

Особливості структури високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn

М.П. Семенько*, Р.В. Остапенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 15.05.2018, у відредагованій формі – 14.08.2018, опубліковано online 25.08.2018)

Проведено аналіз результатів досліджень температурних залежностей електричного опору та магнітної сприйнятливості та наведено результати досліджень малокутовим розсіюванням рентгенівських променів та Фур'є аналізу профілю дифракційного максимуму високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn. Показано, що структура такого сплаву характеризується неоднорідностями нанометрового розміру різної природи. Такі неоднорідності слід розглядати наслідком метастабільного стану сплаву FeCoNiCrMn. Проведено термодинамічний аналіз можливих причин утворення таких неоднорідностей, що додатково підтверджує метастабільний стан дослідженого сплаву.

Ключові слова: Високоентропійні сплави, Електричний опір, Магнітна сприйнятливість, Метастабільний стан, Структура.

DOI: [10.21272/jnep.10\(4\).04032](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04032)

PACS numbers: 75.50. – y, 75.47.Np

ВСТУП.

Одержані більше ніж 13 років тому [1] високоентропійні сплави (ВЕСи) відкрили принципово новий підхід для проектування сплавів з цілим рядом унікальних механічних та фізичних властивостей. Традиційно, сплави з новими властивостями одержують на основі одно- або двох- компонентного базового сплаву, а бажані властивості досягають або шляхом легування іншими елементами, сумарний вміст яких не перевищував декілька процентів, або формуванням необхідної структури шляхом різних обробок та введенням різних дисперсних включень. В той же час ВЕСи – це сплави, що утворені щонайменше з п'яти, як правило металічних, компонент, вміст який є еквіатомний, або близький до еквіатомного. Оскільки, відповідно правилу Гіббса, максимальне число фаз P у даному сплаві при постійному тиску у рівноважних умовах визначається виразом:

$$P = C + 1 - F, \quad (1)$$

де C – кількість компонент, F – максимальне число степенів вільності, то у випадку багатокомпонентних систем, кількість утворених фаз повинна бути досить значною. Саме така картина і спостерігається в більшості багатокомпонентних систем. Однак, як було встановлено [1], у деяких багатокомпонентних сплавах, зокрема у сплаві FeCoNiCrMn, формується не суміш інтерметалічних фаз, а однофазний твердий розчин з простою ОЦК або ГЦК (іноді ГЦУ) структурою. Подальші дослідження показали, що утворення простої однофазної структури твердого розчину властиво цілій низці такого роду сплавам [1]. Як вважається [1], структура твердого розчину в таких багатокомпонентних системах стабілізується внаслідок значного внеску високої ентропії змішування, яка для еквіатомного N компонентного твердого розчину має вигляд:

$$S_{mix} = -RN \ln N, \quad (2)$$

Крім незвичного фазоутворення, ВЕСи виявляють ряд властивостей, що є не типовими для традиційних металевих сплавів. Перш за все це стосується механічних та досить унікальних жаростійких та корозійно стійких параметрів цих матеріалів. Оскільки на сьогодні існує ціла низка оглядів та статей, присвячених цьому питанню (див. [1, 2]), то розглядати ці властивості немає необхідності.

Вважається, що не типова для багато компонентних систем структура твердого розчину відповідає за унікальні властивості ВЕСів. Проте, досить добре відомо, ціла низка властивостей будь-яких матеріалів визначається не тільки складом, але і структурними особливостями на різних масштабних рівнях, як на макрорівні (флуктуації складу в різних структурних складових, текстурованість, багатофазність тощо), так і нанорівні (утворення кластерів з особливим типом впорядкування, утворення нанокристалічних зерен з основного матеріалу, нанокристалічних включень інших фаз). Різні структурні особливості виявляються і у ВЕСах. Так, при одержанні ВЕСів досить часто спостерігається дендритна структура [3, 4] з відмінним складом дендритних та міждендритних областей. Ці відмінності у складі виявляються лише при локальному аналізі сплавів, а інтегральні методи дослідження складу та структури (дифракційні методи) вказують на утворення твердих розчинів. Детальний аналіз рентгенівської дифракції свідчить про відсутність дальнього порядку, притаманного інтерметалічним фазам, але не виключає наявність ближнього впорядкування в таких сплавах [5]. В багатьох випадках існує ціла низка протирічливих даних про тонку структуру ВЕСів. Так, за даними електронної мікроскопії високої роздільної здатності, що містяться в [6], ніяких кластерних особливостей в структурі так званого Канторівського сплаву FeCoNiCrMn не виявляється, проте деформування призводить до цілої низки типових елементів, що супроводжують деформацію – двійників, дефектів пакування, дислокацій і т.д.. Однак, за даними

* smp@univ.kiev.ua

роботи [4], флуктуації складу та певні особливості структури в такому сплаві існують і їх виникнення може знайти пояснення з точки зору псевдодіаграми стану CrFeCo-NiMn з необмеженою розчинністю. Іншим прикладом ролі ближнього впорядкування та наноструктурних елементів на властивості ВЕСів є магнітні властивості сплавів системи Cr_xFeCoNi [7]: реінтерантну поведінку кривих намагнічування цих сплавів пов'язують зі зміною ближнього порядку, або з коалесценцією вакансій, що змінює локальну координацію атомів. У сплаві такого ж сплаву встановлено наявність магнітних фрустрацій та виявлено магнітні домени з різним типом магнітного впорядкування [8]. З цієї точки зору пояснено різна намагніченість зразків, виготовлених різними методами (топленням та холодним сплавлянням). В цілому ж, наявність таких неоднорідностей і їх роль у формуванні властивостей досить часто не приймається до уваги і недооцінюється. Граничним проявом структурного впливу на властивості є властивості ВЕСів, одержаних методом холодного сплавляння [9]. Формування при компактуванні такого матеріалу з нанокристалічною структурою призводить до утворення сильно розгалуженої системи границь зерен і до суттєвого збільшення (2-4 рази) твердості матеріалу [9].

Тому дана робота має за мету на прикладі дослідження електричних, магнітних та структурних властивостей ВЕСу FeCrMnCoNi дослідити утворення та провести оцінку розміру неоднорідностей у структурі твердого розчину та встановити їх потенціальний вплив на властивості цього сплаву.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Оскільки в цій роботі частково будуть аналізуватися результати досліджень електричних, магнітних та структурних досліджень сплаву FeCrMnCoNi, проведених авторами, то певні деталі, що стосуються виготовлення сплаву, експериментальних методів можна знайти в [10-14]. Нижче перелічено лише коротко ці методи.

