

PACS numbers: 61.18.Fs, 61.72.Bb, 61.72.Ji, 61.72.Yx, 62.20.Dc, 65.40.Gr

## Деформаційна та «електрохімічні» взаємодії розчинених атомів у твердих розчинах системи ГЦК-(Fe,Ni)-C та ізоморфних до неї

В. А. Татаренко, В. М. Надутов

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Наведено результати розрахунків (в межах методів статистики ґратки й статичних флуктуаційних хвиль) та аналізу енергій деформаційної взаємодії в парах домішкових атомів втілення–втілення (i–i), втілення–заміщення (i–s) і заміщення–заміщення (s–s) для твердих розчинів ГЦК-(Fe,Ni)-C й ізоморфних до них з урахуванням дискретної атомної будови кристалічної ґратки. Для розрахунку використано числові значення параметру ґратки, модулів пружності та/або параметрів (Борна–Кармана) квазіпружної сили для кристалічної ґратки розчинника, а також концентраційні коефіцієнти розширення ґратки твердого розчину через введення відповідних домішкових атомів. Встановлено, що енергія деформаційної взаємодії є немонотонно спадаючою («квазіосцилюючою») і анізотропною функцією дискретного міжатомового радіуса-вектора, а сама така взаємодія є сильною і далекосяжною. В усіх твердих розчинах на основі ГЦК-(Fe,Ni) можливе деформаційне притягання в деяких координаційних сферах. Деформаційна взаємодія домішкових атомів у  $\gamma$ -Fe є більш слабкою, ніж у  $\alpha$ -Ni, але в деяких твердих розчинах її енергії можуть мати такий самий порядок. Перевірка придатності моделі міждомішкової деформаційної взаємодії для Fe–C-аустеніту за допомогою обчислення термодинамічної активності C і характеристик близького порядку в розподілі атомів C, що визначаються за допомогою мессбауерівської спектроскопії, показала, що вона повинна бути доповненою додатковим короткодіючим «електрохімічним» відштовхуванням у першій координаційній сфері. У будь-якому разі деформаційна взаємодія повинна бути прийнята до уваги для аналізу структури і властивостей твердих розчинів втілення (заміщення) на основі ГЦК-(Fe,Ni).

Within the framework of the lattice-statics method and of the method of static fluctuation waves, the energies of strain-induced interaction of interstitial–interstitial (i–i), interstitial–substitutional (i–s), and substitutional–substitutional (s–s) impurity-atoms' pairs are calculated and analysed for f.c.c.-(Fe,Ni)-C-isomorphous solid solutions with account of discrete atomic structure of the host-crystal lattice. The lattice spacing, elastic-

ity moduli and/or quasi-elastic force (Born–von Karman) parameters of the host-crystal lattice, and concentration coefficients of the dilatation of the solid-solution lattice due to the corresponding solute atoms are the input numerical experimental data used. Energy of this interaction prove to be nonmonotonically decreasing ('quasi-oscillating') and anisotropic function of the discrete interatomic radius-vector, and itself interaction is strong and long-range. In all f.c.c.-(Fe,Ni)-base solid solutions, there is strain-induced attraction in some co-ordination shells. Generally, the strain-induced interaction between impurity atoms in  $\gamma$ -Fe is weaker than in  $\alpha$ -Ni, but in some solid solutions, it may be of the same order. The verification of applicability of the model of strain-induced interaction between impurities for Fe–C austenite by means of calculation of thermodynamical C activity and the 'short-range order' parameters of C-atoms' distribution revealed by the Mössbauer spectroscopy showed that it must be supplemented by the additional short-range 'electrochemical' repulsion inside the first co-ordination shell. In any case, the strain-induced interaction of impurity atoms must be taken into account for analysis of structure and properties of f.c.c.-(Fe,Ni)-base interstitial (substitutional) solid solutions.

Приведены результаты расчётов (в рамках методов статистики решётки и статических флуктуационных волн) и анализа энергий деформационного взаимодействия в парах примесных атомов внедрения–внедрения (i–i), внедрения–замещения (i–s) и замещения–замещения (s–s) для твёрдых растворов ГЦК-(Fe,Ni)–C (а также изоморфных им) с учётом дискретного атомного строения кристаллической решётки. Для расчёта использованы численные значения параметра решётки, модулей упругости и/или параметров (Борна–Кармана) квазиупругой силы для кристаллической решётки растворителя, а также концентрационные коэффициенты расширения решётки твёрдого раствора из-за введения соответствующих примесных атомов. Установлено, что энергия деформационного взаимодействия является немонотонно убывающей («квазиосциллирующей») и анизотропной функцией дискретного межатомного радиуса-вектора, а само такое взаимодействие является сильным и дальнедействующим. Во всех твёрдых растворах на основе ГЦК-(Fe,Ni) в некоторых координационных сферах возможно деформационное притяжение. Деформационное взаимодействие примесных атомов в  $\gamma$ -Fe является более слабым, чем в  $\alpha$ -Ni, но в некоторых твёрдых растворах его энергии могут иметь тот же самый порядок. Проверка применимости модели межпримесного деформационного взаимодействия для Fe–C-аустенита посредством вычисления термодинамической активности C и характеристик ближнего порядка в распределении атомов C, определяемых с помощью мёссбауэровской спектроскопии, показала, что оно должно быть дополнено добавочным короткодействующим «электрохимическим» отталкиванием внутри первой координационной сферы. В любом случае деформационное взаимодействие должно быть принято во внимание для анализа строения и свойств твёрдых растворов внедрения (замещения) на основе ГЦК-(Fe,Ni).

**Ключові слова:**  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Ni, C-аустеніт, деформаційна взаємодія, «електрохімічна» взаємодія, термодинамічна активність, мессбауерівська спектроскопія.

(Отримано 30 грудня 2003 р.; остаточна версія — 12 жовтня 2004 р.)

## 1. ВСТУП

Взаємодія розчинених атомів в металах була темою багатьох експериментальних і теоретичних досліджень, тому що така інформація є необхідною для розуміння основних фізичних явищ типу близького порядку, сегрегації, далекого упорядкування, дифузії, тощо. Енергії взаємодії є також потрібними для обчислень фазових рівноваг і фазової діаграми, а також механічних і фізичних властивостей твердих розчинів [1–4].

Концентраційну і температурну залежності термодинамічної активності вуглецю традиційно використовували для одержання інформації щодо міжатомової C–C-взаємодії у сплавах ГЦК-Fe–C [5–9]. Дотепер накопичено узвичаєні достовірні експериментальні дані стосовно цих характеристик [10–17], але їх апроксимацію виконано з застосуванням моделей C–C-взаємодії у межах лише I-ї або I-ї і II-ї координаційних сфер. Проте, відомо, що для численних твердих розчинів втілення і заміщення у металах саме далекосяжна деформаційна взаємодія розчинених атомів є суттєвою [1–3]. Наприклад, проведені розрахунки деформаційного внеску у взаємодію між атомами азоту у твердому розчині ОЦК-Fe–N показали, що енергії деформаційної взаємодії є відмінними від нуля і значними аж до XIV-ї координаційної сфери [1, 29].

Теорію деформаційної (і «пружної») взаємодії між атомами домішки в кубічному металі було розвинуто в роботах [1, 2] у межах моделі дискретної будови його кристалічної ґратки. Енергії парних взаємодій домішкових атомів втілення (i–i), заміщення (s–s) і втілення–заміщення (i–s) було чисельно оцінено для багатьох ОЦК- [18–30] і ГЦК-металів [24–26, 31–36, 41, 43, 44, 81].

Незважаючи на обмеження моделі парної міжатомової взаємодії, вона є корисною для розв'язання багатьох проблем фізики твердого тіла. Наприклад, у випадку ОЦК-металів, енергії парної деформаційної i–s-взаємодії були істотними для аналізу даних з внутрішнього тертя [37–40], тетрагональності ОЦТ-фази [30], атомового упорядкування N у Fe–Ni-мартенситі [80].

З іншого боку, у випадку  $\gamma$ -Fe і  $\alpha$ -Ni енергії деформаційної C–C-, N–N- та H–H-взаємодії були також розраховані [3, 26, 32, 33, 35, 36, 41–44], але при цьому використовувалися різноманітні спрощені форми динамічної матриці ГЦК-кристалу (з обмеженою протяжністю йон-йонних взаємодій) [25, 51, 52]. Ці форми фононного спектру враховують експериментальні дані (наприклад, [47–50]) стосовно дисперсійних кривих тільки для деяких симетрійних напрямків у оберненому просторі. Енергії деформаційної s–s- та i–s-взаємодії у  $\alpha$ -Ni і  $\gamma$ -Fe були оцінені тільки в декількох роботах, на-

самперед, у [3, 25, 34, 35].

Аналіз і-і-взаємодії у ОЦК-металах [1, 21, 26, 29, 30, 37, 40, 45] показав, що далекосяжна деформаційна і-і-взаємодія повинна бути доповненою додатковим короткосяжним «електрохімічним» відштовхуванням у межах найближчих координаційних сфер. Як постульовано в роботах [26, 35, 37, 40, 45], можливим джерелом такого відштовхування може бути екранована електростатична (кулонівська) взаємодія заряджених дефектів втілення. Взагалі ж, «безпосередня» («електрохімічна») взаємодія між точковими дефектами у кристалі виникає через взаємодію електричних зарядів, що формують ці дефекти, в умовах їхнього екранування вільними носіями заряду, і ефект принципу Паулі щодо заборони (виключення) у формуванні розподілу за станами тотожних частинок [3].

Підходи, що не включають ці два ефекти, а саме йонних зміщень у ґратці та «електрохімічних» взаємодій, в однаковій мірі, будуть зазнавати невдачі.

Нажаль, досконалу теорію «прямої» взаємодії розчинених атомів досі не розвинуто, і поки неможливо одержати мікроскопічно відповідні енергії для багатьох сплавів. Межу протяжності у просторі такого відштовхування (або «радіус блокування») було оцінено порівнянням результатів комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло дифузії мічених атомів [26, 45] та обчислення характеристик внутрішнього тертя релаксаційної природи (короткосяжної дифузії) [37, 40] з відповідними експериментальними даними або ж завдяки аналізу структури упорядкованих твердих розчинів [1, 46]. Було показано, що відштовхувальна взаємодія простирається аж до III-ї або IV-ї координаційної сфери.

Проте, у випадку Н-Н-взаємодії в ГЦК-металах ( $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Ni і т. д.) було показано за допомогою наближеного обчислення з використанням доступних напівемпіричних атом-атомних Н-Н-потенціалів [33, 43, 44] або моделювання дифузії [26], що додаткове відштовхування між втіленими атомами Н є слабким або відсутнім майже усюди — наприклад, на будь-якій відстані, що перевищує відстань найближчих сусідів. Це можна пояснити, враховуючи велику відстань навіть між сусідніми октаедричними міжвузловинами ГЦК-ґратки, де розташовуються втілені атоми Н. Така відстань загального місцезнаходження, зокрема, в I-й координаційній сфері, є довшою, ніж виявлений «ефективний радіус» екранованого електростатичного міжйонного Н-Н-відштовхування у ОЦК-ґратці [26, 37, 40, 45] і ніж інтервал між ядрами Н та/або між заповненими електронними оболонками, що оточують ці ядра в молекулах  $H_2$  і перекриваються.

Придатність моделі деформаційної С-С-взаємодії для опису вуглецевого аустеніту вивчали в роботах [35, 36, 41, 74]. Як тепер відомо і буде продемонстровано нижче, цю модель необхідно доповнити короткодійчим «електрохімічним» відштовхуванням (як у випадку  $\alpha$ -Fe). Наприклад, це можна здійснити в результаті обчислення

термодинамічної активності С  $a_C$  в аустеніті для різних температур  $T$  та концентрацій  $c_C$  і порівняння з експериментальними даними про  $a_C(c_C, T)$  [10–16], а також завдяки порівнянню обчислених даних з даними про розподіл атомів Fe на вузлах у різних оточеннях атомами С, отриманими за допомогою мессбауерівської спектроскопії, [8, 71, 72]. Такі спроби було зроблено в різних роботах, зокрема, [35, 36, 41, 42, 74].

Метою даної оглядової роботи є наступне:

- (а) порівняти відомі енергії деформаційної і-і-взаємодії в ГЦК-(Fe,Ni) [26, 32, 33, 35, 36, 41, 43, 44] з такими ж енергіями [74], розрахованими з використанням більш точної залежності параметру кристалічної ґратки твердого розчину від концентрації домішки втілення [65], і доступними значеннями енергій «електрохімічної» взаємодії між відповідними втіленими неметалевими атомами [54–58];
- (б) порівняти відомі [25, 34, 35, 81] та розраховані нами (адекватно до кристалографічних даних [65, 66]) енергії деформаційної s-s- або і-s-взаємодії у твердому розчині на основі кристалу ГЦК-(Fe,Ni) із доступними значеннями енергій «електрохімічних» взаємодій відповідних металевих атомів заміщення один з одним або з втіленими атомами неметалу [56, 59–63];
- (в) провести аналіз придатності моделі деформаційної С-С-взаємодії, доповненої їх короткодіючим відштовхуванням (у реальному просторі) для  $\gamma$ -Fe за допомогою порівняння результатів комп'ютерного моделювання термодинамічної активності С і непрямих параметрів просторового розподілу атомів С в аустеніті, з доступними експериментальними термодинамічними та мессбауерівськими даними [10–17, 71, 72].

## 2. ДЕФОРМАЦІЙНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ДОМІШКАМИ

### 2.1. Метода обчислення енергії деформаційної взаємодії

Багато фізичних ефектів, як відомо, залежать досить відчутно від об'ємних змін (або еквівалентно — від змін параметру кристалічної ґратки), а експериментальні дані, що заслуговують довіри, часто не є доступними, навіть для бінарних сплавів. Фундаментальні проблеми в теорії сплавів — правильний прогноз зміни середньої між-атомової відстані з їхньою концентрацією і прийняття цієї зміни до уваги. Для цього було запропоновано різноманітні емпіричні правила. Так, правило Вегарда (1921 р.) стверджує лінійну зміну параметра кристалічної ґратки з концентрацією домішки. Але прикладів систем втілення або заміщення, які строго задовольняють цьому «правилу», є дуже мало (див. деякі посилання у [67]); тому дивно, чому ж воно користується такою довгостроковою популярністю у

багатьох розрахунках. Успішне застосування цього простого співвідношення є наслідком того, що зміни параметру кристалічної ґратки при сплавланні забезпечуються пружними (деформаційними) ефектами; припускається, що у першому наближенні усі ефекти переносу заряду можна ігнорувати. Хоча ця проста модель не може використовуватись для того, щоб прогнозувати стабільність сплаву, «пружний закон», що виражений у простому правилі Веґарда, може бути дуже корисним в оцінці об'єму і енергії формування кристалічних сплавів.

Методика обчислення, яку використано у даній роботі, є основою на відповідній теорії, сформульованій Хачатуряном [1, 2] у межах підходу, що застосовує опис в оберненому просторі, і методу статистики ґратки Мацубари–Канзакі–Кривоглаза (див. бібліографію в оглядах [1–3]).

Втілені атоми є розташованими в октаедричних міжвузловинах ГЦК-кристалічної ґратки, а атоми заміщення — у її вузлах. Кожна елементарна комірка ГЦК-ґратки містить одну октаедричну міжвузловину і (умовно) один вузол. Припускається, що вектори  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{r}'$  вказують позиції примітивних елементарних комірок, у межах яких атоми сорту  $\alpha$  або  $\beta$  розташовуються у вузлах або міжвузловинах ґратки. Реальні енергії деформаційної взаємодії  $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  між домішковими атомами  $\alpha$  і  $\beta$  ( $\alpha\beta = (i-i)$  або  $(s-s)$  чи  $(i-s)$ ) у примітивних елементарних комірках, віддалених одна від одної на відстані вектора  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , розраховано за допомогою розкладання в ряд Фур'є,

$$V^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{k}'} \tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}}, \quad (1)$$

де підсумовування виконано по всім  $N_{\text{u.c.}}$  точкам квазиконтинууму  $\{\mathbf{k}'\}$  усередині першої зони Брилюена ( $BZ$ ) ГЦК-ґратки, дозволеним циклічною граничною умовою,  $\mathbf{k}'$  є хвильовим вектором, а  $\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}')$  — Фур'є-компонентою енергій деформаційної взаємодії.

Відповідно до оглядів [1–3], функція  $\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  може бути вираженою через такі параметри речовини, як концентраційні коефіцієнти розширення (стиску) кристалічної ґратки основного компоненту —  $L^i$  (через атоми втілення) та  $L^s$  (через атоми заміщення), — модулі пружності та/або частоти натуральних квазигармонійних коливань кристалу основного компоненту.

У межах суперпозиційної [2] та квазигармонійної [1–3] апроксимацій ця функція виглядає алгебраїчною сумою скалярних добутків,

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \approx -\tilde{\mathbf{F}}^{\alpha+}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{u}}^{(\beta)}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{k}'} \tilde{\mathbf{F}}^{\alpha+}(\mathbf{k}') \cdot \tilde{\mathbf{u}}^{(\beta)}(\mathbf{k}') \quad (2)$$

(для  $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ ), де  $\delta_{\alpha\beta}$  є Кронекерівським дельта-символом,

$$\tilde{\mathbf{F}}^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{F}^\alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (3)$$

є Фур'є-перетворенням сили «зчеплення»  $\mathbf{F}^\alpha(\mathbf{R})$  (сили Канзакі), що діє на ще незміщений атом основного компоненту (у вузлі  $\mathbf{R}$ ) з боку атома домішки  $\alpha$ -типу (у позиції в межах примітивної елементарної комірки, яка відповідає  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ ). Вектори  $\tilde{\mathbf{F}}^i(\mathbf{k})$  та  $\tilde{\mathbf{F}}^s(\mathbf{k})$  є параметрами речовини. У штрихованій сумі у виразі (2) доданок, що відповідає  $\mathbf{k}' = \mathbf{0}$ , опущено.

$$\tilde{\mathbf{u}}^{(\beta)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{u}^{(\beta)}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (4)$$

є Фур'є-перетворенням тієї складової вектора зсуву атома основного компоненту,  $\mathbf{u}^{(\beta)}(\mathbf{R})$  (з вузла  $\mathbf{R}$ ), що викликана атомом  $\beta$ -типу (у вузлі  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ ). У межах суперпозиційної апроксимації [2] і методу статистики ґратки, величину  $\tilde{\mathbf{u}}^{(\beta)}(\mathbf{k})$  (для  $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ ) можна знайти з рівняння умови механічної рівноваги основної ґратки,

$$\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{k})\tilde{\mathbf{u}}^{(\beta)}(\mathbf{k}) \approx \tilde{\mathbf{F}}^\beta(\mathbf{k}), \quad (5)$$

де тензор  $\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{k})$  є динамічною матрицею  $\|\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})\|$  кристалу основного компоненту;  $i, j = x, y, z$  є Декартовими індексами.

Кінцева мета обчислень динамічної матриці  $\|\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})\|$  полягає у визначенні її матричних елементів  $A^{ij}(\mathbf{k})$  для будь-якого  $\mathbf{k} \in BZ$ , якщо ми знаємо  $\|\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})\|$  при  $\mathbf{k}$  по напрямках симетрії ( $\|\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})\|$  за напрямками симетрії прямо визначається з даних про непружне розсіяння повільних нейтронів).

Динамічну матрицю  $\|\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})\|$  можна розрахувати, використовуючи параметри (Борна-Кармана) квазіпружних сил кристалічної ґратки основного компоненту. Параметри «зчеплення» (Борна-Кармана) — найбільш загальний засіб параметризувати експериментальні дисперсійні криві кристалу основного компоненту, проте апроксимація Борна-Кармана для динамічної матриці не може бути достатньо точною. Головним обмеженням цього підходу є велике збільшення в числі параметрів підгонки із збільшенням «радіусу» міжйонної взаємодії; утрудненням простої моделі сил є те, що потрібна велика кількість невідомих коефіцієнтів розкладу (20–30), якщо потенціал міжйонної взаємодії — не дуже короткосяжний. Це унеможлиблює однозначне визначення тих коефіцієнтів з доступних експериментальних даних. Числові значення цих параметрів зв'язків, визначених підгонкою за методом найменших квадратів, не обов'язково мають якийсь прямий фізичний зміст. Вони тільки забезпечують просто напівфеноменологічний опис просторової дисперсії.

Визначення реальних фізичних зв'язків не тільки має на увазі точне знання фононних частот, але й потребує також інформацію

щодо поляризації «несиметричних» фононів (див. бібліографію в огляді [48]).

Представлення динамічної матриці в термінах параметрів Борна–Кармана для ГЦК-кристалічної ґратки подано у статті [25] відповідно до [51]. (Для  $\gamma$ -Fe при 1428 К застосовувані параметри Борна–Кармана можуть також бути прийнятими згідно [47], а для  $\alpha$ -Ni при кімнатній температурі — згідно [49] або [50].)

У інших напівфеноменологічних моделях динаміки ґратки, що задовольняють умовам інваріантності потенціальної енергії ГЦК-кристалу щодо трансляцій і поворотів кристалу як жорсткого тіла, динамічна матриця, у відношенні до фононних властивостей, може бути вираженою достатньо короткосяжними (у реальному просторі) силовими параметрами. Вираз для динамічної матриці, наведений у [3, 52], через параметри центрально-симетричних парних і непарних (трьохчастинкових) короткосяжних внесків до взаємодії між йонами ГЦК-кристалу основного компонента було також приблизно отримано у [32, 33] в термінах експериментально визначених величин модулів пружності  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  й  $C_{44}$  (у Фойхтових позначеннях) [47, 53] і частот нормальних коливань, — гілок з поздовжньою ( $\omega_{LA}$ ) та двічі виродженими поперечними ( $\omega_{TA}$ ) поляризаціями (див., наприклад, [47, 48, 50]), — з  $\mathbf{k}$  (уздовж напрямків типу [100]), що відповідають точкам симетрії  $X$  на поверхні першої  $BZ$ .

Обернені Фур'є-перетворення, подібні до (1), і підсумовування ряду по  $\mathbf{k}' \in BZ$  в (2) можна виконати чисельно (з використанням комп'ютера) по  $\sim 10^7$  рівномірно розподіленим точкам [26, 33, 35, 36] або ж тільки по деяким «спеціальним» точкам «головного» значення ([32, 41]; див. також бібліографію в огляді [3]) у межах незведеного клина в першій  $BZ$  (який за об'ємом складає 1/48 частину  $BZ$ ) ГЦК-кристалічної ґратки основної речовини.

У випадку, коли Канзаківські сили «зчеплення»  $\mathbf{F}^i(\mathbf{R})$  та  $\mathbf{F}^s(\mathbf{R})$  не зануляються тільки для найближчої (I-ої) координаційної сфери вузлів навколо домішкового атома втілення або заміщення і є спрямованими (уздовж прямої лінії) від розчиненого атома домішки до атома основного компонента,  $\tilde{\mathbf{F}}^i(\mathbf{k})$  і  $\mathbf{F}^s(\mathbf{k})$  мають такий вигляд [1–3],

$$\tilde{\mathbf{F}}^i(\mathbf{k}) \approx -i \frac{a_0^2}{2} (C_{11} + 2C_{12}) L^i \begin{pmatrix} \left\| \sin\left(\frac{a_0}{2} k_x\right) \right\| \\ \left\| \sin\left(\frac{a_0}{2} k_y\right) \right\| \\ \left\| \sin\left(\frac{a_0}{2} k_z\right) \right\| \end{pmatrix} e^{-i(k_x+k_y+k_z)\frac{a_0}{2}} \quad (6)$$



$$\tilde{\mathbf{F}}^s(\mathbf{k}) \approx -i \frac{a_0^2}{4} (C_{11} + 2C_{12}) L^s \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{a_0}{2} k_x\right) \left[ \cos\left(\frac{a_0}{2} k_y\right) + \cos\left(\frac{a_0}{2} k_z\right) \right] \\ \sin\left(\frac{a_0}{2} k_y\right) \left[ \cos\left(\frac{a_0}{2} k_z\right) + \cos\left(\frac{a_0}{2} k_x\right) \right] \\ \sin\left(\frac{a_0}{2} k_z\right) \left[ \cos\left(\frac{a_0}{2} k_x\right) + \cos\left(\frac{a_0}{2} k_y\right) \right] \end{pmatrix}, \quad (7)$$

відповідно  $(k_x, k_y, k_z)$  — Декартові компоненти вектора  $\mathbf{k}$ . Величина  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$  є («пружнім») модулем об'ємного стиснення кристалу основного компоненту,  $a_0$  є довжиною ребра найменшої умовної кубічної елементарної комірки чистої (без домішок) ГЦК-ґратки основного компоненту.

Ясно, що маємо термінову потребу у простому правилі, за яким можна було б оцінити  $L^i$  або  $L^s$  за відомою зміною параметру кристалічної ґратки (середньою зміною атомного об'єму) з концентрацією домішки у твердому розчині, тобто концентраційні коефіцієнти розширення (стиску) кристалічної ґратки основного компоненту,  $L^i$  або  $L^s$ , можна отримати відповідно до залежності параметра кристалічної ґратки твердого розчину  $a = a(\{c_\alpha\}, T)$  від відносної концентрації  $c_\alpha$  ( $\alpha = i, s$ ):

$$L^\alpha = a_0^{-1} \left. \frac{\partial a}{\partial c_\alpha} \right|_{c_\alpha=0}, \quad (8)$$

де  $c_\alpha$  є відношенням числа втілених атомів розчиненої речовини до числа атомів розчинника (для  $L^i$ ) або ж атомна частка розчиненої речовини серед усіх атомів заміщення (для  $L^s$ ).

