220 [in Russ.].
24. Doronin I.V., Kidin I.N., Kryanina M.I. et al. Ob anomalijah plastičeskoj deformacii v nihrome. *Izv. vuzov, Fizika*, 1970, no. 11, pp. 12-17 [in Russ.].
25. Shtremel' M.A., Satdatova F.F. Vliânje «zakalki vakansij» na izmeneniâ bližnego porâdka. *Fiz. met. i metalloved.*, 1970, vol. 30, no. 1, pp. 10-15 [in Russ.].
26. Lang E., Lupinc V., Marucco A. Effect of thermomechanical treatments on short-range ordering and secondary-phase precipitation in Ni-Cr-based alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1989, vol. 114, pp. 147-157.
27. Marucco A. Phase transformation during long-term ageing of Ni-Fe-Cr alloys in the temperature range 450-600°C. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, vol. 194, no. 2, pp. 224-233.
28. Kaibyshev R., Gajnutdinova N., Valitov V. Deformation behavior of a Commercial Ni-20% Cr Alloy. Creep and fracture of Engineering Materials and structure. Ed. by J.D. Parker, London, 2001, pp. 417-425.
29. Arya A, Dey G.K., Vasudevan V.K., Banerjee S. Effect of chromium addition on the ordering behavior of Ni-Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculation. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, no. 13, pp. 3301-3315.
30. Kolotushkin V.P., Kondrat'ev V.P., Laushkin A.V., Rečinskij V.N. Vliânje dlitel'nogo stroeniâ na struktarno-fazovuû stabil'nost' i svojstva nikel'-hromovykh splavov. *MiTOM*, 2003, no. 11, pp. 7-10 [in Russ.].
31. Dudova N.R., Kajbyshev R.O., Valitov V.A. Bližnij porâdok i anomal'nye mehaničeskie svojstva nihroma. *Fiz. met. i metalloved.* 2009, vol. 108, no. 6, pp. 657-666 [in Russ.].
32. Mašarov S.I., Rybalko N.M. Korrelacionnye èffekty v poglošeniâ gazov binarnymi uporâdoč-

vaûsimisâ splavami // *Izv. Vuzov. Fizika*, 1978, no. 2, pp. 75-81 [in Russ.].

33. Masharov S.I., Rybalko A.I. Korrelâcionnye êffekty v uporâdochenii trojnyh splavov. *Fiz. met. i metalloved.*, 1979, vol. 47, no. 4, pp. 702-710 [in Russ.].

34. Krivoglaz M.A., Matysina Z.A. K teorii uporâdocheniâ trojnyh splavov. *Sb. Voprosy fiziki metallov i metallovedeniâ*. K.: AN USSR, 1955, no. 6, pp. 114-125.

35. Matysina Z.A., Milyan M.I. Vliânâ primesi zamešeniâ na formirovanie struktury binarnyh uporâdočivaûših splavov. *Sb. Voprosy formirovaniâ metastabil'noj struktury splavov*. Dnepropetrovsk: DGU, 1983, pp. 120-126 [in Russ.].

36. Babaev Z.M., Kalyuzhnyj V.V., Matysina Z.A., Milyan M.I. Parametry korrelâcii v trojnyh tverdyh rastvorah. *Izv. vuzov. Fizika*, 1985, no. 8, p. 127 (Dep. VINITI # 2880-85. p. 1-19) [in Russ.].

37. Cowley J.M. An approximate theory of order in alloys. *Phys. Rev.*, 1950, vol. 77, no. 5, pp. 669-675.

38. Cowley J.M. Short-and long-range order parameters in disorder solid solutions. *Phys. Rev.*, 1960, vol. 120, no. 5, pp. 1648-1657.

39. Cowley J.M. Short-range order and long-range order parameters. *Phys. Rev.*, 1965, vol. 138, no. 5, pp. 1384-1389.

40. Arbuzova T.I., Smolyak I.B., Naumov S.V., Samohvalov A.A. Vliânâ legirovaniâ na magnitnye svojstva nizkorazmernogo antiferromagnetika SuO. *Fiz. tv. tela*, 1998, vol. 40, no. 10, p. 1876-1880 [in Russ.].

41. Lograggio T.A., Summers E.M. Detection and quantification of DO₃ chemical order in Fe-Ga alloys using high resolution H-ray diffraction. *Mat. Sci. Eng.*, 2006, vol. 416, no. 1-2, pp. 240-245.

42. Kuznecov A.R., Gornostyrev Yu.N., Ershov N.V. Atomnye smešeniâ i bližnij porâdok v magnitomâgkom splave Fe Si. *Fiz. tv. tela*, 2007, vol. 49, no. 12, pp. 2184-2119 [in Russ.].