Термомагнітні дослідження (статичні залежності магнітної сприйнятливості в температурному інтервалі 300-950 К) проводились методом Фарадея. Електричні дослідження (температурні залежності опору в температурному інтервалі 300-950 К) було проведено з використанням стандартного чотирьох точкового методу. Структура досліджувалась методом рентгенівського рентгенівської дифракції з використанням СоК_α випромінювання на дифрактометрі ДРОН-4 та методом малокутового розсіювання з використанням СуК_α випромінювання на малокутовому рентгенівському дифрактометрі на базі гоніометра АМУР-1 з щільною колімаційною системою.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електроопір. Серед особливостей, що характеризують електричні властивості ВЕСів можна виділити наступні [1, 2, 10]:

а) питома значення електроопору ВЕСів досить значне – більше ніж 100 мкОм·см;

б) температурний коефіцієнт електричного опору не великий, і складає величину менше ніж 10^{-4} K^{-1} ;

в) густина носіїв струму, визначена за даними Холівських досліджень, складає $10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$, що типово для звичайних металічних сплавів;

г) у деяких сплавах виявляється Кондоповедінка;

д) залежність питомого опору від складу та структури виявляється лише в деяких випадках, а в більшості вплив композиційних ефектів встановити досить складно через наявність різного структурних утворень, таких як багатозфазності, випадання преципітатів, утворення інтерметалітів, тощо.

Такі ж особливості притаманні і аморфним металевим сплавам (АМС), в яких основною причиною, що обумовлює їх специфічні електричні властивості, є невпорядкована аморфна структура [15]. У АМС виділяються два типи невпорядкованості: топологічна і хімічна (композиційна). Переважний внесок в електричні властивості АМС вносить топологічна невпорядкованість. Що стосується ВЕСів, то, цілком розумним є припустити, що основний внесок в електричний опір цих сплавів повинна давати хімічна невпорядкованість.

Дослідження структури та властивостей АМС свідчать, що їх структура не є однорідною, а характеризується наявністю областей і кластерів з різним типом хімічного ближнього порядку [14-16]. А при наявності певних легуючих домішок в них можуть виникати певні кластерні структури, що за типом ближнього впорядкування можуть відрізнятися від типу ближнього впорядкування базового сплаву [14]. Крайній випадок таких аморфних сплавів є нанокристалічні сплави, наприклад, типу FINEMET, у яких формуються нанокристали в аморфній матриці [17]. Такі кластери або нанокристали досить часто можуть визначати певні специфічні особливості різних властивостей, в тому числі і електричних.

Зваживши на те, що структура ВЕСів хоча і зберігає трансляційну симетрію, в той же час структура твердого розчину, притаманна таким сплавам, та велика кількість складових з практично рівними концентраціями дозволяє припускати, що такі сплави, подібно аморфним, матимуть певні особливості в ближньому порядку.

З урахуванням таких особливостей внутрішньої будови, нам вдалося інтерпретувати результати досліджень впливу різних типів деформацій на властивості ВЕСу FeCrMnCoNi. Повністю результати досліджень наведені в [11, 12], а в даній роботі розглянемо тільки загальні особливості.

Результати показують, що деформування ВЕСу FeCrMnCoNi (деформація прокатки або волочіння) призводить до нетипової поведінки електричного опору від величини деформації. По-перше, при деформуванні електроопір зменшується, а температурний коефіцієнт опору зростає, що, як відомо, не типово для деформаційної поведінки металевих сплавів. По-друге, на температурних залежностях електроопору деформованих зразків виявляється S-подібна аномалія (рис. 1). Ця аномалія проявляється лише в першому циклі вимірювань, і вона відсутня в наступних циклах вимірювань, що видно на вставці до рис. 1. Наявність такої S-подібної аномалії, що розміщена в області температур 725-825 К, призводить до незначного зростання електричного опору

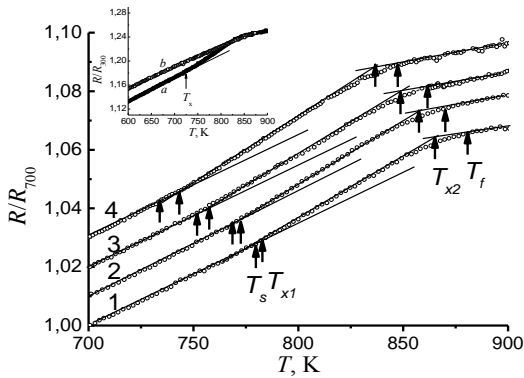


Рис. 1 – S-подібна область на залежностях R/R_{700} (R_{700} – електроопір при $T = 700$ K) при нагріванні зі швидкостями: 1 – 34,4; 2 – 20,4; 3 – 13,6 та 4 – 8,2 K/хв. (графіки зсунуті послідовно один відносно другого на величину $\Delta(R/R_{700}) = 0,01$). На вставці – фрагмент температурної залежності R/R_{300} (R_{300} – електроопір при $T = 300$ K) при першому циклі вимірювання (а) та при другому – (б))

(на 2-3%), що також є не типовим для деформаційного впливу. Зазвичай термообробка призводить до зменшення електроопору. Ще одна з особливостей такої S-подібної аномалії, що була виявлена при дослідженнях, зумовлена тим, що її температурне положення залежить від швидкості нагрівання: чим вища швидкість нагрівання – тим більша температура, при якій виявляється така аномалія, що досить добре видно з рис. 1. Така поведінка електроопору дозволяє пов'язати її з так званим „K-станом” [11, 12], притаманним деяким сплавам на основі перехідних металів. Такий ефект пов'язують з утворенням після відпалів стабільних кластерів з певним типом ближнього порядку, що виступають додатковими розсіювальними центрами для електронів провідності.

Залежність температурного положення S-подібної аномалії від швидкості нагрівання дозволив застосувати до нього, так званий аналіз Кіссінджера, що досить часто використовується для визначення енергетики різних процесів фазових перетворень, в тому числі і процесів кристалізації в аморфних сплавах [15]. В [11, 12] було встановлено, що енергія активації утворення таких кластерів змінюється від 120 до 290 кДж/моль, залежно від положення температури на S-кривій по якій ця енергія визначалась (початок перетворення, максимальна швидкість змін, кінець перетворення (рис. 1)). Таке зростання енергії активації логічно пояснюється з точки зору процесів зародження та росту: на початковій стадії енергія активації визначається лише процесом зародження, а в подальшому включається і процес росту.

За величиною енергія активації близька властиві до енергії активації дифузії елементів сплаву FeCoNiCrMn (280-320 кДж/моль) [18], а також може бути порівняна з активаційною енергією початкової стадії пластичних процесів (104 ± 21 кДж/моль) [19].

