

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Леонов Дмитро Сергійович

УДК 539.21:548.4:536.42:669.018

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

01.04.07 — фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Технічному центрі НАН України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Куницький Юрій Анатолійович,
Технічний центр НАН України,
завідувач відділу фізики наноструктурних
матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Селищев Павло Олександрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри фізики функціональних
матеріалів;

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Проценко Іван Юхимович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри прикладної фізики.

Захист відбудеться 17 червня 2011 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 в Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий « » травня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02

В. О. Журба

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження характеристик дифузії, визначення енергій активації стрибків атомів на відстані, сумірні з міжвузловими, є актуальними задачами фізики твердого тіла, оскільки вони дозволяють встановлювати мікроскопічні механізми дифузії. Важливим є опис таких механізмів, які реалізуються при перетвореннях різних типів близького або далекого порядків в процесі релаксації твердого розчину до рівноважного стану. Бінарні стопи заміщення Ni–Al характеризуються низкою унікальних фізико-механічних властивостей, які суттєво змінюються в залежності від концентрації алюмінію та режиму термічної обробки. Такі зміни обумовлені наявністю в них широкого набору квазірівноважних та метастабільних інтерметалевих кристалічних фаз. Природу формування цих фаз на мікромасштабному рівні вивчено недостатньо. На початкових етапах зародження упорядкованих кристалічних структур в стопах Ni–Al після гартування має місце невідповідність між типом близького та рівноважного далекого порядків. Гартування стопів Ni–Al призводить до появи в дифракційному спектрі дифузних максимумів в околі рефлексів $\{100\}$ для ГЦК-фази, у той час як упорядкування супроводжується зміною інтенсивності надструктурних рефлексів, властивих кожній із інтерметалевих структур. Ця особливість стопів Ni–Al вказує, що в області твердих розчинів на шляху до рівноважного стану зустрічається кілька типів близького порядку. Механізми перетворень близького порядку навіть типу $\{100\}$ однозначно не визначено. Для твердих розчинів Ni–Al, внаслідок наявності різних типів близького порядку, при розгляді ймовірностей елементарних перескоків, енергій активації, параметрів концентраційних неоднорідностей локального розподілу атомів необхідно вийти за традиційні модельні обмеження (типу Арреніусової формули для феноменологічних коефіцієнтів дифузії). Визначення зазначених характеристик можливе лише при коректному вилученні тієї частини дифузного розсіяння, яка пов'язана з близьким порядком, і вивченні релаксації інтенсивності цього розсіяння. Даних експериментальних досліджень, які уможливили б одержувати параметри дифузії, зокрема, енергії активації, для різних концентрацій стопу і розглядати кінетику впорядкування з кількома часами релаксації, майже немає. Тому особливого значення набуває моделювання відповідних процесів. Актуальним є також дослідження атомового впорядкування в перспективних матеріалах іншої природи: конденсатах квазібінарної системи TiB_2-WB_2 . За наноструктурованим устроєм кристалічні матеріали цієї системи займають проміжне положення між аморфоподібними та мікрокристалічними. А оскільки перехід з аморфоподібного у кристалічний стан супроводжується зменшенням питомого об'єму і виникненням у матеріалі, жорстко зчепленому з масивним підложжям, розтягувальної деформації, наявність наномасштабної структури матеріалу ускладнює прогнозування його властивостей. Тому постає корисність моделювання особливостей, властивих термодинаміці й кінетиці його структуроутворення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відповідності з планами науково-дослідних робіт Технічного центру

НАН України, що були затверджені Президією НАН України, за темами: «Дослідження самоорганізації кластерних та фрактальних агрегатів наноструктурних матеріалів, вивчення процесів фазоутворення в евтектичних системах на основі інтерметалідів та отримання жаростійких покриттів з них» (№ держреєстрації 0107U000134, 2004–2009 рр.); «Розробка науково-методичних засад застосування сучасних методів дослідження структури і властивостей атомних кластерів, наночастинок, фрактальних агрегатів, наноматеріалів та наноструктурованих поверхневих шарів з унікальними властивостями» (№ держреєстрації 0104U004483, 2004–2009 рр.).

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

Для досягнення цієї мети було поставлено наступні **завдання**:

- виявлення фізичних причин особливостей структурних змін і термодинамічної поведінки твердих розчинів ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$ й $\text{C32}-(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ за умов нерівноваги;
- аналіз кінетики релаксації близького і далекого порядків у таких твердих розчинах;
- параметризація дифузійних процесів та релаксаційних ефектів атомового упорядкування у термодинамічно нерівноважних твердих розчинах типу стопу ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ і квазібінарної сполуки $(\text{Ti},\text{W})\text{B}_2$: оцінювання початкових та рівноважних значень параметрів порядку й часів релаксації у рамках запропонованих кінетичних моделей.

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

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

Методи дослідження. У дисертації використано чисельні методи оптимізації (зокрема, для обробки відомих з літератури експериментальних даних мірювання ізотермічної поведінки залишкового електроопору та інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів у твердих розчинах ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ різної концентрації), методи матричної алгебри, аналізу нелінійних рівнянь алгебраїчного й трансцендентного типів і диференційних рівнянь, а також методи самоузгодженого поля та статичних концентраційних хвиль (для статистично-термодинамічного опису структур втілення у кристалічній сполуці $\text{C32}-(\text{Ti},\text{W})\text{B}_2$ і структур заміщення в стопі ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному. З використанням фундаментальних концепцій М. О. Кривоглаза, А. Г. Хачатуряна і С. В. Семєновської вперше визначено температурно-концентраційні залежності параметрів міжатомових взаємодій та елементарних актів міграції атомів компонентів у рамках ряду статистично-термодинамічних і кінетичних моделей, що описують (пере)устрій атомового ладу, за відомими даними про еволюцію картини (дифузного) розсіяння різного типу хвиль.

1) Виконано параметризацію аномальної поведінки кінетики залишкового електроопору кристалічних розчинів ГЦК-Ni-Al, яка пов'язана зі зміною будови атомового порядку.

2) Оцінено часи релаксації просторового розподілу компонентів стопів ГЦК-Ni-Al за різних режимів термочасової обробки.

3) За часовою еволюцією інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів, обумовленого міжатомовими кореляціями в твердих розчинах ГЦК-Ni-Al, вперше продемонстровано, що процеси релаксації близького порядку неможливо описати в «одноекспонентній» моделі кінетики; доопрацьовано і апробовано методику застосування кінетичної моделі другого порядку.

4) Оцінено параметри близького порядку для різних вихідних станів і температур його релаксації та вперше з'ясовано, що у загартованому стані має місце близький порядок, що відповідає упорядкуванню, структурний тип якого $L1_2$ описується статичною концентраційною хвилею $\langle 100 \rangle$, але при релаксації близького порядку до рівноважного стану формується, насамперед, нанокристалічна структура, будова якої відповідає сукупності в основному кластерів типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ та $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$ (їх відносна кількість змінюється в цьому процесі).

5) Напівфеноменологічну схему оцінювання характеристик термоактивованої міграції компонентів бінарних розчинів на основі ґратниць Браве (навіть за невисоких температур) пристосовано до класу простих гексагональних ґратниць.

6) Передбачено можливі типи (над)структур втілення у (нестехіометричних) металовмісних кристалічних сполуках типу $C32\text{-(Ti,W)B}_2$ і визначено термодинамічні умови (мета)стабільності таких надструктур, що утворюються з неупорядкованого розподілу втілених атомів металевої підсистеми в гексагональній підґратниці, залежно від характеру міжатомової взаємодії, принаймні, у трьох перших координаційних сферах зазначеної підґратниці.

Наукова й практична значимість роботи полягає у теоретичному розвитку і доповненні саме тих наукових знань, які можна використовувати в подальшому для пропонування рекомендацій щодо процесів формування термостабільних бінарних та квазібінарних (нано)кристалічних розчинів з особливими фізичними й механічними властивостями. Зокрема, відповідне підґрунтя складають одержані результати стосовно елементарних актів дифузії (навіть за невисоких температур) в (квазі)бінарних твердих розчинах та визначення умов стабільності розглянутих типів упорядкованих структур на основі ГЦК- і гексагональної ґратниць в нестехіометричних металовмісних кристалічних розчинах з урахуванням міжатомових взаємодій. Одержані дані стосовно транспортних характеристик досліджених твердих розчинів у рівновазі демонструють нагальну потребу у модифікації вже наявних (ідеалізованих) моделей їх температурних залежностей (насамперед, у неасимптотичних діапазонах температур).

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, яких включено до дисертації, висвітлено на: International Meeting 'Clusters and Nanostructured Materials'—CNM'2006 (October 9–12, 2006, Uzhgorod, Ukraine); 3rd International Con-

ference on Diffusion in Solids and Liquids — DSL2007 (4–6 July, 2007, Algarve, Portugal); 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging — ХТОР 2008 (September 15–19, 2008, Linz, Austria); Всеукраїнській конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології — СММТ–2008» (12–14 листопада 2008 р., Київ, Україна); Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 6–10, 2010, Beregove, Crimea, Ukraine); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина—НАНО–2010» (19–22 октября 2010 г., Киев, Украина). Окремі матеріали дисертації обговорювалися на наукових семінарах кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та кафедри прикладної фізики Сумського державного університету.

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

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлено обчислювальні та теоретичні дослідження автора. Особистий внесок здобувача полягає в самостійно виконаному аналізі літературних джерел, у безпосередній участі в постановці наукових задач, у виборі теоретичних і обчислювальних методів дослідження міжатомових взаємодій та кореляцій в твердих розчинах втілення й заміщення, у виконанні комп'ютерних розрахунків, в обґрунтуванні результатів праць, написаних у співавторстві, а також у оприлюдненні їх на конференціях. Здобувач самостійно виконав основний об'єм роботи з визначення параметрів кінетики залишкового електроопору, інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів в стопах ГЦК-Ni–Al [1–4, 8]. З використанням різних кінетичних моделей часової залежності інтенсивності дифузного розсіяння випромінювання здобувач розрахував часи релаксації близького порядку, а також енергії активації процесу [1–4, 8]. Він оцінив залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу для різних векторів \mathbf{k} оберненого простору та залежність інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації для різних значень модулів векторів $|\mathbf{k}|$ для квазибінарної системи WV_2 – TiV_2 ; безпосередньо брав участь в аналізі одержаних результатів, написанні статей та підготовці матеріалів до конференцій [5, 6, 8]. Передбачив можливі типи надструктур втілення у гексагональній підґратниці в металовмісних кристалічних сполуках типу $C32$ – $(Ti,W)V_2$ і визначив умови стабільності таких структур, що утворюються з неупорядкованого розподілу атомів (не)стехіометричної металевої підсистеми, залежно від характеру міжатомової взаємодії у трьох перших координаційних сферах зазначеної підґратниці; визначив типи вторинних надструктур, що також можуть виникати в результаті фазових перетворень типу лад–лад [7, 8].

