

PACS numbers: 61.10.Eq, 61.72.Cc, 61.72.Dd, 61.72.Nh, 72.15.Eb, 81.40.Ef

## **Влияние ближнего порядка на изменение остаточного электросопротивления в бинарных твердых растворах**

П. В. Петренко, Н. П. Кулиш, Н. А. Мельникова, Ю. Е. Грабовский

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
физический факультет,  
просп. Акад. Глушкова, 2,  
03680, ГСП, Киев-127, Украина*

В работе изучено изменение остаточного электросопротивления при изохронном и изотермическом отжиге ненасыщенных твердых растворов Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al и Ni–Cr в широкой области концентраций с различными исходными состояниями (деформированные при 77 и 300 К, закаленные от различных температур и отожженные с медленным охлаждением). На образцах (сплавы Cu–Al, Ag–Al и Fe–Al), прошедших ту же обработку, методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей изучено изменение ближнего порядка. Показано, что остаточное электросопротивление и абсолютная интенсивность рассеяния, а следовательно, и параметры ближнего порядка Каули при отжиге изменяются сложным образом. Сделан вывод о том, что ближний порядок в указанных твердых растворах неоднороден. Изменение остаточного электросопротивления определяется не только степенью ближнего порядка, но и его типом. Однозначная корреляция между остаточным электросопротивлением и параметром ближнего порядка для первой координационной сферы  $\alpha_1$  в широких концентрационной и температурной областях отсутствует.

У роботі вивчено зміну залишкового електроопору при ізохронному та ізотермічному відпалі ненасичених твердих розчинів Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al і Ni–Cr у широкій області концентрацій з різними вихідними станами (деформовані при 77 і 300 К, загартовані від різних температур та відпалені з повільним охолодженням). На зразках (сплави Cu–Al, Ag–Al і Fe–Al), що пройшли ту ж саму обробку, методом дифузного розсіяння рентгенівських променів вивчено зміну близького порядку. Показано, що залишковий електроопір і абсолютна інтенсивність розсіяння, а відповідно, і параметри близького порядку за Каулі при відпалі змінюються складним чином. Зроблено висновок про те, що близький порядок у вказаних твердих розчинах є неоднорідним. Зміна залишкового електроопору визначається не тільки ступенем близького

порядку, але і його типом. Однозначна кореляція між залишковим електроопором і параметром близького порядку для першої координаційної сфери  $\alpha_1$  в широких концентраційній і температурній областях є відсутньою.

The change of residual electrical resistance during isochronous and isothermal annealing of non-saturated solid solutions of Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al, and Ni–Cr in a wide range of concentrations and with various initial states (deformed at 77 and 300 K, quenched from various temperatures, and annealed with a slow cooling) is studied in a given work. The investigation of short-range order is carried out for specimens of Cu–Al, Ag–Al, and Fe–Al alloys after same treatments by the method of X-ray diffuse scattering. As shown, the residual electrical resistance and absolute intensity of scattering, and hence, the Cowley's short-range order parameters have the complicated change during an annealing. As suggested, the short-range order in these solid solutions is inhomogeneous. Not only the short-range order degree, but also its type determines the change of residual electrical resistance. The uniquely defined correlation between the residual electrical resistance and the short-range order parameter for the first co-ordination shell,  $\alpha_1$ , is absent for wide ranges of temperature and concentration.

**Ключевые слова:** твердый раствор, ближний порядок, остаточное электросопротивление, диффузное рассеяние рентгеновских лучей.

*(Получено 5 декабря 2003 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронно-кинетических свойств ненасыщенных твердых растворов, склонных к ближнему упорядочению, привлекает пристальное внимание, как теоретиков, так и экспериментаторов. Это связано, с одной стороны, с тем, что физические свойства таких сплавов при ближнему упорядочении существенно изменяются и это изменение в ряде случаев носит аномальный характер который до сих пор не нашел однозначного объяснения. Например, остаточное удельное электросопротивление ( $\rho_0$ ) при ближнему упорядочении для одних сплавов (Cu–Al, Cu–Zn, Ag–Al, Ag–Zn и др.) в целом уменьшается, для других (Ni–Cr, Fe–Al, Au–Ag, Au–Pd, Fe–Pd и др.), наоборот, увеличивается.

С другой стороны, повышенный интерес к изучению свойств подобных твердых растворов обусловлен тем, что они широко используются при изучении косвенными методами кинетики диффузионных процессов, в том числе процессов ближнего упорядочения, а также механизма радиационно-стимулированной диффузии. В частности, широкое распространение получил метод остаточного электросопротивления. Известно, что миграция дефектов

и связанные с нею процессы ближнего упорядочения в таких твердых растворах могут вызывать изменение остаточного электросопротивления на порядок больше, чем в чистых металлах. При исследованиях такого рода, как правило, предполагается, что образующийся ближний порядок однороден, его изменение описывается одним временем релаксации, и что  $\rho_0$  однозначно связано с параметром ближнего порядка Каули  $\alpha_1$  для первой координационной сферы, (например, [1, 2]).

Естественно, из такой модели следует, что при увеличении температуры параметры ближнего порядка монотонно уменьшаются. Аналогично должны изменяться и структурно-чувствительные характеристики твердых растворов, связанные с ближним порядком. Однако указанная модель противоречит большому числу экспериментальных результатов. Приведем некоторые из них на примере хорошо исследованных сплавов Cu-Al.

В работе [3] показано, что в широкой области концентраций для этих твердых растворов при изменении температуры изотермического отжига на малую величину установление нового равновесного состояния ближнего порядка протекает путем двух процессов с различными временами релаксации. При этом для высококонцентрированных сплавов знаки вкладов в остаточное электросопротивление этих процессов противоположные.

При изотермическом отжиге закаленных от высоких температур сплавов изменение  $\rho_0$  также не однозначно. В зависимости от исходного состояния (т. е. продолжительности отжига и температуры закалки) и температуры изотермического отжига остаточное электросопротивление может либо возрастать, либо уменьшаться [4–10]. Например, в работе [4] показано, что  $\rho_0$  сплава Cu-15,4 ат.% Al, отожженного в течение 24 час при  $T = 500^\circ\text{C}$  и затем закаленного в воду (толщина ленточных образцов 0,3 мм) при изотермическом отжиге при  $T = 250^\circ\text{C}$  уменьшается. Если же затем тот же образец изотермически отжигать при  $T = 100^\circ\text{C}$  остаточное электросопротивление, вопреки ожиданию, возрастает. В случае изотермического отжига при  $T = 100^\circ\text{C}$  просто закаленного от  $500^\circ\text{C}$  образца  $\rho_0$  вначале уменьшается, при  $t = 30$  мин. достигает минимума и при дальнейшем отжиге возрастает.

