ФИЗИКА

УДК 539.2

А.И. ПОТЕКАЕВ^{1,2}, А.А. ЧАПЛЫГИНА³, В.В. КУЛАГИНА^{2,4}, П.А. ЧАПЛЫГИН³, М.Д. СТАРОСТЕНКОВ³

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК В ОЦК-СПЛАВЕ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ *В*2 ПРИ НАЛИЧИИ КОМПЛЕКСА ТЕРМИЧЕСКИХ АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ^{*}

Методом Монте-Карло показано, что наличие в упорядоченном ОЦК-сплаве со сверхструктурой *B*2 (на примере сплава CuZn) дуального дефекта в виде пары термических антифазных границ приводит к существенным структурно-фазовым особенностям системы при переходе порядок – беспорядок по сравнению с бездефектной системой. Наличие и характер наблюдаемых особенностей существенно зависят как от температуры, так и от расстояния между термическими антифазными границами. При этом границы типа Cu–Cu и Zn–Zn различаются как по линейным размерам, так и по степени упорядоченности приграничных областей. У границы типа Cu–Cu эта область меньше по линейным размерам и менее упорядочена по сравнению с линейными размерами и упорядоченностью приграничной области границы типа Zn–Zn. При низких температурах линейные размеры приграничных разупорядоченных областей растут при повышении температуры на фоне общего понижения порядка в системе. В области слабоустойчивых состояний системы размеры приграничных разупорядоченных областей сиде системы доятей системы размеры приграничных разупорядоченных областей растут при повышении температуры на фоне общего понижения порядка в системе. В области слабоустойчивых состояний системы размеры приграничных разупорядоченных областей сохраняются: для границы типа Cu–Cu – порядка 10 межплоскостных расстояний, а для границы типа Zn–Zn – порядка 12. При этом упорядоченность в этих областях становится близкой, наблюдаются размытие и фасетирование антифазных границ, причем первые неупорядоченные области всегда появляются вблизи границы типа Zn–Zn.

Ключевые слова: упорядоченные сплавы, дефекты структуры, моделирование, структура, фазовые превращения.

Введение

Медь и ее сплавы традиционно широко используются, причем среди медных сплавов латуни получили наибольшее распространение благодаря сочетанию высоких механических и технологических свойств. Латуни обладают по сравнению с медью более высокой прочностью, коррозионной стойкостью, лучшими литейными свойствами, имеют более высокую температуру рекристаллизации. Естественно, что свойства сплавов связаны со структурно-фазовым состоянием материалов, а в конечном счете - со свойствами и структурой фаз, составляющих сплав. Исследование свойств и структурно-фазового состояния материалов экспериментальными методами трудоемко, а механизмы происходящих физико-химических процессов вскрыть бывает очень непросто. Ситуация усложняется при термосиловом нагружении, поэтому систематические исследования структурно-фазовых состояний металлических систем методами компьютерного моделирования привлекают пристальное внимание, так как удается вскрывать происходящие в системе физикохимические процессы и явления [1-3]. Компьютерное моделирование плоских дефектов в упорядоченных сплавах актуально в связи с необходимостью объяснить и, по возможности, управлять физико-механическими свойствами сплавов. Антифазные границы (АФГ) – особый тип плоского дефекта, характерный только для упорядоченных сплавов. Основная особенность АФГ заключается в том, что все находящиеся по одну сторону плоскости границы атомы оказываются сдвинутыми на вектор, соединяющий атомы двух подрешеток относительно атомов по другую сторону границы.

Для сверхструктуры B2 такой сдвиг соответствует изменению сортов всех атомов. В сплавах со сверхструктурой B2 сдвиговые $A\Phi\Gamma$ образуются в плоскостях с четной суммой индексов Миллера, а термические $A\Phi\Gamma$ ($TA\Phi\Gamma$) – с нечетной. $TA\Phi\Gamma$ в сверхструктуре B2 образуются преимущественно в плоскостях куба и октаэдра [1]. Известно [4–8], что в сплавах, подобных рассматриваемому, в процессе перехода порядок – беспорядок антифазные границы размываются как по положениям атомов в окрестности границ [1–9], так и по атомному составу приграничных областей [1–9]. Ранее были рассмотрены особенности структурно-фазовых состояний в ГЦК-системах Cu–Pt, в ОЦК-системе на примере NiAl [10–12] и CuZn [13–15].

^{*} Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 15-58-04033 Бел_мол_а, 15-48-04127 р_сибирь_а).

Цель данной работы – исследовать с помощью метода Монте-Карло влияние комплекса термических антифазных границ в направлении <100> на слабоустойчивые структурно-фазовые состояния β-латуни (на примере сплава CuZn) в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в зависимости от расстояния между границами.

Применяемые приближения и используемая модель

Исследуем особенности структуры и энергетические характеристики сплава CuZn в зависимости от расстояния между ТАФГ в процессе структурно-фазового превращения порядок – беспорядок.