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, основних результатів та висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 183 сторінки. Дисертація містить 63 рисунки, 15 таблиць і список використаних джерел із 334 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету, основні завдання, методи, об'єкт і предмет досліджень, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено дані щодо публікацій та апробації результатів дослідження.

У першому розділі наведено критичний огляд літературних даних з проблеми, в якому відзначаються уявлення про рівноважні і метастабільні упорядковані структури стопу Ni–Al та квазибінарної системи WB_2 – TiB_2 , а також особливості їх транспортних характеристик. Показано, як вивчення кінетики залишкового електроопору (непрямі методи) та інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів (прямі методи), обумовленого близьким порядком, дають можливість дослідити параметри елементарних актів дифузійних процесів у стопах. Акцентується увага на невирішених питаннях щодо термодинаміки і кінетики структурних змін в твердих розчинах зазначених типів. Викладено загальну методикау і основні методи досліджень.

Другий розділ стосується оцінювання кінетичних параметрів міграції атомів і релаксації розсіяння різного типу хвиль у стопах ГЦК-Ni–Al, що впорядковуються.

Метод аналізу кінетики релаксації близького порядку (та й далекого) за даними про дифузне розсіяння випромінення базується на підході А. Г. Хачатуряна, за яким часова еволюція параметрів кореляції у взаємному розташуванні атомів α й β по вузлах ґратниці Браве в термінах їх Фур'є-компонент $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}} P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, що відповідають хвильовим векторам \mathbf{k} з першої Бріллюєнової зони, описується трьома (і не більше!) «паралельними» сценаріями, один з яких залежить від двох інших, а саме: $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) \equiv \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) = a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})e^{-\{\lambda_1(\mathbf{k})+\lambda_2(\mathbf{k})\}t}$. Тут $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ — рівноважне значення \mathbf{k} -тої Фур'є-компоненти бінарної функції просторового розподілу атомів обох сортів; $a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — (умовно «вагові») коефіцієнти, пов'язані зі значенням $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ у початковий момент часу $t = 0$; величини $\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{2\lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$ — часи дифузійних релаксацій концентраційних хвиль (із хвильовим вектором \mathbf{k}) у трьох режимах («за трьома каналами»).

За зміною у часі t зазначених бінарних функцій розподілу атомів по вузлах можна дослідити еволюцію картини розподілу в оберненому просторі інтенсивності дифузного розсіяння різного типу хвиль (Рентгенових променів, електронів тощо); так $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) \equiv I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} \Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$, де \mathbf{k} — хвильовий вектор, що характеризує відстань вимірюваної точки оберненого простору від найближчого вузла оберненої ґратниці кристала стопу, f_{α} і f_{β} — атомові фактори розсіяння компонентів α і β , а c_{α} і c_{β} — їх концентрації відповідно; $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta = \text{Ni, Al}} f_{\alpha} f_{\beta} [\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) - c_{\alpha} c_{\beta}]$.

Для часів релаксації інтенсивності мають місце наступні наближені вирази: в рамках моделі кінетики першого порядку маємо одну часову характеристику релаксації $\tau \cong 1/\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}$, а в реалістичнішій моделі кінетики другого порядку — $\tau_1 \approx 1/\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}$,

$\tau_2 \approx 1/\lambda_2(\mathbf{k})$ (тобто у моделі кінетики 1-го порядку часова еволюція інтенсивності дифузного розсіяння різного типу хвиль на близькому порядку характеризується одним часом релаксації τ , а в моделі кінетики 2-го порядку — двома часами релаксації τ_1, τ_2).

Метод аналізу кінетики релаксації близького порядку за резистометричними даними також спирається на підхід в рамках концепції А. Г. Хачатуряна. «Загальне» рівняння кінетики процесу релаксації залишкового електроопору ρ , що обумовлений розсіянням електронів провідності на безладі заміщення в ґратниці Браве, можна записати у вигляді: $\partial\rho(t, T_a)/\partial t \approx -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a))$. У кінетичній моделі 1-го порядку маємо: $F(\tau^{-1}; \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)) \cong \tau^{-1}(\rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a))$, $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a) \cong \exp[-t/\tau(T_a)]$ ($\Delta\rho(t, T_a) \equiv \rho(t, T_a) - \rho_\infty(T_a)$, $\Delta\rho_0(T_a) \equiv \rho(0, T_a) - \rho_\infty(T_a)$). У кінетичній моделі 2-го порядку: $\Delta\rho(t, T_a)/\Delta\rho_0(T_a) \approx A \exp[-t/\tau_1(T_a)] + (1 - A) \exp[-t/\tau_2(T_a)]$ (з «вагами» A й $1 - A$).

В результаті процедури оптимізації відомих експериментальних даних оцінено температурну залежність зазначених параметрів. Так, залежність *рівноважного* питомого залишкового електроопору ρ_∞ від температури відпалу T_a (рис. 1) обчислено в рамках моделі кінетики 1-го порядку для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К. Залежність $\rho(T_a)$ має чітко виражений *немонотонний* характер зміни з підвищенням T_a , що обумовлено розсіянням електронів провідності не стільки на нелокалізованих збудженнях (типу магнів тощо), скільки на точкових дефектах заміщення в умовах їх близького порядку, який перебудовується зі зміною температури відпалу. Але вивчення релаксації близького порядку за даними про кінетику залишкового електроопору не уможливило оцінити залежність часів релаксації від хвильового вектора (тобто для різних \mathbf{k} -мод, що відповідають за устрій близького порядку). Одержані таким чином (рис. 2) значення часів релаксації є інтегральними характеристика-

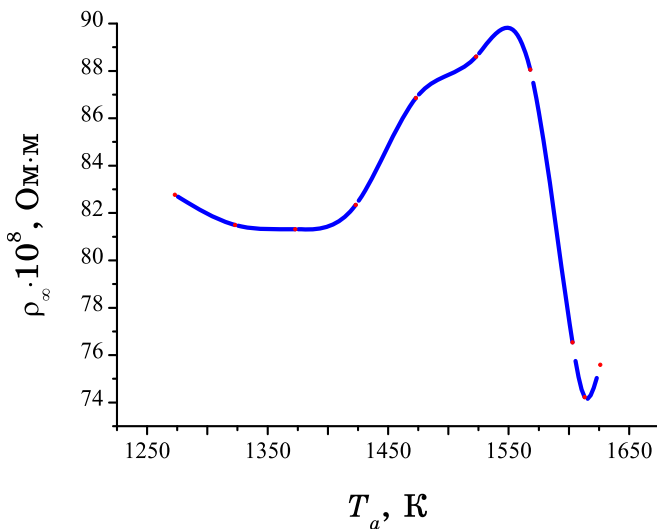


Рис. 1. Температурна залежність рівноважного залишкового електроопору $\rho_\infty(T_a)$ для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К

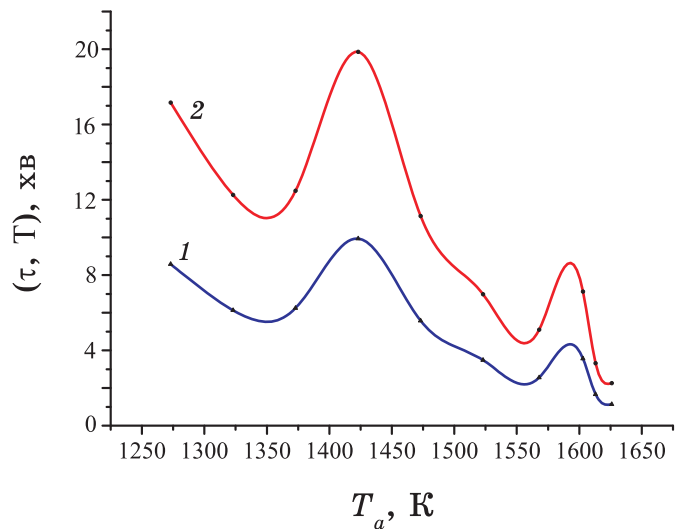


Рис. 2. Температурні залежності часів релаксації $\tau(T_a)$ (1) і $T(T_a)$ (2) для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К в умовах близького або далекого впорядкування відповідно

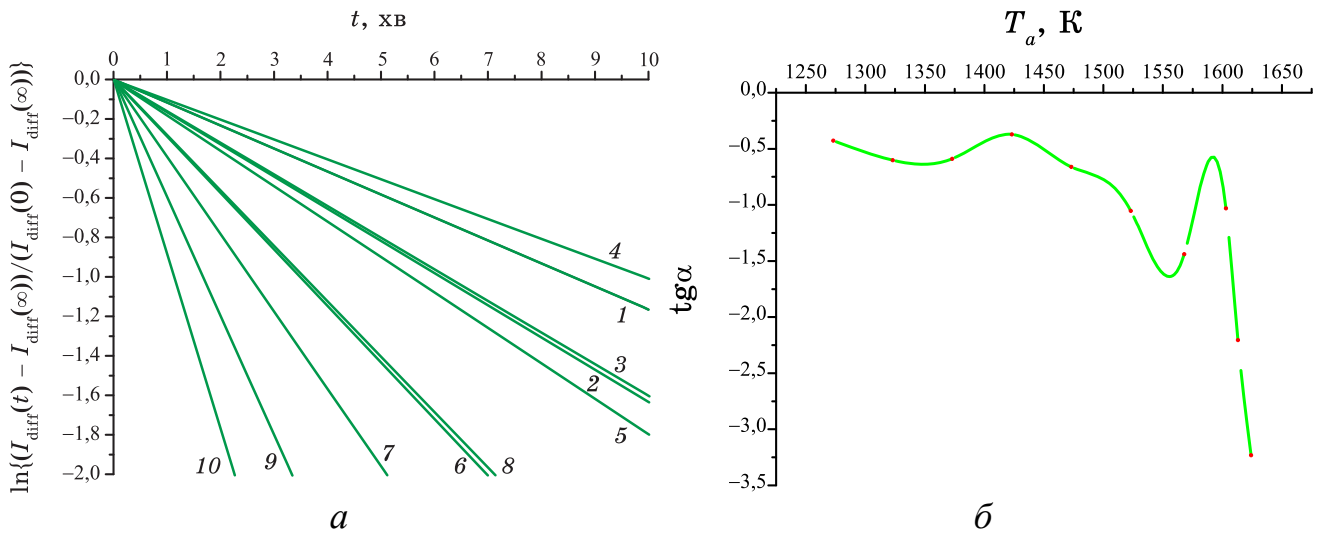


Рис. 3. Оцінені залежності $\ln\{I_{diff}(t, \mathbf{k}^*) - I_{diff}(\infty, \mathbf{k}^*)\}$ від часу відпалу (а) (1 — 1273 К, 2 — 1323 К, 3 — 1373 К, 4 — 1423 К, 5 — 1473 К, 6 — 1523 К, 7 — 1568 К, 8 — 1603 К, 9 — 1613 К, 10 — 1624 К (після загартування від $T_q \geq 1723$ К)) та $tg\alpha$ (кута нахилу кривої на рис. 3, а до вісі абсцис) (б) від температури відпалу T_a

ми релаксації близького порядку в цілому.