Немонотонными для сплавов Cu-Al являются также концентрационные и температурные зависимости плотности электронных состояний  $\gamma$  на уровне Ферми. Теоретическими исследованиями показано [11–13], что при однородном ближнем упорядочении на кривой плотности состояний появляется провал, при попадании в который уровня Ферми плотность состояний должна уменьшаться. Экспериментально показано, что при ближнем упорядочении сплавов Cu-Al, Ag-Al и Fe-Al, действительно, плотность состояний, в общем, уменьшается [14, 15]. Однако, на-

пример, для сплавов Cu–Al, независимо от исходного состояния, концентрационные зависимости  $\gamma$  немонотонны: вначале  $\gamma$  растет, проходит через максимум, затем уменьшается, достигает минимума, после чего снова возрастает.

При этом положение и величина, как максимума, так и минимума кривой для различных обработок отличаются. Кроме того, если до 12 ат.% Al для деформированных сплавов всех концентраций плотность электронных состояний наибольшая, то для деформированных сплавов, содержащих 15 и 17 ат.% Al, она больше, чем для закаленных от 500°C, но меньше, чем для закаленных от 650°C [14].

Для объяснения наблюдающегося немонотонного изменения остаточного электросопротивления при изохронном либо изотермическом отжиге в литературе единого мнения нет. Одни авторы склонны связывать эти немонотонности с вкладом в  $\rho_0$  дефектов решетки и их эволюцией при обработке сплавов, другие — с рассеянием электронов на концентрационных неоднородностях, третьи — с доупорядочением сплавов в процессе закалки, и, следовательно, с фиксацией состояния сплавов при комнатной температуре, отвечающих температурам, значительно более низким, чем температура нагрева под закалку и др.

С целью выяснения физической природы указанных аномалий и роли вкладов в изменение  $\rho_0$ , дискутируемых в литературе, нами проведены систематические исследования влияния различной предварительной обработки и последующего отжига на остаточное электросопротивление твердых растворов Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al и Ni–Cr. Для первых трех сплавов наряду с остаточным электросопротивлением на поликристаллических образцах, прошедших ту же обработку, что и образцы для измерения  $\rho_0$ , изучено угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературная теплоемкость. Хотя в литературе накоплен огромный материал по изменению  $\rho_0$  при термической обработке, работ, в которых бы одновременно исследовалось изменение структурного состояния, а также электронных спектров твердых растворов прямыми методами практически нет.

Разумеется, точность расчета параметров ближнего порядка Каули–Уоррена в нашем случае, особенно для второй и более далеких координационных сфер, значительно ниже, чем при использовании монокристаллов [16]. Однако, параметры ближнего порядка для первой координационной сферы  $\alpha_1$ , которые, как указывалось ранее, очень часто используются для расчета вклада в остаточное электросопротивление ближнего порядка, полученные нами на поликристаллах и приведенные в настоящей работе и в работах [17, 18], а также измеренные на монокристаллических образцах [5, 19, 20], совпадают с хорошей точностью.

В данной работе приведены обобщенные результаты указанных исследований, полученные авторами в последние годы.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для измерения остаточного электросопротивления готовились из тех же сплавов Fe–Al, Cu–Al, и Ag–Al, что и образцы для измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и электронной теплоемкости. Методика их приготовления и обработки описаны в работе [17]. Сплавы Ni–Cr выплавлялись в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона из электролитических никеля чистотой 99,89% (в составе примесей 0,08% Co) и хрома чистотой 99,91%, несколько раз переплавлялись и гомогенизировались в вакууме при 1100°C в течение 12 час.

Отливки всех сплавов при подогреве проковывались в прутки толщиной около 5 мм, которые затем обтачивались до толщины 3 мм. Из них вытягивалась проволока толщиной 0,3–0,4 мм, которая прокатывалась в ленту до толщины 0,10–0,12 мм.

Исследовались сплавы следующих концентраций (по шихте): Fe–Al, содержащие 4; 8; 10; 12; 16 и 20 ат.% Al; Ni–Cr, содержащие 2,2; 4,5; 10,0; 15,0; 18,8; 22,0; 25,0; 27,5 и 35,0 ат.% Cr; Cu–Al, содержащие 6; 8; 10; 13 и 15 ат.% Al; Ag–Al, содержащие 10 и 15 ат.% Al.

Для сплавов каждой системы в исходном состоянии были изготовлены три партии образцов: упорядоченные отжигом при температурах 0,7–0,8 температуры плавления в течение 1,0–1,5 час и охлажденные до комнатной температуры со скоростью не более 2°C/мин (в дальнейшем — отожженные); разупорядоченные закалкой в 10%-ном растворе NaOH в воде от различных температур (закаленные; температура закалки указана в тексте и в подписях к рисункам); и разупорядоченные пластической деформацией при комнатной температуре или в жидком азоте (деформированные). Образцы сплавов Fe–Al и Ni–Cr под высокотемпературную закалку нагревали в запаянных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, и в процессе закалки ампулы раздавливались в закалочной жидкости.

Изохронный отжиг сплавов проводили в атмосфере инертного газа при повышении температуры с интервалом 20°C и временем отжига при каждой температуре 10 мин (средняя скорость нагрева — 2°C/мин) по методике [21]. Изотермический отжиг осуществляли в глицериновой ванне. После соответствующих отжигов структурное состояние образцов фиксировалось закалкой в 10%-ном растворе NaOH в воде. Оценочная скорость охлаждения при этом составляла около 10<sup>4</sup>C/с.

Остаточное электросопротивление измеряли в жидком азоте (контрольные измерения — в жидком гелии) четырехзондовым методом. Потенциометрические концы вырезались из тех же лент, что и исследуемые образцы и приваривались к образцам точечной сваркой.

Ошибка в определении удельного остаточного электросопротивления, усредненная по многим образцам, сплавов Fe–Al и Ni–Cr составляла около 1,5%, сплавов Cu–Al, и Ag–Al — 0,5%. Относительное изменение  $\rho_0$  при термообработке, также усредненное по многим образцам, измерялось с точностью не хуже 0,1%.

Угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей измерялось на образцах толщиной 0,4–0,5 мм, прошедших ту же термообработку, что и образцы для измерения остаточного электросопротивления. Однако, учитывая трудность указанного эксперимента, количество измерений, как на температурных, так и на временных зависимостях было значительно меньше, чем при измерениях остаточного электросопротивления. Температуры изохронных отжигов и времена изотермических отжигов этих образцов указаны в тексте или в подписях к рисункам.

