

## Межатомные корреляции в сплаве Ni–11.8 at.% Mo

© В.Г. Порошин, Н.П. Кулиш, П.В. Петренко, Н.А. Мельникова

Киевский государственный университет им. Т. Шевченко,  
252017 Киев, Украина

E-mail: kulish@radphys.ups.kiev.ua

(Поступила в окончательном виде 17 июня 1999 г.)

Модернизированным методом разделения компонент диффузного рассеяния Коэна–Мацубари–Георгопулуса с учетом поправок на факторы поглощения получено распределение интенсивности в обратном пространстве от ближнего порядка в сплаве Ni–11.8 at.% Mo. Показано, что в широком интервале концентраций максимум интенсивности ближнего порядка локализован в стационарной точке типа  $\{1\ 1/2\ 0\}$ , что следует из полученных в работе экстремальных сумм при экспериментальных параметрах ближнего порядка.

Обычно концентрационные флуктуации, обусловленные межатомными корреляциями атомов в сплавах, определяются первыми членами разложения свободной энергии по концентрации [1–3]. Для ряда упорядочивающихся сплавов, равновесие в которых достигается за счет ангармонических составляющих свободной энергии, спиноподальное упорядочение, которое описывается статическими концентрационными волнами с волновыми векторами Лифшица,  $k_0$ , максимирует фазовый переход первого рода [3,4]. К таким сплавам относятся Au–Mn, Au–V, Au–Cr, Au–Fe и Ni–Mo. Их особенностью является присутствие в твердых растворах, а также в закаленных образцах стехиометрического состава  $Ni_4Mo$  диффузных пиков типа  $\{1\ 1/2\ 0\}$ , а при длительных отжигах последних сверхструктурных отражений типа  $1/5\{420\}$ , соответствующих структуре  $D1_a$ .

Представления о строении ближнего порядка, описываемом отражениями  $\{1\ 1/2\ 0\}$ , противоречивые. Обычно они строятся на микродоменной модели при наличии неконсервативных антифазных границ [5–7] или модели волнового пакета концентрационных волн [8–11], атомным аналогом которой считается кластерная модель [4,10–12]. Попытки совместить эти модели [7] оказались несостоятельными. При этом следует заметить, что обширные электронно-микроскопические исследования сплавов с точками типа  $\{1\ 1/2\ 0\}$  [5–12] ограничиваются лишь качественным рассмотрением распределения интенсивности и поэтому не могут дать количественное описание ближнего порядка.

В данной работе для изучения строения ближнего порядка в сплавах Ni–Mo был использован метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей для монокристаллов [1,2]. Для исследования был выбран сплав с 11.8 at.% молибдена, т.е. сплав вблизи границы существования фазы  $D1_a$  с целью выяснения роли ангармонических вкладов свободной энергии, которые могли бы внести особенности в строение ближнего порядка.

Более ранние исследования ближнего порядка с использованием рентгеновских лучей в сплавах никеля с 10.7 и 20.0 at.% молибдена [13] были выполнены в рамках устаревшей дифракционной теории Уоррена–

Авербаха, что не позволило достаточно полно проанализировать строение ближнего порядка и описать эффекты, обусловленные статическими и динамическими искажениями.

Более полно строение ближнего порядка было изучено для закаленного сплава  $Ni_4Mo$  [14] с использованием метода разделения Бори–Спаркса. Однако приближения, заложенные в этом методе, не являются корректными для данного сплава в связи с заметным отличием отношения функций атомного рассеяния компонентов для различных точек обратного пространства [15,16], что может заметно исказить интерпретацию экспериментальных данных.

### 1. Методика эксперимента

Сплав Ni–11.8 at.% Mo был выплавлен в индукционной печи в алундовом тигле в атмосфере аргона. Монокристаллы выращивались в алундовых тиглях с конической затравочной частью в атмосфере аргона. Кристаллы разрезались по направлениям высокой симметрии. Для исследуемого сплава внешняя грань образца совпадала с плоскостью (100). Состояние ближнего порядка получено отжигом в течение 2 часов при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Диффузное рассеяние, из распределения которого определялись параметры ближнего порядка [17], измерялось при использовании жесткого  $K_\alpha$ -Mo-излучения, что позволяло выбором режима работы установки отделить из спектра лучей, монохроматизированных одномерно-изогнутым кристаллом LiF, высокие гармоники  $\lambda/2, \lambda/3, \dots$ , а также флуоресцентную составляющую.