43. Huang M., Lograsso T.A. Short range ordering in Fe-Ge and Fe-Ga single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, pp. 171907-1-3.

44. Alling B., Marten T., Abrikosov I.A. Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermo-dynamics of CrNi. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, pp. 184430-1-9.

45. Du Y., Huang M., Shang S., Schlagel D.L., Lograsso T.A., McQueeney R.J. Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe-Ga alloys studied by X-ray diffuse scattering. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 054432-1-9.

46. Gorbatov O.I., Kuznecov A.R., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Ershov N.V., Lukshina V.A., Chernenkov Yu.P., Fedorov V.I. Rol' magnetizma v formirovanii bližnego porâdka v splavah železo-kremnij. *Žurn. êksp. i teor. fiz.*, 2011, vol. 139, no. 5, pp. 969-982 [in Russ.].

47. Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Kuznetsov A.R., Ruban A.V. Effect of magnetism on short-range order for-formation in Fe-Si and Fe-Al alloys. *Solid State Phenom.*, 2011, vol. 172-174, pp. 618-623.

48. Gorbatov O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavij P.A. and Ruban A.V. Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe. *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 88, no. 17, p. 174113 [in Russ.].

49. Petrik M.V., Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N. Rol' magnetizma v formirovanii bližnego porâdka v splave Fe-Ga. *Pis'ma v Žurn. êksp. i teor. fiz.*, 2013, vol. 98, no. 12, pp. 912-915 [in Russ.].

50. Petrik M.V., Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N. Vliânâ magnetizma na ênergiû rastvoreniâ 3r-(Al, Si) i 4r-(Ga, Ge) êlementov v železe. *Fiz. met. i metalloved.*, 2013, vol. 114, no. 11, pp. 963-970 [in Russ.].

51. Fillipov E.S. Vyvod uravneniâ sostoâniâ židkih metallov na osnove modeli klaster-statističeskaâ upakovka atomov. *Izv. vuzov. Čern. Metallurgijâ*, 1994, no. 7, pp. 1-5 [in Russ.].

52. Lad'yanov V.N., Novohackij I.A., Logunov S.V. Ocenka vremeni žizni klasterov v židkih metallah. *Izv. RAN. Metally*, 1995, no. 2, pp. 13-22 [in Russ.].

53. Prihod'ko È.V., Petrov A.F. Rol' napravlenogo mežatomnogo vzaimodejstviâ v formirovanii mikroneodnorodnogo stroeniâ metalličeskikh rasplavov. *Izv. vuzov. Čern. Metallurgijâ*, 1995, no. 12, pp. 5-12 [in Russ.].

54. Prihod'ko È.V., Petrov A.F. Fiziko-himičeskie kriterii dlâ ocenki stepeni mikroneodnorodnosti metalličeskikh rasplavov. *Metallifizika i novejšie tehnologii*, 1998, vol. 20, no. 7, pp. 64-74 [in Russ.].

55. Petrov A.F., Artemenko A.S. Prognozirovanie svojstv židkih binarnyh splavov po parametram mežatomnogo vzaimodejstviâ. *Sb. nauč. tr. «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii»*. Dnepropetrovsk: IUM NAN Ukrainy Publ., 2007, no. 15, pp. 196-205 [in Russ.].

56. Spiridonov M.A., Zhukova L.A., Popel' S.N. Atomnoe uporâdočenie i svojstva binarnyh metalličeskikh rasplavov. *Stal'*, 2000, no. 9, pp. 79-82 [in Russ.].

57. Kosnyreva I.G., Spiridonov M.A., Mit'ko M.M. Struktura bližnego porâdka metalličeskikh rasplavov i ee svâz' s fiziko-himičeskimi svojstvami. *Fizičeskaâ himiâ i*



tehnologiâ neorganičeskikh materialov, 2004, vol. 23, no. 2, pp. 91-95 [in Russ.].

58. Jaumot F.E., Sawatzky A. An isothermal anneal study of quenched and cold-worked copper-palladium alloys. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 2, pp. 118-126.

59. Jaumot F.E., Sawatzky A. Order-disorder and cold-work phenomena in Cu-Pd alloys. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 2, pp. 127-144.

60. Korevaar B.M. The resistivity of ordered Au₃Cu. *Physica*, 1959, vol. 25, no. 7-12, pp. 1021-1032.

61. Köster W., Halpern Z. Resistance and Hall Constant. XXI. Gold-Palladium Alloys. *Z. Metallkunde*, 1961, vol. 25, no. 12, pp. 821-825 [in Germ.].