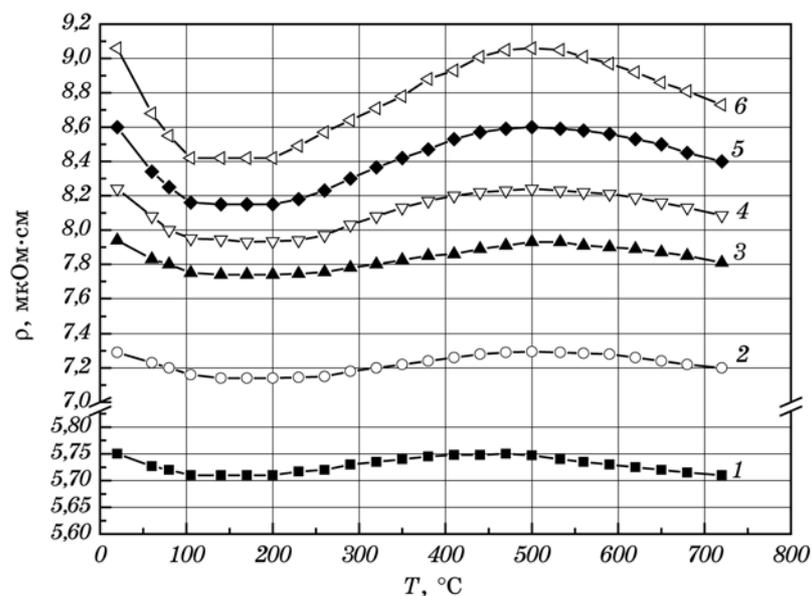
Методика измерения углового распределения абсолютной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и расчета параметров ближнего порядка описаны в работе [17].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Изменение остаточного электросопротивления при изохронном отжиге

В качестве примера типичные изохронные кривые остаточного электросопротивления для твердых растворов некоторых составов и исходных состояний приведены на рис. 1–4. Здесь на рис. 1 показаны температурные зависимости электросопротивления сплавов Cu–Al разного состава в исходном состоянии закаленных от 500°C; на рис. 2 — то же для сплава Ag–15 ат.% Al в исходном состоянии деформированного при комнатной температуре, отожженного и закаленного от 310, 430 и 750°C; на рис. 3 — то же для сплава Fe–20 ат.% Al в исходном состоянии деформированного при комнатной температуре, отожженного и закаленного от 1000°C; и на рис. 4 — изменение остаточного удельного электросопротивления при изохронном отжиге никеля и сплавов Ni–Cr после деформации до насыщения в жидком азоте.

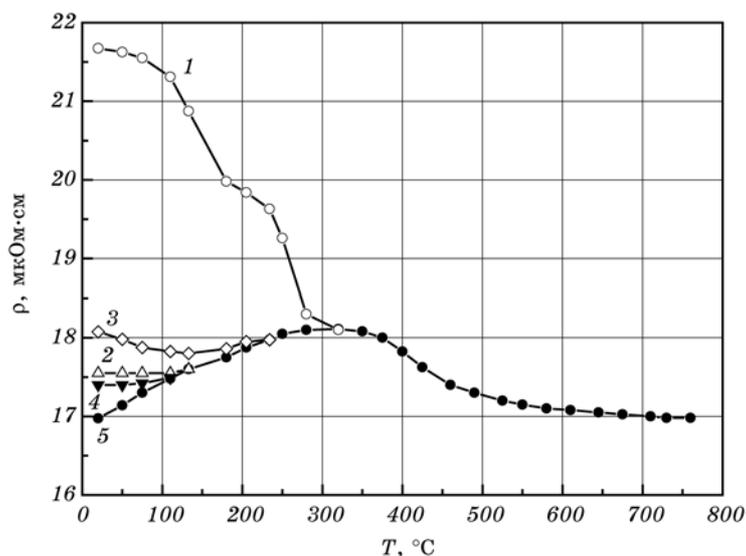
Из приведенных графиков видно, что для сплавов всех систем, независимо от концентрации легирующего элемента, остаточное электросопротивление при повышении температуры отжига из-



**Рис. 1.** Зависимость остаточного удельного электросопротивления от температуры изохронного отжига закаленных сплавов Cu-Al: 6 (1), 8 (2), 10 (3), 13 (4), 15 (5), 17 ат.% Al (6).

меняется немонотонно. Для разупорядоченных образцов можно выделить, по крайней мере, три области температур, в которых изменение  $\rho_0$  характеризуется разными знаками. Если учесть, что в сплавах Fe-Al и Ni-Cr при ближнем упорядочении  $\rho_0$  изменяется с противоположным по сравнению со сплавами Cu-Al и Ag-Al знаком, то характер изменения остаточного электросопротивления для всех сплавов будет подобен. Для деформированных в жидком азоте низкоконцентрационных сплавов Ni-Cr (то же для сплавов Fe-Al [22], Cu-Al [23] и Ag-Al [24]), как и для чистого никеля,  $\rho_0$  уменьшается во всей температурной области изохронного отжига, что связано с отжигом неравновесных дефектов, введенных деформацией. Роль ближнего порядка в них ничтожно мала. Однако, начиная с концентраций  $\sim 8-10$  ат.% примесных атомов для сплавов Ni-Cr и Fe-Al, после некоторого падения при увеличении температуры отжига остаточное электросопротивление, пройдя через минимум, увеличивается. Для твердых растворов Cu-Al и Ag-Al  $\rho_0$  при низкотемпературном отжиге уменьшается для сплавов всех составов. Однако, начиная с состава 6-8 ат.% Al, это уменьшение (при определенной температуре отжига) увеличивается во много раз.

Температуры экстремальных точек на кривых  $\rho_0 = f(T_{\text{отж}})$  для сплавов Cu-Al, Ag-Al, Ni-Cr и Fe-Al существенно отличаются.

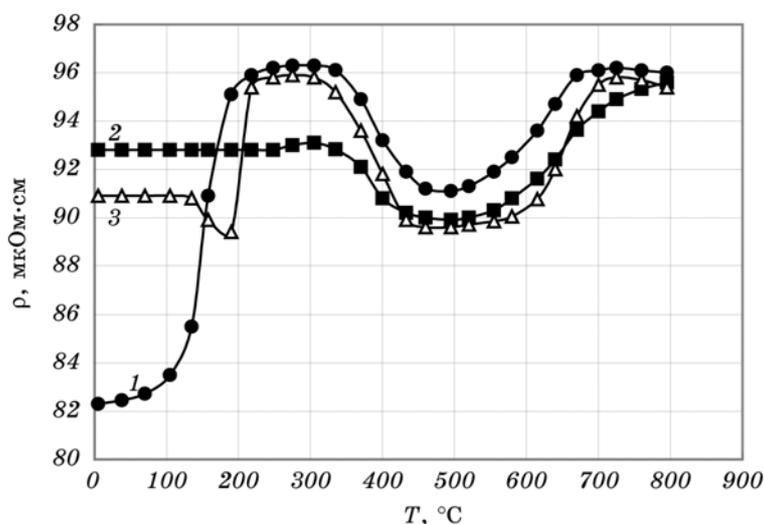


**Рис. 2.** Зависимость остаточного удельного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплава Ag–15 ат.% Al деформированного (1), отожженного (2) и закаленного от 310 (3), 430 (4), 750°C (5).

Их положение также зависит от состава и исходного состояния сплавов (температуры закалки, величины и температуры деформации).