В то же время применение жесткого излучения потребовало внести поправки на угловую зависимость в поглощении [18,19] для интенсивности диффузного рассеяния от образца и от плавленого кварца, используемого в качестве эталона для перевода интенсивности в абсолютные электронные единицы. С учетом этих поправок

выражение для перевода интенсивностей диффузного рассеяния от образца в электронные единицы  $I_{sp}(\theta)$  с помощью измеряемой интенсивности от эталона на угле  $\theta_0$  имеет вид [19]

$$I_{sp}(\theta) = I_{st}(\theta_0) \frac{I_{sp}(\theta)}{I_{st}(\theta_0)} \frac{(n/2\mu L)_{sp}}{(n/2\mu L)_{st}} \times \frac{1 + \gamma' \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_0}{1 + \gamma' \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}. \quad (1)$$

Здесь  $I_{st}(\theta_0)$  — интенсивность рассеяния от плавленого кварца, которая рассчитывалась с учетом поправок на аномальную дисперсию и составила при  $\theta_0 = 45^\circ$  для молибденового излучения 37.27 е.е.;  $L_{st}$ ,  $L_{sp}$  — поправки к фактору поглощения  $\mu$  для эталона и образца соответственно, которые в общем случае сложным образом зависят от геометрии установки образца, коллимации пучков и поглощения рентгеновских лучей. Например, при излучении  $K_\alpha$ -Мо значение поправки  $L_{st}(45^\circ) = 0.8944$  е.е., что заметно влияет на интенсивность рассеяния эталона. Параметр  $\gamma'$  учитывает степень несовершенства кристалла монохроматора, который для используемого кристалла LiF оказался близким к единице.

Модуляции диффузного рассеяния в сплавах можно представить через компоненты, обусловленные ближним порядком, статическими и динамическими смещениями [1,2,15]. В данной работе разделение этих компонент выполнено с использованием модернизированного метода Коэна–Мацубари–Георгопоулуса [20–23], который как и метод Бори–Спаркса [15], основан на различии в симметрии модуляции диффузного фона в обратном пространстве указанными компонентами рассеяния.

Полная интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей в электронных единицах для всех пар атомов  $m$  и  $n$ , попадающих в рассеивающий объем, может быть представлена через вектора статических  $\delta_m$ ,  $\delta_n$  и динамических  $\mathbf{u}_m$ ,  $\mathbf{u}_n$  смещений атомов следующим образом [23]:

$$I_n\left(\frac{\mathbf{s}}{\lambda}\right) = \sum_m^N \sum_n^N f_m f_n^* \exp\left\{2\pi i \frac{\mathbf{s}}{\lambda} [(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) + (\delta_m - \delta_n) + (\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)]\right\}. \quad (2)$$

Здесь  $f_m$  и  $f_n$  функции атомного рассеяния атомов;  $\mathbf{r}_m$ ,  $\mathbf{r}_n$  — радиус-векторы, определяющие положения узлов решетки;  $\mathbf{s}/\lambda = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$  — дифракционный вектор произвольной точки обратного пространства с координатами  $h_1, h_2, h_3$ ;  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — орт-векторы обратного пространства, удовлетворяющие условию  $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = |\mathbf{b}_3| = 1/a$  для кубических кристаллов, где  $a$  — параметр решетки;  $N$  — число атомов в облучаемом объеме.

Затем разложим  $\exp(2\pi i \frac{\mathbf{s}}{\lambda} \mathbf{u}_{mn})$  до членов первого порядка малости с последующим усреднением по времени, а  $\exp(2\pi i \frac{\mathbf{s}}{\lambda} \delta_{mn})$  разложим до членов второго порядка малости и усреднением по пространству. После перехода от суммирования по  $m$  и  $n$  к тройной сумме по координатам  $l, m, n$  узлов прямой решетки, радиус-вектор которых  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{lmn} = l \frac{\mathbf{a}_1}{2} + m \frac{\mathbf{a}_2}{2} + n \frac{\mathbf{a}_3}{2}$ , где  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — орт-векторы ГЦК-структуры ( $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = a$ ), получим выражение для интенсивности диффузного рассеяния, в котором вклады от статических и динамических искажений представляются отдельно. Выражение для интенсивности диффузного рассеяния в данной точке обратного пространства  $(h_1, h_2, h_3)$  при этом можно представить через 25 компонент. Их нахождение предполагает составление системы уравнений с использованием интенсивностей диффузного рассеяния в  $i$ -х объемах обратного пространства с такими координатами точек  $h_1^i, h_2^i, h_3^i$ , для которых в силу симметрии их положения относительно плоскостей типа (001) и (011) по отношению к исходным точкам базового объема с координатами  $(h_1, h_2, h_3)$  величины всех 25 компонент остаются одинаковыми. Знаки перед этими компонентами изменяются в зависимости от выбора координат  $i$ -го объема. Для учета знаков выразим координаты точки  $i$ -го объема  $(h_1^i, h_2^i, h_3^i)$  через координаты точки базового объема  $(h_1, h_2, h_3)$  следующим законом преобразования координат:

$$h_1^i = \pm h_{p1} \pm L_i; \quad h_2^i = \pm h_{p2} \pm M_i; \quad h_3^i = \pm h_{p3} \pm N_i, \quad (3)$$

где  $L_i, M_i, N_i$  — целые числа, причем для ГЦК кристаллов все они либо четные, либо нечетные; индексы  $p_1, p_2, p_3$  — принимают любую из шести комбинаций с числами  $\{1, 2, 3\}$ .