Виявлену немонотонну залежність оціненого часового параметра релаксації залишкового електроопору τ (та T) в умовах близького (або відповідно далекого) впорядкування від температури відпалу T_a обчислено в рамках моделі кінетики 1-го порядку для ГЦК-стопу Ni–24,7 ат.% Al після загартування від $T_q \geq 1723$ К (рис. 2). Ця залежність τ має явно виражений *неарреніусів* характер з підвищенням T_a , що обумовлено стрибками атомів заміщення також за межі першої координаційної сфери.

За гіпотезою про збіг часів релаксації залишкового електроопору через розсіяння електронів провідності на дефектах заміщення та інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів спрогнозовано часову залежність логарифму нормованої зміни інтенсивності (в околі хвильового вектора $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$, що генерує структурний тип близького порядку) у стопі Ni–24,7 ат.% Al згідно з моделлю 1-го порядку для різних температур відпалу (рис. 3, а). Для лінії прогнозованої залежності $\ln\{I_{diff}(t, \mathbf{k}^*) - I_{diff}(\infty, \mathbf{k}^*)\}$ кут нахилу відносно вісі часу t (рис. 3, б) немонотонним чином змінюється з підвищенням температури відпалу, що обумовлено розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох коор-

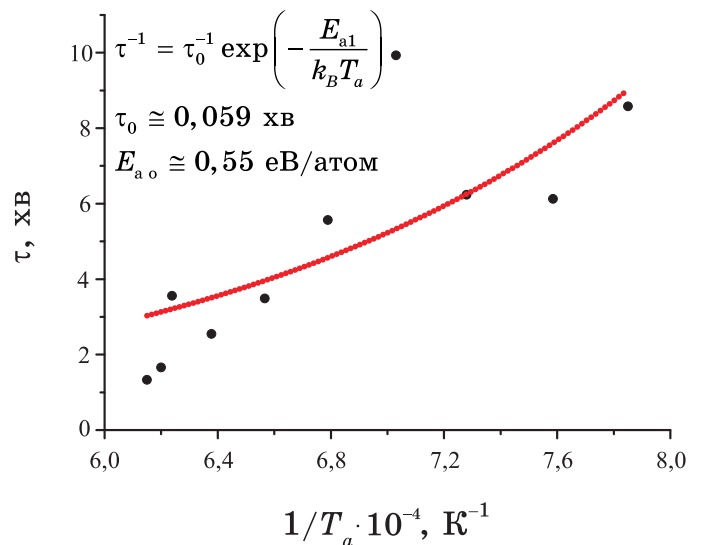


Рис. 4. Залежність часу релаксації τ залишкового електроопору для стопу Ni–24,7 ат.% Al від оберненої температури відпалу T_a^{-1} після загартування від $T_q \geq 1723$ К (точки оцінено за даними експериментів)

динаційних сфер.

З нехтуванням стрибками атомів заміщення за межі 1-ї координаційної сфери оцінено енергію активації впорядкування E_{a_0} (що характеризує елементарний акт перебудови конфігурацій атомів у енергетично вигідну впорядковану конфігурацію) для стопу, близького за складом до Ni_3Al , і побудовано згладжувальний графік (рис. 4) залежності від температури відпалу T_a часу релаксації τ залишкового електроопору, оціненого в моделі кінетики 1-го порядку, за Арреніусовою апроксимацією: $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\{-E_{a_1}/(k_B T_a)\}$, τ_0^{-1} — передекспонентний коефіцієнт, k_B — Больцманнова стала. За методом найменших квадратів: $\tau_0 \cong 0,059$ хв, $E_{a_0} \cong E_{a_1} \cong 0,55$ еВ/атом (що задовільно узгоджується з даними незалежних оцінок).

Другий розділ стосується й вивчення впливу релаксації атомового порядку в стопах ГЦК-Ni-Al на інтенсивність дифузного розсіяння (рис. 5) і мікротвердість (за ная-

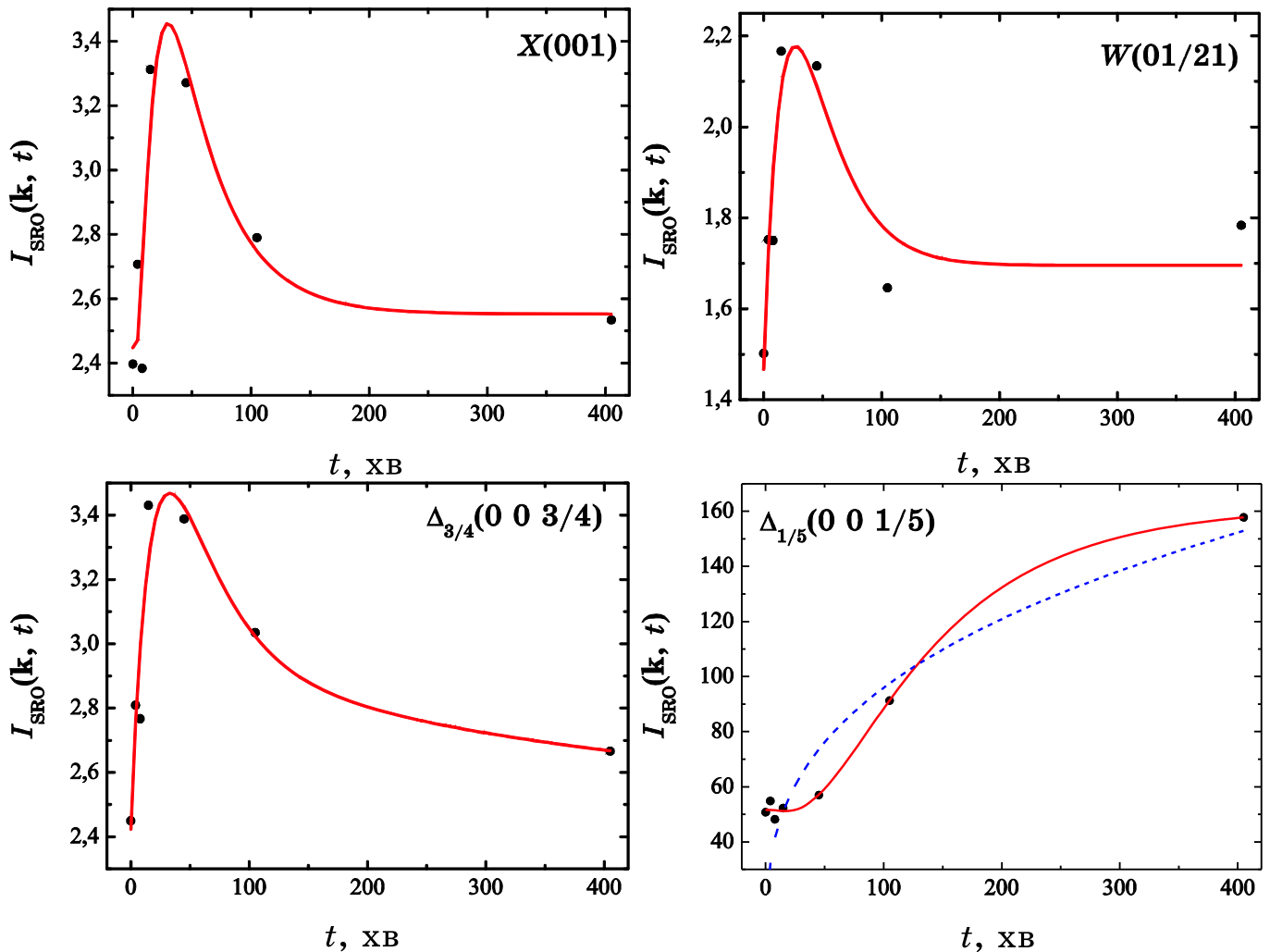


Рис. 5. Оцінені кінетичні залежності інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів $I_{SRO}(\mathbf{k}, t)$ (в [од. Лауе]) для різних положень точок-кінців хвильового вектора \mathbf{k} у стопі Ni-9 ат. % Al упродовж відпалу при 373 К після загартування від 1073 К. Для порівняння у довгохвильовій області (де $\mathbf{k} \cong \Gamma$), яка напевно відповідатиме на більш пізніх стадіях відпалу явищу коалесценції (класстерів, зародків, зерен з далеких відстаней), пунктирною лінією наведено асимптотичну кінетичну криву коалесценції (за Ліфшицем–Сльозовим–Ватнером): $I_{SRO}(\mathbf{k}, t) \propto t^{1/3}$ (точки — експериментальні дані)

вними експериментальними даними). Фур'є-образи ймовірностей атомових стрибків (за одиницю часу) $-\lambda_1 = -(2\tau_1)^{-1}$, $-\lambda_2 = -(2\tau_2)^{-1}$, $-\lambda_3 = -\tau_3^{-1}$ визначають швидкість зміни у часі картини дифузного розсіяння з її релаксацією до «рівноважного значення» інтенсивності ($I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) \cong I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty) + A_1(\mathbf{k})e^{-2\lambda_1(\mathbf{k})t} + A_2(\mathbf{k})e^{-2\lambda_2(\mathbf{k})t} + A_3(\mathbf{k})e^{-\{\lambda_1(\mathbf{k})+\lambda_2(\mathbf{k})\}t}$; див., наприклад, рис. 6) та й швидкість перерозподілу значень параметрів близького порядку по координаційних сферах. Зміна комплексних Фур'є-компонент частот можливих атомових стрибків по вузлах (через міжвузловини) поряд з оціненими значеннями параметрів дифузії є свідченням того, що релаксація близького порядку за температур, близьких до кімнатної, забезпечується не лише вакансійним механізмом, як при підвищених температурах, а й кільцевим тощо.