Такое поведение остаточного электросопротивления сплавов объясняют, как правило, следующим образом (рассмотрим на примере сплавов Cu–Al). При низкотемпературном отжиге (интервал 20–150°C) разупорядоченных закалкой сплавов идут процессы образования ближнего порядка, и  $\rho_0$  уменьшается. При дальнейшем повышении температуры отжига начинают превалировать процессы разупорядочения, и остаточное электросопротивление, пройдя через минимум, возрастает. Уменьшение  $\rho_0$  при температурах отжига, выше 500°C, связывают с доупорядочением сплавов при закалке из-за отжига неравновесных вакансий в процессе закалки.

Однако уже из анализа данных по изохронному отжигу сплавов, разупорядоченных закалкой от различных температур или деформацией при низких температурах, легко убедиться, что такая модель является ошибочной. Действительно, например, из рис. 2 видно, что, если температуру закалки сплава Ag–15 ат.% Al повышать, то положение минимума на кривой  $\rho_0 = f(T_{\text{отж}})$  смещается в область более высоких температур, а для деформированных сплавов он и вовсе исчезает, хотя концентрация неравновесных дефектов, которые стимулируют диффузионные про-

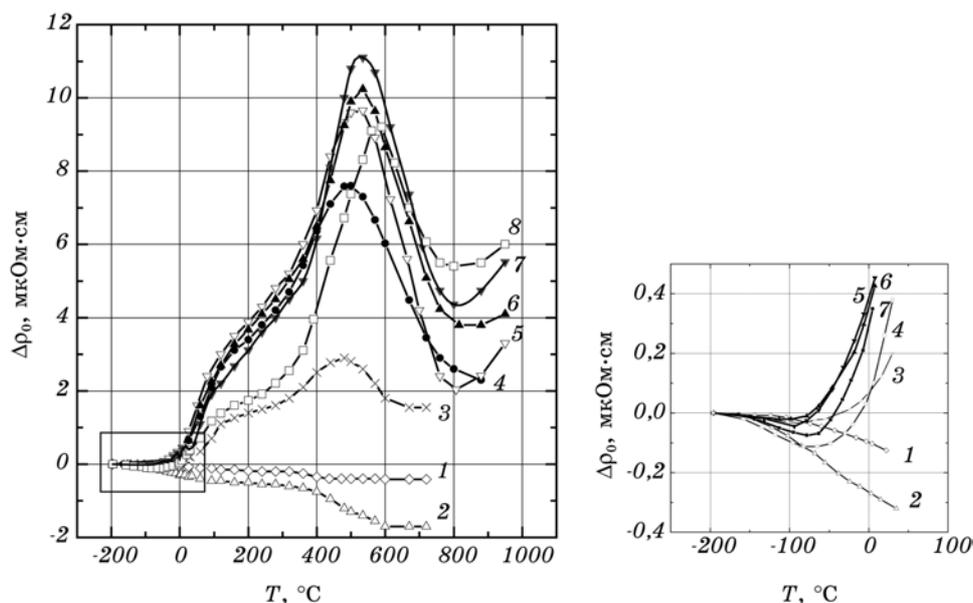


**Рис. 3.** Зависимость остаточного удельного электросопротивления от температуры изохронного отжига для сплава Fe–20 ат.% Al деформированного (1), отожженного при 1000°C (2) и закаленного от 1000°C (3).

цессы, при этом возрастает, и минимум должен был бы смещаться в область низких температур.

Совершенно невозможно объяснить, почему температуры начала доупорядочения, т. е. положение экстремальных точек на изохронах для сплавов Ag–Al, Cu–Al и Ni–Cr при одной и той же геометрии образцов, одинаковых условиях закалки и близких значениях энергии образования и миграции вакансий разительно отличаются (соответственно 310, 500 и 800°C), а для сплавов Fe–Al в широкой области концентраций изохроны являются вообще двугорбыми (положение максимумов, как видно из рис. 3, для сплава Fe–20 ат.% Al отвечает температурам 300 и 730°C). В то же время на изохронах, полученных разными авторами, например, для сплава Cu–15 ат.% Al для различных толщин образцов и разных условий закалки, для которых скорость закалки после отжига была, безусловно, различна [25–27], положение этого максимума практически не изменяется.

Отметим еще одну особенность в положении этого максимума (либо минимума). При увеличении концентрации легирующего элемента, обуславливающей существенное уменьшение электропроводности, а следовательно, и теплопроводности сплавов, положение экстремальной точки на кривых  $\rho_o = f(T_{отж})$  либо остается неизменным (сплавы Cu–Al, рис. 1), либо, вопреки ожиданию, смещается в область более высоких температур (сплавы Ni–Cr, рис. 4 и сплавы Fe–Al [28]).



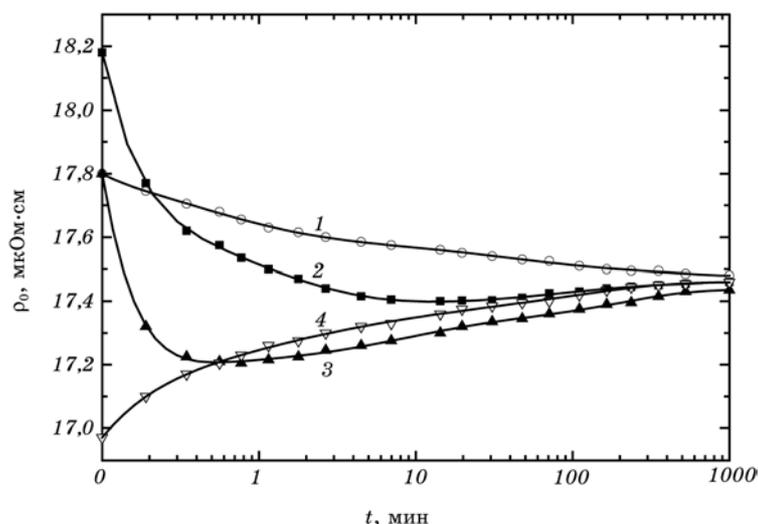
**Рис. 4.** Изменение остаточного удельного электросопротивления при изохронном отжиге деформированного в жидком азоте до насыщения Ni (1) и сплавов Ni–Cr: 4,5 (2), 10 (3), 15 (4), 18,8 (5), 22 (6), 25 (7), 35 ат.% Cr (8). Отдельно показана низкотемпературная часть графика.

Для сплавов Fe–Al при закалке от температур выше  $800^\circ\text{C}$  остаточное электросопротивление уменьшается вплоть до  $1100^\circ\text{C}$ . Очевидно, такое поведение  $\rho_0$  не может быть связано с доупорядочением в процессе закалки, поскольку в этих сплавах при образовании ближнего порядка после высокотемпературной закалки остаточное электросопротивление должно было бы возрасти (*K*-эффект).

Из рис. 4 также видно, что вклад в изменение остаточного электросопротивления дефектов кристаллической решетки даже при деформации в жидком азоте (степень деформации подбиралась такой, выше которой  $\rho_0$  уже не изменялось) во много раз меньше, чем вклад ближнего порядка.