Рассмотрим упорядоченную ОЦК-структуру со сверхструктурой *B*2 (сплав CuZn) (рис. 1). Расчетный блок включает 32×32×32 элементарных ячеек (65536 атомов), при этом используем периодические граничные условия, что эффективно соответствует бесконечной системе.

Взаимодействие между различными парами атомов компонент сплава зададим с использованием полуэмпирического парного потенциала Морзе в виде функции



Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры *B*2

$$\varphi(r_{ij}) = D_{KL}\beta_{KL}e^{-\alpha_{KL}r_{ij}}\left(\beta_{KL}e^{-\alpha_{KL}r_{ij}}-2\right),\,$$

где α_{KL} , β_{KL} , D_{KL} – параметры потенциалов, описывающих связи пар атомов сортов *K*–*L*; r_{ij} – расстояние между атомами. Конфигурационную энергию системы будем рассчитывать как $E = 1/2\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} \varphi(r_i - r_j)$, где $r_i - r_j$ – расстояние между атомами *i* и *j*; *N* – количество атомов в кри-

сталле; *М* – количество ближайших соседей, в которые включены атомы трех координационных сфер взаимодействия.

Для расчетов используем алгоритм Метрополиса метода Монте-Карло. Для активизации процесса диффузии в кристалл случайным образом вводится одна вакансия, что соответствует концентрации ~ $1.81 \cdot 10^{-5}$. Используем только вакансионный механизм диффузии. Динамическая или кинетическая составляющие присутствуют только в перескоках атомов в вакантные узлы. Будем полагать, что состояние системы может изменяться только в дискретные моменты времени с шагом Δt . В данной работе не осуществлялся переход к реальному времени, поэтому продолжительность каждого эксперимента определяется в условных единицах времени, равного числу перескоков атомов на место вакантных узлов, т.е. $\Delta t = 1$ соответствовало одной итерации. На каждой итерации рассчитывается вероятность перескока ближайшего к вакантному узлу атома *i*, находящегося от него на расстоянии до трех координационных сфер, на место этой вакансии:

$$p_i = A^{-1}e^{-\frac{E_{\max} - (E_{\mu}^{'} - E_{\kappa}^{'})}{kT}},$$

где $E_{\rm H}^i$ – энергия *i*-го атома в начальном положении; E_{κ}^i – энергия *i*-го атома после перескока на место вакансии; A – константа нормировки; $E_{\rm max}$ – максимальная разность начальной и конечной энергий атомов: $E_{\rm max} = \max_{0 \le i \le M} \left(E_{\rm H}^i - E_{\kappa}^i \right)$. Для определения константы нормировки A строилось разбиение отрезка [0;1]: $0 = A_0 < A_1 < A_2 < A_3 < ... < A_{M-1} < A_M = 1$ так, чтобы $|A_i - A_{i-1}| = p_i$. Затем при помощи генератора случайных чисел выбиралось число $B \in [0;1]$ и определялся отрезок разбиения, которому это число принадлежало, т.е. находился атом с индексом *j* из условия $A_{j-1} \le B < A_j$. Для каждой температуры выполнялось 10^6 итераций.

При исследовании особое внимание уделим изменениям конфигурационной энергии, параметров ближнего и дальнего порядка, структурно-фазовым слабоустойчивым состояниям в процессе превращения порядок – беспорядок. Параметр ближнего порядка на *i*-й сфере определялся в приближении Каули [16]:

$$\sigma_i^{AB} = 1 - \frac{P_i^{AB}}{C_B},$$

где C_B – концентрация атомов компоненты B; P_i^{AB} – вероятность образования для атома сорта A связи A-B на *i*-й координационной сфере.

Параметр дальнего порядка (усредненный по системе) рассчитывался в приближении Горского – Брэгга – Вильямса [17]:

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - \nu},$$

где $P_A^{(1)}$ – вероятность заполнения атомами компоненты A узлов первого типа; C_A – концентрация атомов компоненты A в сплаве; ν – концентрация узлов первого типа.

Для вычисления вероятности $P_A^{(1)}$ определяли количество атомов сорта A, у которых соседи на первой сфере соответствуют первому и второму типу доменов (частей системы, находящихся по разные стороны от антифазной границы). Соответственно узлами первого типа считаются все узлы компоненты A в зависимости от типа домена:

$$P_A^{(1)} = \frac{N' + N''}{N_1},$$

где N_1 – количество узлов первого типа; N' – количество атомов сорта A в узлах подрешетки первого типа; N'' – количество атомов сорта A, находящихся в узлах другой подрешетки и упорядоченных в соответствии с доменом второго типа на первой сфере.