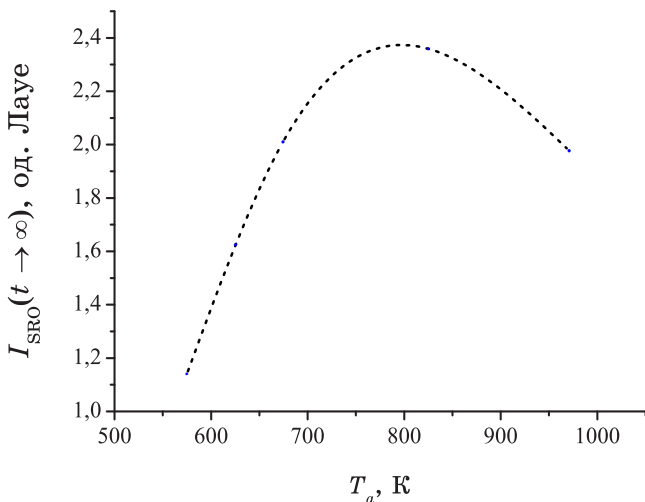


Рис. 6. Залежність рівноважної інтенсивності дифузного розсіяння $I_{\text{SRO}}(t \rightarrow \infty)$ від температури відпалу T_a стопу Ni–6,3 ат.% Al, обчислена в рамках моделі кінетики релаксації 2-го порядку

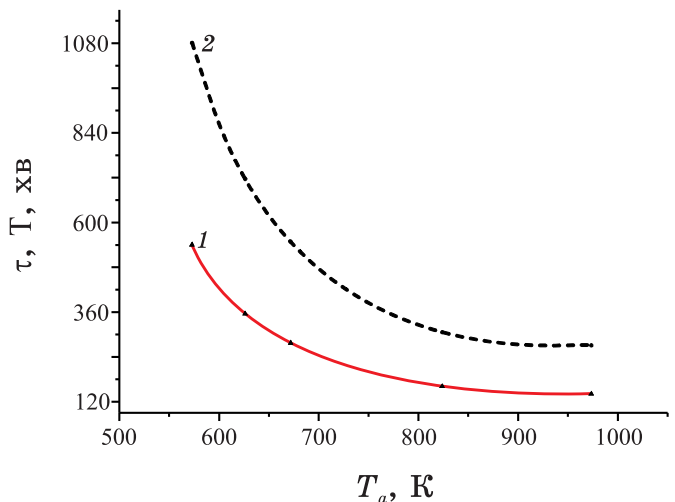


Рис. 7. Залежність оцінених часів релаксації близького (1 — τ) та далекого (2 — T) порядків від температури відпалу T_a , обчислених в рамках моделі кінетики 1-го порядку, для стопу Ni–6,3 ат.% Al

Практично монотонні залежності τ для низькоконцентраційного ГЦК-стопу Ni–6,3 ат.% Al (рис. 7, 8) мають майже Арреніусів характер з підвищенням T_a . Ймовірно, їх спричинено дифузійною перебудовою близького порядку перестрибуваннями атомів Al та Ni по вузлах в основному в межах першої координаційної сфери навколо них. В рамках Арреніусової апроксимації $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\{-E_{\text{al}}/(k_B T_a)\}$ графіка залежності часу релаксації τ від оберненої температури відпалу T_a^{-1} , оціненого в рамках моделі кінетики 1-го порядку для стопу Ni–6,3 ат.% Al, за методом найменших квадратів обчислено її параметри: $E_{\text{al}} \cong 0,19$ еВ/атом, $\tau_0 \cong 11,498$ хв (рис. 9).

Також тут оцінено параметри близького порядку для різних вихідних станів і температур його релаксації та показано, що у загартованому стані має місце близький порядок, що відповідає упорядкуванню, структурний тип якого $L1_2$ описується статичною концентраційною хвилею $\langle 100 \rangle$, але при релаксації близького порядку до рівноважного стану формується, насамперед, нанокристалічна структура, будова якої від-

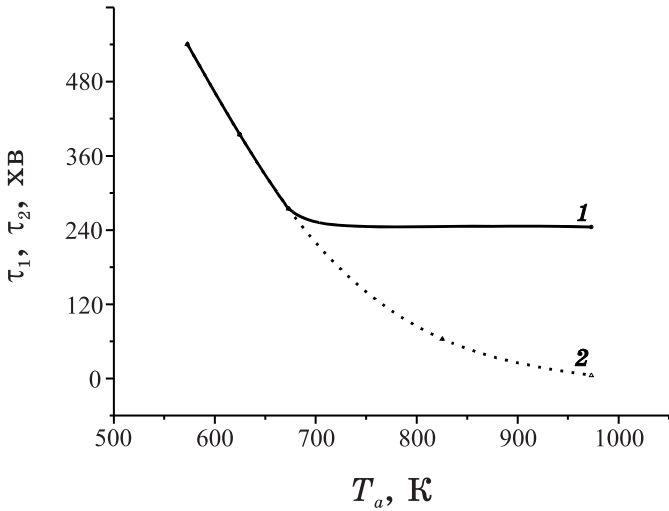


Рис. 8. Залежність оцінених часових параметрів релаксації τ_1 (1) та τ_2 (2) від температури відпалу T_a , обчислена в рамках моделі кінетики 2-го порядку для ступу $Ni-6,3 \text{ ат.}\% Al$

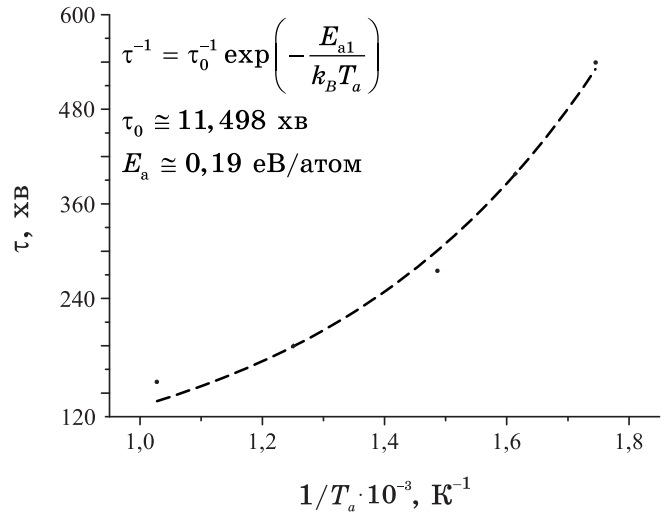


Рис. 9. Залежність оціненого часу релаксації τ від оберненої температури відпалу T_a^{-1} , оцінена в рамках моделі кінетики 1-го порядку для ступу $Ni-6,3 \text{ ат.}\% Al$

повідляє сукупності в основному кластерів типу $L1_2-Ni_3Al$ і $L1_0-Ni_2Al_2$ (їх відносна кількість змінюється в цьому процесі).

Третій розділ присвячений моделям структурних змін в квазибінарній кристалічній сполуці типу $C32-(Ti,W)B_2$, зокрема, дослідженню кінетики та термодинаміки впорядкування твердого розчину диборидів $(Ti,W)B_2$ в (нано)структурних конденсатах квазибінарної системи WB_2-TiB_2 . Збільшення температури конденсації T_K призводить до підвищення ступеня досконалості структурного впорядкування, що супроводжується збільшенням максимуму інтенсивності. Збільшення тривалості ізотермічного відпалу призводить також до зсуву кореляційного максимуму.

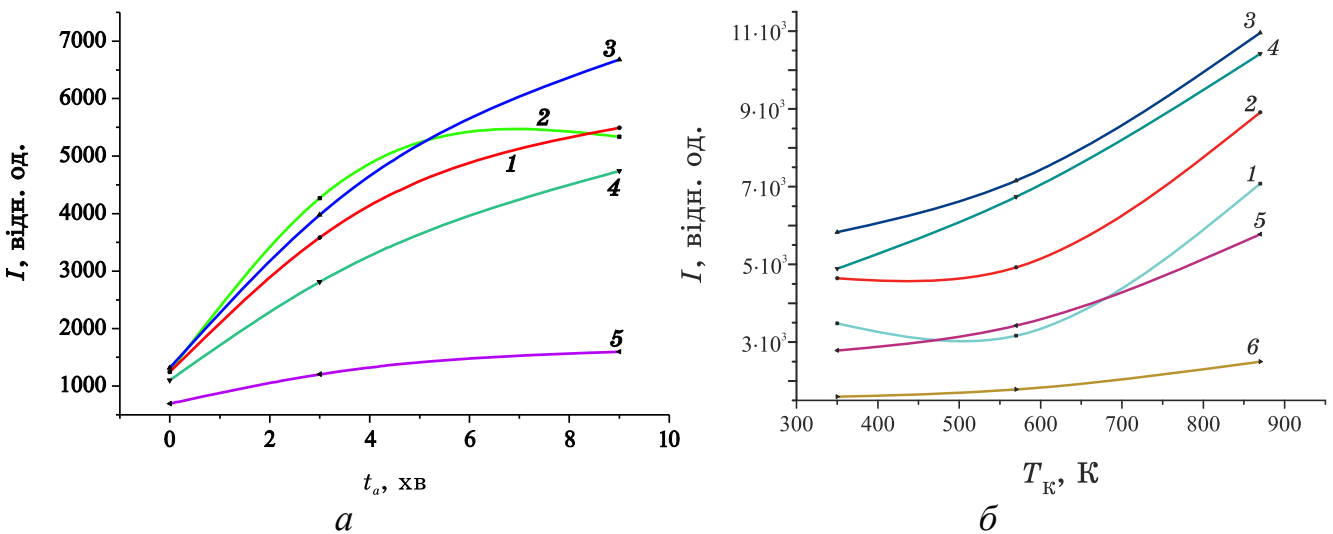


Рис. 10. Залежність інтенсивності дифузного розсіяння I від часу відпалу (а) для різних довжин хвильових векторів $|\mathbf{k}|$ (1 — 0,05, 2 — 0,1, 3 — 0,15, 4 — 0,2, 5 — 0,25, 6 — 0,285 \AA^{-1}) уздовж напрямку $2\pi[001]/c$ з врахуванням залежності цієї інтенсивності від температури конденсації (б) у квазибінарну сполуку типу $C32-(Ti,W)B_2$

Тут спрогнозовано залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу (рис. 10, *a*) для різних хвильових векторів \mathbf{k} (всередині першої Бріллюєнової зони гексагональної ґратниці; рис. 11) з врахуванням залежності інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації у сполуку типу $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ (рис. 10, *b*) в квазібінарній системі $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ (рис. 10, *b*). Характерною рисою для конденсатів цієї системи є формування областей упорядкування, корельовано розташованих у об'ємі плівки, що фіксується появою максимуму на кривих, що відповідають $|\mathbf{k}| = 0,15$ і $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($\mathbf{k} \parallel [001]$) (рис. 10, *b*). Як видно з рис. 10, *a, b* під дією термічного фактора, як у процесі формування конденсату, так і при постконденсаційному відпалі в квазібінарній системі $\text{WB}_2\text{-TiB}_2$ відбувається *концентраційне «впорядкування»* (власне через розшарування), що призводить до формування модульованої структури.