Перемещение  $i$ -го объема относительно плоскостей симметрии типа (100) и (110), проходящих через начало координат, не изменяет значения интенсивности в точках с координатами  $(h_1^i, h_2^i, h_3^i)$ . Можно показать, что с точки зрения вкладов в диффузную интенсивность это будет обозначать взаимно однозначный переход компонентов одинаковой симметрии друг в друга. Формально же это эквивалентно простой перестановке координат точки  $i$ -го объема и приведению к виду  $h_1^i(h_1), h_2^i(h_2), h_3^i(h_3)$ .

Тогда интенсивность диффузного рассеяния на атом в произвольной точке  $(h_1^i, h_2^i, h_3^i)$  для  $i$ -го объема обратного пространства, включая базисный объем, может быть записана через компоненты точек  $(h_1, h_2, h_3)$  базисно-

го объема следующим образом:

$$\begin{aligned}
 I_D(h_1^i, h_2^i, h_3^i) = & \frac{I_{ALL}(s_i/\lambda) - I_{BR}(s_i/\lambda)}{N} = C_A C_B (f'_{A,i} - f'_{B,i}) \\
 & \times \{ I_{SRO} + \eta_i h_1^i S[h_1(h_1^i)] Q_x^{AA}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + \varepsilon_i h_1^i S[h_1(h_1^i)] Q_x^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i h_2^i S \\
 & \times [h_2(h_2^i)] Q_y^{AA}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i h_2^i S[h_2(h_2^i)] \\
 & \times Q_y^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i h_3^i S[h_3(h_3^i)] \\
 & \times Q_z^{AA}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i h_3^i S[h_3(h_3^i)] \\
 & \times Q_z^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i^2 (h_1^i)^2 R_x^{AA}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + 2\eta_i \varepsilon_i (h_1^i)^2 R_x^{AB}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i^2 (h_1^i)^2 \\
 & \times R_x^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i^2 (h_2^i)^2 R_y^{AA}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + 2\eta_i \varepsilon_i (h_2^i)^2 R_y^{AB}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i^2 (h_2^i)^2 \\
 & \times R_y^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i^2 (h_3^i)^2 R_z^{AA}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + 2\eta_i \varepsilon_i (h_3^i)^2 R_z^{AB}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i^2 (h_3^i)^2 \\
 & \times R_z^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i^2 h_1^i h_2^i S[h_1(h_1^i)h_2(h_2^i)] \\
 & \times S_{xy}^{AA}(h_1, h_2, h_3) + 2\eta_i \varepsilon_i h_1^i h_2^i S[h_1(h_1^i)h_2(h_2^i)] \\
 & \times S_{xy}^{AB}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i^2 h_1^i h_2^i S[h_1(h_1^i)h_2(h_2^i)] \\
 & \times S_{xy}^{BB}(h_1, h_2, h_3) + \eta_i^2 h_2^i h_3^i S[h_2(h_2^i)h_3(h_3^i)] \\
 & \times S_{yz}^{AA}(h_1, h_2, h_3) + 2\eta_i \varepsilon_i h_2^i h_3^i S[h_2(h_2^i)h_3(h_3^i)] \\
 & \times S_{yz}^{AB}(h_1, h_2, h_3) + \varepsilon_i^2 h_2^i h_3^i S[h_2(h_2^i)h_3(h_3^i)] \\
 & \times S_{yz}^{BB} + \eta_i^2 h_3^i h_1^i S[h_3(h_3^i)h_1(h_1^i)] S_{zx}^{AA}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + 2\eta_i \varepsilon_i h_3^i h_1^i S[h_3(h_3^i)h_1(h_1^i)] S_{zx}^{AB}(h_1, h_2, h_3) \\
 & + \varepsilon_i^2 h_3^i h_1^i S[h_3(h_3^i)h_1(h_1^i)] S_{zx}^{BB}(h_1, h_2, h_3) \} \\
 & + I_{TDS}^2(s_i/\lambda) + I_{TDS}^{3+4+\dots}(s_j/\lambda) - C_A C_B \\
 & \times [(f_{A,i} - f_{B,i})^2 - (f'_{A,i} - f'_{B,i})^2]. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Здесь  $I_{ALL}$  — полная интенсивность,  $I_{BR}$  — интенсивность структурного отражения,  $f_{A,i}$ ,  $f_{B,i}$  — функции атомного рассеяния компонент  $A$  и  $B$  сплава в точке с координатами  $(h_1^i, h_2^i, h_3^i)$  для  $i$ -го объема обратного пространства, определяемых вектором  $s_i/\lambda$ ;  $f'_{A,i} = f_{A,i}e^{-M_A}$ ,  $f'_{B,i} = f_{B,i}e^{-M_B}$ ;  $C_A$  и  $C_B$ ,  $M_A$  и  $M_B$  — концентрации компонент и константы Дебая–Валлера сплава соответственно;  $\eta_i = f'_{A,i}/(f_{A,i} - f'_{B,i})$ ,  $\varepsilon_i = f'_{B,i}/(f_{A,i} - f'_{B,i})$ ;  $S[h_k(h_k^i)]$  — знак координаты  $h_k$ , взятый из закона преобразования (3);  $S[h_j(h_j^i)h_k(h_k^i)]$  — знак произведения координаты  $h_j$  на  $h_k$  из законов преобразования координат (3);  $I_{TDS}^2(s_i/\lambda)$  и  $I_{TDS}^{3+4+\dots}(s_i/\lambda)$  — представляют