Рассматриваются ТАФГ, нормальные к направлению <100>. В этом направлении в сверхструктуре *B*2 чередуются плоскости узлов, законных для атомов Cu и Zn (рис. 1). Термические антифазные границы задаются вычитанием плоскостей атомов Cu или Zn. Вычитая плоскость атомов Cu, получаем термическую антифазную границу и пары ближайших соседей Zn–Zn (в дальнейшем будем называть такую ТАФГ границей типа Zn–Zn). Вычитая плоскость атомов Zn, получаем термическую антифазную границу и пары ближайших соседей Cu–Cu (в дальнейшем будем называть такую ТАФГ границей типа Cu–Cu). Граница типа Zn–Zn и граница типа Cu–Cu составляют дуальный комплекс, в котором термические антифазные границы разнесены на некоторое расстояние. Заметим, что при введении такого дуального комплекса эквиатомный состав системы не изменяется. На приводимых изображениях структурно-фазового состояния системы граница типа Zn–Zn будет располагаться справа, а граница типа Cu–Cu – слева.

Расстояние в направлении <100> между термическими АФГ будет изменяться от 0 до 16 слоев элементарных ячеек, причем шаг изменения расстояния между ТАФГ составляет 2 слоя. Обращаем внимание на изменения слабоустойчивого структурно-фазового состояния системы в результате действия вакансионного механизма диффузии в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 2, 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100>.

Результаты и их обсуждение

При описании межатомного взаимодействия используем параметры потенциалов Морзе, приведенные в таблице. Значения потенциалов были протабулированы как изменения энергии в зависимости от межатомных расстояний.

Тип взаимодействия	α , Å ⁻¹	β	<i>D</i> , эВ
Cu–Cu	1.495109	41.598	0.3736
Cu–Zn	1.447832	35.607	0.322
Zn–Zn	1.71223	81.104	0.2189

Параметры потенциала Морзе для сплава CuZn

Вначале рассмотрим бездефектную систему (бездефектный модельный сплав CuZn) в процессе нескольких последовательных фазовых переходов порядок – беспорядок и беспорядок – порядок в ходе нескольких последовательных циклов нагрева – охлаждения (будем называть этот процесс термоциклированием). В дальнейшем эта бездефектная система будет выступать в качестве исходного состояния.

Зависимость конфигурационной энергии от температуры в процессе нескольких последовательных фазовых переходов порядок – беспорядок и беспорядок – порядок в ходе нескольких последовательных циклов нагрева – охлаждения приведена на рис. 2, а. На зависимости конфигурационной энергии несложно видеть, что при термоциклировании в области слабоустойчивых состояний системы наблюдается петля гистерезиса. Это свидетельствует о том, что при нагревании и охлаждении система проходит различающиеся между собой структурно-фазовые состояния. Следует отметить, что петля гистерезиса замыкается, начиная со второго цикла. На стадии нагрева второго цикла система не повторяет термодинамические состояния этапа нагрева первого цикла. Несложно видеть (рис. 2, а), что как в первом, так и в последующих циклах нагрева – охлаждения существенные различия в энергетических характеристиках сплава при фазовых переходах порядок – беспорядок и беспорядок – порядок наблюдаются в температурном диапазоне примерно от 400 до 800 К. Для температур ниже 400 К изменения практически отсутствуют, однако энергия отличается от соответствующих значений для начальной конфигурации сплава и конфигурации системы после фазового перехода беспорядок – порядок. Разница в значении энергий по окончании первого цикла свидетельствует, что характеристики сплава после завершения цикла нагрева – охлаждения отличаются от характеристик модельного сплава, соответствующего упорядоченной сверхструктуре В2. Термодинамические состояния при термоциклировании в ходе процессов нагрева и охлаждения на втором цикле отличаются от соответствующих состояний первого цикла, петля гистерезиса замыкается начиная со второго цикла. Следует отметить, что при повторных циклах термоциклирования ширина петли уменьшается (рис. 2, а), так же как и в экспериментальных исследованиях процесса термосилового циклирования [13–15]. Однако на втором и последующих циклах отличий не наблюдается, что связано с особенностями применяемого вычислительного алгоритма.

Из приведенного анализа следует, что область слабоустойчивых состояний при структурнофазовых превращениях лежит в температурном интервале ~ 500–800 К.

Рассмотрим зависимости конфигурационной энергии системы от температуры при различных расстояниях между термическими антифазными границами (рис. 2, б).



Рис. 2. Зависимость конфигурационной энергии от температуры: a – в процессе нескольких последовательных фазовых переходов порядок – беспорядок и беспорядок – порядок в ходе нескольких последовательных циклов нагрева – охлаждения (петли гистерезиса в изменении конфигурационной энергии при термоциклировании); δ – в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 2, 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100>