У третьому розділі розглянуто й можливі низькотемпературні упорядковані структури металевої підсистеми в нестехіометричній квазібінарній кристалічній сполуці $C32-(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$. Статистично-термодинамічний розгляд виконано в наближенні самоузгодженого поля методом статичних концентраційних хвиль. Розподіл атомів Me' й Me'' по ґратниці Браве описано одночастинковою функцією $P(\mathbf{R})$, що дорівнює ймовірності знаходження атома певного сорту (нехай, для конкретності, Me'') у «міжвузлі» з деяким радіусом-вектором $\mathbf{R} = H_1\mathbf{a}_1 + H_2\mathbf{a}_2 + H_3\mathbf{a}_3$ щодо початку системи відліку у одній з «міжвузловин» (H_1, H_2, H_3 — цілі числа). Рівноважні значення $P(\mathbf{R})$, які мінімізують конфігураційну вільну енергію твердого розчину атомів Me' й Me'' , є розв'язками системи трансцендентних рівнянь рівноваги, наприклад, в наближенні самоузгодженого поля, основними параметрами яких є: $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергії «змішання» попарно взаємодіючих атомів (Me' й Me''), що знаходяться у «міжвузлях» з векторами \mathbf{R} і \mathbf{R}' ; μ — різниця хімічних потенціалів втілених атомів Me'' і Me' у їх твердих розчинах; T — його абсолютна температура. Точки розгалуження системи цих рівнянь рівноваги, у яких з'являються періодичні розв'язки, визначаються наступними значеннями температур втрати стійкості неупорядкованого розподілу: $T_{\text{bif}} \approx -c_{Me''}(1 - c_{Me''})\tilde{w}(\mathbf{k}_\tau)/k_B$ ($\tilde{w}(\mathbf{k}_\tau)$ — Фур'є-компонента енергій «змішання»). Впорядкованим розподілам втілених атомів відповідають просторово-періодичні розв'язки такої системи нелінійних рівнянь, які можна записати у вигляді суперпозиції плоских статичних концентраційних хвиль (табл. 1): $P(\mathbf{R}) = c_{Me''} + \sum_\tau \eta_\tau \sum_{j_\tau} \gamma_{j_\tau} \exp(+i\mathbf{k}_{j_\tau} \cdot \mathbf{R})$, $c_{Me''}$ — відносна концентрація втілених атомів сорту Me'' , $\{\eta_\tau\}$ — сукупність параметрів далекого порядку в їх розташу-

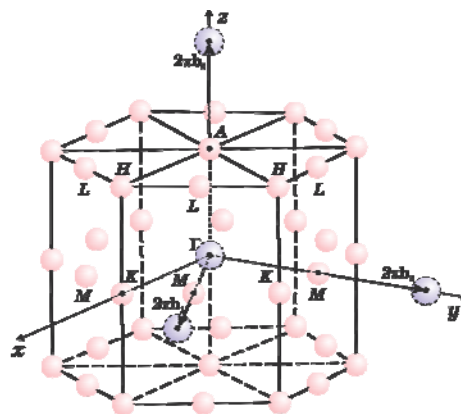


Рис. 11. Перша Бріллюєнова зона оберненого простору гексагональної ґратниці; K, A, M, L, H — точки високої симетрії на її поверхні, а Γ — її центр (через $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ позначено основні вектори трансляції оберненої ґратниці)

Розв'язки рівняння термодинамічної рівноваги (за методом статичних концентраційних хвиль А. Г. Хачатуряна)

№ п/п	Розв'язки рівняння термодинамічної рівноваги	Тип структури
1	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_{M_+} \cos(\pi H_1)$	рис. 12, а
2	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{4} \tilde{\eta}_{M_+} \{ \cos(\pi H_1) + \cos(\pi H_2) + \cos[\pi(H_1 + H_2)] \}$	рис. 12, б
3	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{2}{3} \eta_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right]$	рис. 12, в
4	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_{A(\Gamma_-)} \cos(\pi H_3)$	рис. 12, г
5	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} + \frac{1}{2} \eta_L \cos(\pi H_1) \cos(\pi H_3)$	рис. 12, д
6	$P(\mathbf{R}) = c_{Me'} - \frac{1}{3} \tilde{\eta}_{K_+} \cos\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \mp$ $\mp \frac{\sqrt{3}}{3} \eta_{H(K_-)} \sin\left[\frac{2\pi}{3}(H_1 + H_2)\right] \cos(\pi H_3)$	рис. 12, е

ванні; індекси j_τ нумерують (нееквівалентні) вектори $\{\mathbf{k}_{j_\tau}\}$ τ -ї зірки хвильового вектора $\mathbf{k}_{1\tau}$; γ_{j_τ} — симетрійні коефіцієнти. Підсумовування в останньому виразі провадиться по хвильових векторах саме тих точок високої симетрії першої Бріллюєнової зони оберненого простору гексагональної ґратниці, що «генерують» впорядковані атомові розподіли, які (за Є. М. Ліфшицем) є тривкими щодо розбиття їх на антифазні домени.

На поверхні першої Бріллюєнової зони гексагональної ґратниці виділяють п'ять типів точок високої симетрії: K, A, M, L, H (рис. 11). З використанням хвильових векторів, відповідних цим типам точок, знайдено, принаймні, шість типів періодичних розв'язків рівнянь рівноваги, яких наведено в табл. 1 (координати «міжвузлів» (H_1, H_2, H_3) дано в базисі основних векторів трансляції $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$). Зокрема, ці розв'язки описують надструктури з різними стехіометричними складами (табл. 1, рис. 12), причому, надструктури, яких схематично зображено на рис. 12, а, б, відповідають точкам типу M , надструктури, яких зображено на рис. 12, в, г, д, — точкам K, A, L відповідно, а надструктура, зображена на рис. 12, е, — точкам типу H і K разом.

Для появи впорядкованої структури з неупорядкованого розподілу необхідно, щоб температура, яка відповідає точці розгалуження її функції розподілу щодо періодичних неоднорідностей, була найвищою і позитивною. Це виконується за певних нерівностей стосовно енергетичних параметрів $\{w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ міжатомових взаємодій. На діаграмах (рис. 13) показано ті області визначення таких параметрів, за яких можливим є «генерування» (над)структур втілення відповідними (зазначеними) зірками хвильових векторів (w^I, w^{II}, w^{III} — енергії «змішання» втілених атомів Me' й Me'' на відстанях радіусів трьох перших координаційних сфер). (Діаграму на рис. 13 побудовано для ґратницевих структур з геометричними параметрами такими, що $c_0/a_0 \geq 1$; якщо ж $0,577 < c_0/a_0 < 1$, то маємо ідентичні картини, але в термінах значень енергетичних па-

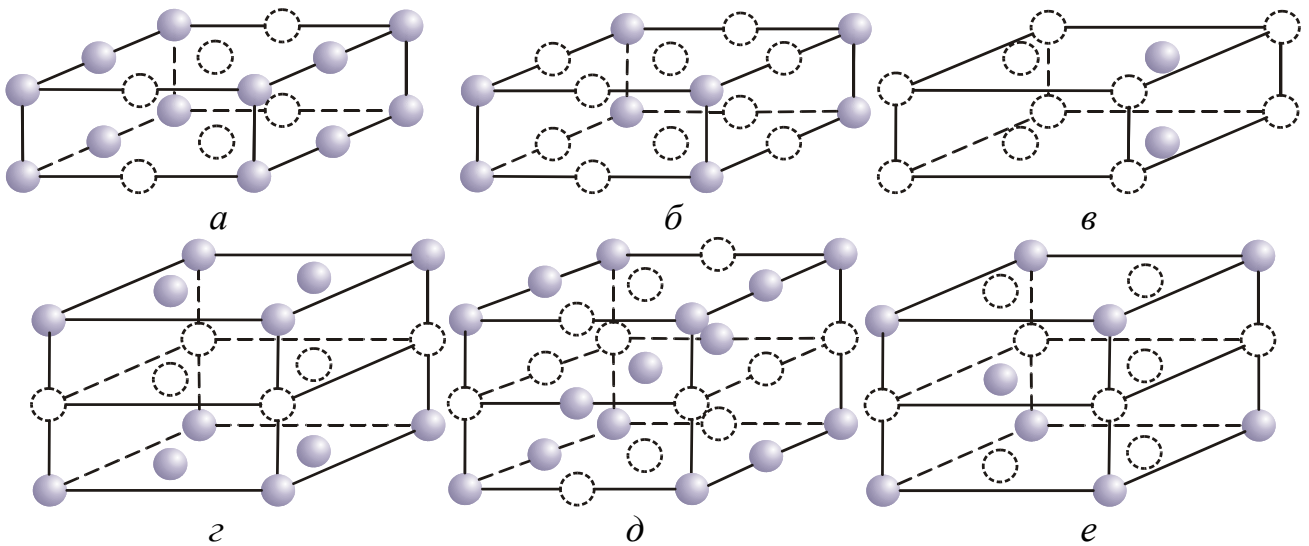


Рис. 12. Схематичні зображення можливих первинних надструктур втілення («міжвузловини» \circ і \bullet зайнято атомами Me' і Me'' відповідно)

раметрів w^{II}/w^I і w^{III}/w^I .)