Для того, щоб визначити значення  $L^i$  та  $L^s$ , необхідно використовувати концентраційну залежність  $a$  у межах області рівноваги ГЦК-фази. Для  $\gamma$ -Fe це було б можливим тільки при високих температурах, а дані для C у  $\gamma$ -Fe є обмеженими [64]. Проте, обчислені відповідно до них значення  $L^i$  слабко залежать від температури. Це означає, що доступні результати рентгенівських вимірювань можна використовувати для оцінювання значень  $L^i$  (та й  $L^s$ ) як для кімнатної температури, так і для підвищеної температури, коригуючи їх на теплове розширення. Наприклад, у випадку домішок C або N [65] такий підхід було застосовано для залишкового аустеніту [35] або ж недеформованого вихідного аустеніту [32, 41] відповідно, а також для рівноважних твердих розчинів на основі  $\gamma$ -Fe — у випадку домішок Ni і Mn за даними [66, 67] та [68], відповідно. Для атомів іншого елемента заміщення значення  $L^s$  можна отримати [35] відповідно до даних про зміни параметру кристалічної ґратки твердих розчинів  $\gamma$ -Fe–Ni через той третій елемент. При цьому параметр кристалічної ґратки бінарного розчину  $\gamma$ -Fe–Ni з тією ж самою концентрацією Fe, як у триком-

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри, що використані для обчислення.

Модулі пружності, ГПа			$a_0, \text{Å}$	$L^i$	$L^i$	$L^i$	$L^s$	$L^s$	$L^s$
$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$		C	N	H	Ni	Fe	Mn
γ-Fe при 1428 К [47]: 154 122 77			(1428 К) 3,666	0,196 0,210	0,202 0,224	0,080	-0,007 0,001	0,000	0,032
α-Ni при 298 К [53]: 245,3 146,1 124,7			(298 К) 3,5243	0,210	0,227		0,000	0,034	
α-Ni при 500 К [53]: 239,6 149,0 115,9			(500 К) 3,52	0,210		0,077	0,000	0,033	
α-Ni при 760 К [53]: 223,2 146,4 105,8			(760 К) 3,5507			0,057	0,000	0,033	
Дані про параметри ґратки розчину цит. за:			[70], [67], [33]	[65]	[65]	[43]	[66], [67]	[66]	[68]

понентнім розчині, має використовуватися як  $a_0$ .

Числові значення коефіцієнтів  $L^i$  та  $L^s$ , які наведено у табл. 1, не можна розглядати як остаточні і вони мають бути визначені більш точно у майбутньому, виходячи з нових достовірних експериментальних даних. Саме тому енергії взаємодії подаються у формі, що є зручною для обчислення з довільними значеннями коефіцієнтів  $L^i$  та  $L^s$  [1, 3, 20, 25, 26, 34–36]. Результати таких обчислень дозволяють легко одержати числові значення енергій взаємодії для будь-яких розчинених атомів у γ-Fe або α-Ni без додаткової комп'ютерної процедури. Для цього достатньо використати числові значення  $L^i$  й  $L^s$ , властиві відповідному твердому розчину. Результати тих числових розрахунків (далі — коефіцієнтів  $\mathcal{A}^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ) наведено у наступних таблицях 2–4 цього ж розділу.

Енергії  $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , обчислені (наприклад, у [35] за параметрами Борна–Кармана, які отримано в [47]) для 1428 К, є строго прийнятними для цієї температури. Проте ми будемо використовувати ці енергії в статистико-термодинамічному аналізі для різноманітних температур і для порівняння з енергіями взаємодії домішок у α-Ni, розрахованими для іншої температури (наприклад, для кімнатної і 500 К). Маємо зауважити, що деформаційна взаємодія між домішковими атомами у деяких розчинах на основі γ-Fe виявляється [35, 36] майже такою ж самою, що й в деяких розчинах на основі α-Ni (див. рис. 1–3 далі), незважаючи на різниці складів тих твердих розчинів та їхніх температур (навіть у 900–1100 К). Тому, звичайно приймається, що енергії міжатомових взаємодій залежать слабо від температури.

## 2.2. Результати та їх обговорення

Оскільки  $\tilde{\mathbf{F}}^i(\mathbf{k})$  та  $\tilde{\mathbf{F}}^s(\mathbf{k})$  є лінійними функціями коефіцієнтів  $L^i$  та  $L^s$

[1, 3, 20, 25, 26, 34–36], відповідно, з (2) і (5) випливає, що енергії  $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  є пропорційними добуткові  $L^\alpha L^\beta$ :

$$V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \mathcal{A}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') L^\alpha L^\beta, \quad (9)$$

де всі три набори універсальних параметрів  $\{\mathcal{A}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$ ,  $-\{\mathcal{A}^{ii}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$ ,  $\{\mathcal{A}^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$  і  $\{\mathcal{A}^{is}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$ , — є такими ж самими для усіх твердих розчинів на основі спільної кристалічної ґратки ( $\gamma$ -Fe або  $\alpha$ -Ni). Таблиці 2–4 містять числові значення відповідних множників  $\{\mathcal{A}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$  для різноманітних відстаней  $\mathbf{R} = \mathbf{r}-\mathbf{r}'$ ; їх було знайдено у чисельних (комп'ютерних) розрахунках. Вони прийнятні для прямої (тобто без того, щоб застосовувати чисельні методи) оцінки енергій «парної» деформаційної взаємодії за умови, що концентраційні коефіцієнти дилатації кристалічної ґратки основного компоненту (щодо відповідних атомів заміщення та втілення), —  $L^s$  й  $L^i$ , — є відомими. Для деяких специфічних твердих розчинів числові значення енергій взаємодії також подано в цих табл. 2–4.

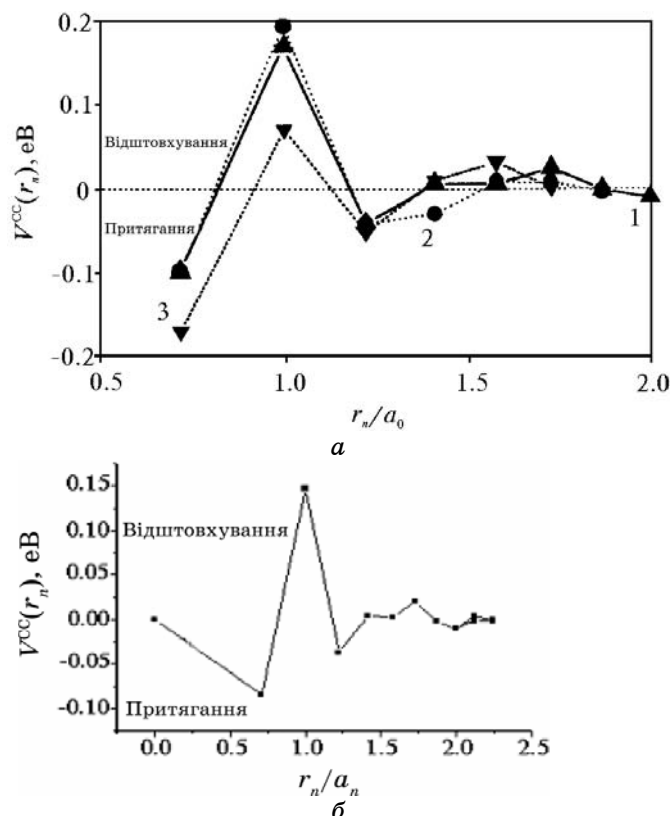
### 2.2.1. Деформаційна взаємодія i–i

Знак  $V^{ii}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  визначається знаком  $\mathcal{A}^{ii}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ ; від'ємна енергія взаємодії означає притягання, а позитивна енергія — відштовхування.

Видно (табл. 2 і рис. 1), що ці енергії деформаційної взаємодії є анізотропними і «квазиосцилюючими» функціями від  $(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ . Має місце «значне» притягання у I-й і III-й координаційних сферах,

**ТАБЛИЦЯ 2.** Енергії (в еВ) «парної» деформаційної взаємодії між атомами домішки втілення (i–i) у  $\gamma$ -Fe при 1428 К (числа під горизонтальними роздільними рисками оцінено в роботі [35]) або в  $\alpha$ -Ni при 500 К.

$2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/a_0$	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411	420
Сфера	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IXa	IXb	X
$ \mathbf{r}-\mathbf{r}' /a_0$	$\approx 0,71$	1	$\approx 1,22$	$\approx 1,41$	$\approx 1,58$	$\approx 1,73$	$\approx 1,87$	2	$\approx 2,12$	$\approx 2,12$	$\approx 2,24$
Для $\gamma$ -Fe: $\mathcal{A}^{ii}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ [35, 36]	-2,209	+3,827	-0,957	+0,095	+0,085	+0,523	-0,046	-0,269	+0,110	-0,034	-0,037
$V^{cc}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,085	+0,147	-0,037	+0,004	+0,003	+0,020	-0,002	-0,010	+0,004	-0,001	-0,001
$V^{nn}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,097	+0,169	-0,042	+0,004	+0,004	+0,023	-0,002	-0,012	+0,005	-0,001	-0,002
$V^{hh}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,090	+0,156	-0,039	+0,004	+0,003	+0,021	-0,002	-0,011	+0,004	-0,001	-0,002
Для $\alpha$ -Ni:	-0,110	+0,192	-0,048	+0,005	+0,004	+0,026	-0,002	-0,013	+0,006	-0,002	-0,002
$V^{cc}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,014	+0,024	-0,006	+0,001	+0,001	+0,003	$-3 \cdot 10^{-4}$	-0,002	+0,001	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-4}$
$V^{cc}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,115	+0,139	-0,038	+0,029	+0,005	+0,007	-0,003	-0,009	+0,007	-0,001	$+9 \cdot 10^{-4}$
$V^{hh}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,015	+0,019	-0,005	+0,004	$+6 \cdot 10^{-4}$	$+9 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-4}$	-0,001	$+9 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-4}$	$+1 \cdot 10^{-4}$



**Рис. 1.** Залежність енергій деформаційної С–С взаємодії від приведеної дискретної відстані  $r_n/a_0$  ( $n = I, II, \dots$ ) між атомами С в  $\gamma$ -Fe [35, 36] (1),  $\alpha$ -Ni [26, 35, 36] (2),  $\gamma$ -Fe [41] (3) (а), а також у  $\gamma$ -Fe (дана робота) (б).

«сильне» відштовхування — у II-й сфері, і достатньо вагома неслабка взаємодія — у VI-й і VIII-й сферах. Також видно, що С–С або N–N взаємодії простираються більш ніж на дві сфери, що треба брати до уваги, зокрема, в аналізі термодинамічних властивостей [2] або мессбауерівських спектрів аустеніту [8, 72].

Наведені енергії С–С (рис. 1), N–N і H–H взаємодій (табл. 2) відрізняються від даних робіт [41], [32] і [43], відповідно. Як відзначено в [35, 36], таке, можливо, пов'язано із спрощеною формою динамічної матриці  $\|A^{\mu}(\mathbf{k})\|$ , яку використано у [32, 41, 43]. Проте, інша причина різниці полягає у «грубій» оцінці енергій взаємодії [32, 41, 43] внаслідок припущення щодо простягання міжатомової і–і-взаємодії у  $\gamma$ -Fe і  $\alpha$ -Ni в межах лише шести координаційних міжвузловинних сфер. У результатах, наведених на рис. 1 і в табл. 2, деформаційну і–і взаємодію враховано, принаймні, в межах десяти координаційних сфер.

Обчислення коефіцієнтів  $\{A^{ii}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}$  для багатьох ГЦК-металів

[25] і енергій деформаційної Н-Н взаємодії у Pd [26] і  $\alpha$ -Ni [33], які виконано з використанням різноманітних форм  $\|A^{ij}(\mathbf{k})\|$ , зокрема, динамічної матриці, застосованої в даній роботі, дали результати, що задовільно узгоджуються з даними інших досліджень [24, 31]. Цей факт і результати обчислення Н-Н взаємодій у  $\alpha$ -Ni [33] дають підстави бути впевненими у достовірності значень енергій деформаційної взаємодії, наведених у табл. 2 і, зокрема, більш точних, ніж ті, що подані в роботах [32, 41, 43].