вклады от двухфононного и многофононного теплового диффузного рассеяния в точке с координатой  $(h_1^i, h_2^i, h_3^i)$ . Последний член в (4) обусловлен модуляцией лауэвского фона при учете динамических смещений в  $f'_{A,i}$  и  $f'_{B,i}$  [23]. Названные вклады вычитаются из полной интенсивности вне брэгговских отражений, которые локально ограничены в обратном пространстве.

Компоненты интенсивности  $Q_j^{AA}$  и  $Q_j^{BB}$  описывают рассеяние в единицах Лауэ на линейных статических искажениях;  $R_j^{AA}$ ,  $R_j^{AB}$ ,  $R_j^{BB}$  — на квадратичных статических и динамических искажениях,  $S_{jk}^{AA}$ ,  $S_{jk}^{AB}$ ,  $S_{jk}^{BB}$  — на корреляциях динамических и статических смещений;  $I_{SRO}(h_1, h_2, h_3)$  — интенсивность от ближнего порядка [20–23].

Предложенная процедура записи выражения для диффузной интенсивности через компоненты в точке базового объема не требует их специального поиска для точек каждого  $i$ -го объема.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Для исследования строения ближнего порядка в монокристаллическом образце Ni–11.8 at.% Mo в соответствии с уравнением (4) было проведено отделение  $I_{SRO}$  в точках обратного пространства исходного базового объема  $ODC'C$  с координатами  $(1/2 \ 3/2 \ 3/2)$ ,  $(011)$ ,  $(022)$ ,  $(012)$ , равновеликого объема неприводимой части первой зоны Бриллюэна  $ODB'ACB$ , фрагмент которой приведен на рис. 1. Измерения в исходном объеме проводились с дискретностью  $\Delta K_j = 0.0625$ , а число точек  $j$  для базового объема равнялось 512. Двухфононное и многофононное теплое диффузное рассеяние определялось в соответствии с работами [24,25]. Для разделения всех компонент диффузного рассеяния было выбрано 44 объема, координаты точек которых связаны

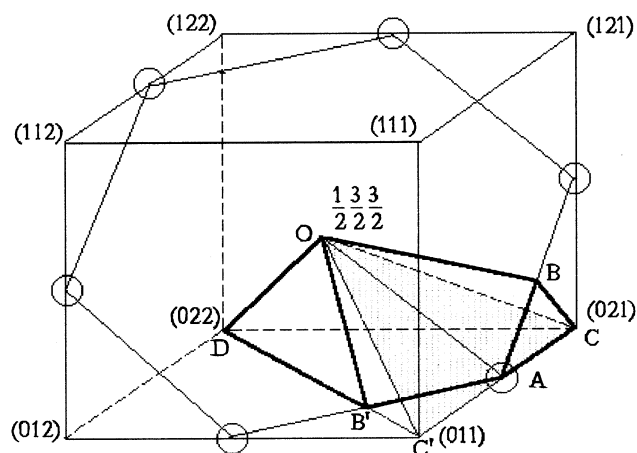


Рис. 1. Изображение базового объема  $ODC'C$  на фоне эквивалентной по объему части зоны Бриллюэна  $ODB'ACB$ . Кружками отмечены области максимумов диффузного рассеяния.

с координатами исходного объема правилами преобразований (3) относительно плоскостей симметрии типа (001) и (011). Следует отметить, что эти области занимают большой объем обратного пространства и поэтому для получения правильных значений интенсивностей диффузного рассеяния необходимо, как предложено в уравнении (1), вводить поправки.