Області « Γ_- » (чи « Γ_+ ») на діаграмі рис. 13 відповідає схильність втілених атомів до впорядкування за A -зіркою хвильового вектора (або ж до кластероутворення «за Γ -зіркою»).

В розчині з параметрами з областей « K_+ » і « K_- » можуть формуватися впорядковані розподіли атомів Me' й Me'' за «домінантними» концентраційними хвилями, що «ге-

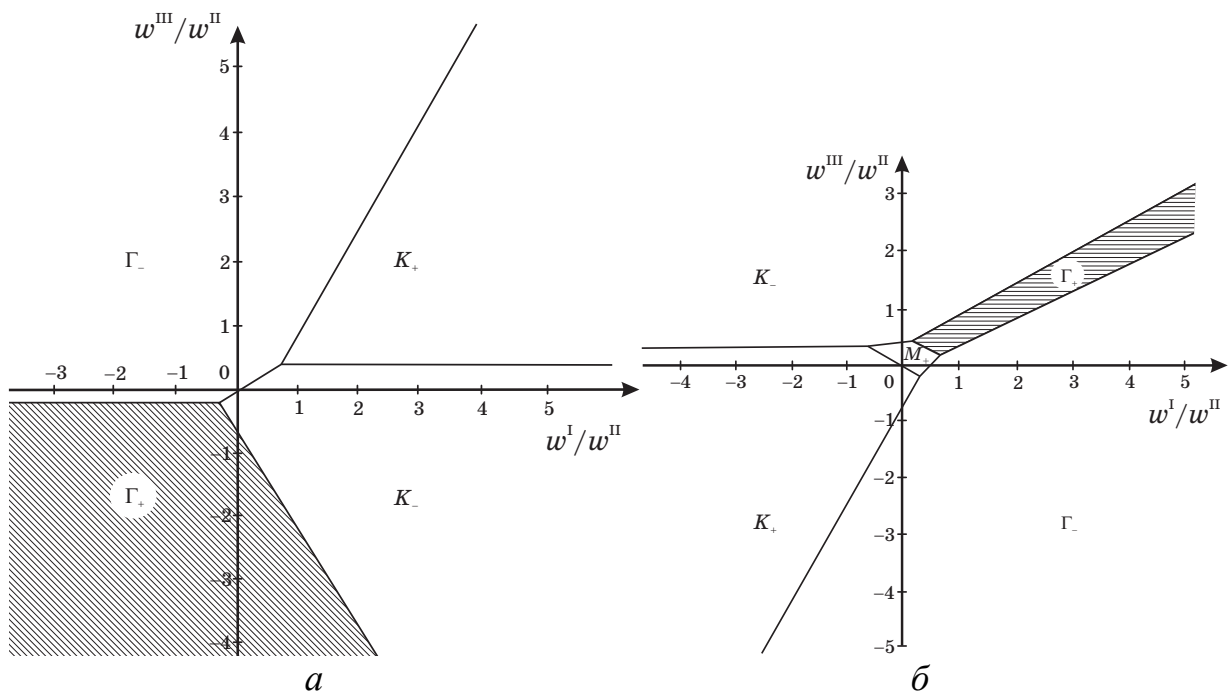


Рис. 13. Области допустимих значень енергетичних параметрів w^I/w^{II} і w^{III}/w^{II} (при $c_0/a_0 \geq 1$), за яких забезпечується найбільша енергетична вигідність відповідних (термодинамічно стійких щодо антифазних зсувів) розподілів металеві підсистеми втілення із центрально-симетричними й короткосяжними міжатомовими взаємодіями ($w^r = 0$ для $r = IV, V, \dots$) у бінарній розчині на гексагональній підґратниці (а — для $w^{II} > 0$; б — для $w^{II} < 0$)

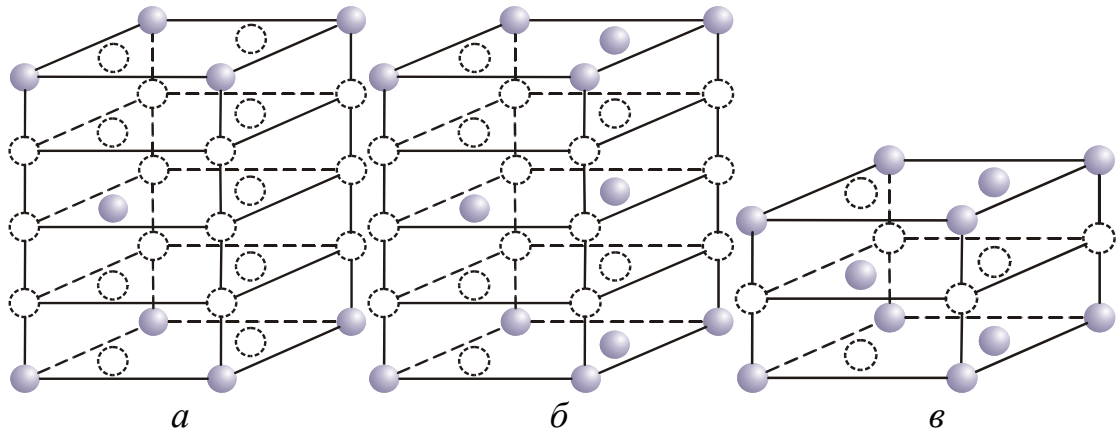


Рис. 14. Схематичні зображення вторинних надструктур втілення (зазначено «міжвузловини» \circ та \bullet , зайняті атомами Me' і Me'' відповідно)

неруються» K - чи H -зіркою відповідно.

Твердий розчин з енергетичними параметрами міжатомових взаємодій із областей « Γ_+ » і « M_+ » характеризується схильністю втілених атомів до кластероутворення «за Γ -зіркою» або ж до формування впорядкованих розподілів за «домінантними» концентраційними хвилями, що «генеруються» M -зіркою хвильового вектора.

Зокрема, видно, що появу надструктур, зображених на рис. 12, a , b , d , при $w^1 > 0$ (відштовхування в першій координаційній сфері) і надструктури, зображеної на рис. 12, d , при $w^1 < 0$ (притягання в першій сфері) неможливо пояснити при врахуванні міжатомових взаємодій лише в трьох перших координаційних сферах.

Якщо у системі типу $(Me', Me'')B_2$ упорядкування металевих атомів із зниженням температури відбувається у два етапи ($c_{Me''}^{st} \neq 1/2$), то на першому етапі утворюється структура типу $Me' Me'' B_4$ (рис. 12, e), а при подальшому зниженні температури стається її фазове перетворення типу лад–лад у низькотемпературну структуру.

На рисунках 14, a , b , e схематично показано деякі можливі типи вторинних надструктур (зі стехіометріями $c_{Me''}^{st} = 1/6, 1/3, 1/2$ відповідно), передбачуваних статистично-термодинамічним аналізом вторинних точок розгалуження рівнянь рівноваги.

Останній, **четвертий розділ** присвячений аналізу статистично-термодинамічних моделей структурних змін та міжатомових взаємодій у ГЦК-стопах заміщення, що впорядковуються за надструктурним типом $L1_2$.

Зокрема, тут проаналізовано особливості статистичної термодинаміки стопів із ГЦК-гратницею у немагнітному та магнітному станах, що впорядковуються за типом $L1_2$, з'ясовано способи оцінювання чисельних значень параметрів обмінної взаємодії магнітних моментів атомів компонентів, проблеми врахування міжатомової кореляції заміщення у виразі для вільної енергії стопу і особливості врахування ефектів кореляції заміщення атомами вузлів у виразі для інтенсивності дифузного розсіяння різного типу хвиль.

Через аналіз наближень, що лежать в основі формули (типу Кривоглаза–Клеппа–Мосса) для інтенсивності дифузного розсіяння, розглянуто причини температурної і концентраційної залежностей енергій змішання (і їх Фур'є-компоненти $\tilde{w}(\mathbf{k}_x)$), що ві-

дповідіає точці високої симетрії на поверхні першої Бріллюєнової зони ГЦК-гратниці), зазначено відомі способи врахування в енергіях взаємодії атомів магнітного внеску та енергій електронів провідності, адекватного вибору оптимальних параметрів «електрохімічної» взаємодії атомів заміщення та «деформаційної» взаємодії домішкових атомів (на прикладі розчинів Al у ГЦК-кристалі α -Ni), дано рекомендації стосовно оцінок вільної енергії і уточнення побудованої діаграми рівноваг фаз (для систем типу ГЦК-Ni-Al) на основі оцінки рівноважних значень параметрів далекого порядку і ступеня відносної намагнетованості, врахування міжатомової кореляції заміщення.

Зокрема, тут показано, що еволюція порядку в розподілі атомів Al у ГЦК-Ni регулюється міжатомовими взаємодіями, зокрема, «деформаційною» взаємодією атомів Al у ГЦК-гратниці Ni (через істотну невідповідність розмірів йонів Al та Ni, що, власне, і називають розмірним ефектом у стопі).