### 3.2. Изменение остаточного электросопротивления при изотермическом отжиге

Еще более трудными для объяснения с точки зрения приведенной модели являются кривые изменения остаточного электросопротивления при изотермическом отжиге разупорядоченных закалкой сплавов. Некоторые результаты подобных исследований для

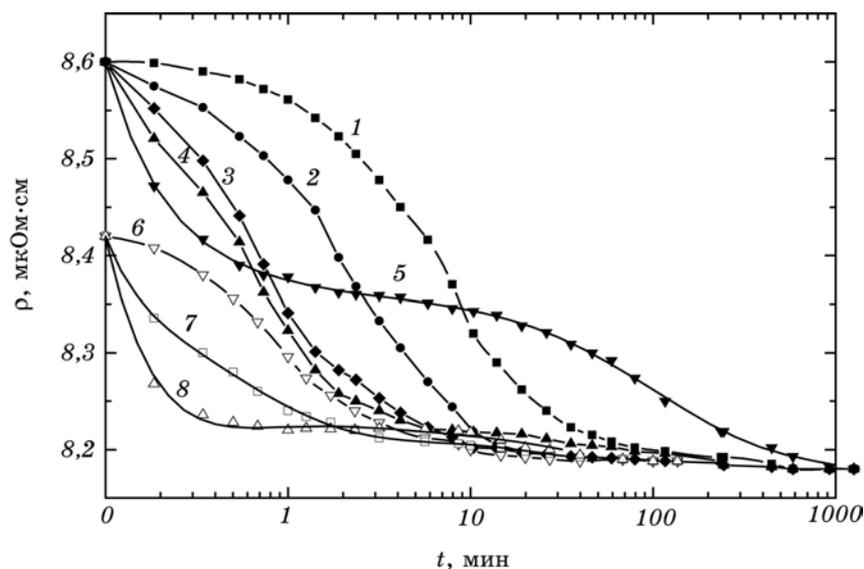


**Рис. 5.** Зависимость остаточного удельного электросопротивления от времени изотермического отжига ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от температур 190 (1), 310 (2), 390 (3) и  $750^\circ\text{C}$  (4).

сплавов Ag–15 ат.% Al, Cu–15 ат.% Al и Fe–16 ат.% Al приведены на рис. 5–7. На рис. 5 показаны изотермы для сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от 190, 310, 390 и  $750^\circ\text{C}$  и отжигавшегося при  $100^\circ\text{C}$ ; на рис. 6 — изотермы для сплава Cu–15 ат.% Al после закалки от  $500^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  и последующем отжиге при различных температурах, а на рис. 7 — относительное изменение остаточного электросопротивления закаленного от  $730^\circ\text{C}$  сплава Fe–16 ат.% Al при изотермическом отжиге при 200 и  $300^\circ\text{C}$ .

Видно, что для сплава Ag–15 ат.% Al (рис. 5) в зависимости от температуры закалки при изотермическом отжиге (температура отжига  $100^\circ\text{C}$ , то же при  $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$ ) остаточное электросопротивление либо монотонно уменьшается ( $T_{\text{зак}} = 190^\circ\text{C}$ ), либо монотонно возрастает ( $T_{\text{зак}} = 750^\circ\text{C}$ ), либо вначале уменьшается, пройдя через минимум, затем возрастает ( $T_{\text{зак}} = 310, 390^\circ\text{C}$ ). Положение минимума при этом смещается в область малых времен отжига при повышении температуры закалки, или температуры изотермического отжига.

Разумеется, объяснить полученные зависимости можно, только допустив, что при изотермическом отжиге в сплаве Ag–15 ат.% Al протекают, по крайней мере, два процесса с различными временами релаксации и противоположным вкладом в изменение остаточного электросопротивления: процесс с малым временем релаксации, приводящий к уменьшению остаточного электросопротивления, и второй процесс с большим временем релаксации,

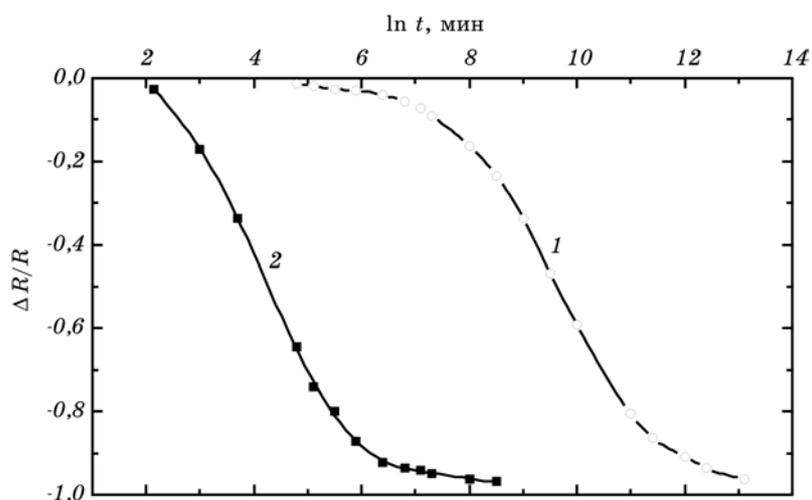


**Рис. 6.** Зависимость остаточного удельного электросопротивления от времени изотермического отжига сплава Cu–15 ат.% Al, закаленного от 500°C и отжигавшегося при температурах 100 (1), 120 (2), 150 (3), 170 (4) и 200°C (5), а также закаленного от 700°C и отжигавшегося при температурах 100 (6), 120 (7) и 200°C (8).

обулавливающий рост  $\rho_0$ . Скорость протекания каждого из них при постоянной температуре определяется концентрацией неравновесных вакансий, а величины вкладов в  $\rho_0$ , — кроме того, и исходным состоянием образца. При высокой температуре закалки падение электросопротивления не наблюдается, поскольку скорость первого процесса велика, и зафиксировать его изотермическим отжигом при 100°C не удастся. При низкотемпературной закалке и, следовательно, малом отклонении системы от термодинамически равновесного состояния при температуре отжига и соответственно малой концентрации неравновесных вакансий наблюдается только первый процесс с малым временем релаксации.

В случае сплава Cu–15 ат.% Al для выбранных температур закалки и изотермического отжига остаточное электросопротивление уменьшается (рис. 6). Однако и в этом случае полученные изотермы описываются двумя экспонентами с различными временами релаксации [29]. Более того, как это отмечалось ранее, при соответствующем выборе температур закалки и изотермического отжига для этого сплава можно получить изотермы, подобные тем, которые для сплава Ag–15 ат.% Al приведены на рис. 5 [4–10].