Для уменьшения погрешности в определении компонент рассеяния из-за экспериментальных ошибок при таком большом числе неизвестных, которые входят в систему уравнений (4), был использован метод регуляризации экспериментальных данных в пределах их ошибок [26]. Решение системы линейных уравнений относительно компонент рассеяния было проведено при минимизации функционала регуляризации методом наименьших квадратов.

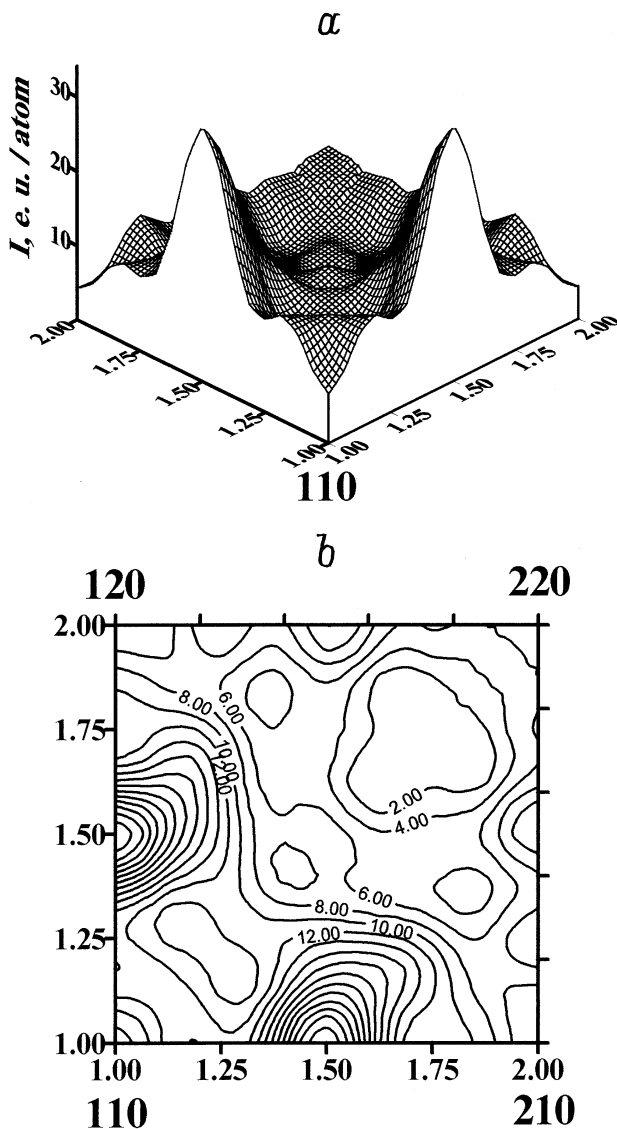


Рис. 2. Распределение интенсивности диффузного рассеяния (а) и изоинтенсивные кривые (б) для точек  $h_1k_1l_1$  плоскости обратного пространства (001)\* исходного базисного объема.

Таблица 1. Экспериментальные параметры ближнего порядка для сплава Ni–11.8 at.% Mo и предельные параметры ближнего порядка для ряда сверхструктур

Номер координатной сферы, $i$	Координаты узлов, $lmn$	Параметры ближнего порядка			
		$\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$	$\alpha_{D1a}$	$\alpha_{DO22}$	$\alpha_{N2M2}$
0	000	1.0058			
1	011	-0.1281	-1/4	-1/3	-1/3
2	002	0.1243	1/6	5/9	1/3
3	112	0.0400	1/6	1/9	1/3
4	022	-0.0530	-1/4	1/9	-1/3
5	013	-0.0203	-1/24	-1/3	-1/3
6	222	-0.0733	-1/4	-1/3	-1
7	123	0.0194	1/6	1/9	1/3
8	004	0.0841	1/6	1	1
9	033	-0.0094	-1/4	-1/3	-1/3
10	114	-0.0155	-1/4	-1/3	-1/3
11	024	0.0098	-1/24	5/9	1/3
12	233	-0.0065	-1/4	1/9	1/3
13	224	-0.0058	1/6	1/9	-1/3
14	015	0.0115	1/6	-1/3	-1/3
15	134	0.0028	1/6	-1/3	-1/3
16	125	0.0033	-1/24	1/9	1/3
17	044	0.0149	-1/4	1	1
18	035	-0.0001	1/6	-1/3	-1/3
19	334	-0.0017	1/6	-1/3	-1/3
20	006	0.0003	1/6	5/9	1/3
21	244	0.0068	1/6	5/9	1/3
22	116	-0.0075	-1/4	1/9	1/3
23	235	-0.0075	-1/4	1/9	1/3
24	026	-0.0130	-1/24	1/9	-1/3
25	145	-0.0043	-1/4	-1/3	-1/3
26	226	-0.0066	1/6	-1/3	-1
27	136	0.0055	1/6	1/9	1/3
28	444	-0.0002	-1/4	1	1

Видно, что распределение диффузного рассеяния от ближнего порядка (рис. 2) характеризуется наличием диффузных максимумов в положениях  $\{1\ 1/2\ 0\}$ . Диффузные пики  $I_{SRO}$  достаточно симметричны, хотя можно заметить возле них присутствие тяжелей, вытянутых в сторону сверхструктурных положений  $1/5\ \{420\}$ , которые могли бы свидетельствовать о существовании переходных процессов.