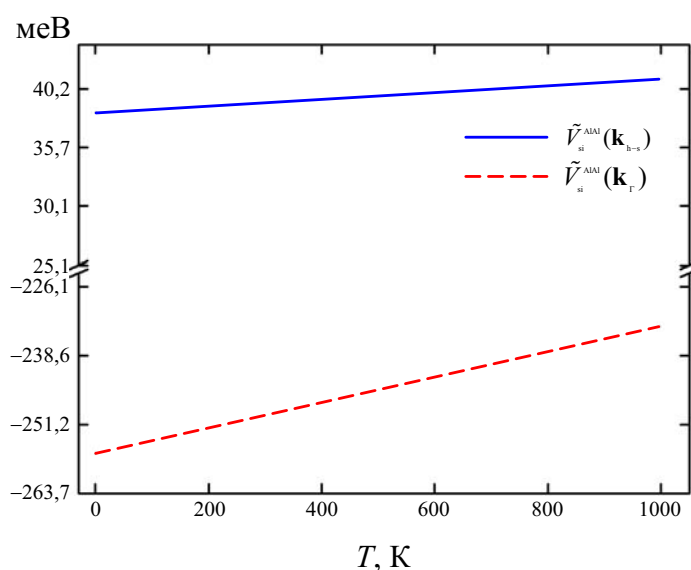


Рис. 14. Температурна залежність Фур'є-компонент $\tilde{V}_{si}^{AlAl}(\mathbf{k})$ енергій «деформаційної» взаємодії легувальних атомів Al у ГЦК-Ni для високосиметрійних точок $\Gamma(000)$ та $X(100)$, $W(\frac{1}{2} 1 0)$, $L(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $K(U)$ (в центрі і на поверхні відповідно) першої Бріллюєнової зони оберненого простору ГЦК-гратниці

Встановлено, що поряд з іншими внесками (зокрема, магнітним) у енергію «змішання» атомів заміщення (Al і Ni), температурозалежна «деформаційна» взаємодія між атомами Al у ГЦК-Ni, маючи значення енергій порядку декількох десятків часток електронвольтів (за модулем; див. рис. 14), суттєво впливає на термодинаміку і кінетику атомового перерозподілу.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено теоретичне розв'язання наукового завдання, що полягало у виявленні закономірностей упорядкування атомів нестехіометричних кристалічних сполук $C32-(Ti,W)B_2$ і стопів ГЦК-Ni-Al залежно від їх складу, умов одержання та впливу на них зовнішніх чинників із врахуванням неідеальності атомово-

кристалічного устрою відповідних твердих розчинів і міжатомової взаємодії компонентів. За підсумками аналізу розглянутих моделей маємо зазначити наступне.

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

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

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

4. Немонотонна залежність оціненого часу релаксації залишкового електроопору для *концентрованого* ГЦК-стопу Ni-Al від температури має виразний **неарреніусів** характер і обумовлена дифузійною перебудовою близького порядку не тільки перестрибуваннями атомів алюмінію і нікелю у вузли першої координаційної сфери навколо них, але й стрибками цих атомів заміщення за її межі. Таке пояснення також потребує істотної модифікації вже запропонованих моделей транспортних характеристик стопів.

5. Кут нахилу лінії прогнозованої часової залежності логарифму різниці поточної і рівноважної інтенсивностей дифузного розсіяння променів (в околі того хвильового вектора, що генерує тип структури близького порядку) щодо вісі часу **немонотонним** чином змінюється з підвищенням температури відпалу.

6. У рамках застосованих моделей кінетики першого й другого порядків оцінено найбільш характерні часи релаксації залишкового електроопору і мікротвердості після загартування, а також їх рівноважні значення для *низькоконцентрованих* стопів ГЦК-Ni-Al за різних температур відпалу. Спрогнозовано максимальний характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і передбачено криві часової залежності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка домінує у відображенні структури атомового порядку, за різних температур відпалу стопів.

7. Релаксація близького порядку у стан рівноваги для твердих розчинів ГЦК-Ni-Al супроводжується перетворенням його початкового типу саме у близьке впорядкування в цілому, причому, відносна кількість кластерів структури, що утворюється, збільшується з плином часу. Це узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання локального атомового впорядкування з використанням методу Монте-Карло та моделі неоднорідного близького порядку.

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

9. Термодинаміку і кінетику атомового (пере)розподілу в суттєвій мірі може обумовлювати *температурозалежна* деформаційна взаємодія між атомами алюмінію у ГЦК-нікелі, яка має значення енергій порядку декількох десятих часток електронвольтів (за модулем), поряд з іншими внесками, зокрема, магнітним, у енергію «змішання» атомів алюмінію і нікелю.

10. Методом статичних концентраційних хвиль передбачено можливість різних типів надструктур у гексагональній підґратниці втілення у квазібінарних твердих розчинах типу $C32-(Ti, W)B_2$ і визначено обмеження на параметри міжатомової взаємодії, що відповідають стабільності («вигідності») таких структур, а також характер термодинаміки їх утворення.

11. Запропоновано модель кінетики атомового порядку в метастабільних твердих розчинах $C32-(Ti, W)B_2$, яка враховує стрибки металевих атомів в межах перших двох координаційних сфер (як за вакансійним, так і за кільцевим механізмами міграції).

12. Побудовано залежність інтенсивності дифузного розсіяння променів від часу відпалу для різних хвильових векторів з врахуванням її залежності від температури конденсації речовини у нестехіометричну кристалічну сполуку $C32-(Ti, W)B_2$ в квазібінарній системі WB_2-TiB_2 . Відмінність температурно-часових залежностей інтенсивності для різних хвильових векторів обумовлено розсіянням хвиль на концентраційних неоднорідностях, зміни яких з температурою сягають декількох координаційних сфер, і є свідченням того, що кінетика релаксації системи (через розшарування) за невисоких температур забезпечується не лише домінуючим вакансійним механізмом, як за високих температур, а й кільцевим тощо, через стрибки атомів також за межі першої сфери.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Леонов Д. С.** Кинетические параметры миграции атомов и релаксации рассеяния разного типа волн в бинарных сплавах Ni-Al / **Д. С. Леонов**, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, Ю. А. Куницкий // Металлофиз. новейшие технол. — 2007. — Т. **29**. — № 12. — С. 1587–1604.

Особистий внесок дисертанта полягає в дослідженні кінетики релаксації порядку стопів заміщення ГЦК-Ni-Al. Ним визначено максимальний характерний час релаксації атомового порядку таких твердих стопів і передбачено криві часової залеж-

ності нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння променів, що відповідає тій зірці хвильового вектора, яка домінує у відображенні структури порядку, за різних температур відпалу цих спонів ГЦК-Ni-Al; обговорено результати із співавторами та написано і оформлено остаточні результати у вигляді статті.

2. **Leonov D. S.** Kinetics Parameters of Atomic Migration and Diffuse Scattering of Radiations within the F.C.C.-Ni-Al Alloys / **D. S. Leonov**, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // Defect and Diffusion Forum. — 2008. — Vol. **273–276**. — P. 520–524.

Особистий внесок дисертанта полягає в дослідженні кінетики релаксації порядку спонів заміщення ГЦК-Ni-Al, визначенні енергій активації, аналізі результатів розрахунків та написанні й оформленні статті.

3. **Vokoch S. M.** Influence of a Relaxation of the Atomic Order in F.C.C.-Ni-Al Alloys on X-Ray Diffuse Scattering, Electrical Resistance and Microhardness / **S. M. Vokoch**, **D. S. Leonov**, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // *Металлофиз. новейшие технол.* — 2008. — Т. **30**. — № 12. — С. 1677–1692.

Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні кінетики релаксації порядку спонів заміщення ГЦК-Ni-Al, розрахунках характерних часів релаксації атомового порядку таких твердих спонів, аналізі результатів та написанні статті.

4. **Шпак А. П.** Закономерности формирования неравновесной структуры ионно-плазменных конденсатов квазибинарных карбидных боридных систем / **А. П. Шпак**, **О. В. Соболев**, **В. А. Татаренко**, **Ю. А. Куницкий**, **М. Ю. Барабаш**, **Д. С. Леонов**, **В. А. Дементьев** // *Металлофиз. новейшие технол.* — 2008. — Т. **30**. — № 4. — С. 515–524.

Особистий внесок дисертанта полягає у аналізі результатів із співавторами та написанні й оформленні остаточних результатів статті.

5. **Шпак А. П.** Кинетика упорядочения в наноструктурных конденсатах квазибинарной системы $W_2B_5-TiB_2$ / **А. П. Шпак**, **О. В. Соболев**, **Ю. А. Куницкий**, **М. Ю. Барабаш**, **Д. С. Леонов**, **Я. А. Нечитайло** // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* — 2008. — Т. **6**. — вып. 1. — С. 147–152.

Особистий внесок дисертанта полягає у аналізі кінетики процесу концентраційного впорядкування в йонно-плазмових конденсатах квазибінарної системи $W_2B_5-TiB_2$, обговоренні результатів із співавторами та написанні й оформленні остаточних результатів статті.

6. **Татаренко В. А.** Возможные упорядкованные структуры металлической подсистемы в нестехиометрической квазибинарной кристаллической сполуці типу $(Ti, W)B_2$ (C32) / **В. А. Татаренко**, **Д. С. Леонов**, **Ю. А. Куницкий** // *Металлофиз. новейшие технол.* — 2009. — Т. **31**. — № 5. — С. 657–664.

Особистий внесок дисертанта полягає у побудові передбачених можливих типів (над)структур у втіленій гексагональній підґратниці в металовмісних кристалічних сполуках типу C32- $(Ti, W)B_2$, з'ясуванні типів вторинних надструктур, що також можуть виникати в результаті фазових перетворень типу лад-лад; обговоренні результатів із співавторами та написанні й оформленні остаточних результатів статті.

7. Bokoch S. M. Influence of a Relaxation of the Atomic Order in F.C.C.-Ni–Al Alloys on X-Ray Diffuse Scattering / S. M. Bokoch, **D. S. Leonov**, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // *physica status solidi (a)*. — 2009. — Vol. **206**. — No. 8. — P. 1766–1770.
Особистий внесок дисертанта полягає у побудові за даними мірювання кінетичних залежностей інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів $I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t)$ (для різних положень точок-кінців хвильового вектора \mathbf{k}) у стонах Ni–9 ат.% Al упродовж відпалу після загартування, аналізі результатів та написанні статті.
8. Татаренко В. А., Статистична термодинаміка та фізична кінетика структурних змін (квази)бінарних твердих розчинів на основі щільних простих ґратниць (за даними про еволюцію картини розсіяння різного типу хвиль) / В. А. Татаренко, О. В. Соболь, **Д. С. Леонов**, Ю. А. Куницький, С. М. Бокоч // *Успехи физ. мет.* — 2011. — Т. **12**. — № 1. — С. 1–135.
Особистий внесок дисертанта полягає у безпосередній участі в постановці наукової задачі, у виборі теоретичних і обчислювальних методів дослідження міжатомових взаємодій та кореляцій в твердих розчинах втілення й заміщення, у виконанні комп'ютерних розрахунків, в обґрунтуванні результатів спільних (експериментально-теоретичних) досліджень.
9. Modelling of the Ordering Kinetics in the Nanostructural Materials with Use of the Data of an X-Ray Small-Angle Scattering Method / Yu. A. Kunitskii, **D. S. Leonov**, O. V. Sobol, V. A. Tatarenko // International Meeting ‘Clusters and Nanostructured Materials’—CNM’2006, October 9–12, 2006 : Materials — Uzhgorod, Ukraine, 2006. — P. 327–328.
10. Influence of the Atomic Order on Diffuse X-Ray Scattering, Electrical Resistance, Magnetoresistance and Microhardness of the F.C.C.-Ni–Al Alloy / M. S. Bokoch, **D. S. Leonov**, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, Yu. A. Kunitsky // 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging — XTOP 2008, September 15–19, 2008 : Abstracts — Linz, Austria, 2008. — P. 131.
11. Influence of the Atomic Order on Diffuse X-Ray Scattering, Electrical Resistance, Magnetoresistance and Microhardness of the F.C.C.-Ni–Al Alloy / M. S. Bokoch, **D. S. Leonov**, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, and Yu. A. Kunitsky // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології СММТ—2008», 12–14 листопада 2008 р. : тези доп. — Київ, 2008. — С. 191.
12. Kinetics of Atomic Ordering and Diffuse Scattering of X-Rays within the Nonstoichiometric Quasi-Binary (W,Ti)B₂ System / V. A. Tatarenko, **D. S. Leonov**, Yu. A. Kunitsky, and O. V. Sobol, Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 6th–10th September, 2010 : Abstracts. — Beregove, Crimea, 2010. — P. 127.
13. Atomic Order and Diffuse Scattering of X-Rays within the Nonstoichiometric Quasi-Binary (W,Ti)B₂ System / V. A. Tatarenko, **D. S. Leonov**, Yu. A. Kunitsky, O. V. Sobol // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина—НАНО–2010», 19–22 октября 2010 г. : тезисы докл. — Киев, 2010. — С. 333.