Как видно из рис. 7, при низкотемпературном отжиге сплава



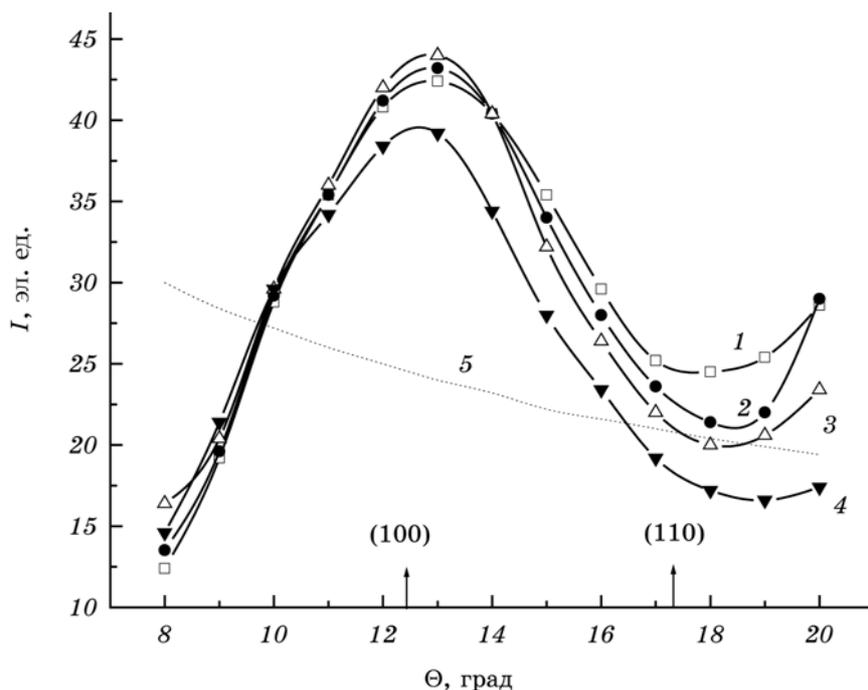
**Рис. 7.** Изменение остаточного электросопротивления закаленного от 730°C сплава Fe–16 ат.% Al при изотермическом отжиге при 200 (1) и 300°C (2).

Fe–16 ат.% Al, закаленного от температуры 730°C, остаточное электросопротивление уменьшается. Однако, если температуру закалки повысить, то низкотемпературный отжиг обуславливает увеличение  $\rho_0$  (*K*-эффект).

Таким образом, наличие двух процессов с различными временами релаксации и противоположными знаками вклада в остаточное электросопротивление при ближнем упорядочении разупорядоченных закалкой твердых растворов характерно для всех исследуемых сплавов.

### 3.3. Рентгеноструктурные исследования

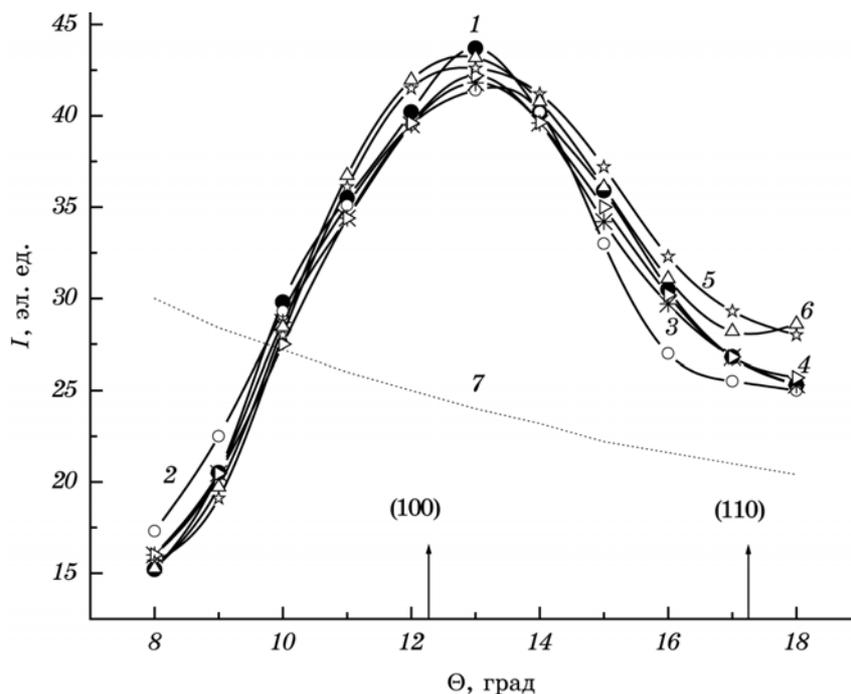
В качестве примера на рис. 8–16 приведены в наиболее информативной области рассеяния (область сверхструктурных отражений (100), (110) и (111)) в электронных единицах кривые углового распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами Cu–15 ат.% Al, Ag–15 ат.% Al, Fe–20 ат.% Al, Fe–16 ат.% Al, прошедших ту же термическую обработку, что и сплавы, для которых ранее приведены кривые изменения остаточного электросопротивления. На рис. 8 показано угловое распределение интенсивности рассеяния для твердого раствора Cu–15 ат.% Al закаленного от 500°C и затем изохронно отожженного и закаленного от 170, 260 и 380°C; на рис. 9 — то же для сплава Cu–15 ат.% Al закаленного от 500°C и изотермически отожженного при



**Рис. 8.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Cu–15 ат.% Al, закаленного от 500°C (1) и изохронно отжигавшегося при температурах: 170 (2), 260 (3) и 380°C (4), Лауэвский фон (5).

100°C в продолжение 1, 5, 15, 60 и 720 мин. На рис. 10 аналогичные зависимости для отожженного в исходном состоянии сплава Ag–15 ат.% Al и затем закаленного от температур 190, 310, 390 и 750°C; и на рис. 11–14 тот же сплав, изотермически отжигавшийся при 100°C в продолжение различных времен после закалки от 190, 310, 390 и 750°C (соответственно). На рис. 15 — угловые зависимости диффузного рассеяния для пластически деформированного сплава Fe–20 ат.% Al, изохронно отожженного при 170, 260, 440, 650, 770 и 920°C. И на рис. 16 — тоже для сплава Fe–16 ат.% Al, закаленного от 730°C и изотермически отожженного при 300°C в продолжение 2 и 130 мин. Для сравнения на том же рисунке приведено угловое распределение интенсивности рассеяния для отожженного сплава. Параметры ближнего порядка Каули–Уоррена и размерного эффекта, рассчитанные по кривым диффузного рассеяния в широкой области углов для тех же сплавов, приведены в таблицах 1 и 2.