Важлива роль для утворення однофазних ВЕСів відіграє не тільки конфігураційна ентропія, але й ентальпії змішування ΔH_{AB}^{mix} бінарних компонентів А та В [1]. Відповідно даним, що містяться в [20], для сплаву CoCrFeMnNi серед 10 можливих значень ΔH_{AB}^{mix} , ентальпії змішування між Ni та Cr і між Ni

та Mn складають – 7 та – 8 кДж/моль, що більше за абсолютною величиною за ΔH_{AB}^{mix} інших пар (для прикладу, для пари Co та Mn $\Delta H_{AB}^{mix} = -5$ кДж/моль, а для інших пар це значення за модулем ще менше). З урахуванням цього та одержаних значень енергій активації, можна припустити, що утворення доменних структур відбувається саме між Ni, Cr та Mn за рахунок дифузії Cr або Mn до Ni (але ні в якому випадку не за рахунок дифузії Cr до Mn, або навпаки, оскільки їх ΔH_{AB}^{mix} є додатною [20]). Оскільки відповідно [4], еволюцію структури та мікроструктури сплаву FeCoNiCrMn слід розглядати з точки зору псевдодіаграми стану з необмеженою розчинністю системи CrFeCo-MnNi, то попереднє припущення цілком оправдане.

Магнітні властивості. О основу багатьох ВЕСів складають магнітноактивні атоми (Co, Cr, Fe, Ni), проте, навіть незначна кількість досліджень вказує на те, що навіть при незначній зміні складу в них може реалізуватися різний магнітний стан: парамагнітний, суперпарамагнітний, феромагнітний [1, 2]. Наявні результати досліджень також вказують на те, що магнітна поведінка і цих сплавів визначається не тільки складом, але й структурою матеріалів, що формується під час одержання, відпалі та механічної обробці [1, 2, 7, 8].

Результати досліджень температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ аморфних металевих сплавів показують, що вони дозволяють одержати цілу низку інформації не тільки про такі властивості, як температура Кюрі, температура кристалізації, але на основі аналізу парамагнітної області такої сприйнятливості і визначати локалізовані магнітні моменти. Їх порівняння з локалізованими магнітними моментами магнітоактивних атомів дозволяє одержувати інформацію про особливості магнітних неоднорідностей у таких сплавах [14].

Проведені дослідження залежностей $\chi(T)$ ВЕСу FeCoNiCrMn, результати яких повністю висвітлені в [13], показують, що характер залежності $\chi(T)$ цього ВЕСу характеризується необоротністю і досить чутливий до передісторії. На рис. 2 зображені залежності χ від T^{-1} цих сплавів у вихідному стані (рис. 2, а), після відпалу при 800 °C, 30 хв (рис. 2, б) та 950 °C, 30 хв (рис. 2, в) (ці ж залежності були представлені в [13]). Як видно, у всіх випадках характерним є не співпадання віток нагрівання та охолодження. Для as-cast сплаву та після відпалу при 800 °C залежність χ від T^{-1} лінійна в низькотемпературній області (300-750 K). Проте після відпалу при $T = 950$ °C оборотність залишається, і лінійна область виявляється при високих температурах.

Наявність лінійної області залежності $\chi(T^{-1})$ досить просто пояснити виходячи з припущення, що певний структурний стан сплаву FeCrMnCoNi є парамагнітним, а його залежність $\chi(T)$ описується залежністю Кюрі:

$$\chi = \chi_0 + \frac{Nm^2}{3kT}, \quad (3)$$

де χ_0 – температурно незалежна складова сприйнят-

ливості, m – ефективний парамагнітний момент на атом сплаву, k та N – стала Больцмана та число Авогадро, відповідно.

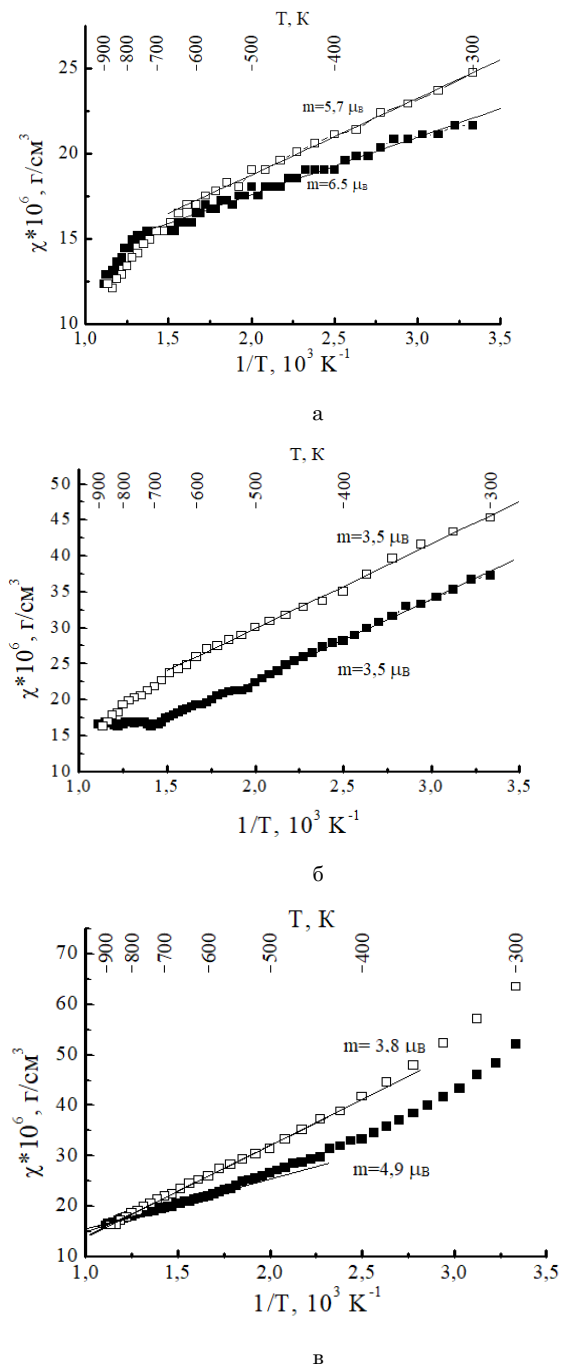


Рис. 2 – Залежність χ від $1/T$ для as-cast стану (а), після відпалу при 800 °С, 30 хв (б) та 950 °С, 30 хв (в) (як і на рис.1 – темні значки – нагрівання, світлі охолодження)

Слід відмітити, що залежність Кюрі, (3), можна розглядати частковим, або граничним випадком залежності Кюрі-Вейса. У першому випадку – температура Кюрі $\theta = 0$, а другий буде справедливим для випадку $T \gg \theta$.

З лінійної області на рис. 2 було визначено ефективні парамагнітні моменти m , значення яких наведено на рис. 2 біля кожної кривої. Аналіз цих зна-

чень, що розглядається в [13], свідчить, що вони в більшості перевищують максимальні величини магнітних моментів, що можуть мати магнітоактивні атоми. Слід відмітити ще одну особливість: значення m при нагріванні є більшим, порівняно з m , визначеною при охолодженні. Крім того, m зменшується при збільшенні температури відпалу.