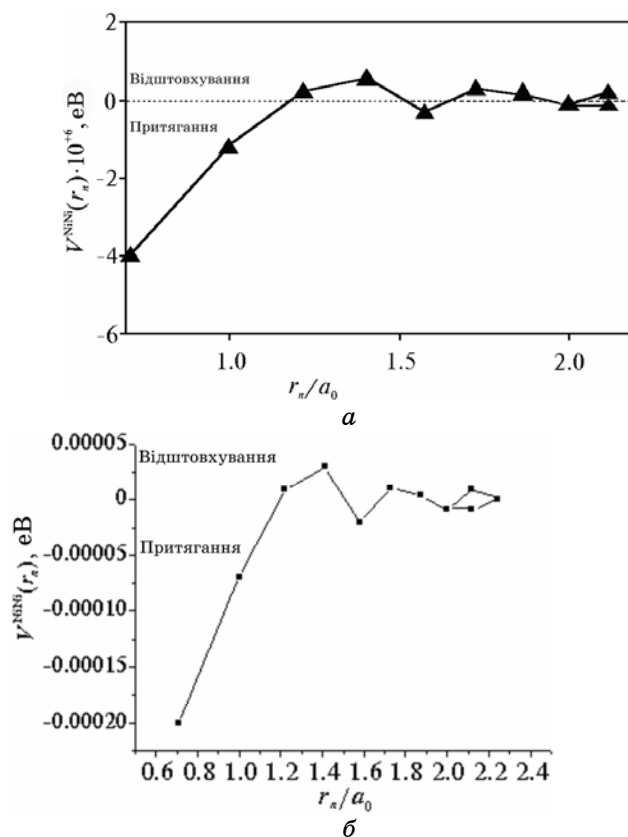
Порівняння С-С і Н-Н взаємодій у  $\alpha$ -Ni, представлених у табл. 2 і в [33], з однієї сторони, та на рис. 1, а і в [26], з іншої сторони, показує, що відповідні функції, — енергії взаємодії, — мають істотно різні залежності від відстані між атомами (див., наприклад, знаки їх значень у IV-й координаційній сфері). Така відмінність є пов'язаною з різними формами динамічної матриці  $\|A^{ij}(\mathbf{k})\|$  головного ГЦК-кристалу, що використані у цих роботах [26] та [33].

### 2.2.2. Деформаційна взаємодія s-s

Результати розрахунків  $V^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  наведено у табл. 3 та на рис. 2. Має місце помітне притягання у перших двох координаційних сферах, принаймні, між однотипними атомами домішок заміщення, наприклад, в парах Ni-Ni та Mn-Mn у  $\gamma$ -Fe або ж в парах Fe-Fe у  $\alpha$ -Ni. При збільшенні міжатомової відстані спостерігається «квазиосцилюючий» характер  $\mathcal{A}^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  (і  $V^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ ). (Знак  $V^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  також ви-

**ТАБЛИЦЯ 3.** Енергії (в еВ) «парної» деформаційної взаємодії між атомами домішок заміщення (s-s) у  $\gamma$ -Fe при 1428 К (числа під горизонтальними роздільними рисками — з роботи [35]) або в  $\alpha$ -Ni при кімнатній температурі.

$2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/a_0$	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
Сфера	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IXa	IXb
$ \mathbf{r}-\mathbf{r}' /a_0$	$\approx 0,71$	1	$\approx 1,22$	$\approx 1,41$	$\approx 1,58$	$\approx 1,73$	$\approx 1,87$	2	$\approx 2,12$	$\approx 2,12$
Для $\gamma$ -Fe: $\mathcal{A}^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ [35]	-4,007	-1,230	+0,171	+0,500	-0,365	+0,222	+0,075	-0,175	+0,161	-0,166
$V^{NiNi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	$\frac{-2 \cdot 10^{-4}}{-4 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{-7 \cdot 10^{-5}}{-1 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{+9 \cdot 10^{-6}}{+2 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{+3 \cdot 10^{-5}}{+5 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{-2 \cdot 10^{-5}}{-4 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{+1 \cdot 10^{-5}}{+2 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{+4 \cdot 10^{-6}}{+8 \cdot 10^{-8}}$	$\frac{-9 \cdot 10^{-6}}{-2 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{+9 \cdot 10^{-6}}{+2 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{-9 \cdot 10^{-6}}{-2 \cdot 10^{-7}}$
$V^{NiMn}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	$\frac{+9 \cdot 10^{-4}}{-1 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{+3 \cdot 10^{-4}}{-4 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{-4 \cdot 10^{-5}}{+5 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{-1 \cdot 10^{-4}}{+2 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{+9 \cdot 10^{-5}}{-1 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{-5 \cdot 10^{-5}}{+7 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{-2 \cdot 10^{-5}}{+2 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{+4 \cdot 10^{-5}}{-6 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{-4 \cdot 10^{-5}}{+5 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{+4 \cdot 10^{-5}}{-5 \cdot 10^{-6}}$
$V^{MnMn}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,004	-0,001	+2·10 <sup>-4</sup>	+5·10 <sup>-4</sup>	-4·10 <sup>-4</sup>	+2·10 <sup>-4</sup>	+8·10 <sup>-5</sup>	-2·10 <sup>-4</sup>	+2·10 <sup>-4</sup>	-2·10 <sup>-4</sup>
Для $\alpha$ -Ni: $\mathcal{A}^{ss}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ [25]	-4,16	-1,10	+0,22	+0,60	-0,30	+0,05	+0,07	-0,14	+0,18	-0,11
$V^{FeFe}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	-0,0048	-0,0013	+0,0003	+0,0007	-0,0003	+6·10 <sup>-5</sup>	+8·10 <sup>-5</sup>	-0,0002	+0,0002	-0,0001



**Рис. 2.** Залежність енергій деформаційної Ni–Ni взаємодії від приведенної дискретної міжвузловинної відстані  $r_n/a_0$  ( $n = \text{I, II, ...}$ ) між атомами Ni у  $\gamma\text{-Fe}$ : згідно [35] (а) і даної роботи (б).

значається знаком коефіцієнту  $\mathcal{A}^{\text{ss}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ .) Оскільки значення коефіцієнтів  $\{\mathcal{A}^{\text{ss}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}$  мають однаковий порядок для  $\alpha\text{-Ni}$  і  $\gamma\text{-Fe}$  (табл. 3; [25, 35]), розбіжності між відповідними енергіями взаємодії домішкових атомів у цих металах визначаються значеннями  $L^s$  для окремих твердих розчинів.

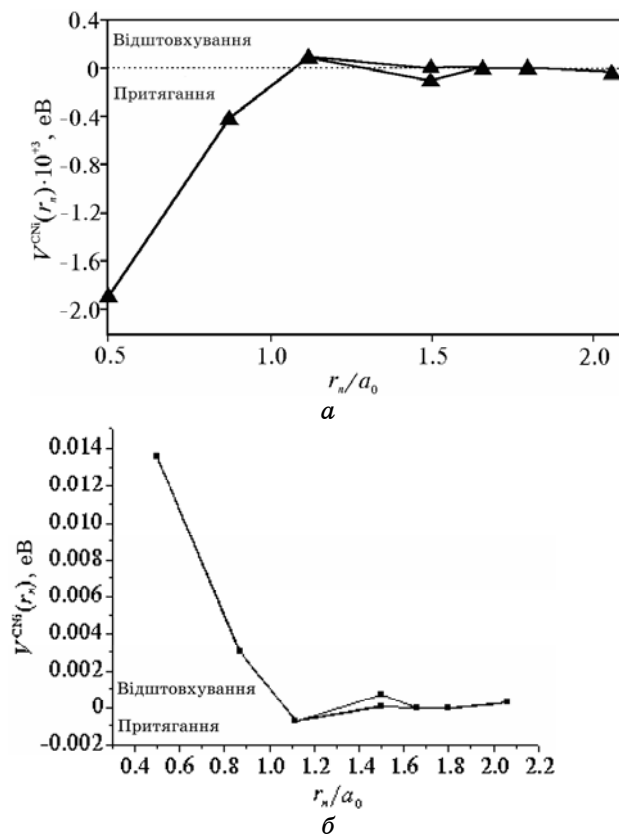
### 2.2.3. Деформаційна взаємодія і–s

Завдяки тому, що усі дефекти втілення розширюють кристалічну ґратку, маємо  $L^i > 0$ , і знак  $V^{\text{is}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  визначається знаком добутку  $\mathcal{A}^{\text{is}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  та  $L^s$  у (9).

У перших двох координаційних сферах маємо  $\mathcal{A}^{\text{is}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') < 0$ . У більш далеких сферах енергія взаємодії є анізотропною і «квазиосцилюючою» функцією  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  (табл. 4 і рис. 3).

**ТАБЛИЦЯ 4.** Енергії (в еВ) «парної» деформаційної взаємодії домішкових атомів втілення-заміщення (i-s) у  $\gamma$ -Fe при 1428 К.

$2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/a_0$	100	111	210	221	300	311	320	410
Сфера	I	II	III	IVa	IVб	V	VI	VII
$ \mathbf{r}-\mathbf{r}' /a_0$	0,5	$\approx 0,87$	$\approx 1,12$	1,5	1,5	$\approx 1,66$	$\approx 1,8$	$\approx 2,06$
У $\gamma$ -Fe:								
$\mathcal{A}^{is}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [35]$	-9,448	-2,061	+0,469	-0,064	-0,465	+0,001	+0,007	-0,186
$V^{CNi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ : за на-	<u>+0,0136</u>	<u>+0,0030</u>	<u>-0,0007</u>	<u>+9 \cdot 10^{-5}</u>	<u>+0,0007</u>	<u>-1 \cdot 10^{-6}</u>	<u>-1 \cdot 10^{-5}</u>	<u>+0,0003</u>
шими даними	+0,0146	+0,0032	-0,0007	+0,0001	+0,0007	-2 \cdot 10^{-6}	-1 \cdot 10^{-5}	+0,0003
за даними [35]	-0,0019	-0,0004	+9 \cdot 10^{-5}	-1 \cdot 10^{-5}	-9 \cdot 10^{-5}	+2 \cdot 10^{-7}	+1 \cdot 10^{-6}	-4 \cdot 10^{-5}
	-0,0020	-0,0004	+0,0001	-1 \cdot 10^{-5}	-0,0001	+2 \cdot 10^{-7}	+1 \cdot 10^{-6}	-4 \cdot 10^{-5}
$V^{CMn}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$	<u>-0,0593</u>	<u>-0,0129</u>	<u>+0,0029</u>	<u>-0,0004</u>	<u>-0,0029</u>	<u>+6 \cdot 10^{-6}</u>	<u>+5 \cdot 10^{-5}</u>	<u>-0,0012</u>
	-0,0635	-0,0138	+0,0032	-0,0004	-0,0031	+7 \cdot 10^{-6}	+5 \cdot 10^{-5}	-0,0012



**Рис. 3.** Залежність енергій деформаційної взаємодії між атомами С і Ni від приведеної дискретної відстані міжвузловина-вузол  $r_n/a_0$  ( $n = I, II, \dots$ ) у  $\gamma$ -Fe: згідно [35] (а) і даної статті (б).

У випадку, коли атоми заміщення (наприклад, Mn у  $\gamma$ -Fe або ж Fe у  $\alpha$ -Ni) розширюють кристалічну ґратку основного компоненту ( $L^s > 0$ ; табл. 1), спостерігається і-s-притягання в I-й і II-й координаційних сферах з максимальним притяганням у I-й сфері (табл. 4).

Навпаки, коли атом заміщення (наприклад, Ni у  $\gamma$ -Fe) стискає кристалічну ґратку матричного компонента ( $L^s < 0$ ; табл. 1), в перших двох сферах виникає і-s-відштовхування і слабке і-s-притягання в III-й сфері (табл. 4). Це притягання є слабким, оскільки значення  $|\mathcal{A}^{is}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|$  у III-й сфері приблизно в 20 разів менше, ніж у I-й.

Тому і-s-притягання може бути суттєвим у  $\gamma$ -Fe тільки в тому випадку, коли атоми заміщення (s) розширюють кристалічну ґратку, тобто ( $L^s > 0$ ). У цьому випадку і-s-притягання в I-й координаційній сфері може мати такий самий порядок або ж бути навіть більш сильним, ніж і-i-притягання (див. енергії для C-C або H-H у табл. 2 та C-Mn у табл. 4), тому що саме в I-й сфері значення  $|\mathcal{A}^{is}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|$  є понад учетверо більшим за коефіцієнт  $|\mathcal{A}^{ii}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|$  (що удвічі менший навіть за  $|\mathcal{A}^{ss}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|$  в I-й сфері).

Для порівняння у табл. 4 наведено розподіл енергій взаємодії C-Ni за координаційними сферами для випадку розташування втілених атомів C в октаедричних позиціях у  $\gamma$ -Fe з легуючими атомами Ni, що заміщують вузли, який було розраховано у даній роботі і незалежно у роботі [35].

Видно, що оцінена нами міжатомова взаємодія (рис. 3, б) є сильною в усіх координаційних сферах (на відміну від розрахованих даних роботи [35] — рис. 3, а). Зокрема, через  $L^s < 0$  ця взаємодія є в основному відштовхувальною. Головна відмінність між нашими даними і результатами роботи [35] полягає у наступному. У випадку, коли атом заміщення стягує кристалічну ґратку ( $L^s < 0$ ; див., наприклад, [66] про вплив Ni на параметр  $a$   $\gamma$ -Fe), і-s-притягання в  $\gamma$ -Fe (у III-й координаційній сфері і далі) є досить слабким (на відміну від набагато ще більш слабкого, але відштовхування в III-й сфері і далі, відповідно, у  $\gamma$ -Fe за даними [35]; рис. 3, а).