Зависимость конфигурационной энергии от температуры в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (рис. 2, δ), разделенных 2 элементарными ячейками в направлении <100> (D = 2), подобна соответствующей температурной зависимости перехода порядок – беспорядок первого цикла в бездефектной системе (рис. 2, a). Это приводит к заключению, что диффузионные процессы в ходе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой термических антифазных границ, находящихся на расстоянии 2 элементарных ячеек, переводят систему в бездефектное состояние. Можно ожидать, что диффузия из-за сильного взаимодействия термических антифазных границ «размывает» структурно-фазовые нарушения, вносимые парой находящихся на расстоянии 2 элементарных ячеек ТАФГ. Это можно связывать с существенным взаимодействием пары границ типа Zn–Zn и границ типа Cu–Cu на таком расстоянии. Вид температурной зависимости существенно изменяется в случае конфигурационной энергии системы с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстоянии 4 элементарных ячеек (D = 4). Введение пары ТАФГ приводит, естественно, к повышению конфигурационной энергии, поэтому при низких температурах ($T \approx 200$ K) из-за малой диффузионной подвижности атомов ее значения превышают соответствующие значения бездефектного сплава. При повышении температуры диффузионная подвижность возрастает, происходит «залечивание» дефектной области. Естественно, что это приводит к понижению конфигурационной энергии системы, а на соответствующей кривой наблюдаем провал ($T \approx 300-500$ K). Дальнейшее повышение температуры, как видно из поведения кривой, не вносит существенного отличия по сравнению со случаем системы с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние 2 элементарных ячеек (D = 2).

В других рассматриваемых случаях наблюдается монотонный рост при повышении температуры конфигурационной энергии системы с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстоянии 6, 10, 16 элементарных ячеек (D = 6, 10, 16). Следует обратить внимание, что во всех этих случаях поведение кривых идентично, что приводит к заключению об отсутствии взаимовлияния ТАФГ. Такое отсутствие взаимодействия говорит о том, что при расстояниях между термическими АФГ более 6 элементарных ячеек такие границы ведут себя как изолированные.

Таким образом, сравнивая зависимости конфигурационных энергий бездефектного сплава и сплава с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстоянии 2 элементарных ячеек (кривые на рис. 2, *а* и δ), несложно видеть, что поведения кривых аналогичны. Для сплава с комплексом ТАФГ на расстоянии 4 элементарных ячеек значения энергии уменьшаются до температуры ~ 400 K, а далее совпадают с соответствующими значениями бездефектного сплава [13–15]. Для остальных приведенных случаев, т.е. при дальнейшем удалении ТАФГ друг от друга, вид зависимости не изменяется. Новые особенности температурной зависимости при изменении расстояния между границами не появляются. Можно полагать, что вносимые при этом структурные изменения системы приводят к пренебрежимо малым изменениям конфигурационной энергии системы.

Рассмотрим поведение интегральных структурных характеристик в ходе термоциклирования: параметра ближнего порядка (рис. 3, *a*) и параметра дальнего порядка (рис. 4, *a*).

Вид температурной зависимости параметра ближнего порядка на первой координационной сфере бездефектной системы [8] (рис. 3, *a*) повторяет вид зависимости конфигурационной энергии (рис. 2, *a*). Аналогичным образом ведет себя и параметр ближнего порядка на первой координационной сфере системы с парой ТАФГ (дуальным комплексом), разделенных 2, 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100> (рис. 3, δ и 2, δ). Следовательно, зависимости от температуры параметра ближнего порядка модельных как бездефектной (рис. 3, *a*), так и дефектной (рис. 3, δ) систем согласуются с видом изменения конфигурационных энергий (рис. 2, *a* и δ соответственно).



Рис. 3. Температурная зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере: a - в процессе нескольких последовательных фазовых переходов порядок – беспорядок и беспорядок – порядок в ходе нескольких последовательных циклов нагрева – охлаждения (петли гистерезиса в изменении конфигурационной энергии при термоциклировании); δ – в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 2, 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100>

Из зависимостей параметра дальнего порядка $\eta = \eta(T)$ в процессе термоциклирования (рис. 4, *a*) на первом цикле несложно видеть, что в процессе фазового перехода порядок – беспорядок при повышении температуры до T = 400 К не наблюдается нарушений дальнего порядка. В интервале температур 400–700 К наблюдается плавное понижение его значений, а при дальнейшем нагреве – резкое разупорядочение в окрестности $T \approx 800$ К. При дальнейшем повышении температуры значение параметра дальнего порядка стремится к нулю, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в сплаве. В процессе фазового перехода беспорядок – порядок дальний порядок отсутствует до $T \approx 500$ К. При охлаждении сплава в процессе фазового перехода беспорядок – порядок (рис. 4, *a*) при понижении температуры до $T \approx 500$ К не наблюдается какого-либо дальнего порядка, хотя ближний порядок начинает проявляться значительно раньше (рис. 3, *a*). Резкое повышение значений параметра дальнего порядка наблюдается при понижении температуры до $T \approx 500$ К не наблюдается какого-либо дальнего порядка, хотя ближний порядок начинает проявляться значительно раньше (рис. 3, *a*). Резкое повышение значений параметра дальнего порядка наблюдается при понижении температуры до 400 К. При дальней порядок изменения параметра дальнего порядка наблюдается с дальнего порядка наблюдается с дальнего порядка стремителя в лачительно раньше (рис. 4, *a*) согласуется с диа-