АНОТАЦІЯ

Леонов Д. С. Моделі структурних змін у (квази)бінарних твердих розчинах $(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ та ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$: термодинаміка і кінетика. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. — Сумський державний університет. — Суми, 2011.

Дисертація стосується вивчення релаксації різних типів близького порядку від нерівноважного до рівноважного стану і визначення мікроскопічних параметрів міграції атомів, що характеризують цю релаксацію в твердих розчинах ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$. захищаються наукові положення, сформульовані на основі 8 опублікованих наукових праць. Спрогнозовано температурні залежності залишкового електроопору ρ_∞ рівноважних розчинів ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$. Виявлено, що залежності ρ_∞ від температури відпалу мають немонотонний характер та внаслідок інтегрального характеру не дають змогу оцінити кількісно параметри часової еволюції певних типів близького порядку. Досліджено кінетику інтенсивності дифузного розсіяння Рентгенових променів, обумовленого міжатомовими кореляціями для монокристалічного зразка розчину ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ (устрій його близького порядку характеризується набором хвильових векторів, в тому числі тим, якому мали б відповідати упорядковані структури типу $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ і $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$). Визначено мікроскопічні параметри міграції атомів компонентів стопів ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$ у різних кінетичних моделях релаксації інтенсивності дифузного розсіяння. Розраховані енергії активації процесу дали змогу встановити, що в стопах $\text{Ni}-\text{Al}$ релаксація близького порядку не обмежується лише вакансійним механізмом дифузії. Спрогнозовано залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу відпалу для різних хвильових векторів з врахуванням залежності інтенсивності дифузного розсіяння від температури конденсації у сполуку типу $C32\text{-(Ti,W)B}_2$ в квазибінарній системі TiB_2 . Передбачено можливі типи надструктур у втіленій гексагональній підґратниці в металовмісних кристалічних сполуках типу $C32$ і визначено умови стабільності таких структур, що утворюються з неупорядкованого розподілу атомів (нестехіометричної) металевий підсистеми, залежно від характеру міжатомової взаємодії у трьох перших координаційних сферах підґратниці; спрогнозовано типи вторинних надструктур, що також можуть виникати в результаті фазових перетворень типу лад–лад.

Ключові слова: квазибінарна сполука $C32\text{-(Ti,W)B}_2$, твердий розчин ГЦК- $\text{Ni}-\text{Al}$, залишковий електроопір, дифузне розсіяння, релаксація, фазові перетворення типу лад–(без)лад, статичні концентраційні хвилі.

АННОТАЦИЯ

Леонов Д. С. Модели структурных изменений в (квази)бинарных твердых растворах $(\text{Ti}_{1-c}\text{W}_c)\text{B}_2$ и ГЦК- $\text{Ni}_{1-c}\text{Al}_c$: термодинамика и кинетика. — Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твёрдого тела. — Сумский государственный университет. — Сумы, 2011.

Диссертация посвящена исследованию перестройки различных типов ближнего порядка при его релаксации от неравновесного к равновесному состоянию и определению микроскопических параметров миграции атомов, которые характеризуют эту релаксацию в твёрдых растворах ГЦК-Ni-Al. Защищаются научные положения, сформулированные на основе 8 опубликованных научных работ. Спрогнозированы температурные зависимости остаточного электросопротивления ρ_∞ равновесных твёрдых растворов ГЦК-Ni-Al. Обнаружено, что с изменением температуры отжига величина ρ_∞ меняется немонотонно, что указывает на переход к различным типам ближнего порядка. Выполнена параметризация аномального поведения кинетики остаточного электросопротивления растворов ГЦК-Ni-Al. Но полученные в различных кинетических моделях количественные характеристики релаксации остаточного электросопротивления (времена релаксации и т.д.) вследствие его интегрального характера не могут быть отнесены к релаксации конкретной моды (статической концентрационной волны) порядка. Результаты исследования релаксации распределения интенсивности диффузного рассеяния (по обратному пространству), обусловленного межатомными корреляциями для монокристаллического образца твёрдого раствора ГЦК-Ni-Al показали, что строение ближнего порядка характеризуется набором волновых векторов \mathbf{k} , в том числе тем, которому должны были бы соответствовать упорядоченные структуры типа $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ и $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$; в закалённом состоянии имеет место ближний порядок, отвечающей упорядочению, структурный тип которого $L1_2$ описывается статической концентрационной волной $\langle 100 \rangle$, но при релаксации ближнего порядка к равновесному состоянию формируется, прежде всего, нанокристаллическая структура, строение которой отвечает совокупности в основном кластеров типа $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ и $L1_0\text{-Ni}_2\text{Al}_2$ (их относительное количество изменяется в этом процессе). Оценены параметры ближнего порядка для разных исходных состояний и температур его релаксации. По данным о временном изменении интенсивности диффузного рассеяния, в рамках одно- и двухэкспоненциальной кинетических моделей, для некоторых векторов \mathbf{k} удалось определить Фурье-компоненты микроскопических параметров миграции атомов компонентов сплавов ГЦК-Ni-Al, причём показано, что процессы релаксации ближнего порядка невозможно адекватно описать в одноэкспоненциальной модели кинетики. Рассчитанные энергии активации процесса позволили выяснить, что в сплавах Ni-Al релаксация ближнего порядка не ограничивается лишь вакансионным механизмом диффузии. Полуфеноменологическая схема оценивания характеристик миграции компонентов бинарных растворов на основе решёток Браве даже при невысоких температурах приспособлена к классу простых гексагональных решёток. Предсказаны возможные типы сверхструктур на гексагональной подрешётке внедрения в системе $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$ типа C32 и определены условия стабильности таких структур, возникающих из неупорядоченного распределения атомов (нестехиометрической) металлической подсистемы, в зависимости от характера межатомного взаимодействия в трёх первых координационных сферах гексагональной подрешётки; спрогнозированы

типы вторичных сверхструктур, возможно, также возникающих в результате фазовых превращений типа порядок–порядок.

Ключевые слова: квазибинарное соединение $C32-(Ti,W)B_2$, твёрдый раствор ГЦК-Ni–Al, остаточное электросопротивление, диффузное рассеяние, релаксация, фазовые превращения типа порядок–(бес)порядок, статические концентрационные волны.

ABSTRACT

Leonov D. S. Models of Structural Changes in Quasi-Binary $(Ti_{1-c}W_c)B_2$ and F.C.C.- $Ni_{1-c}Al_c$ Solid Solutions: Thermodynamics and Kinetics. — Manuscript.

The dissertation is presented in order to be issued the candidate's degree in physics and mathematics according to the speciality 01.04.07–Solid State Physics. Sumy State University. — Sumy, 2011.

The dissertation is concerned with study of transformation of various types of short-range order during its relaxation from non-equilibrium to equilibrium state and determination of microscopic parameters of migration of atoms, which characterize this relaxation in f.c.c.-Ni–Al solid solutions. The scientific assertions are formulated on the base of 8 published scientific articles. Temperature dependences of residual electrical resistance of equilibrium f.c.c.-Ni–Al solutions are predicted. As revealed, with change of temperature of annealing, residual electrical resistance changes non-monotonously that specifies in transformation to various types of short-range order. Parameterization of the abnormal behaviour of kinetics of residual electrical resistance of f.c.c.-Ni–Al solutions is carried out. Results of investigation of a relaxation of distribution of diffuse-scattering intensity (over reciprocal space) caused by interatomic correlations for the single-crystalline sample of f.c.c.-Ni–Al solution have shown that the structure of short-range order is characterised by a set of wave vectors, including vector corresponding to $L1_2$ -Ni₃Al- and $L1_0$ -Ni₂Al₂-type ordered structures. Short-range order parameters for different reference states and temperatures of its relaxation are estimated. The semi-phenomenological schema of estimation of (self)diffusion coefficients and activation energies of migration of atoms of binary solutions on the base of Bravais lattices is modified for simple hexagonal lattices. Possible types of superstructures on an interstitial hexagonal sublattice in $C32-(Ti,W)B_2$ compound are predicted, and conditions of stability of such structures arising from disordered arrangement of atoms of nonstoichiometric metal subsystem, depending on character of interatomic interactions in the first three coordination shells of a hexagonal sublattice are ascertained; types of the secondary superstructures probably arising in order–order phase transformations are forecasted.

Key words: quasi-binary $C32-(Ti,W)B_2$ compound, f.c.c.-Ni–Al solid solution, residual electrical resistance, diffuse scattering, relaxation, order–(dis)order phase transformations, static concentration waves.

Підписано до друку 13.05.2011. Формат 60×84/16.
Гарн. Тип Таймс. Пап. офс. № 1. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 0,88. Ум. фарбо-відб. 1,13. Обл.-вид. арк. 0,90.
Тираж 100 прим. Зам. № 23-11

Поліграфічна дільниця
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.
Україна, 03680, МСП, Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 36