Для пояснення цього факту в [13] припускається, що такі великі магнітні моменти можуть бути наслідком існування комплексів (кластерів) в яких значна обмінна взаємодія зберігає упорядкування спінів у середині такого комплексу навіть при температурах, вищих за температуру Кюрі сплаву. Фактично в такому випадку має місце не парамагнітний, а суперпарамагнітний стан. Спін комплексу буде рівний не S , а $S_K = n_K S$, де n_K – середня кількість магнітоактивних атомів у комплексі. Якщо вважати, що S приймає своє максимальне значення, \bar{S}_{\max} , то середній магнітний момент сплаву буде визначатися з рівняння:

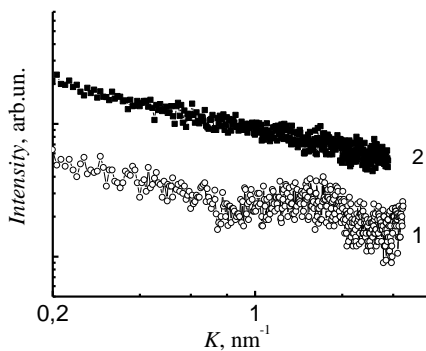
$$m^2 = 4\mu_B^2 n_K \bar{S}_{\max} (n_K \bar{S}_{\max} + 1) \quad (4)$$

Оцінки n при умові, що $\bar{S}_{\max} \approx 0,7$ (аргументи для цього містяться в [13]) показують, що значення n_K складає величину від 2 до 4 одиниць. На перший погляд одержано цілком розумне значення кількості атомів у комплексі. Однак, слід зважити на ту обставину, що зазвичай атоми Cr та Mn характеризуються антиферомагнітним упорядкуванням відносно атомів Fe, Co та Ni, а також те, що в кристалічних структурах не кожна із складових може нести магнітні моменти [1, 2, 13]. Якщо якийсь із атомів має антиферомагнітне упорядкування, то сумарний спін кластеру буде рівним $\bar{S} = \bar{S}_{FM} - \bar{S}_{AFM}$, де \bar{S}_{FM} – середній спін атомів, що упорядковані феромагнітно (Fe, Co та Ni), а \bar{S}_{AFM} – середній спін атомів, що характеризуються антиферомагнітним упорядкуванням (Cr та Mn). Якщо ж деякі атоми не мають моментів, то n_K слід віднести до магнітоактивних атомів. В обох випадках кількість атомів у такому кластері буде значно більшою. Оцінки, виконані в [13] при умові, що атомні моменти локалізовані на атомах Fe або Fe та Co, показують, що кількість магнітоактивних атомів у кластері n_K може набувати значення від 2 до 34, причому, кількість атомів зменшується по мірі збільшення температури відпалу, і для вітки охолодження залежності $\chi(T)$ вона завжди є меншою, порівняно з віткою нагрівання.

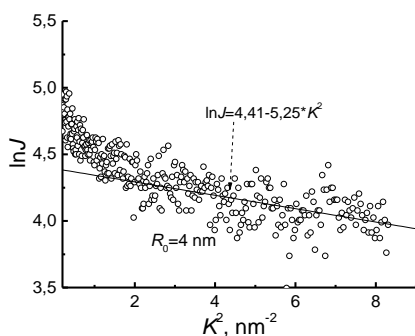
На перший погляд, одержані значення n_K , особливо для сплаву у вихідному стані, досить великі. Проведемо деякі оцінки у припущенні, що магнітні моменти містяться лише на атомах Fe. ГЦК комірка містить 4 атоми на комірку. Таким чином, атоми заліза сплаву FeCoNiCrMn в середньому будуть присутніми у 4/5 комірок. Отже, у випадку максимального значення $n_K = 34$ при такій оцінці матимемо $34 \cdot 5/4 \approx 43$ комірки. У випадку кубічної неоднорідності вона міститиме $4 \times 4 \times 4$ комірки. Отже, при параметру $a \approx 0,360$ нм, типовим для ГЦК структури ВЕСу сплаву CrMnFeCoNi, розмір такої неоднорідності не перевищить 1.5 нм.

Деякі питання, що стосуються аргументів виникнення таких магнітних неоднорідностей розглянуті в [13]. Необоротність кривих $\chi(T)$ також розглянуто в цій роботі і буде частково аналізуватися нижче.

Малокутове розсіювання. Оскільки дослідження методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКР) проводяться на просвіт, то товщини об'єктів досліджень вибираються такими, щоб забезпечити необхідний для реєстрації коефіцієнт проходження рентгенівських променів. Тому для досліджень *as-cast* сплав FeCoNiCrMn було прокатано до рівня деформації $\sim 90\%$. Деформування було здійснено на зразках прямокутної форми розмірами $1 \times 1 \text{ мм}^2$ (зразок 1) та $2 \times 0.8 \text{ мм}^2$ (зразок 2) вирізаних з масивної заготовки. На рис. 3, а наведено МКР-залежності для цих зразків. Для зразка 1 спадна залежність інтенсивності J від вектора розсіювання $K = (2\pi/\lambda)\sin\theta$ (λ – довжина рентгенівського випромінювання, θ – кут розсіювання) змінюється широким горбом при великих значеннях K . На відміну від цього, для зразка 2 така залежність є монотонно спадною у всьому представленому інтервалі значень K .



а



б

Рис. 3 – МКР криві для зразків 1 та 2 сплаву CrFeCoNiMn (а) та залежність $\ln J$ від K^2 для зразка 2 (б).

Дослідження структурних особливостей ВЕСів методом МКР не зустрічається. Більш частіше цей метод застосовувався для виявлення неоднорідностей в структурі аморфних металічних сплавів. Обидва типи особливостей МКР залежностей спостеріга-

лися в деяких аморфних сплавах на основі заліза [21]. Наявність протяжного горба пов'язують з флуктуаціями електронної густини, що в аморфних сплавах виникають під час гартування [21], а наявність монотонної спадної залежності слідує з класичного розгляду Гіньє явища МКР [22]. Більш складний розгляд такої залежності полягає у розгляді кореляційних функцій, або наявності розподілу неоднорідностей за розміром [21, 22].

Для експериментальної залежності 2 виявляється досить протяжна область значень K , в якій залежність $\log J$ vs. K^2 є лінійною (рис. 3, б). Саме така залежність одержується у класичному випадку розрідженої монодисперсної системи:

$$J = J_e \exp\left(-\frac{K^2 R_0^2}{3}\right), \quad (5)$$

де J_e – множник, що залежить від інтенсивності первинного пучка, концентрації неоднорідностей, різниці електронних густин матриці та неоднорідності, R_0 – електронний радіус інерції, залежний від форми частинок (для сферичних частинок $R_0 = \sqrt{3/5}R = 0.77R$, де R – радіус частинки).