Рис. 4. Температурная зависимость параметра дальнего порядка: a - в процессе нескольких последовательных фазовых переходов порядок – беспорядок и беспорядок – порядок в ходе нескольких последовательных циклов нагрева – охлаждения (петли гистерезиса в изменении конфигурационной энергии при термоциклировании); $\delta - в$ процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 2, 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100>. Петли гистерезиса в изменении параметра дальнего порядка η при термоциклировании

На втором цикле в ходе процесса нагрева несложно видеть рост значений параметра дальнего порядка до $T \approx 500$ K, что вызвано, как можно полагать, увеличением диффузионной подвижности при повышении температуры. Подобный рост наблюдается и на последующих циклах: третьем, четвертом, причем максимальные значения лежат в интервале температур 400–500 К. При росте номера цикла кривая зависимости значения параметра дальнего порядка от температуры, как легко видеть из рис. 4, *a*, лежит все ниже. Дальнейшее повышение температуры приводит к разупорядочению сплава, следовательно, падению значений параметра дальнего порядка. Следует подчеркнуть, что при росте номера цикла понижается температура, при которой система полностью разупорядочивается.

В ходе процесса охлаждения на втором цикле можно видеть (рис. 4, *a*), что появление отличных от нуля значений параметра дальнего порядка наблюдается при тех же температурах, что и на первом цикле. При этом кривая зависимости $\eta = \eta(T)$ при уменьшении температуры идет ниже соответствующей кривой первого цикла. При $T \rightarrow 0$ значения параметра дальнего порядка не достигают соответствующих значений первого цикла. Значение параметра дальнего порядка при $T \rightarrow 0$ уменьшаются при росте номера цикла. При дальнейшем циклировании (увеличении *n*-номера цикла) кривые зависимости $\eta = \eta(T)$ при уменьшении температуры идут все ниже и ниже по мере роста номера цикла.

Поведение параметра дальнего порядка и параметра ближнего порядка при термоциклировании свидетельствует о том, что структурно-фазовые состояния системы не повторяются ни при нагревании системы, ни при ее охлаждении. В процессе повышения температуры системы переход порядок – беспорядок и в процессе понижения температуры переход беспорядок – порядок система проходит отличающиеся структурно-фазовые состояния. По мере роста номера цикла эти отличия уменьшаются, о чем свидетельствует сближение кривых зависимостей параметра дальнего порядка в процессе термоциклирования. Рассмотрим поведение характеристик дефектной системы (модельный сплав CuZn с парой TA $\Phi\Gamma$) при повышении температуры в процессе фазового перехода порядок – беспорядок, т.е. в процессе нагрева системы. На температурной зависимости параметра дальнего порядка (рис. 4, δ) видно, что для сплава с дуальным комплексом TA $\Phi\Gamma$, удаленных друг от друга на расстояние 2 элементарных ячеек (D = 2), при низких температурах значение параметра равно 1, что соответствует упорядоченному сплаву со сверхструктурой *B*2. Ситуация аналогична случаю бездефектного сплава в первом цикле фазовых переходов порядок – беспорядок (первый нагрев системы), что можно наблюдать на рис. 4, *a* и δ . Можно полагать, что присутствует на таком расстоянии достаточно сильное взаимодействие термических антифазных границ, которое приводит к «залечиванию» в результате диффузионных процессов локального разупорядочения, вносимого введением ТА $\Phi\Gamma$.

Для сплава с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние 4 элементарных ячеек (D = 4), наблюдается весьма непривычная ситуация. Введение пары ТАФГ приводит, естественно, к понижению дальнего порядка, что проявляется провалом на кривой в области температур 200–400 К (рис. 4, δ). Так как плотность дефектов достаточно высока, то и понижение параметра дальнего порядка весьма заметно. При низких температурах (T < 300 K) диффузионная подвижность атомов мала, что и не позволяет диффузионным процессам адаптировать структуру к изменившимся условиям существования системы. При повышении температуры (T > 300 K) диффузионная подвижность атомов повышается, а параметр дальнего порядка увеличивается примерно до 1 при T = 400 К. Дальнейшее повышение температуры, как видно из поведения кривой, не вносит существенного отличия по сравнению со случаем системы с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние 2 элементарных ячеек (D = 2).

В других рассматриваемых случаях (D = 6, 10, 16) наблюдается монотонное понижение порядка при повышении температуры. Следует обратить внимание, что во всех этих случаях поведение кривых в области температур ниже $T \approx 600$ К идентично, что приводит к заключению об отсутствии взаимовлияния ТАФГ. Такое отсутствие взаимодействия говорит о том, что при расстояниях между термическими АФГ более 6 элементарных ячеек такие границы ведут себя как изолированные.

Рассмотрим структуру сплава CuZn в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 2 (D = 2), 4 (D = 4), 6 (D = 6) и 10 (D = 10) элементарными ячейками в направлении <100> при ступенчатом повышении температуры. На рис. 5 темным цветом обозначены упорядоченные по типу сверхструктуры *B*2-фазы, светлым – неупорядоченные.