В табл. 1 приведены экспериментальные параметры ближнего порядка Уоррена–Каули  $\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$  для сплава Ni–11.8 at.% Mo, а также предельные параметры сверхструктур  $D1a$ ,  $DO22$  и гипотетической структуры  $N2M2$ , кластеры которой могут быть порождены усиленной концентрационной волной  $\{1\ 1/2\ 0\}$  [11,12]. Эти сверхструктуры часто использовались в моделях, претендовавших на объяснение природы ближнего порядка в сплавах, характеризуемых максимумами диффузной интенсивности в точках типа  $\{1\ 1/2\ 0\}$ . Параметры  $\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$  [15,17] рассчитывались как оптимизацией по методу наименьших квадратов, так и фурье-преобразованием [22] в

**Таблица 2.** Экстремальные суммы  $\sum_{I,II}$  и интенсивность диффузного рассеяния от ближнего порядка  $I_{SRO}(h_1, h_2, h_3)$  в единицах Лауэ для различных стационарных точек обратного пространства ГЦК-решетки (сумма по  $i$ -м сферам)

Координаты стационарных точек	Экстремальные суммы $\sum_I$ и $\sum_{II}$	Интенсивность $I_{SRO}(h_1, h_2, h_3)$
000	$\sum_I = \sum_i \alpha_i c_i R_{i0}$	$\sum_i \alpha_i c_i$
001	$\sum_I = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i c_i (R_{i0} C_{i1} - R_{i1})$ $\sum_{II} = \sum_i \alpha_i c_i R_{i1}$	$\frac{1}{3} \sum_i \alpha_i c_i C_{i1}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\sum_I = \sum_i \alpha_i c_i (R_{i0} C_{i2}^0 + R_{i2}^0 C_{i1}^0)$ $\sum_{II} = \sum_i \alpha_i c_i (R_{i0} C_{i2}^0 - 2R_{i2}^0 C_{i1}^0)$	$\sum_i \alpha_i c_i C_{i2}^0$
$1 \frac{1}{2} 0$	$\sum_I = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i c_i (R_{i0} C_{i1}^0 - R_{i1}^0) \frac{(C_{i1} - 1)}{2}$ $\sum_{II} = \sum_i \alpha_i c_i R_{i1}^0 \frac{(C_{i1} - 1)}{2}$	$\frac{1}{3} \sum_i \alpha_i c_i C_{i1}^0 \frac{(C_{i1} - 1)}{2}$

соответствии с выражением

$$I_{SRO}(h_1, h_2, h_3) = \sum_{l,m,n} \alpha_{lmn}^{\text{exp}} \cos \pi(lh_1 + mh_2 + nh_3). \quad (5)$$

Результаты хорошо согласуются между собой. В табл. 1 приведены для анализа параметры ближнего порядка лишь для 28 координационных сфер, хотя значения  $\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$  рассчитывались до  $i = 150$ . Синтезированная интенсивность ближнего порядка по 28 экспериментальным параметрам в пределах ошибок совпадает с экспериментальной интенсивностью ближнего порядка. С ростом номера координационной сферы параметры ближнего порядка заметно уменьшаются. Знаки параметров  $\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$  согласуются до  $i = 12$  со знаками, полученными для отожженных непродолжительное время закаленных сплавов Ni<sub>4</sub>Mo [14]. В то же время заметно и отличие в соотношении между величинами параметров для разных координационных сфер. Кроме того, для сплава Ni<sub>4</sub>Mo  $\alpha_0$  получилось существенно отличным от 1, что указывает на наличие не учтенных в этом исследовании дополнительных факторов рассеяния.

Детальный анализ знаков и соотношений между величинами параметров ближнего порядка показывает, что корреляция параметров  $\alpha_{lmn}^{\text{exp}}$  как для исследуемого сплава с 11.8 at.% Mo, так и для отожженного Ni<sub>4</sub>Mo [14] с предельными значениями  $\alpha_{DO_{22}}$  слабая, в большей мере параметры для обоих сплавов согласуются в той или иной степени со значениями сверхструктур  $D1_a$  и  $N_2M_2$ .