Апроксимація прямолінійної області на рис. 3, б дозволила одержати, що $R_0 \approx 4 \text{ нм}$, що у випадку сферичних неоднорідностей дасть їх розмір $R \approx 5 \text{ нм}$. Цілком зрозуміло, що така оцінка є досить грубою, оскільки проведена лише в припущенні монодисперсної системи. Більш повна картина може бути одержана при використанні процедури обробки, що описані в [21]. Але сам факт наявності неоднорідності нанометрового розміру з одержаних даних є цілком очевидним.

Постає питання, чому прокатка до близьких значень деформації призвела до різної поведінки J vs K для двох зразків (рис. 3, а). Найбільш ймовірною причиною цього є різний вихідний розмір зразків. Зразок 1 характеризується меншою шириною та більшою товщиною. При прокатці величина деформації країв цього зразка буде досить інтенсивною і може призвести до утворення розгалуженої дефектної структури. Така ж дефектна структура виникає і при деформації зразка 2, але оскільки він є ширшим та тоншим, то питома доля цих областей буде меншою, порівняно із зразком 1. Оскільки МКР результати були одержані з центральної частини зразків, то у випадку зразка 1 в малокутовому розсіюванні приймає участь і дефектна краєва структура, а в зразку 2, вихідний пучок локалізується на центральній області, де така краєва дефектна структура відсутня. Слід сказати, що положення горба на рис. 3, а відповідає куту $(2\theta) \approx 2.3^\circ$, що у відповідності з рівнянням Вульфа-Брега дає характерний розмір $d \approx 4 \text{ нм}$, що співрозмірно з попередніми оцінками.

Метод гармонічного аналізу профілю рентгенівських дифракційних максимумів. Досить добре відомо, що рентгенівська дифракція є потужним методом дослідження не тільки фазового складу, але й структурних особливостей матеріалу, зокрема розміру кристалітів D та рівня мікронапруг ε . Існує ціла низка методів обробки дифракційних спектрів, що дозволяють виділити окремо складові D та

ε . Серед них метод Вільямсона-Холла, що також використаний для аналізу результатів рентгенівської дифракції на ВЕСах [9]. Основний недолік цього методу полягає в тому, що у випадку нерівноосних частинок за розміром коректний результат можна одержати лише для певного кристалографічного напрямку з використанням дифракційних максимумів різних порядків, одержаних від одного й того ж типу площин.

Серед інших методів, що може бути використаний для таких цілей є метод гармонічного аналізу профілю рентгенівських дифракційних максимумів [22]. Хоча цей метод відомий давно [23], але він досить рідко використовується для аналізу, а у випадку ВЕСів цей метод не застосовувався зовсім.

Відповідно [22,23], Фур'є коефіцієнти $A^D(L)$ профілю лінії, уширені за рахунок мікронапружень гради ε_L , досить добре описуються функцією Гаусса:

$$A^D(L) \cong \exp[-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle / d^2], \quad (6)$$

де L є відстань, нормальна до площин з міжплощинною віддаллю d .

Розмір частинок D призводить до коефіцієнтів, що при малих $L = L_t = td$ (t – кількість комірок, що розділяють пару комірок, яка приймає участь у дифракції) апроксимуються функцією Лоренца:

$$A^P(L) \cong \exp[-L/D]. \quad (7)$$

Внесок в уширення за рахунок обох факторів обумовлює коефіцієнти Фур'є розкладу, що визначається рівнянням:

$$A = A^D(L)A^P(L). \quad (8)$$

Повний аналіз рівняння (8) проводиться з використанням еталону та наявності профілів щонайменше дифракційних максимумів двох різних порядків. Проте, рівняння (8), з урахуванням (6) та (7) дозволяє проводити оцінки ε_L та D з використанням одного дифракційного максимуму [23]. В цьому випадку будується залежність $\phi(L) = -\ln A(L)/L$ від L , яка з урахуванням (6) та (7) призводить до рівняння:

$$\phi(L) \cong 1/D + (2\pi^2/d^2) \langle \varepsilon_L^2 \rangle L. \quad (9)$$

Рівняння (9) справедливе при малих L ($L \rightarrow 0$), тому значення $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ відповідатиме його величині при $L = d$ (тобто, $\sqrt{\langle \varepsilon_{L=d}^2 \rangle}$), що практично тотожно параметру $g = \sqrt{d^2/d^2 - 1}$ (d – локальний структурний параметр або просто локальна міжплощинна віддалль в спотвореній структурі ВЕСів). Цей параметр аналізується в [24] при розгляді атомної структури ВЕСів, подібно до структури паракристалів. Отже навіть "еталонний" зразок такого ж складу вже матиме вроджену величину $\sqrt{\langle \varepsilon_{L=d}^2 \rangle}$. По цій причині в якості еталону використовувалась відпалена Cu , міжплощинна віддалль якої для максимуму (111) складає $d_{111} = 0.208$ нм ($(2\theta) = 50.98^\circ$ для Co_α випро-

мінювання). Положення цього максимуму практично співпадає з дифракційним максимумом (111) сплаву CrFeCoNiMn ($d_{111} = 0.2077$ нм, тобто $(2\theta) = 51.05^\circ$ для Co_α випромінювання).

Приклад суміщених профілів дифракційних максимумів (111) ВЕСу FeCoNiCrMn та Cu зображено на вставці на рис. 4, а. Відповідні коефіцієнти Фур'є, скоректовані на інструментальне уширення, одержували з використанням рівняння Стокса [23]. На рис. 4, а показана залежність дійсних коефіцієнтів Фур'є A_{ng} від його номера n для профілю, зображеного на вставці на рис. 4, а. Уявні коефіцієнти A_{nm} , як і очікувалося, виявилися значно меншими, ніж A_{ng} .

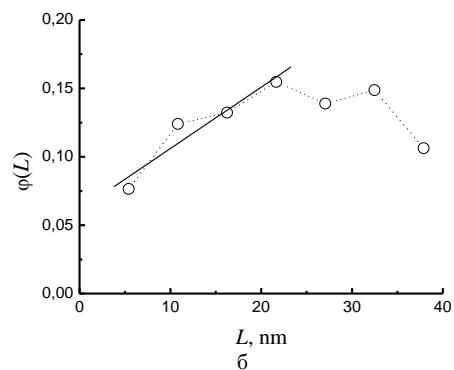
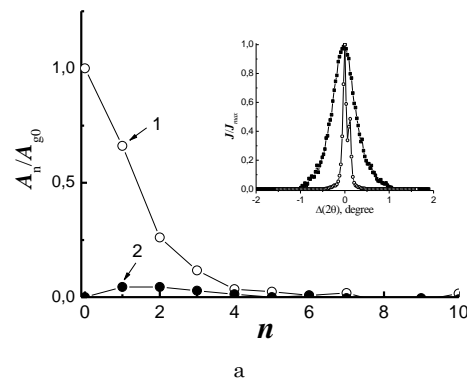