Рис. 5. Структурно-фазовое состояние сплава CuZn с парой ТА $\Phi\Gamma$ в направлении <100> в зависимости от температуры и расстояния между термическими антифазными границами в процессе разупорядочения. Темным цветом обозначены упорядоченные по типу сверхструктуры *B*2-фазы, светлым – неупорядоченные

Несложно видеть, что в случае модельного сплава с дуальным комплексом в виде пары ТАФГ на расстоянии 2 слоев границы аннигилируют уже при низких температурах (200 K). Можно полагать, что термические антифазные границы на малых расстояниях испытывают достаточно существенное взаимовлияние. Сильное взаимодействие ТАФГ приводит к тому, что вносимое вводом ТАФГ структурное нарушение сглаживается диффузионными процессами. Дальнейший процесс разупорядочения протекает при повышении температуры аналогично бездефектному сплаву.

Введение пары ТАФГ при увеличенном расстоянии между термическими АФГ в дуальном дефекте до 3-4 слоев приводит, как легко видеть из рис. 5, к понижению порядка в области низких температур (200–300 К), что проявляется в существовании элементов неупорядоченной фазы. Так как плотность дефектов достаточно высока, то и понижение параметра дальнего порядка весьма заметно. При низких температурах (T < 300 K) диффузионная подвижность атомов мала, что и не позволяет диффузионным процессам адаптировать структуру к изменившимся условиям существования системы. Это сочетается с поведением параметра дальнего порядка (рис. 4, б), которое проявляется в наличии провала на кривой в области температур 200-400 К. При повышении температуры с увеличением диффузионной подвижности происходит «залечивание» нарушения порядка (область температур $T \approx 400$ K), что проявляется в виде аннигиляции термических антифазных границ (рис. 5). На кривой зависимости параметра дальнего порядка это находит отражение в виде повышения его значения до 1 (рис. 4, δ). При повышении температуры (T > 300 K) диффузионная подвижность атомов повышается, а параметр дальнего порядка увеличивается до ≈ 1 при T = 400 К. Дальнейшее повышение температуры, как видно из поведения системы (рис. 5), не вносит существенного отличия по сравнению со случаем системы с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние 2 элементарных ячеек (D = 2). Дальнейшее разупорядочение системы осуществляется при повышении температуры аналогично бездефектному сплаву.

При дальнейшем увеличении расстояния между термическими АФГ в дуальном дефекте аннигиляции термических антифазных границ (точнее, «залечивания» вносимого вводом ТАФГ нарушения порядка) не происходит даже при существенном повышении температуры, следовательно, существенном росте диффузионной подвижности. Это является следствием, как можно полагать, пренебрежимо малого взаимодействия термических антифазных границ на таких расстояниях, которые можно рассматривать в этом случае как изолированные. Как результат, изменение параметра дальнего порядка с ростом температуры практически идентично. Некоторые отличия наблюдаются только в предпереходной области слабоустойчивых состояний при высоких температурах.

Рассмотрим структурно-фазовые особенности поведения системы с наличием дуального дефекта в виде пары ТАФГ, расположенных на некотором расстоянии, обращая особое внимание на окрестности антифазных границ. На рис. 5 дуальный комплекс составляют граница типа Zn–Zn (на рисунке справа) и граница типа Cu–Cu (на рисунке слева). Несложно видеть, что в случае модельного сплава с дуальным комплексом парой ТАФГ на расстоянии до 2 слоев (D = 2) границы аннигилируют уже при низких температурах (200 K), не проявляя различия в типе ТАФГ. При более высоких температурах данная тенденция сохраняется. Видимо, термические АФГ на малых расстояниях достаточно сильно взаимодействуют, не позволяя проявляться особенностям типа ТАФГ. Сильное взаимодействие ТАФГ приводит к тому, что вносимое вводом ТАФГ структурное нарушение сглаживается диффузионными процессами. Дальнейший процесс разупорядочения протекает при повышении температуры аналогично бездефектному сплаву.

Ситуация меняется при увеличении расстояния между термическими АФГ. Уже в случае сплава с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстоянии 4 элементарных ячеек (D = 4), наблюдается весьма непривычная ситуация. Уже при низких температурах (~ 200 K) на границе Zn–Zn (правая граница) видны значительные нарушения структурного порядка, которые увеличиваются с ростом температуры. На границе Cu–Cu (левая граница) нарушения структурного порядка (неупорядоченные области) появляются при более высокой температуре (~ 300 K), что можно связывать с менее выраженным структурным возмущением. При этой же температуре наблюдается фасетирование и размытие границ. Дальнейшее повышение температуры сопровождается процессом разупорядочения, аналогичным процессу разупорядочения бездефектного сплава.