62. Chen Wei-Kong, Nicholson M.E. The influence of annealing on the electrical properties of cold-worked Ag-Pd alloys. *Acta Met.*, 1964, vol. 12, pp. 687-696.

63. Panin V.E., Fadin V.P., Kuznecov L.D. O vliânie ishodnogo sostoâniâ na processy porâdok-besporâdok v tverdyh rastvorah Cu-Al. *Fiz. met. i metalloved.* 1965, vol. 19, no. 2, pp. 316-318.

64. Budagovskij S.S., Bykov V.N., Gavriluk M.I., Pod'yagev V.N. Nekotorye osobennosti stroeniâ rastvorov W-Re. *Metallofizika*, 1973, no. 44, pp. 57-67.

65. Shunyaev K.Yu., Bogdanovich M.P., Men' A.N. Učet bližnego porâdka v OCK i GCK binarnykh tverdyh rastvorah pri opisaniï svoystvo-sostav. *Izv. vuzov. Fizika*, 1978, no. 2, pp. 18-24 [in Russ.].

66. Huizer E., Van der Beukel A. Change of Youngs modulus during structural relaxation in amorphous FeB, FeNiB, FeNiP and FeNiPB. *Journ. de Physique*, 1985, vol. 46, no. 12, pp. C8-561-C8-565.

67. Hillaibet J. Directional and short-range ordering kinetics in metallic alloys. *Journ. de Physique*, 1985, vol. 46, no. 12, pp. C10-15-C10-22.

68. Lavrent'ev V.I. Strukturnye prevraŝeniâ bližnego porâdka v amorfnykh metalličeskikh splavah. *Fiz. tv. tela*, 1998, vol. 40, no. 3, pp. 389-392 [in Russ.].

69. Kacnel'son A.A. Bližnij porâdok v tverdyh rastvorah metallov. *Sorovskij obrazovatel'nyj žurn.*, 1999, no. 11, pp. 110-116 [in Russ.].

70. Bokach S.M., Kulish N.P. Kinetika mežatomnykh korrelâcij v splave Ni-11,8 at % Mo. *Fiz. tv. tela*, 2004, vol. 46, no. 6, pp. 961-968 [in Russ.].

71. Burkov P.V., Kul'kov S.N. Vliânie soderžaniâ molibdena na strukturnye harakteristiki dvojnogo karbi-da (TiMo)S. *Polzunovskij vestnik*, 2005, no. 2 (part.2.), pp. 55-60 [in Russ.].

72. Dudova N.R., Kajbyšev R.O., Valitov V.A. Bližnij porâdok i anomal'nye mehaničeskie svoystva ni-hroma. *Fiz. met. i metalloved.*, 2009, vol. 108, no. 6, pp. 657-666 [in Russ.].

73. Goman'kov V.I., Puzej I.M., Lošmanov A.A. Kinetika uporâdočeniâ v Ni₃Fe. *Fiz. met. i metalloved.*, 1966, vol. 22, pp. 128-130 [in Russ.].

74. Mal'cev E.I., Goman'kov V.I., Puzej I.M., Skokov A.D. Nejtronografičeskoe issledovanie processov atomnogo uporâdočeniâ v splavah sistemy železo-nikel'. *Fiz. met. i metalloved.*, 1977, vol. 43, no. 5, pp. 955-965.

75. Bley F., Cenedese P. Short range order determination in ternary alloy Fe_{0.56}Ni_{0.23}Cr_{0.21}. *Neutron Scatter Symp. Agrone*, 1982, no. 4, pp. 276-278.

76. Krivoglaz M.A. Rastvorimost' v uporâdočivaûših splavah. *Fiz. met. i metalloved.*, 1955, vol. 1, no. 1, pp. 393-403 [in Russ.].

77. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. Rastvorimost' primesej v metallah, splavah, interme-tallidah, fulleritah. Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie Publ., 2006, 514 p [in Russ.].

78. Smirnov A.A. Teoriâ elektrosoprotivleniâ splavov. Kiev: Izv. AN USSR, 1960, 148 p [in Russ.].

79. Krivoglaz M.A. Teoriâ rasseâniâ rentgenovskikh lučej i teplovyh nejtronov real'nymi kristallami. Moscow: Nauka Publ., 1967, 336 p [in Russ.].

80. Reynaud F. Order-disorder transition in substitutional solid solutions. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1982, vol. 72, no. 11, pp. 11-59.

Транслитерация по ISO 9:1995