Возможность существования в сплавах Ni<sub>4</sub>Mo на начальных стадиях образования равновесной сверхструктуры  $D1_a$  гипотетической структуры  $N_2M_2$  с чередованием атомов NiNi MoMo в плоскости {420}, генерирующих отражение {1 1/2 0}, отмечалась в электронно-микроскопических исследованиях при электронном облучении образцов [10–12]. По мнению авторов, на самых ранних стадиях процесса упорядочения, когда отражения {1 1/2 0} обособлены, данную структуру можно

описать через волновые пакеты концентрационных волн, каждый из которых характеризуется низкоамплитудной волной концентрации определенного варианта {1 1/2 0}. Волны, соответствующие различным вариантам, могут усиливаться в пределах области в несколько межатомных расстояний. В последующем возможно наложение волновых пакетов с различными вариантами {1 1/2 0}, которые приведут к образованию кластеров, содержащих структурные элементы других типов. Кроме того, возможна интерференция волновых пакетов {1 1/2 0} с волновыми пакетами других концентрационных волн, что приводит в конечном итоге к равновесному состоянию упорядочения.

Математический анализ функции (5) в обратном пространстве с целью выявления локализации ее экстремумов для ГЦК решетки, показывает, что они возможны только в четырех типах стационарных точек, а именно {000}, {100}, {1/2 1/2 1/2}, {1 1/2 0}. Локализация положений экстремумов не зависит от значений параметров  $\alpha_{lmn}$ , поскольку первая производная функции (5) по координатам обратного пространства равна нулю из-за равенства нулю на каждой сфере тригонометрического члена. Поэтому для получения экстремума в одной из стационарных точек, в том числе и в стационарной точке типа {1 1/2 0}, не требуется вводить концентрационные волны и рассматривать условие их усиления. Из анализа вторых производных функции интенсивности (5) по координатам обратного пространства  $h_1, h_2, h_3$  удалось сформулировать условия возникновения экстремумов в каждой из четырех стационарных точек. Эти условия сформулированы в табл. 2 в виде некоторых экстремальных сумм по  $i$ -м сферам, начиная с первой, для различных стационарных точек ГЦК решетки, приведенных во второй колонке. При положительных значениях сумм I и II в каждой из стационарных точек наблюдаются максимумы интенсивности ближнего порядка; если значения сумм I и II будут отрицательными, в точках типа {1 1/2 0} наблюдаются минимумы интенсивности.

**Таблица 3.** Значения экстремальных сумм  $\sum_{I,II}$  и интенсивность ближнего порядка  $I_{SRO}$  для стационарных точек в сплавах Ni–Mo

№	Сплав, at.% Mo	Обработка	Кол-во парамет- ров $i$	Экстремальные суммы $\sum_{I,II}$ и интенсивности $I_{SRO}$ для стационарных точек											Литера- турные источники
				000		001			1/2 1/2 1/2			1 1/2 0			
				$\sum_I$	$I_{SRO}$	$\sum_I$	$\sum_{II}$	$I_{SRO}$	$\sum_I$	$\sum_{II}$	$I_{SRO}$	$\sum_I$	$\sum_{II}$	$I_{SRO}$	
1	10.7	Закалка 1000°C	10	-3.55	-0.284	-7.92	-1.15	1.028	-0.31	-0.96	0.004	18.74	17.90	3.180	[13]
2	20.0	Та же	31	44.57	1.810	-5.23	3.340	0.738	7.28	-0.60	0.021	46.28	102.2	7.706	[13]
7	11.8	Отжиг 2h 1000°C	149	-65.95	-0.578	-50.46	9.349	0.819	11.14	8.034	0.438	89.78	127.7	5.278	Настоящая работа
		Охлаждение 2°/min	60	-46.33	-0.407	-50.70	8.507	0.817	12.18	10.15	0.447	89.07	126.5	5.270	
			51	-37.79	-0.291	-49.35	15.95	0.870	-16.22	-20.21	0.074	63.38	96.50	4.920	

В табл. 2 приведены следующие сокращения:

$$R_{i0} = l^2 + m^2 + n^2, \quad R_{i1} = l^2 \cos \pi l + m^2 \cos \pi m + n^2 \cos \pi n,$$

$$R_{i1}^0 = l^2 \cos \frac{\pi}{2} l + m^2 \cos \frac{\pi}{2} m + n^2 \cos \frac{\pi}{2} n,$$

$$R_{i2}^0 = lm \sin \frac{\pi}{2} l \sin \frac{\pi}{2} m + nl \sin \frac{\pi}{2} l \sin \frac{\pi}{2} n + mn \sin \frac{\pi}{2} m \sin \frac{\pi}{2} n,$$

$$C_{i1} = \cos \pi l + \cos \pi m + \cos \pi n,$$

$$C_{i1}^0 = \cos \frac{\pi}{2} l + \cos \frac{\pi}{2} m + \cos \frac{\pi}{2} n,$$

$$C_{i2}^0 = \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} m \cos \frac{\pi}{2} n. \quad (6)$$

Параметры ближнего порядка для каждого из узлов ( $lmn$ ) на  $i$ -сфере одинаковы и равны  $\alpha_i$ . Координационное число  $i$ -сферы —  $c_i$ . В третьей колонке табл. 2 приведена интенсивность ближнего порядка в единицах Лауэ  $I_{SRO}(h_1, h_2, h_3)$  для каждого типа стационарной точки с учетом нулевой сферы, которая дополнительно помогает определить тип упорядочения по экспериментальным параметрам ближнего порядка.