Насамкінець, маємо також усвідомити той факт, що деформаційна взаємодія — не єдиний внесок у і-s-взаємодію домішок, і вона повинна бути доповненою «електрохімічною» взаємодією, подібно до випадку розчинів заміщення-втілення у ОЦК-металах [38–40].

### 3. «ЕЛЕКТРОХІМІЧНА» ВЗАЄМОДІЯ РОЗЧИНЕНИХ АТОМІВ

Для того, щоб обчислити енергії прямих «електрохімічних» взаємодій атомів заміщення та (або) втілення у твердих розчинах ГЦК-(Fe,Ni)-C, найбільш істотними (і дещо новими для аналізу) потенціалами міжатомових взаємодій, які можна порівняти один з одним і використати в розрахунках, є, зокрема, такі:

(I) вираз для енергії [59]



$$\varphi^{\text{NiNi}}(r) = -U_0(1 + \mathfrak{K}) \exp(-\mathfrak{K}),$$

$$\mathfrak{K} = B(r/r_0 - 1) + C(r/r_0 - 1)^2 + D(r/r_0 - 1)^3 \quad (r < r_q),$$

де  $U_0$  — енергія роз'єднання (когезійна енергія зчеплення із знаком «-») парного «сполучення»,  $r_0$  — рівноважна відстань для парного «сполучення»,  $r_q$  — ефективний радіус дії потенціалу для Ni–Ni взаємодії з  $U_0 \approx 0,6150$  еВ,  $r_0 \approx 2,48$  Å,  $r_q \approx 3,35$  Å та  $B \approx 5,21$ ,  $C \approx -2,38$ ,  $D \approx 2,38$  [60];

(II) потенціал Леннард-Джонса

$$\varphi^{\text{NiNi}}(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\},$$

$\varepsilon = 0,518914994$  еВ,  $\sigma = 2,28$  Å [61];

(III) узагальнений потенціал Леннард-Джонса

$$\varphi^{\text{NiNi}}(r) = D \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{m_1} - \frac{m_1}{m_2} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{m_2} \right\},$$

$D = 30,61803872$  еВ/атом,  $r_0 = 2,26010$  Å,  $m_1 = 9,9315$ ,  $m_2 = 9,4481$  для Ni–Ni-пари атомів [62, 63];

(IV) потенціал Борна–Майєра

$$\varphi^{\alpha\beta}(r) = Ae^{-br} \quad (R_l \leq r \leq R_u),$$

де  $\alpha, \beta = \text{Ni, Fe, i}$ , зокрема, для взаємодії атомів у парах Ni–Ni:  $A \approx 13271$  еВ,  $b \approx 3,56819$  Å<sup>-1</sup>,  $R_l \approx 0,79376559$  Å,  $R_u \approx 1,85211971$  Å або ж  $R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648)$  Å; для взаємодії атомів Fe–Fe:  $A \approx 11931$  еВ,  $b \approx 3,57730$  Å<sup>-1</sup>,  $R_l \approx 0,79376559$  Å,  $R_u \approx 1,85211971$  Å або ж  $R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648)$  Å; для взаємодії атомів у парах Fe–Ni:  $A \approx 12583,17531$  еВ,  $b \approx 3,572745$  Å<sup>-1</sup>,  $R_l \approx 0,79376559$  Å,  $R_u \approx 1,85211971$  Å або  $R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648)$  Å [56].

Як встановлено в роботах [1, 3, 29, 30, 32, 33, 41–44, 74] та інших, потенціали атом-атомних взаємодій міжвузловинних атомів мають бути розраховані в такий спосіб:

(V) за формулою Борна–Майєра

$$\varphi^{\text{C}\beta}(r) = Ae^{-br} \quad (R_l \leq r \leq R_u),$$

де  $\beta = \text{C, Ni, Fe, i}$  для «контактного» відштовхування атомів C–C:  $A \approx 1316,1$  еВ,  $b \approx 3,80959$  Å<sup>-1</sup>,  $R_l \approx 0,52917706$  Å,  $R_u \approx 1,58753118$  Å або  $R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648)$  Å; для «контактного» відштовхування атомів у парах C–Fe:  $A \approx 3962,624016$  еВ,  $b \approx 3,693445$  Å<sup>-1</sup>,  $R_l \approx (0,52917706 - 0,79376559)$  Å,  $R_u \approx (1,58753118 - 1,85211971)$  Å або

**ТАБЛИЦЯ 5.** Енергії (в еВ) центральної силової «електрохімічної» взаємодії між октаедричними втіленими атомами С від зведеної дискретної відстані міжвузловина-міжвузловина  $r_n/a_0$  ( $n = I, II, \dots$ ) у  $\gamma$ -Fe (з  $a_0 = 3,666 \text{ \AA}$  [70]).

$2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/a_0$	110	200	211	220	310	222
Сфера	I	II	III	IV	V	VI
$ \mathbf{r} - \mathbf{r}' /a_0 = r_n/a_0$	$1/\sqrt{2} \approx 0,71$	1	$\sqrt{6}/2 \approx 1,22$	$\sqrt{2} \approx 1,41$	$\sqrt{5}/\sqrt{2} \approx 1,58$	$\sqrt{3} \approx 1,73$
$\varphi^{CC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [55]$	+0,163	-0,003	-0,002	-0,001	-0,0005	-0,0003
$\varphi^{CC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [54]$	+0,240	-0,003	-0,003	-0,001	-0,0007	-0,0004

$R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648) \text{ \AA}$ ; для «контактного» відштовхування атомів у парах С-Ni:  $A \approx 4179,229964 \text{ еВ}$ ,  $b \approx 3,68889 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R_l \approx (0,52917706 - 0,79376559) \text{ \AA}$ ,  $R_u \approx (1,58753118 - 1,85211971) \text{ \AA}$  або ж  $R_u \approx (3,17506236 - 4,23341648) \text{ \AA}$  [56];

(VI) за формулою Букингема,

$$\varphi^{CC}(r) \approx B_{CC} \exp(-C_{CC}r) - A_{CC}/r^6,$$

для (несполучної) міжатомової С-С взаємодії, де параметри  $B_{CC} = 3105 \text{ еВ}$ ,  $C_{CC} = 3,68 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $A_{CC} = 18,26 \text{ еВ} \cdot \text{\AA}^6$  [55] або ж  $B_{CC} = 3627 \text{ еВ}$ ,  $C_{CC} = 3,6 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $A_{CC} = 24,63 \text{ еВ} \cdot \text{\AA}^6$  [54] (відповідні параметри потенціалів  $\varphi^{NN}(r)$  і  $\varphi^{HH}(r)$  для несполучних міжатомових N-N і H-H взаємодій можна знайти також у роботах [54, 55]).

Наприклад, розраховані значення енергій «електрохімічної» взаємодії  $\varphi^{CC}(r_n)$  атомів у парах С-С в межах найближчих шістьох координаційних сфер ( $n = I, II, \dots, VI$ ) у  $\gamma$ -Fe [41] наведено в табл. 5.

Для того, щоб перевірити придатність моделі, що включає деформаційну взаємодію, для опису твердих розчинів, зокрема, на основі  $\gamma$ -Fe, і необхідність врахування короткосяжного відштовхування через, наприклад, екрановану Кулонівську взаємодію (відповідно до [35, 36]), приймаючи до уваги взаємодію С-С у шістьох або вісьмох (десятьох) координаційних сферах, розглянемо термодинамічну активність С в аустеніті, а також розподіл атомів Fe з різноманітними оточеннями атомами С («близький порядок»), відтворений за допомогою аналізу даних месбауерівської спектроскопії.

#### 4. ТЕРМОДИНАМІЧНА АКТИВНІСТЬ С У Fe-C-AУСТЕНІТІ

##### 4.1. Статистично-термодинамічний метод обчислень

Для розрахунку концентраційної й температурної залежностей термодинамічної активності С використовують підхід, застосований Марчом і Торном [9] до Fe-C-аустеніту. Цей підхід обирають саме тому, що його можна легко поширити для далекосяжної С-С-взаємодії. Ви-

раз для активності С можна представити у формі, наведеній у [7–9],

$$a_C = a_{\text{conf}} \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right), \quad (10)$$

де  $a_{\text{conf}}$  є конфігураційний множник, який залежить безпосередньо від розподілу атомів С;  $\exp\{\Delta G/(k_B T)\}$  — множник, що враховує неконфігураційний вираз;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (де  $\Delta H$  і  $\Delta S$  — відносна парціальна ентальпія і неконфігураційна парціальна ентропія втілених атомів С), тобто різниця між питомими ізобарично-ізотермічними термодинамічними потенціалами (на атом С) у «стандартному» стані, наприклад графітовому [11], і необмежено розведеному твердому розчині Fe–С;  $k_B$  — Больцманова стала,  $T$  — абсолютна температура.

Якщо ефект «блокування» [1, 3, 4, 73] у парах С–С є імовірним, то задовільне наближення забезпечується представленням довільної ймовірності зустріти 12 незаповнених найближчих міжвузловин навколо даної «доступної» міжвузловини чотирма статистично незалежними ідентичними «триплетами», скомпонованими з трьох зкорельовано незаповнених міжвузловин; в межах цього припущення [73]

$$a_{\text{conf}} \approx \Gamma_C^{(4)} \frac{c_C(1-c_C)^3}{(1-4c_C)^4},$$

де коефіцієнт пропорційності є температурно-залежним:  $\Gamma_C^{(4)} = \Gamma_C^{(4)}(T)$ .

Беручи до уваги те, що для необмежено розведеного бінарного твердого розчину втілення  $a_{\text{conf}} \cong c_C/(1-c_C)$  [5], неконфігураційний коефіцієнт можна оцінити з експериментальних даних стосовно  $a_C$ . Для малої концентрації С, коли  $c_C \ll 1$ ,

$$a_C \cong \{c_C/(1-c_C)\} \exp\{\Delta G/(k_B T)\} \quad (11)$$

де  $c_C = N_C/N_{\text{Fe}}$ , а  $N_C$  та  $N_{\text{Fe}}$  є повними числами атомів С та Fe у розчині, відповідно. Експериментальні значення  $a_C$  для  $c_C \leq 0,02$  ( $\leq 0,03$  при 1073 К) і «теоретичну» точку ( $c_C = 0$ ,  $a_C = 0$ ) було використано у [35, 36], для того, щоб розрахувати фактор  $\exp\{\Delta G/(k_B T)\}$  при декількох температурах за допомогою методу найменших квадратів. Оцінені значення  $\exp\{\Delta G/(k_B T)\}$  [35, 36] наведено у табл. 6; вони є трохи відмінними від значень, визначених у [6] із застосуванням дещо іншого набору експериментальних даних з термодинамічної активності вуглецю у Fe–С-аустеніті. (Див. також бібліографію у [4].)

Алгоритм розрахунку конфігураційного фактору  $a_{\text{conf}}$ , який застосовує процедуру Монте-Карло, пояснено детально у [7, 9, 74]. Ідея цього методу полягає у наступному. Для кожного члена статистичного ансамблю, згенерованого впродовж моделювання, розраховується лише фрагмент статистичної суми системи, а саме та її частина, яка обумовлена віртуальним внесенням одного нового атому С серед інших із зафіксованими положеннями. Цю суму усереднюють

**ТАБЛИЦЯ 6.** Енергії  $W^{CC}(r_1)$  (у еВ) повної («електрохімічної» + деформаційної) С–С взаємодії у І-й координаційній сфері, одержані завдяки розрахунку термодинамічної активності С у аустеніті.

$T, K$	$N_{\text{exp}}$	Посилання	$\exp\{\Delta G/(k_B T)\}$ [35, 36]	$W^{CC}(r_1)$ [35, 36]
1073	29	[12, 14–16]	21,1	+0,095
1173	18	[11, 14]	12,3	+0,145
1273	57	[11, 13–16]	9,3	+0,115
1373	14	[14]	6,8	+0,110
1423	25	[10]	5,6	+0,105
1573	12	[11]	4,4	+0,115

$N_{\text{exp}}$  є число використаних експериментальних значень з розглянутих літературних джерел.