Рис. 4 – Дійсні A_{ng} (1) та уявні (2) A_{nm} коефіцієнти Фур'є (а) та залежність функції $\phi(L)$ від L (б) одержані з аналізу профілю дифракційного максимуму (111). На вставці на рис. 4, а – суміщені дифракційні максимуми зразка та еталону

У зв'язку з тим, що теоретичний інтервал розкладу в ряд Фур'є повинен в оберненому просторі охоплювати всю область вузла (HKL) (тобто від $-a^*/2$ до $+a^*/2$), що відповідає теоретичному інтервалу [22]:

$$\Delta(2\theta)_T = \lambda / (\cos \theta d_0) = 2tg\theta, \quad (10)$$

а експериментальний інтервал значно менше, то експериментальний номер коефіцієнта Фур'є буде визначатися наступним чином:

$$t_E = t(\Delta(2\theta)_T / \Delta(2\theta)_E) = t2tg\theta / \Delta(2\theta)_E. \quad (11)$$

Отже:

$$L = L_i = td = t2dtg\theta / \Delta(2\theta)_E. \quad (12)$$

Результат апроксимації початкової, близької до лінійної, області $\varphi(L)$ vs L на рис. 4, б дає наступні параметри $D = 16 \pm 4$ nm $\varepsilon_{L=d} = (3.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$. Подібні оцінки були одержані для серії із шести зразків, вирізаних із заготовки сплаву.

Одержаний розмір блоків когерентного розсіювання дещо більший, порівняно з розміром неоднорідностей за оцінками, зробленими дослідженнями наведеними вище. Проте, він менший ніж, наприклад, розмір зерен, одержаний у сплавах CrFeCoNiMn методами електронної мікроскопії [4, 6]. Щодо значення $\sqrt{\langle \varepsilon_{L=d}^2 \rangle}$, то воно досить близьке до значення $g = 7 \cdot 10^{-3}$, одержане при моделюванні в [24] при використанні радіусу атому Mn рівним $r_{Mn} = 0,127$ nm. Слід відмітити, що величина відносної різниці атомних радіусів $\delta r = \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$ (c_i та r_i – атомний вміст та атомний радіус, відповідно, i -го елемента, $\bar{r} = \sum c_i r_i$ – середній атомний радіус) [1] для цього ж значення r_{Mn} досить близька до g ($\delta r \approx g = 7 \cdot 10^{-3}$). Однак, якщо використати радіус атому Mn рівним $r_{Mn} = 0,135$ nm (це значення найбільш часто зустрічається в літературі), то $\delta r \approx 3 \cdot 10^{-2}$, що на порядок вище значення $\sqrt{\langle \varepsilon_{L=d}^2 \rangle}$. Однак, δr не перевищує $3 \cdot 10^{-3}$ для теоретично можливих подвійних, потрійних фаз та фази CrFeCoNi у сплаві FeCoNiCrMn, що не містять Mn.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В останні роки появилось ряд робіт про відносну метастабільність стану у ВЕСах. Так, в роботі [25] було встановлено, що після сильної деформації (до 5000 %) сплав FeCoNiCrMn залишається однофазним із зернами з розміром близько 50 nm. Однак після відпалу при 450 °C виявляється послідовне виділення різних за складом преципітатів: спочатку фаз збагачених Ni + Mn та Cr, а в подальшому – Fe + Co [25]. Дещо пізніше було показано, що після довготривалого (до 1000 годин) відпалювання при 700 °C цього ж сплаву FeCoNiCrMn навіть без деформації має місце утворення в ньому збагаченої Cr σ -фази після 500 годин відпалу [26]. В подальшому кількість такої фази зростає. Подібні результати остаточно були підтверджені в [27]. Відповідно одержаним результатам, фаза FeCoNiCrMn є термодинамічно стабільною при 900 °C і вище, проте розкладається при довготривалому (500 днів) відпалі при температурах 500 та 700 °C. Відпал при 700 °C призводить до утворення преципітатів збагаченої Cr σ -фази, а відпал при 500 °C – преципітатів (L1₀-NiMn, B2-FeCo і збагаченої Cr ОЦК фаз). Температурний інтервал термодинамічної стабільності узгоджується і з результатами розрахунку фазової діаграми сплаву FeCoNiCrMn [28], які показують, що така фаза є термодинамічно стабільною при T вищих за 600 °C.

Одну з причин метастабільного стану при низьких температурах можна одержати з простого термодинамічного розгляду. Дійсно, ентропійний внесок у

вільну енергію ΔG_s визначається виразом:

$$\Delta G_s = -T\Delta S_{mix}, \quad (13)$$

де ΔS_{mix} визначається виразом (2). Отже, ΔG_s лінійно залежний від температури і він рівний нулеві при $T = 0$ K.

Один із критеріїв, що передбачає формування структури твердих розчинів, одержано з виразу енергії Гіббса, ΔG , що враховує ентальпійний (ентальпія змішування ΔH_{mix}) та ентропійний внесок (у вигляді виразу (13)). В цьому випадку:

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (14)$$

Вважається [1], що співвідношення між ΔH_{mix} та $T\Delta S_{mix}$ є однією з величин, що визначає спроможність суміші елементів утворювати структуру твердого розчину. Зазвичай для N -компонентного сплаву ΔH_{mix} оцінюють за рівнянням:

$$\Delta H_{mix} = \frac{1}{4} \sum_{i \neq j}^N c_i c_j \Delta H_{ij}, \quad (15)$$

де ΔH_{ij} – ентальпія змішування двох компонентного сплаву з еквіатомною концентрацією компонентів, а c_i – їх концентрації. В більшості випадків користуються значенням ΔH_{ij} , наведену в [20]. В якості ефективної температури T використовують середню температуру топлення, T_M ($T_M = \sum_i^N c_i T_{Mi}$, де T_{Mi} – температура топлення кожного компоненту, що входить у сплав).

Для сплаву FeCoNiCrMn значення $T_M = 1801$ K, а $\Delta H_{mix} = -4,16$ кДж/моль. Для $\Delta S_{mix} = 13,37$ (Дж/(K·моль)) значення $T_M \Delta S_{mix} = 24,08$ кДж/моль. В цьому випадку відношення:

$$\Omega = \frac{T \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (16)$$

для $T = T_M$ складає значення $\Omega = 5,8$. Якщо взяти $T = 300$ K, то $T \Delta S_{mix} = 4,01$ кДж/моль і $\Omega = 0,96$, що виходить за межі значення $\Omega \geq 1,1$, що приймається за один з критеріїв [1] формування структури твердого розчину у ВЕСах.

В такому випадку, зниження температури призводить до зниження ентропійного внеску, що може бути причиною розпаду твердого розчину.