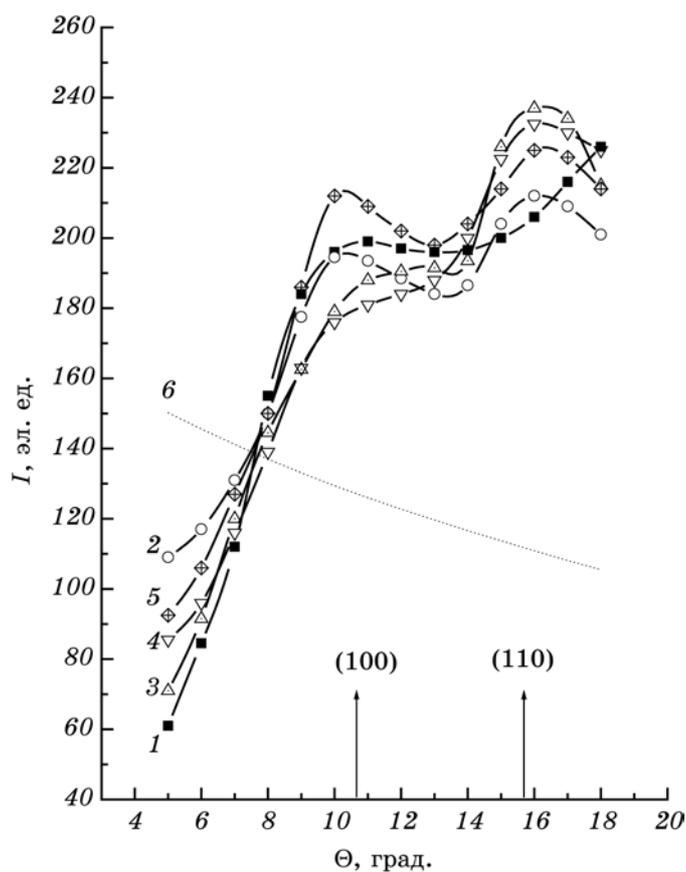
Из приведенных результатов видно, во-первых, что интенсивность диффузного рассеяния в области сверхструктурных отражений, как при изохронном, так и изотермическом отжиге для всех сплавов изменяются немонотонно. Причем, характер изме-



**Рис. 9.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Cu–15 ат.% Al, закаленного от 500°C (1) и отожженного при 100°C в продолжение: 1 (2), 5 (3), 15 (4), 60 (5) и 720 мин (6), Лауэвский фон (7).

нения интенсивности рассеяния в области сверхструктурных отражений (100) и (110) для изученных сплавов различен. Например, для сплава Ag–15 ат.% Al при повышении температуры изохронного отжига интенсивность рассеяния в области отражения (100) вначале уменьшается, а затем возрастает, в то время как в области отражения (110) она вначале возрастает, а затем уменьшается (рис. 10).

При изотермическом отжиге того же сплава, закаленного от температур 310 и 390°C (рис. 12 и 13) интенсивность рассеяния в области сверхструктурного отражения (100) вначале уменьшается, а затем непрерывно возрастает, в то время как в области сверхструктурного отражения (110) она вначале уменьшается, затем возрастает, а при больших временах отжига снова уменьшается. Для сплава, закаленного от 750°C (рис. 14), интенсивности рассеяния в области обоих сверхструктурных отражений изменяются одинаково — вначале уменьшаются, затем возрастают, после чего снова уменьшаются. Однако минимальное значение интенсивности в различных угловых областях наблюдается при разных временах отжига (в области (100) — 1 мин, в области



**Рис. 10.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для отожженного сплава Ag–15 ат.% Al (1) и затем закаленного от 190 (2), 310 (3), 390 (4) и 750°C (5), Лауэвский фон (6).

(110) — 120 мин). Если же сплав закалить от 190°C, то при изотермическом отжиге интенсивность вначале уменьшается, а затем монотонно возрастает во всей рассматриваемой области углов (рис. 11). Немонотонно изменяются при этом и параметры ближнего порядка (табл. 1 и 2).

Во-вторых, кратковременный низкотемпературный отжиг сплавов Cu–15 ат.% Al и Ag–15 ат.% Al, закаленных от температур, для которых остаточное электросопротивление достигает максимального значения (500 и 310°C, соответственно), обуславливает сильное уменьшение интегральной интенсивности диффузного рассеяния. Аналогичный эффект наблюдается также при отжиге сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от других температур (рис. 11–14). Естественно, параметр ближнего порядка  $\alpha_1$  при

**ТАБЛИЦА 1.** Параметры ближнего порядка, линейного и квадратичного размерного эффекта сплавов Cu–Al, Ag–Al и Fe–Al при изохронном отжиге.

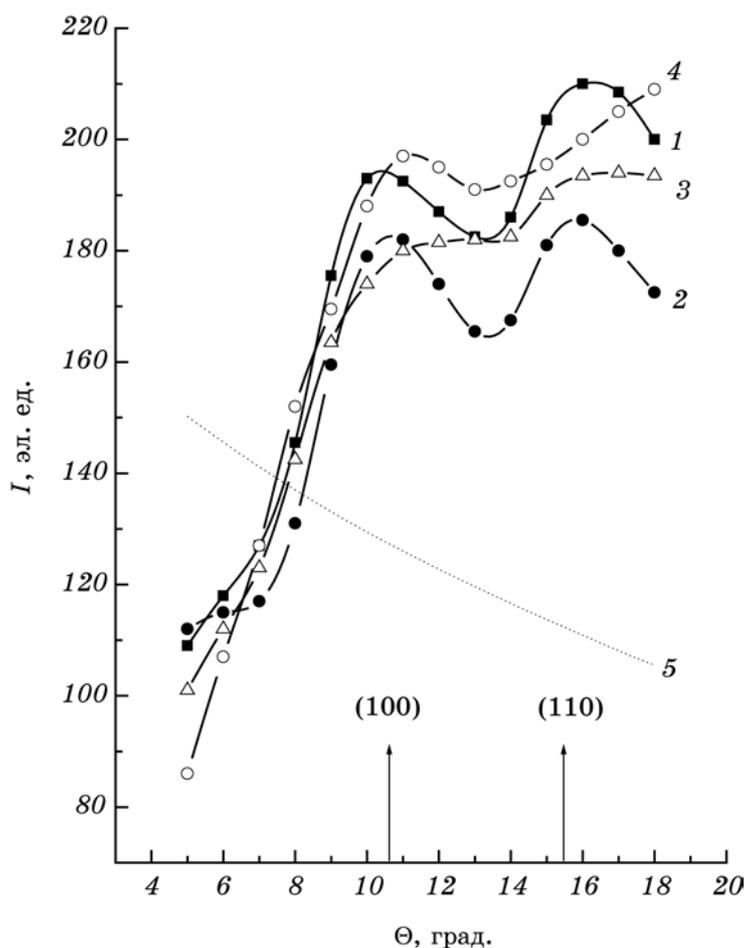
Отжиг		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$a_q$	$a_q^2$
$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$						
Cu–15 ат.% Al, закаленный от 500°C							
20		–0,20	0,18	0,04	–0,09		
170	10	–0,17	0,08	0,08	–0,09		
290	10	–0,16	0,09	0,07	–0,03		
380	10	–0,12	0,13	0,06	–0,04		
500	10	–0,20	0,19	0,04	–0,10		
600	10	–0,19	0,20	0,04	–0,09		
Fe–20 ат.% Al, деформированный							
20		–0,26	–0,08			–0,06	0,20
170	10	–0,88	0,24			–0,08	0,18
260	10	–0,92	0,34			–0,09	0,19
440	10	–0,80	0,08			–0,08	0,19
650	10	–0,72	0,07			–0,05	0,16
770	10	–0,33	–0,10			–0,06	0,17
920	10	–0,19	–0,13			–0,07	0,13
Ag–15 ат.% Al, закаленный от 310°C							
20		–0,10	0,26	–0,10	0,19	–0,12	0,08
100	10	–0,05	0,25	–0,04	0,15	–0,11	0,08
190	10	–0,09	0,16	–0,08	0,19	–0,12	0,08
310	10	0,10	0,26	–0,09	0,19	–0,12	0,08
390	10	–0,08	0,23	–0,07	0,19	–0,12	0,08
750	10	–0,11	0,23	–0,05	0,10	–0,07	0,08
Ag–15 ат.% Al, деформированный							
20		–0,05	0,11	–0,03	0,05	–0,20	0,15
50	10	–0,06	0,11	–0,06	0,06	–0,19	0,15
100	10	–0,06	0,12	–0,04	0,07	–0,19	0,14
150	10	–0,07	0,16	–0,07	0,10	–0,15	0,13
200	10	–0,08	0,16	–0,07	0,13	–0,13	0,12
310	10	–0,09	0,25	–0,08	0,18	–0,12	0,08
500	10	–0,08	0,24	–0,07	0,17	–0,11	0,08
600	10	–0,10	0,24	–0,05	0,17	–0,08	0,08
700	10	–0,11	0,24	–0,06	0,13	–0,07	0,08