Дальнейшее удаление термических антифазных границ друг от друга (D = 6 и 10) приводит к тому, что исчезает стадия «залечивания» структурного дефекта (стадия аннигиляции ТАФГ) в процессе разупорядочения системы. Из-за снижения взаимодействия термических АФГ стадия

фасетирования и размытия границ смещается в область более высоких температур (400–500 К). Неупорядоченные области начинают появляться по всей системе при 500–600 К, форма и размер границ меняется. Дальнейшее повышение температуры (~ 700 К) приводит к изменению формы антифазных границ на более сглаженные. Неупорядоченные области продолжают увеличиваться (~ 800 К) по всему кристаллу, антифазные границы исчезают. Для высоких температур практически весь кристалл разупорядочен, остаются только мелкоразмерные домены.

Следует подчеркнуть, что диапазон изменения структуры границы соответствует диапазонам изменения конфигурационной энергии сплава с ТАФГ (рис. 2), т.е. температурным интервалам существования слабоустойчивых состояний системы.

Известно [1–9], что в сплавах, подобных рассматриваемому, в процессе перехода порядок – беспорядок антифазные границы размываются как по положениям атомов в окрестности границ [1–9], так и по атомному составу приграничных областей [1–9]. Так как в данном случае рассматриваются только диффузионные процессы без изменения положения окружающих границу атомов, то изучается размывание термических антифазных границ по атомному составу, обращая внимание на размеры и атомный состав этих приграничных областей. Количественные оценки проведем, строя зависимости доли «неупорядоченных атомов» от общего количества в параллельных ТАФГ атомных плоскостях в направлении <100> при различных температурах и расстояниях между антифазными границами (рис. 6). Под «неупорядоченными атомами» подразумеваются атомы, окружение которых на первой координационной сфере не соответствует сверхструктуре B2. Скачки на кривых соответствуют положениям антифазных границ, левый соответствует границе типа Cu–Cu, правый – типа Zn–Zn.

На рис. 6 отсутствует случай модельного сплава с дуальным комплексом (парой ТА $\Phi\Gamma$) на расстоянии 2 слоев (D = 2), так как границы аннигилируют уже при низких температурах (~200 K), не проявляя различия в типе ТА $\Phi\Gamma$.



Рис. 6. Температурная зависимость доли «неупорядоченных атомов» от общего количества в атомных плоскостях, параллельных антифазным границам, в процессе фазового перехода порядок – беспорядок в системе с парой ТАФГ (дуальный комплекс), разделенных 4, 6, 10 и 16 элементарными ячейками в направлении <100>

В случае сплава с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние 4 элементарных ячеек (D = 4), антифазные границы наблюдаются при низких температурах (~ 200 К). При повышении температуры диффузионная подвижность атомов повышается, границы аннигилируют (например, $T \approx 400$ К). Система при дальнейшем повышении температуры ведет себя как бездефектная. Заметим, что границы типа Cu–Cu (левая) и типа Zn–Zn (правая) различа-

ются как по линейным размерам, так и по степени упорядоченности приграничной области. У границы типа Cu–Cu (левая) эта область меньше по линейным размерам и более менее упорядочена по сравнению с линейными размерами и упорядоченностью приграничной области границы типа Zn–Zn (правая).

Ситуация кардинально меняется при увеличении расстояния (D = 6, 10, 16) между ТАФГ. При низких температурах (до ~ 500 К) линейные размеры приграничных разупорядоченных областей растут при повышении температуры на фоне общего понижения порядка в системе. Однако при попадании в температурный интервал слабоустойчивых состояний системы линейные размеры приграничных разупорядоченных областей стабилизируются. При вариации температуры в интервале температур слабоустойчивых состояний размеры приграничных разупорядоченных областей сохраняются: для границы типа Си–Си (левая) размеры порядка 10 межплоскостных расстояний, а для границы типа Zn–Zn (правая) – порядка 12. При этом упорядоченность в этих областях становится близкой. Следует обратить внимание, что наблюдаемые особенности согласуются с температурным поведением внутренней энергии (рис. 2, δ), параметров ближнего (рис. 3, δ) и дальнего (рис. 4, б) порядков, структурно-фазовым состоянием системы (рис. 5). Во всех случаях поведение приграничных разупорядоченных областей в интервале температур ~ 500-800 К подобно, что приводит к заключению об отсутствии взаимовлияния ТАФГ. Отсутствие взаимодействия говорит о том, что при расстояниях между термическими АФГ более 6 элементарных ячеек такие границы ведут себя как изолированные. Такое поведение системы реализуется на фоне монотонного понижения общего порядка в системе при повышении температуры. Практически весь кристалл переходит в разупорядоченное состояние при температурах выше 800 К.

Заключение

Показано, что наличие в упорядоченном ОЦК-сплаве со сверхструктурой *B2* дуального дефекта в виде пары термических антифазных границ приводит к существенным структурнофазовым особенностям системы при переходе порядок – беспорядок по сравнению с бездефектной системой. Наличие и характер наблюдаемых особенностей существенно зависят как от температуры, так и от расстояния между термическими антифазными границами.