Інша причина є менш очевидна, і пов'язана вона з магнітною взаємодією. Така ідея була висловлена в [27, 29] на основі результатів роботи [8]. В [8], на основі теоретичних (що знайшли часткове експериментальне підтвердження) досліджень сплаву FeCoNiCrMn показано, що найбільш термодинамічно вигідним буде стан сплаву у якому атом Cr антиферомагнітно упорядкований відносно атомів Fe, Co та Ni, розміщених в першій координаційній сфері. На основі цього в [27, 29] зроблено припущення, що зменшення магнітного внеску в енергію Гіббса сплаву FeCoNiCrMn при низьких температурах може відбуватися за рахунок сегрегації відповідних фаз (зокрема антиферомагнітно впорядкованої фази на основі Cr (або Mn)). При температурах вищих за те-

температури магнітного впорядкування (Нееля або Кюрі), цей внесок подавляється і має місце утворення однофазного твердого розчину.

Вияснення який конкретно з цих механізмів (або обидва) дійсно призводить до розпаду ВЕСу при низьких температурах, вимагає додаткових досліджень. Однак, зваживши на те що в загальному всі дифузійні процеси в твердих тілах при низьких T проходять з малою швидкістю, а на додаток для ВЕСів властива так звана сповільнена дифузія [18], то цілком зрозуміло розпад сплаву, в якому зафіксовано структуру твердого розчину буде проходити досить повільно. В традиційних матеріалах такий процес можна пришвидшити, збільшивши температуру (за рахунок зростання дифузії). Проте у ВЕСах або зростання ентропійного внеску, або зменшення магнітної частини енергії наближує систему до термодинамічно стабільного стану, що і подавляє пришвидшення дифузійних процесів. Тому власне для спостереження розпаду ВЕСів потрібні досить довгі по часу відпали при відносно низьких температурах, що і спостерігається експериментально [27].

Таким чином, наведені вище аргументи та експериментальні факти однозначно вказують на те, що ВЕСи, принаймні сплав FeCoNiCrMn , при низьких температурах є метастабільним. Подібно до аморфного стану, він буде розкладатися на ряд більш термодинамічно стійких фаз. Але на відміну від аморфного стану, в яких швидкість розкладу (кристалізації) можна пришвидшити при нагріванні, температурний фактор впливу у ВЕСах може призвести до "зворотного" ефекту – збільшення термодинамічної стабільності. Дія зовнішніх чинників, що спричинюють вимушені процеси зміщення складових на відстані, більші ніж атомні (наприклад, при пластичних деформаціях) можуть призвести до формування різних зародків більш термодинамічно стійких фаз.

Отже, неоднорідності нанометрового розміру, що виявлені магнітними, електричними та структурними (дифракційними) дослідженнями можуть розглядатися як зародками фаз, що утворюються при розкладі сплаву FeCoNiCrMn , метастабільного при кімнатній температурі. Внаслідок того, що хоча сплав і піддавався термічній обробці, він був підданий деформуванню у випадках електричних досліджень та у випадку досліджень методом МКР. У випадку магнітних досліджень, зразки пластично деформувалися при відкушуванні матеріалу малої маси з масивного зразка. Хоча і не виключено, що такі зародки вже можуть утворюватися при охолодженні після гомогенізуючого відпалу.

Якісний висновок, про склад утворених неоднорідностей з вимірювань електроопору та магнітної сприйнятливості, задовільно відповідає утворенням фазам при розпаді сплаву FeCoNiCrMn . Дійсно, як було експериментально встановлено в [25-27], розпад сплаву відбувається з утворення фаз Cr , $\text{Ni} + \text{Mn}$ та $\text{Fe} + \text{Co}$. При дослідженні температурних залежностей електроопору було припущено, що К-стан виникає внаслідок утворення доменів за рахунок взаємодії Ni та Cr або Ni та Mn . Власне такі домени і можуть слугувати зародками, встановлених в [25-27], фаз. Припущення про формування суперпарамагнітних кластерів з магнітних досліджень хоча і зроблене на осно-

ві оцінок з використанням атомів Fe , але такі ж оцінки можна провести і з використанням атомів Fe та Co . Отже, ці кластери можуть бути зародками фази $\text{Fe} + \text{Co}$ [25-27]. Підвищення температури при вимірюваннях призводить до розпаду або утворення таких зародків. При електричних дослідженнях, в прокатаних зразках має місце формування зародків, що обумовлюють виникнення S-особливості. При магнітних – навпаки, такі зародки, що відрізняються за складом від попередніх, розпадаються (при $T = 700^\circ\text{C}$ вони не утворюються [27], тобто є термодинамічно не стабільними). Останнє слід зменшення локалізованого магнітного моменту до значення, типового для атомів в ізольованому стані (для зразків as-cast стані та після відпалу при $T = 800^\circ\text{C}$). Необоротність після відпалу при $T = 950^\circ\text{C}$, скоріш за все, має іншу природу, оскільки лінійна область залежності χ від $1/T$ лежить у «високотемпературній» області. Після такого відпалу має місце наближення структури до структури твердого розчину (відсутність кластерів з певним типом впорядкування). Така залежність могла б розглядатися як простою залежністю Кюрі-Вейса при переході до граничного випадку $T \gg \Theta$, але відповідно даним, що містяться в [29], Θ для сплаву CrFeCoNiMn досить низька, щоб відбувся цей граничний перехід у такій відносно вузькій температурній області вимірювань. Скоріш за все такі особливості слід розглядати простим наслідком переважно релаксаційних процесів, пов'язаних зі зняттям напруженого стану. Деякі інші причини розглянуті нами в [13].

Що стосується Фур'є аналізу дифракційного максимуму, то на розмір блоків когерентного розсіювання суттєво впливає не тільки розмір кристалітів, але і дефекти пакування [22, 23]. В загальному, через низьку енергію утворення таких дефектів [18] слід очікувати, що ВЕСи будуть мати досить значну їх кількість, особливо при пластичній деформації. Тому "істинний" розмір кристалітів, що одержаний прямими методами, цілком зрозуміло, значно більший, ніж одержаний при аналізі дифракційного профілю. Проте, просте зміщення площин типу (111) (площини найщільшого пакування), внаслідок чого і виникають такі дефекти пакування, і може стати причиною утворення таких зародків. Відповідна модель частково розглянута в [13].

Неоднорідності, що були виділені при малокутовому розсіюванні, також можуть пов'язані з утворенням відповідних зародків. Але з іншої сторони, оскільки інтенсивність малокутового розсіювання визначається не тільки кількістю центрів такого розсіювання, але й різницею між зарядами атомів матриці та такого центру, то слід очікувати, що інтенсивність малокутового розсіювання за рахунок утворення неоднорідностей з атомів, що утворюють сплав FeCoNiCrMn , буде малою, оскільки ці атоми розміщені поряд в періодичній таблиці. Найбільш ймовірно, що неоднорідності, виявлені при малокутовому розсіюванні мають іншу природу, ніж розглянуті вище неоднорідності. Зокрема, це можуть бути карбідні фази, які зазвичай виникають практично в будь-якому металургічному процесі [18]. Не виключено, що такі неоднорідності можуть бути простим об'єднанням вакансій, що досить близькі до пор.