по станам за звичайною процедурою Монте-Карло. Вираз для  $a_{\text{conf}}$  записується у такому вигляді [7, 9, 74]:

$$a_{\text{conf}} = \frac{M(N_C + 1)}{\sum_{\mathcal{K}=1}^M \left[ \sum_{j=1}^{N_{\text{Fe}} - N_C} \exp\left(-\frac{\Delta E_j^{\mathcal{K}}}{k_B T}\right) \right]}, \quad (12)$$

де підсумовування по  $\mathcal{J}$  виконується для усіх порожніх октаедричних міжвузловин, а по  $\mathcal{K}$  — для кроків Монте-Карло;  $\Delta E_j^{\mathcal{K}}$  є зміна енергії системи внаслідок введення одного «віртуального» атому С [9];  $M$  — число кроків Монте-Карло, а  $(N_{\text{Fe}} - N_C)$  — число порожніх октаедричних міжвузловин у модельній кристалітній ґратці.

Модельовання Монте-Карло провадиться наступним чином. В рамках наближення за правилом Вегарда, конфігураційний ґамільтоніан системи, що складається з атомів С, взаємодіючих одне з одним, і невзаємодіючих порожніх октаедричних міжвузловин, дорівнює сумі енергій парних взаємодій  $W^{CC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  [1–3],

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} W^{CC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C(\mathbf{r}) C(\mathbf{r}'), \quad (13)$$

де вектори  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{r}'$  вказують положення примітивних елементарних комірок, у яких атоми С можуть бути розташованими в октаедричних міжвузловинах;  $C(\mathbf{r})$  є числа заповнення таких міжвузловин:  $C(\mathbf{r}) = 1$ , якщо маємо атом С у октаедричній міжвузловині усередині комірки з радіусом-вектором  $\mathbf{r}$ ; інакше  $C(\mathbf{r}) = 0$ . Деяку кількість несталих атомів С розміщено випадково у октаедричних міжвузловинах модельного ГЦК-кристаліту, що має розміри  $12 \times 12 \times 12 a_0^3$  [35, 36] і  $22,5 \times 22,5 \times 22,5 a_0^3$  або  $52,5 \times 52,5 \times 52,5 a_0^3$  (у [74] та у даній роботі) з періодичними граничними умовами.

Одна з 12 октаедричних міжвузловин, найближчих до зайнятої, вибирається випадково. Коли відібрана міжвузловина є порожньою, розраховується ґамільтоніанова різниця  $\Delta U$  для відповідного стрибка обраного атома C у ту міжвузловину. Стрибок допускається, якщо або  $\Delta U$  виявляється негативною, або ж ймовірність стрибка, що  $\propto \exp\{-\Delta U/(k_B T)\}$ , є більшою, ніж деяке випадкове число  $\zeta \in (0, 1)$ .

Після багаторазових повторень процесу досягається рівноважний просторовий розподіл втілених атомів C для заданих значень температури і концентрації.

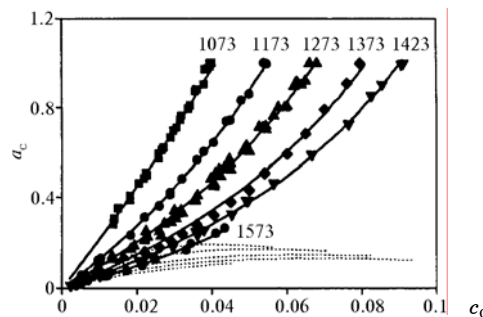
По досягненні цього рівноважного розподілу, після деякого числа циклів ( $M \cong 10$ ), визначається зміна конфігураційної енергії  $\Delta E_j^k$  внаслідок (і після) «віртуального» уведення атома C у кожен  $j$ -ту порожню міжвузловину:

$$\Delta E_j^k = \sum_{\mathbf{r}' (\neq \mathbf{r}_j)} W^{CC}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') C(\mathbf{r}'), \quad (14)$$

де підсумовування по  $\mathbf{r}'$  виконується для усіх інших октаедричних міжвузловин (усередині примітивних елементарних комірок з радіусами-векторами  $\{\mathbf{r}' (\neq \mathbf{r}_j)\}$ ).

#### 4.2. Обговорення результатів

Концентраційну залежність  $a_c$ , обчислену у [35, 36] при шістьох температурах, з огляду на тільки деформаційну C-C взаємодію у вісьмох координаційних сферах, представлено на рис. 4 пунктирними лініями. Видно, що пунктирні лінії не суміщаються з експериментальними точками (поміченими кружечками, квадратами,



**Рис. 4.** Концентраційна залежність активності C в аустенітному кристаліті, яку розраховано з урахуванням деформаційної C-C взаємодії у вісьмох координаційних сферах (пунктирні лінії) і додаткового відштовхування у I-й координаційній сфері з табл. 6 (суцільні лінії) [35, 36]. Експериментальні дані показано кружечками ([11, 14] або ж лише [11]), квадратами ([12, 14–16] чи тільки [14]) та трикутниками ([11, 13–16] або [10]).

трикутниками). Це означає, що тільки деформаційною взаємодією не можна описати термодинамічні властивості аустеніту.

Оскільки раніше було показано [1, 21, 26, 29, 30, 37, 40, 45], що модель деформаційної  $i$ - $i$  взаємодії є придатною для опису ОЦК-металевих твердих розчинів тільки в тому випадку, коли її доповнено «електрохімічним» відштовхуванням (наприклад, екранованим Кулонівським відштовхуванням) у приблизно трьох координаційних сферах, деформаційну С-С взаємодію в аустеніті також доповнено короткосяжним відштовхуванням. Відстань в межах трьох координаційних сфер октаедричних міжвузловин досягає  $2,49 \text{ \AA}$  у  $\alpha$ -Fe, що відповідає відстані в межах лише першої сфери у  $\gamma$ -Fe ( $2,59 \text{ \AA}$ ).

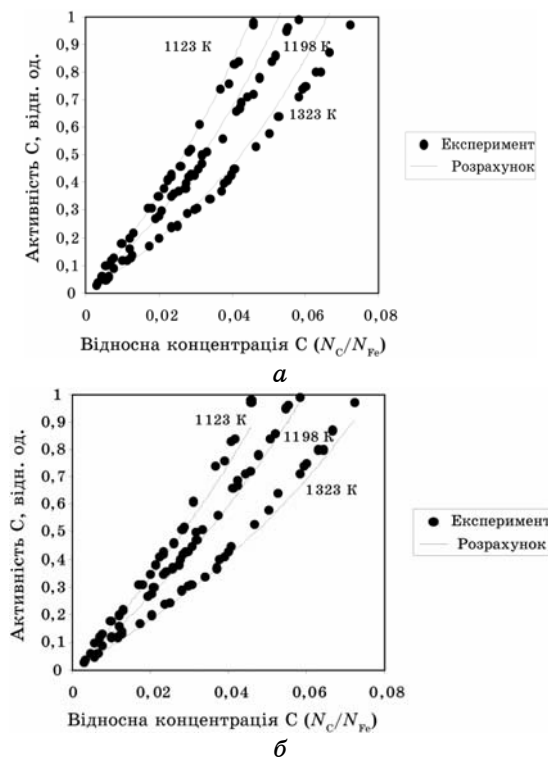
Таким чином, додаткове міжатомове С-С відштовхування (з  $\varphi^{\text{CC}}(r_i) > 0$ ) потрібно брати до уваги лише у першій сфері, а енергії у інших сферах можна розглядати як деформаційні. Принаймні, у виразах (13) і (14) для першої координаційної сфери ( $r_I = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx \approx 0,71a_0$ ) має бути застосована повна енергія  $W^{\text{CC}}(r_I) = V^{\text{CC}}(r_I)$  (деформаційна частина) +  $\varphi^{\text{CC}}(r_I)$  («електрохімічна» частина).

У роботах [35, 36] найкращу кореляцію розрахованих значень  $a_c$  з експериментальними при кожній температурі одержано для значень  $W^{\text{CC}}(r_I)$ , які наведено у табл. 6. Причому, авторами [35, 36] у процедурі оптимізації методом найменших квадратів враховано енергію прямої «електрохімічної» С-С-взаємодії в першій координаційній сфері, як підгінний параметр. Значення  $a_c$ , обчислені з використанням цих енергій, показано на рис. 4 суцільними лініями. Видно без сумніву добре узгодження підігнаних та експериментальних значень  $a_c$ .

Середнє значення  $W^{\text{CC}}(r_I)$  (табл. 6) дорівнює  $+0,115 \text{ eV}$  [35, 36], тобто короткосяжне С-С відштовхування перевищує деформаційне С-С-притягання у першій сфері. В результаті такого домінування маємо сильне С-С-відштовхування у перших двох сферах (як й у випадку добре відомого підходу з врахуванням С-С-взаємодії тільки у двох сферах [71]). Однак, енергії, підігнані і розраховані у [35, 36],  $W^{\text{CC}}(r_I) (\approx +0,115 \text{ eV})$  та  $W^{\text{CC}}(r_{II}) (\approx +0,169 \text{ eV})$ , є набагато більшими за відповідні значення з [71] —  $+0,036 \text{ eV}$  та  $+0,075 \text{ eV}$  — через те, що в останній роботі не враховано далекосяжну взаємодію у багатьох сферах.

Концентраційну залежність  $a_c$ , змодельовану з урахуванням наших значень енергій деформаційної С-С взаємодії (оптимальний набір  $V^{\text{CC}}$  наведено в табл. 2 над горизонтальною розділювальною смугою; див. також рис. 2, б) та «електрохімічної» С-С взаємодії (оптимальні набори енергій  $\varphi^{\text{CC}}$  наведено в табл. 5 [41, 54, 55]) в межах шістьох міжвузловинних координаційних сфер, представлено на рис. 5 суцільними лініями.

Видно, що ці криві не суміщаються ідеально з експериментальними даними, взятими з роботи [17]. Проте, із збільшенням розмі-



**Рис. 5.** Концентраційна залежність термодинамічної активності С в аустеніті (експериментальні дані (●) взято з роботи [17]). Суцільними лініями показано залежність  $a_C(c_C, T)$  для змодельованого ГЦК-кристаліту, що має розміри  $52,5 \times 52,5 \times 52,5 a_0^3$  з періодичними граничними умовами, яку розраховано в рамках процедури Монте-Карло для зафіксованого числа кроків  $M = 5$  після закінчення 50 ітерацій підгонки при  $T = 1123, 1198, 1323$  К [74]. Значення  $\text{exp}\{\Delta G / (k_B T)\} \cong 0,1434 \text{exp}\{5297,4 \text{ К} / T\}$  було отримано на основі даних [35, 36] (табл. 6) з урахуванням С-С взаємодії в межах шістьох координаційних сфер (табл. 2 і рис. 2, б), доповненої додатковим «електрохімічним» відштовхуванням у I-й координаційній сфері та слабким «поляризаційним» притяганням у наступних п'ятьох координаційних сферах з табл. 5 [41]. Використано такі значення повних енергій  $\{W^{CC}(r_n), n = \text{I, II, \dots, VI}\}$ :  $W^{CC}(r_I) \approx +0,155$  еВ,  $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$  еВ,  $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,040$  еВ,  $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$  еВ,  $W^{CC}(r_V) \approx +0,0023$  еВ,  $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0196$  еВ (а);  $W^{CC}(r_I) \approx +0,078$  еВ,  $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$  еВ,  $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,039$  еВ,  $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$  еВ,  $W^{CC}(r_V) \approx +0,0025$  еВ,  $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0197$  еВ (б).

рів моделюючого кристаліту, обчислені криві можуть бути ближчими до експериментальних точок [74].

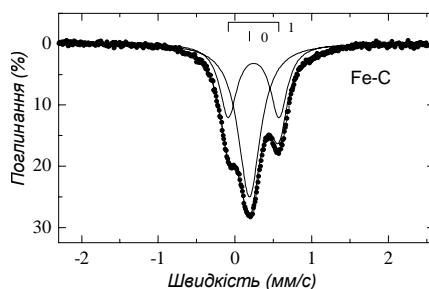
Таким чином, розрахунок термодинамічної активності вуглецю в аустеніті показує, що для її описання найбільш адекватною є модель деформаційної взаємодії, яку доповнено «електрохімічним»

відштовхуванням, суттєвим переважно у I-й координаційній сфері. Зокрема, як зазначено в роботі [74], відповідними значеннями енергій С–С-взаємодії є набори: 1)  $W^{CC}(r_I) \approx +0,155$  еВ,  $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$  еВ,  $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,040$  еВ,  $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$  еВ,  $W^{CC}(r_V) \approx +0,0023$  еВ,  $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0196$  еВ, а також 2)  $W^{CC}(r_I) \approx +0,078$  еВ,  $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$  еВ,  $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,039$  еВ,  $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$  еВ,  $W^{CC}(r_V) \approx +0,0025$  еВ,  $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0197$  еВ, які враховують далекосяжний та короткосяжний внески (див. табл. 7 далі). Вибір між ними можна здійснити з використанням експериментальних даних, отриманих іншим незалежним методом, яким є ЯГР-спектроскопія.