В сплаве с дуальным комплексом в виде пары термических антифазных границ, находящихся на расстоянии до 2 слоев (элементарных ячеек) в направлении <100>, из-за их сильного взаимодействия, как можно полагать, границы аннигилируют уже при низких температурах (~ 200 К). Дальнейший процесс превращения порядок – беспорядок протекает аналогично соответствующему процессу в бездефектном сплаве.

В случае сплава с дуальным комплексом ТАФГ, удаленных друг от друга на расстояние до 3–4 слоев, антифазные границы наблюдаются при низких температурах (~ 200 K). При повышении температуры диффузионная подвижность атомов повышается, границы аннигилируют ($T \approx 400$ K). Система при дальнейшем повышении температуры ведет себя как бездефектная. При этом границы типа Cu–Cu и Zn–Zn различаются как по линейным размерам, так и по степени упорядоченности приграничных областей. У границы типа Cu–Cu эта область меньше по линейным размерам и менее упорядочена по сравнению с линейными размерами и упорядоченностью приграничной области границы типа Zn–Zn.

Ситуация кардинально меняется при увеличении расстояния между ТАФГ более 6 слоев. При низких температурах (до ~ 500 K) линейные размеры приграничных разупорядоченных областей растут при повышении температуры на фоне общего понижения порядка в системе. Однако при попадании в температурный интервал слабоустойчивых состояний системы линейные размеры приграничных разупорядоченных областей стабилизируются. При вариации температуры в интервале температур слабоустойчивых состояний размеры приграничных разупорядоченных областей стабилизируются. При вариации температуры в интервале температур слабоустойчивых состояний размеры приграничных разупорядоченных областей сохраняются: для границы типа Cu–Cu порядка 10 межплоскостных расстояний, а для границы типа Zn–Zn – порядка 12. При этом упорядоченность в этих областях становится близкой. Наблюдается размытие и фасетирование антифазных границ с ростом температуры. Из-за снижения взаимодействия термических АФГ стадия фасетирования и размытия границ смещается в область более высоких температур (400–500 K). Неупорядоченные области начинают появляться по всей системе при 500–600 K, форма и размер границ меняются. Дальнейшее повышение температуры (~ 700 K) приводит к изменению формы антифазных границ на более сглаженные. Неупорядоченные области продолжают увеличиваться (~ 800 K) по всему кристаллу, антифазные границы исче-

зают. Для высоких температур практически весь кристалл разупорядочен, остаются только мелкоразмерные домены. При дальнейшем увеличении расстояния между термическими АФГ в дуальном дефекте аннигиляции термических антифазных границ (точнее, «залечивания» вносимого вводом ТАФГ нарушения порядка) не происходит даже при существенном повышении температуры, следовательно, существенном росте диффузионной подвижности. Это является следствием, как можно полагать, пренебрежимо малого взаимодействия термических антифазных границ на таких расстояниях, которые можно рассматривать в этом случае как изолированные. Как результат, изменения параметра дальнего порядка с ростом температуры практически идентичны. Некоторые отличия наблюдаются только в предпереходной области слабоустойчивых состояний при высоких температурах.

При наличии в сплаве ТАФГ первые нарушения структурного порядка в сплаве CuZn всегда появляются вблизи границы типа Zn–Zn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом взаимодействии / под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – 344 с.
- 2. Потекаев А.И., Старенченко В.А., Кулагина В.В. и др. Слабоустойчивые состояния металлических систем / под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 272 с.
- 3. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем / под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 488 с.
- 4. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 8. С. 5–22.
- 5. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 8/2. С. 456–459.
- 6. Потекаев А.И. // ФММ. 1986. Т. 61. № 2. С. 254–264.
- 7. Potekaev A.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1992. V. 134. P. 317–334.
- Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. // Изв. вузов. Физика. 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 59–69.
- 9. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Клопотов А.А. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 4. С. 11–18.
- 10. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 7. С. 78–87.
- Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2012. – Т. 55. – № 11. – С. 7–16.
- 12. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 6. С. 14–22.
- Чаплыгина А.А., Потекаев А.И., Чаплыгин П.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. – № 5. – С. 3–8.
- Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. – № 4. – С. 52–57.
- Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Кулагина В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. – № 10. – С. 13–22.
- 16. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 253 с.
- 17. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теории упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
 - ¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Поступила в редакцию 04.11.16. г. Томск, Россия
 - ² Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
 - Томского государственного университета, г. Томск, Россия
 - ³ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
 - г. Барнаул, Россия
 - ⁴Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск, Россия

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор ТГУ, директор СФТИ ТГУ, e-mail: kanc@spti.tsu.ru; **Чаплыгина** Александра Александровна, к.ф.-м.н., докторант, e-mail:genphys@mail.ru;

Кулагина Валентина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр. СФТИ ТГУ, доцент СГМУ, e-mail: kanc@spti.tsu.ru; Чаплыгин Павел Александрович, аспирант, e-mail:genphys@mail.ru;

Старостенков Михаил Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой, e-mail:genphys@mail.ru.