Результаты непосредственной подстановки параметров ближнего порядка в экстремальные суммы для различных состояний ближнего порядка в сплавах Ni–Mo приведены в табл. 3. Как следует из анализа данных табл. 3, упорядочение в исследуемых сплавах Ni–Mo осуществляется по типу стационарной точки  $\{1 \ 1/2 \ 0\}$  при широком интервале значений параметров ближнего порядка.

Таким образом, как в области существования твердого раствора (сплав Ni–10.7 at.% Mo), так и вблизи его границы (сплав Ni–11.8 at.% Mo), а также при стехиометрическом составе для закаленного сплава Ni–20 at.% Mo сохраняется упорядочение по типу стационарной точки  $\{1 \ 1/2 \ 0\}$ .

## Список литературы

- [1] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М. (1967). 336 с.
- [2] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев (1983). 407 с.
- [3] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. (1974). 384 с.
- [4] D.De Fontaine. Acta Met. **23**, 5, 553 (1975).
- [5] P.R. Okamoto, I. Thomas. Acta Met. **19**, 8, 825 (1971).
- [6] S.K. Das, P.R. Okamoto, P.M.I. Fisher, I. Tomas. Acta Met. **21**, 7, 913 (1973).
- [7] G. Van Tendeloo, S. Amelinck. Acta Cryst. **B41**, 5, 281 (1985).
- [8] J.-P.A.A. Chevalier, W.M. Stobbs. Acta Met. **27**, 11, 1197 (1979).
- [9] S. Banerjee, K. Urban, M. Wilkens. Acta Met. **32**, 3, 299 (1984).
- [10] U.D. Kulkarni, S. Banerjee. Acta Met. **36**, 2, 413 (1988).
- [11] S. Banerjee, U.D. Kulkarni, K. Urban. Acta Met. **37**, 1, 35 (1989).
- [12] U.D. Kulkarni, S. Muralidhar, S. Banerjee. Phys. Stat. Sol. **A110**, 3, 331 (1988).
- [13] J.E. Spruiel, E.E. Stansbury. J. Phys. Chem. Solids **26**, 5, 811 (1965).
- [14] B. Chakravarti, E.A. Starke, C.J. Sporker, R.O. Williams. J. Phys. Chem. Solids **35**, 9, 1317 (1974).
- [15] C.J. Sparks, B. Borie. Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction / Ed. by J.B. Cohen, J.E. Millard. AIME conference. N. Y. **36**, 5, 5 (1966).
- [16] B. Borie, C.J. Sparks. Acta Cryst. **A27**, 1, 198 (1971).
- [17] В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. Ближний порядок в твердых растворах. М. (1977). 255 с.
- [18] Н.П. Кулиш, Н.А. Мельникова, П.В. Петренко, В.Г. Порошин. В сб.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов. Свердловск (1983). 145 с.
- [19] Н.П. Кулиш, П.В. Петренко, В.Г. Порошин. Особенности перевода коротковолнового рентгеновского излучения в абсолютные электронные единицы. Деп. в ВИНТИ 09.09.83, рег. № 5160–83; Металлофизика **6**, 1, 119 (1984).
- [20] P. Georgopoulos, J.B. Cohen. J. Physique **38**, 12, 7191 (1977).
- [21] P. Georgopoulos, J.B. Cohen. Modulated Structures — 1979 AIP Conf. Proc. N. Y. **53**, 21 (1979).
- [22] S. Hashimoto. Sci. Rep. RITU **A30**, 1, 44 (1981).
- [23] J.B. Cohen. Solid Stat. Phys. **39**, 131 (1986).
- [24] Н.П. Кулиш, Н.А. Мельникова, П.В. Петренко, В.Г. Порошин, Н.Л. Цыганов. Изв. вузов. Физика **32**, 2, 82 (1989).
- [25] А.Л. Грицкевич, Н.П. Кулиш, Н.А. Мельникова, П.В. Петренко, В.Г. Порошин, Н.Л. Цыганов. В сб.: Прикладная рентгенография металлов. Л. (1986). С. 108.
- [26] В.А. Морозов. Регулярные методы решения некорректно поставленных задач. Наука, Физматгиз, М. (1987). 240 с.