ВИСНОВКИ

Таким чином, хоча і вважається, що ВЕСам притаманна однорідна структура твердого розчину, проте статистично рівномірний розподіл компонентів у такому твердому розчині якщо і може бути досягнутий, то лише при високих температурах, тобто в тому випадку, коли зростає ентропійний внесок у вільну енергію. Очевидним є те, що така структура при низьких температурах, зокрема при кімнатній, може зберігатися внаслідок сповільнення дифузійних процесів, а отже, високоентропійні сплави, як і аморфні сплави, є метастабільним станом. Тому, функціонування виробів, виготовлених з ВЕСів, може

привести до розкладу твердого розчину на більш термодинамічні стійкі фази та відповідною зміною різних фізичних властивостей. Саме ця обставина повинна прийматися до уваги в перспективі при виготовленні виробів з високоентропійних сплавів. Крім цього, зростання ентропійного внеску зі збільшенням температури призводить до більш термодинамічно-стійкого стану ВЕСів. Таку обставину слід приймати до уваги при розгляді процесів старіння та релаксації, оскільки ці процеси будуть сповільнюватися у високоентропійних сплавах. В більшості для традиційних сплавів та аморфних матеріалів такі процеси зі збільшенням температури сповільнюються.

Особенности структуры высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrMn

М.П. Семенько, Р.В. Остапенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Физический факультет,
ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина*

Проведен анализ результатов исследования температурных зависимостей электрического сопротивления и магнитной восприимчивости, а также приведены результаты исследования малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и Фурье анализа профиля дифракционного максимума высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrMn. Показано, что структура такого сплава характеризуется неоднородностями нанометрового размера разной природы. Такие неоднородности нужно рассматривать как следствие метастабильного состояния сплава FeCoNiCrMn. Проведен термодинамический анализ возможных причин образования таких неоднородностей, что дополнительно подтверждает метастабильное состояние исследуемого сплава.

Ключевые слова: Высокоэнтропийный сплав, Электрическое сопротивление, Магнитная восприимчивость, Метастабильное состояние, Структура.

Features of the Structure of the FeCoNiCrMn High Entropy Alloys

М.Р. Semen'ko, R.V. Ostapenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

The temperature dependences of magnetic susceptibility and electrical resistance of a high entropy FeCoNiCrMn alloy. was studied. It was presented the results of researches by low-x-ray scattering of X-rays and Fourier analyzes of the profile of the diffraction peak. It was shown that the structure of alloy characterized by heterogeneities of nanometer size of different nature. Such heterogeneity should be considered as a consequence of the metastable state of the FeCoNiCrMn alloy. A thermodynamic analysis of the possible causes of the formation of such heterogeneities was carried out, which confirms the metastable state of investigated alloy.

Keywords: High entropy alloys, Electrical resistance, Magnetic susceptibility, Metastable state, Structure.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Prog. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).
2. M.-H. Tsai, *Entropy* **15**, 5338 (2013).
3. B. Ren, Z.X. Liu, D.M. Li, L. Shi, B. Cai, M.X. Wang, *J. Alloy. Compd.* **493**, 148 (2010).
4. M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perriere, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroya, Y. Champion, *Acta Mater.* **88** (2015).
5. M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Munoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251907 (2012).
6. F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, *Acta Mater.* **61**, 5743 (2013).
7. M.S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut, S.O. Leontsev, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.E. McHenry, C.W. Miller, *J. Appl. Phys.* **113**, 17A923 (2013).
8. C. Niu, A.J. Zaddach, A.A. Oni, X. Sang, J.W. Hurt, J.M. LeBeau, C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 161906 (2015).
9. W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu, *Intermetallics* **56**, 24 (2015).
10. M. O. Krapivka, Yu. P. Mazur, M. P. Semen'ko, S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Technol.* **37**, No 6, 731 (2015).
11. Yu.P. Mazur, R.V. Ostapenko, M.P. Semen'ko, *Ukr. J. Phys.* **62**, No 5 (2017).

12. Yu.P. Mazur, R.V. Ostapenko, M.P. Semen'ko, *Nanosis-temi, Nanomateriali, Nanotehnologii* **14** No 4, 539 (2016).
13. M.P. Semen'ko, Yu.P. Mazur, R.V. Ostapenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 3, 03029 (2016).
14. M. Zakharenko, M. Babich, M. Semen'ko, G. Yeremenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, e525 (2006).
15. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. Ф. Е. Люборский) (Москва: Металлургия: 1987) (*Amorfnyye metallicheskiye splavy* (Red. F.Ye. Lyuborskiy) (Mosva: Metallurgiya: 1987)) [In Russian].
16. V.V. Maslov, V.I. Lad'yanov, A.G. Ilinsky, V.K. Nosenko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**, 072007 (2008).
17. G. Herzer, *Acta Mater.* **61**, 718 (2013).
18. K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, *Acta Mater.* **61**, 4887 (2013).
19. C. Zhu, Z.P. Lu, T.G. Nieh, *Acta Mater.* **61**, 2993 (2013).
20. A. Takeuchi, A. Inoue, *Mat. Trans.* **46** No 12, 2817 (2005).
21. G. Cocco, S. Enzo, C. Antonione, G. Riontino, G. Venturello, *Solid State Commun.* **51** No 10, 777 (1984).
22. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (Киев: Наукова думка: 1976) (M.A. Krivoglaz, *Teoriya rasseyaniya rentgenovskikh luchey i teplovykh neytronov real'nymi kristallami* (Kiev: Naukova dumka: 1976)) [In Russian].
23. В.Е. Warren, *Prog. Met. Phys.* **8**, 147 (1959).
24. S. Wang, *Entropy* **15**, 5536 (2013).
25. B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Volker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarther, *Acta Mater.* **96**, 258 (2015).
26. E.J. Pickering, R. Munoz-Moreno, H.J. Stone, N.G. Jones, *Scripta Mat.* **113**, 106 (2016).
27. F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kubenova, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George, *Acta Mater.* **112**, 40 (2016).
28. F. Zhang, C. Zhang, S.L. Chen, J. Zhu, W.S. Cao, U.R. Kattner, *Calphad* **45**, 1 (2014).
29. O. Schneeweiss, M. Friák, M. Dudová, D. Holec, M. Šob, D. Kriegner, V. Holý, P. Beran, E.P. George, J. Neugebauer, A. Dlouhý, *Phys. Rev. B* **96**, 014437 (2017).