## 5. ДАНІ ЯДЕРНОГО ГАМА-РЕЗОНАНСУ

Мессбауерівські дані для сплавів ГЦК-Fe–C є доступними тільки у вузькому концентраційному діапазоні  $c_C = 0,06–0,09$  через обмежену розчинність вуглецю в аустеніті. Наприклад, для Fe–C-аустеніту, який містить 7,66 ат.% С ЯГР-спектри складаються з двох найбільш імовірних компонент — монолінії та дублету (рис. 6). Згідно з інтерпретацією [76, 71], яку пізніше підтвердили у [7, 8, 72, 75], монолінія пов'язана з атомами Fe, які не мають атомів С у найближчому оточенні, — Fe<sub>0</sub>, а дублет 1, ізомерний зсув якого є позитивним відносно монолінії ( $\Delta\delta \approx 0,040–0,053$  мм/с [75, 76]), може відноситися до атомів Fe, які мають атоми С у першій координаційній сфері, — Fe<sub>1</sub>, {Fe<sub>21(90°)</sub>, Fe<sub>22(180°)</sub>}, {Fe<sub>31</sub>, Fe<sub>32</sub>}, {Fe<sub>41</sub>, Fe<sub>42</sub>}, Fe<sub>5</sub>, Fe<sub>6</sub> (рис. 7). Наявність одного сусіднього атома С або двох (у 90°-конфігурації) спричиняє локальне спотворення кристалічної ґратки і викликає квадрупольне розщеплення в ЯГР-спектрі.

В рамках розглянутої моделі можна визначити наступні параметри розподілу атомів С поблизу атомів Fe (рис. 7) в залежності від енергій С–С-взаємодії:  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_{21(90°)}$  та  $P_{22(180°)}$ . Величини  $P_0$  і  $P_1$  є відносними частками кількості атомів Fe, що не мають жодного атома С у найближчих октаедричних міжвузловинах (Fe<sub>0</sub>) або мають один



**Рис. 6.** Ядерний гамма-резонансний спектр аустеніту Fe–1,76 мас.% С після гомогенізації при 1423 К та наступного охолодження [75].



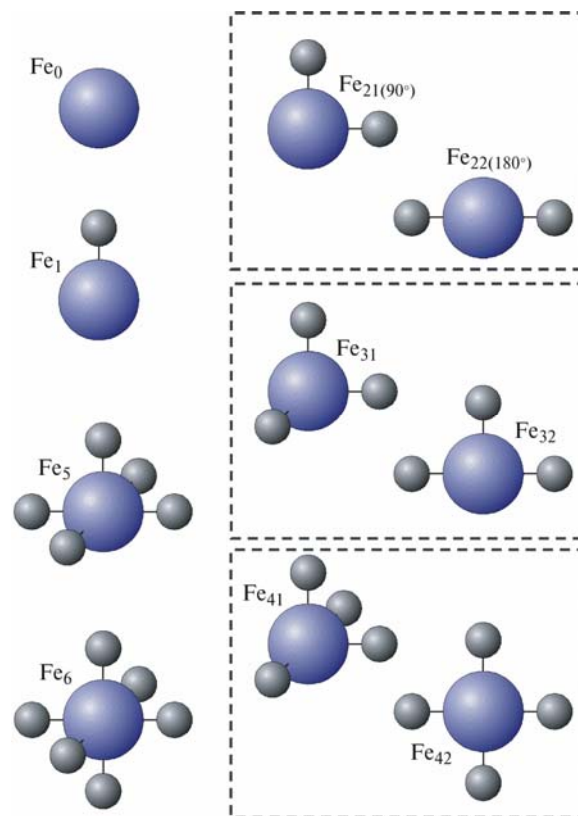


Рис. 7. Можливі конфігурації найближчих атомів Fe та C в аустеніті [74].

вуглецевий атом ( $Fe_1$ ), відповідно.  $P_{21(90^\circ)}$  — відносна частка кількості атомів Fe, —  $Fe_{21(90^\circ)}$ , — що мають у найближчих октаедричних міжвузловинах двох атомів C (у  $90^\circ$ -конфігураціях), розділених вектором  $r_I = (1/2, 1/2, 0)a_0$  (тобто у I-й координаційній сфері один відносно одного).  $P_{22(180^\circ)}$  є відносна частка кількості тих атомів Fe, —  $Fe_{22(180^\circ)}$ , — що мають у найближчих октаедричних міжвузловинах теж двох атомів C (у  $180^\circ$ -конфігураціях), але розділених вектором  $r_{II} = (1, 0, 0)a_0$  (тобто у II-й координаційній сфері один відносно одного). Слід зазначити, що конфігурації  $\{Fe_{31}, Fe_{32}\}$ ,  $\{Fe_{41}, Fe_{42}\}$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_6$  з трьома, чотирма, п'ятьма й шістьма найближчими атомами C (рис. 7) не можуть бути ідентифікованими у методі ЯГР через їх малі відносні частки  $P_{31}$ ,  $P_{32}$ ,  $P_{41}$ ,  $P_{42}$ ,  $P_5$ ,  $P_6$  і малу відмінність їхніх надтонких параметрів [75, 76].

Розрахунок просторового розподілу атомів C та середніх значень імовірностей утворення різних атомових конфігурацій  $\{P_k; k = 0, 1, 21(90^\circ), 22(180^\circ), 31, 32\}$ , а також конфігурацій з 4, 5 та 6 атомами C (рис. 7) було проведено із застосуванням комп'ютерного моделю-

вання методом Монте-Карло (процедуру описано вище й у [74]) з урахуванням енергій далекоюсяжної деформаційної С–С взаємодії у вісьмох або шістьох координаційних сферах без або з додатковим параметром «електрохімічного» відштовхування, принаймні, у першій сфері [74]. У табл. 7 представлено експериментальні дані [71, 72] й результати відповідних моделювань, які проведено у роботах [35, 36, 74]. (Для порівняння, див. також [77].)

Результати моделювання залежать від температури «застигання»  $T_f$ , нижче якої термодинамічно рівноважний (для вищих температур) атомовий розподіл впродовж загартовування зразків аустеніту не змінюється. За оцінками у роботі [71]  $T_f = 600$  К, а у [72] —  $T_f = 773$  К. Оскільки жодні оцінки не є надійними, розрахунки домінуючих конфігурацій  $\{P_k; k = 0, 1, 21(90^\circ), 22(180^\circ)\}$  (рис. 7) було проведено для декількох температур  $T_f$  — 773 К, 1123 К, 1198 К, 1323 К і 1600 К (табл. 7), які охоплюють увесь температурний діапазон моделювання  $a_c(c_c)$ , — 1073–1573 К, — у [35, 36, 74].

Результати, представлені в табл. 7, свідчать про те, що однією деформаційною С–С-взаємодією не вдається описати експериментальні дані ЯГР, і їй необхідно доповнювати відштовхуванням, принаймні, у першій координаційній сфері, як у випадку термодинамічної активності. Такі дослідження були проведені в роботі [74] за ЯГР-даними [72]. Встановлено, що задовільне узгодження розрахованих відносних чисел атомових конфігурацій  $\{P_k; k = 0, 1, 21(90^\circ), 22(180^\circ)\}$  (рис. 7) з відповідними значеннями, оціненими в ЯГР-експерименті (рис. 6), та одночасно найкраща підгонка експериментальних даних з термодинамічної активності вуглецю (рис. 5) забезпечуються таким набором «повних» енергій С–С взаємодії:  $W^{CC}(r_I) \approx +0,078$  еВ,  $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$  еВ,  $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,039$  еВ,  $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$  еВ,  $W^{CC}(r_V) \approx +0,0025$  еВ,  $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0197$  еВ (табл. 7). Для цього набору характерним є взаємне відштовхування між атомами С у першій координаційній сфері, яке приблизно удвічі менше, ніж у другій, що сприяє існуванню у вуглецевому аустеніті, на відміну від азотистого, й пар атомів С–С у найближчому оточенні ( $Fe_I$ - та  $Fe_{21(90^\circ)}$ -конфігурацій) [71, 72]. Слід зазначити, що оцінене значення  $W^{CC}(r_I) \approx +0,078$  еВ (табл. 7) знаходиться у допустимому інтервалі від +0,004 еВ до +0,089 еВ, визначеному у [35], але досить велика ширина останнього свідчить про якісний характер оцінок цієї величини  $W^{CC}(r_I)$  через суттєву їх залежність від обраної інтерпретації ЯГР-спектрів аустеніту та коректного визначення  $T_f$ .

Так, в одній з останніх робіт з проблеми визначення розподілу атомів С у вуглецевому аустеніті [77] на основі моделювання й аналізу даних з активності С та ЯГР стверджується, що найбільш вірогідною моделлю є модель сильного «блокування» сусідніх міжвузловин атомами С, що відповідає структурі  $Fe_8C_{(1-\xi)}$ , яку вже давно пропагували автори праць [78, 79]. По-перше, в розрахунках і моделюванні

**ТАБЛИЦЯ 7.** Імовірності утворення різних атомових конфігурацій Fe та C і відповідні набори енергій  $\{W^{CC}(r_n) = V^{CC}(r_n) + \varphi^{CC}(r_n)\}$  (у еВ) C-C взаємодії в межах перших вісьмох координаційних сфер ( $n = I, II, \dots, VIII$ ) [35] або перших шістьох координаційних сфер ( $n = I, II, \dots, VI$ ) [74]. Дані ЯГР-спектроскопії взято з робіт [71, 72].  $T_f$  — температура «застигання».

	$T_f, K$	$P_0$	$P_1 + P_{21(90^\circ)}$	$P_{22(180^\circ)}$
Експеримент [71], $c_C = 0,087$		0,545	0,455	< 0,006
Тільки деформаційна $W^{CC}(r_I) \approx -0,097$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	773	0,7917	0,2082	0,0001
«Повна» $W^{CC}(r_I) \approx +0,020$ і тільки деформаційні $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	773	0,5443	0,4536	0,0021
Тільки деформаційна $W^{CC}(r_I) \approx -0,097$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	1600	0,6486	0,3482	0,0032
«Повна» $W^{CC}(r_I) \approx +0,089$ і тільки деформаційні $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	1600	0,54	0,4530	0,0070
Експеримент [72], $c_C = 0,083$		0,575± ±0,01	0,425± ±0,01	< 0,01
Тільки деформаційна $W^{CC}(r_I) \approx -0,097$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	773	0,793	0,2064	0,0002
«Повна» $W^{CC}(r_I) \approx +0,004$ і тільки деформаційні $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	773	0,5743	0,4239	0,0018
Повні $W^{CC}(r_I) \approx +0,155$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,040$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,0023$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0196$ (таблиці 2, 5, а також [54]) [74]:	1123- 1323	0,5190± ±0,0002	0,4774± ±0,0004	0,0035± ±0,0001
Повні $W^{CC}(r_I) \approx +0,078$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,144$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,039$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,003$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,0025$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,0197$ (таблиці 2, 5, а також [55]) [74]:	1123- 1323	0,5416± ±0,0005	0,4538± ±0,001	0,0041± ±0,00015
Тільки деформаційна $W^{CC}(r_I) \approx -0,097$ , $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	1600	0,6501	0,3468	0,0031
«Повна» $W^{CC}(r_I) \approx +0,036$ і тільки деформаційні $W^{CC}(r_{II}) \approx +0,169$ , $W^{CC}(r_{III}) \approx -0,042$ , $W^{CC}(r_{IV}) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_V) \approx +0,004$ , $W^{CC}(r_{VI}) \approx +0,023$ , $W^{CC}(r_{VII}) \approx -0,002$ , $W^{CC}(r_{VIII}) \approx -0,012$ (табл. 2 і [36]) [35]:	1600	0,5718	0,4228	0,0054

[77] враховано С–С-взаємодію тільки на першій координаційній сфері, а прийняття до уваги «взаємодії» між сусідніми атомом С і вакантною міжвузловиною (С– $\emptyset$ ) та між вакантними міжвузловинами ( $\emptyset$ – $\emptyset$ ) не вирішує проблему моделі, що не враховує далекосяжні внески у ті взаємодії. По-друге, на наш погляд, ця праця є прикладом залежності результату роботи від апроксимації ЯГР-спектрів. Через двофазність Fe–С-сплаву (аустеніт + мартенсит) спектри, які представлено у [77], мають недостатньо розділені компоненти, що перешкоджає точному визначенню їх параметрів, зокрема, відносних інтенсивностей і, тим більше, виявленню компонент від другої координаційної сфери. Тому вказані спектри можна однаково успішно з математичної точки зору описати в рамках моделі «випадкового» розподілу атомів С та моделі, яка відповідає структурі Fe<sub>8</sub>C<sub>(1- $\xi$ )</sub>. У цьому розумінні більш коректний (для визначення енергетичних параметрів) аналіз ЯГР-даних виконано у роботах [7, 8, 71, 72, 75], в яких оброблено ЯГР-спектри, отримані від чисто аустенітних зразків.

## 6. ВИСНОВКИ

Проведено числові розрахунки та детальний аналіз енергій «парних» деформаційних взаємодій атомів втілення–втілення, втілення–заміщення і заміщення–заміщення у  $\gamma$ -Fe і  $\alpha$ -Ni. Мікроскопічна теорія, яку використано в цій роботі, враховує дискретну атомно-кристалічну будову твердих розчинів. Вхідними параметрами в обчисленнях числових коефіцієнтів  $\{A^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}$  були модулі пружності, «стала» і параметри Борна–Кармана кристалічної ґратки основного компоненту —  $\gamma$ -Fe або  $\alpha$ -Ni. В свою чергу, ці коефіцієнти дозволяють обчислити енергії «парної» деформаційної взаємодії між будь-якими розчиненими атомами безпосередньо в багатьох координаційних сферах за умови, що коефіцієнти концентраційного розширення/стиснення кристалічної ґратки основного компоненту (через втілення відповідних міжвузлових атомів або атомів, що заміщають вузли) є відомими.

Деформаційна взаємодія в деяких твердих розчинах на основі  $\gamma$ -Fe і  $\alpha$ -Ni є відносно сильною, а також далекосяжною «квазиосцилюючою» спадаючою і анізотропною функцією дискретного між-атомового радіуса-вектора. В твердих розчинах на основі ГЦК-Fe та ГЦК-Ni можливе взаємне деформаційне притягання атомів домішок в деяких координаційних сферах. Деформаційна взаємодія домішкових атомів має обов'язково бути взята до уваги для аналізу будови і властивостей твердих розчинів. Аналіз результатів обчислень термодинамічної активності вуглецю і параметрів його розподілу у Fe–С-аустеніті за даними месбауерівських вимірювань, показав, що найбільш адекватною моделлю для вуглецевого аустеніту є саме та, що враховує деформаційний внесок у С–С-зв'язок, який

треба доповнити додатковим відштовхуванням C–C, принаймні, у першій та другій координаційних сферах. В роботі оцінено енергії короткодіючої «електрохімічної» взаємодії атомів в рамках різних моделей.

## ПОДЯКИ

Автори виражають подяку проф. М. С. Блантеру з Московської державної академії приладобудування й інформатики, проф. А. А. Жукову з Московського державного індустріального університету і д-ру К. Л. Цинману (Бостон) за цінну дискусію стосовно деформаційної взаємодії і термодинамічної активності вуглецю в аустеніті. Ми також вдячні проф. В. Є. Антонову з Інституту фізики твердого тіла РАН (Черноголовка), проф. М. С. Блантеру, д-ру Р. В. Чепульському з Університету штату Алабама (Тускалуза) і проф. Х. Іно з Університету Токіо за повідомлення відповідних результатів і важливих посилань. Наша особлива подяка пану С. А. Панкратьєву з Інституту магнетизму НАН України (Київ) за співпрацю у комп'ютерному моделюванні активності С. Робота виконувалась за фінансової підтримки проекту УНТЦ #2412 та частково теми № 31/04-Н програми «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології».

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
2. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
3. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
4. В. Г. Гаврилук, *Распределение углерода в стали* (Киев: Наукова думка: 1987).
5. R. B. McLellan and C. Ko, *Acta Metall.*, **35**: 2151 (1987).
6. K. Alex and R. B. McLellan, *Acta Metall.*, **19**: 439 (1971).
7. G. E. Murch and R. J. Thorn, *Acta Metall.*, **27**, No. 2: 201 (1979)..
8. A. L. Sozinov, A. G. Balanyuk, and V. G. Gavriljuk, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 225 (1997).
9. G. Balanyuk, A. L. Sozinov, and V. G. Gavriljuk, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 7: 11 (1998); idem, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **18**, No. 7: 733 (2000).
10. S. Ban-ya, J. F. Elliott, and J. Chipman, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, No. 6: 1199 (1969).
11. S. Ban-ya, J. F. Elliott, and J. Chipman, *Metall. Trans.*, **1**, No. 5: 1313 (1970).
12. J. A. Lobo and G. H. Geiger, *Metall. Trans. A*, **7**, No. 9: 1359 (1976).

13. K. Bungardt, H. Preisendanz, and G. Lehnert, *Arch. Eisenhüttenw.*, **35**, No. 10: 999 (1964).
14. E. Scheil, T. Schmidt, and J. Wunning, *Arch. Eisenhüttenw.*, **32**, No. 4: 251 (1961).
15. H. Schenk and H. Keiser, *Arch. Eisenhüttenw.*, **31**, No. 4: 227 (1960).
16. R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, No. 6: 1163 (1946).
17. C. Bodsworth, I. M. Davidson, and D. Atkinson, *Trans. AIME*, **242**: 1135 (1968).
18. H. Horner and H. Wagner, *J. Phys. C*, **7**, No. 18: 3305 (1974).
19. H. Wagner and H. Horner, *Adv. Phys.*, **23**, No. 4: 587 (1974).
20. M. S. Blanter and A. G. Khachaturyan, *Metall. Trans. A*, **9**, No. 6: 753 (1978).
21. В. Г. Вакс, Н. Е. Рейн, В. И. Зиненко, В. Г. Орлов, *Ж. эксп. теор. физ.*, **87**, № 6(12): 2030 (1984).
22. М. С. Блантер, В. В. Гладилин, *Известия АН СССР: Металлы*, № 6: 124 (1985).
23. A. I. Shirley, C. K. Hall, and N. J. Prince, *Acta Metall.*, **31**, No. 7: 985 (1983).
24. S. V. Beiden and V. G. Vaks, *Phys. Lett. A*, **163**, No. 3: 209 (1992).
25. M. S. Blanter, *Phys. Stat. Solidi B*, **181**, No. 2: 377 (1994).
26. M. S. Blanter, *Phys. Stat. Solidi B*, **200**, No. 2: 423 (1997).
27. М. С. Блантер, *Физ. мет. металловед.*, **51**, № 3: 609 (1981).
28. A. I. Schirley and C. K. Hall, *Acta Metall.*, **32**, No. 1: 49 (1984).
29. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, C. L. Tsynman, and K. Ullakko, *Металлофиз. новейшие технол.*, **16**, № 8: 34 (1994); idem, *Phys. Metals*, **14**, No. 8: 870 (1995).
30. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 10: 32 (1996); idem, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **16**, No. 10: 1131 (1997).
31. S. Dietrich and H. Wagner, *Z. Phys. B*, **36**, No. 2: 121 (1979).
32. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофизика*, **14**, № 10: 14 (1992); idem., *Phys. Metals*, **12**, No. 10: 1043 (1993).
33. R. V. Chepulskii and V. A. Tatarenko, *Phil. Mag. A*, **81**, No. 2: 311 (2001).
34. M. S. Blanter, *J. Alloys&Comp.*, **282**, No. 1: 137 (1999).
35. M. S. Blanter, *J. Alloys&Comp.*, **291**, No. 1: 167 (1999).
36. М. С. Блантер, *Металловед. термич. обработка мет.*, № 8: 41 (1999).
37. M. S. Blanter, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 6: 3603 (1994).
38. I. S. Golovin, M. S. Blanter, and R. Schaller, *Phys. Stat. Solidi A*, **160**, No. 1: 49 (1997).
39. I. S. Golovin, M. S. Blanter, T. V. Pozdova, K. Tanaka, and L. B. Magalaz, *Phys. Stat. Solidi A*, **168**: 403 (1998).
40. M. S. Blanter and M. Ya. Fradkov, *Acta Metall. Mater.*, **40**, No. 9: 2201 (1992).
41. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsynman, *Proc. of the 3rd International Conference 'High Nitrogen Steels—HNS 93' (Kiev, Sept. 14–16, 1993)* (Eds. V. G. Gavriljuk and V. M. Nadutov) (Kiev: Inst. for Metal Physics, A.S. of Ukraine: 1993), part 1, p. 106.
42. В. М. Надутов, В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофизика*, **14**, № 11: 42 (1992); idem., *Phys. Metals*, **12**, No. 11: 1170 (1993).
43. V. A. Tatarenko and C. L. Tsynman, *Solid State Ionics*, **101–103**: 1061

- (1997).
44. В. А. Татаренко, *Металлофизика*, **21**, № 11: 60 (1999); idem., *Met. Phys. Adv. Tech.*, **19**, No. 11: 1479 (2001).
  45. M. S. Blanter and A. V. Vasiljev, *Stability of Materials* (Eds. A. Gonis, P. E. A. Turchi, and J. Kudrnovský), NATO ASI Series, Series B: Physics (New York: Plenum Press: 1996), vol. **355**, p. 211.
  46. V. A. Somenkov and S. S. Schilschtein, *Prog. Mater. Sci.*, **24**, No. 3/4: 267 (1979).
  47. J. Zarestky and C. Stassis, *Phys. Rev. B*, **35**, No. 9: 4500 (1987).
  48. H. Schober and P. H. Dederichs, *Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces* (Eds. K.-H. Hellwege and J. L. Olsen), Landolt-Börnstein Series, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Crystal and Solid State Physics (Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag: 1981), vol. **13**, subvol. a, p. 1.
  49. D. H. Dutton, B. N. Brockhouse, and A. P. Miller, *Canad. J. Phys.*, **50**: 2915 (1972).
  50. R. J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling, and A. D. B. Woods, *Phys. Rev.*, **136**, part A: 1359 (1964).
  51. G. L. Squires, *Ark. Fys. (Sweden)*, **25**: 21 (1963).
  52. M. S. Kushwaha and S. S. Kushwaha, *Phys. Status sol. (b)*, **87**: 247 (1978).
  53. G. Simmons, *J. Grad. Res. Cent.*, **34**: 1 (1965).
  54. D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **47**, No. 11: 4680 (1967).
  55. K. V. Mirskaya, I. E. Kozlova, and V. F. Bereznitskaya, *Phys. status solidi B*, **62**, No. 1: 291 (1974).
  56. A. A. Abrahamson, *Phys. Rev.*, **178**, No. 1: 76 (1969).
  57. T.-S. Kuan, A. Warshel, and O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, **52**, No. 6: 3012 (1970).
  58. J. R. Sweet and W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, **47**, No. 8, Part 2: 3029 (1967).
  59. J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, *Phys. Rev. B*, **28**, No. 4: 1835 (1983).
  60. В. В. Огородников, К. В. Малишевский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 8: 1029 (2001).
  61. Shu Zhen and G. J. Davies, *Phys. Status Solidi*, **78**, No. 2: 595 (1983).
  62. P. R. Furth, *Proc. R. Soc. A*, **183**: 87 (1944).
  63. M. Sanati, R. C. Albers, and F. J. Pinski, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, No. 22: 5387 (2001).
  64. N. Ridley and H. Stuart, *Met. Sci. J.*, **4**, No. 11: 219 (1970).
  65. L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, and E. J. Mittemeijer, *Scr. Metall.*, **24**, No. 3: 509 (1990).
  66. A. P. Miodownik, *Physics and Applications of Invar Alloys* (Eds. H. Saito et al.), Honda Memorial Series on Materials Science (Tokyo: Maruzen Company, Ltd.: 1978), No. 3, chap. 12, p. 288.
  67. W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (New York: Pergamon Press: 1967), vol. **2**.
  68. Y. Endoh and Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**: 1614 (1971).
  69. Y. Endoh, Y. Noda, and M. Iizumi, *J. Phys. Soc. Japan*, **50**: 469 (1981).
  70. R. Kohlhaas, Ph. Dunner, und N. Schmitz-Pranghe, *Zeitschr. Angew. Phys.*, **23**, No. 4: 245 (1967).
  71. K. Oda, H. Fujimura, and H. Ino, *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, No. 3: 679

- (1994).
72. A. G. Balanyuk, V. N. Bugaev, V. M. Nadutov, and A. L. Sozinov, *Phys. Stat. Solidi B*, **207**: 3 (1998).
  73. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 12: 41 (1997); idem., *Met. Phys. Adv. Tech.*, **17**, No. 12: 1399 (1999).
  74. В. М. Надутов, В. А. Татаренко, С. А. Панкратьев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 12, 1633 (2003).
  75. V. M. Nadutov, *Mater. Sci. Eng.*, **A254**: 234 (1998).
  76. В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, *Физ. мет. металловед.*, **55**: 520 (1983).
  77. K. F. Laneri, J. Desimoni, G. J. Zarragoicoechea, and A. Fernández-Guillermet, *Phys. Rev. B*, **66**: 134201 (2002).
  78. Ph. Bauer, O. N. C. Uwakweh, and J. M. R. Génin, *Hyperfine Interact.*, **41**, 555 (1988).
  79. O. N. C. Uwakweh, J. P. Bauer, and J. M. Génin, *Metall. Trans. A*, **21**: 589 (1990).
  80. А. Г. Баланюк, В. М. Надутов, *Физ. мет. металловед.*, № 3, 28 (1997).
  81. M. S. Blanter and L. B. Magalas, *Scripta Materialia*, **43**, Iss. 5: 435 (2000).