этом также сильно уменьшается.

Для сплава Fe–20 ат.% Al, разупорядоченного пластической деформацией (рис. 15) интенсивность рассеяния в области сверхструктурного отражения (111) сверхструктуры  $D0_3$  при повышении температуры изохронного отжига вначале увеличивается ( $T_{\text{отж}} = 170, 260^\circ\text{C}$ ). Однако

**ТАБЛИЦА 2.** Параметры ближнего порядка, линейного и квадратичного размерного эффекта сплавов Cu–Al и Ag–Al при изотермическом отжиге.

Температура закалки, °С	Отжиг		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$a_q$	$a_q^2$		
	$T$ , °С	$t$ , мин								
Cu–15 ат.% Al										
500	100	0	–0,20	0,20	0,03	–0,09				
		1	–0,19	0,15	0,03	–0,07				
		5	–0,18	0,21	0,02	–0,08				
		15	–0,17	0,11	0,07	–0,17				
		60	–0,22	0,26	0,02	–0,09				
		720	–0,22	0,26	0,05	–0,09				
	200	1	–0,18	0,09	0,09	–0,23				
		10	–0,18	0,13	0,08	–0,20				
		60	–0,17	0,10	0,09	–0,18				
		720	–0,20	0,24	0,07	–0,20				
		700	200	0	–0,20	0,18	0,05	–0,10		
				1	–0,19	0,16	0,04	–0,08		
10	–0,20			0,22	0,09	–0,21				
120	–0,21			0,25	0,07	–0,22				
Ag–15 ат.% Al										
190	100			0	–0,09	0,16	–0,08	0,19	–0,12	0,08
		1	–0,07	0,17	–0,08	0,14	–0,12	0,08		
		15	–0,06	0,15	–0,07	0,13	–0,12	0,08		
		60	–0,07	0,15	–0,07	0,11	–0,11	0,08		
		360	–0,08	0,13	–0,06	0,07	–0,11	0,08		
		310	100	0	–0,10	0,26	–0,09	0,19	–0,12	0,08
	1			–0,04	0,24	–0,03	0,20	–0,12	0,08	
	10			–0,05	0,25	–0,04	0,15	–0,11	0,08	
	30			–0,06	0,18	–0,07	0,13	–0,11	0,08	
	120			–0,07	0,17	–0,07	0,10	–0,11	0,08	
	360			–0,08	0,14	–0,06	0,06	–0,11	0,08	
	390	100	0	–0,08	0,23	–0,07	0,19	–0,12	0,08	
0,5			–0,04	0,23	–0,07	0,19	–0,12	0,08		
2			–0,06	0,25	–0,05	0,15	–0,11	0,08		
10			–0,07	0,20	–0,06	0,15	–0,11	0,08		
60			–0,08	0,15	–0,07	0,11	–0,11	0,08		
360			–0,08	0,13	–0,06	0,07	–0,11	0,08		
750	100	0	–0,11	0,23	–0,05	0,10	–0,07	0,08		
		1	–0,06	0,22	–0,05	0,10	–0,11	0,08		
		10	–0,07	0,18	–0,04	0,12	–0,11	0,08		
		60	–0,08	0,16	–0,06	0,11	–0,11	0,08		

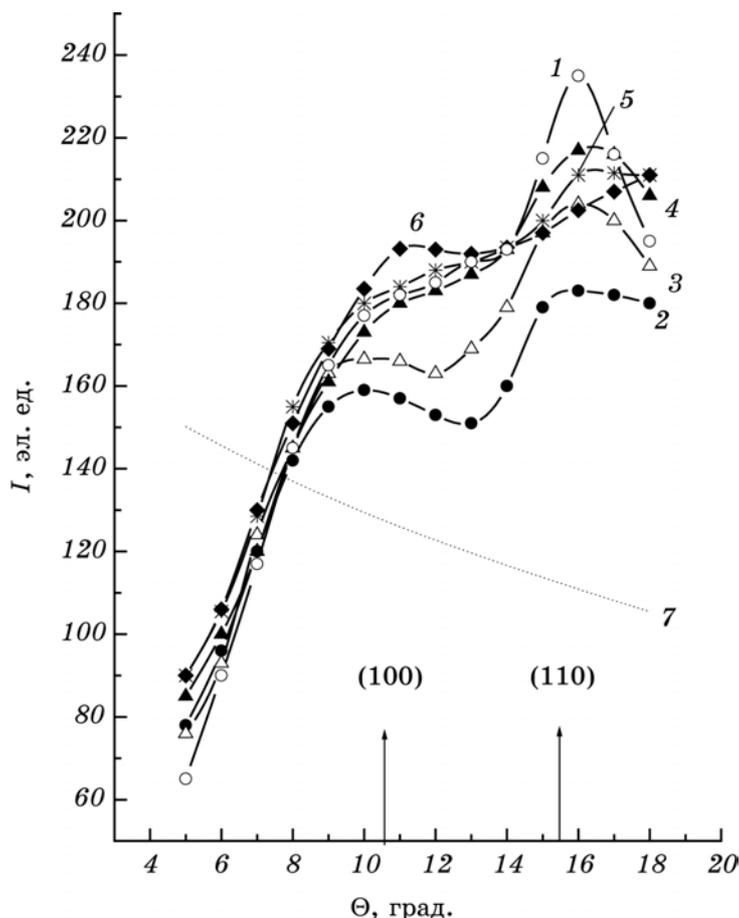


**Рис. 11.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от 190°C (1) и затем отожженного при 100°C в продолжение 1 (2), 15 (3) и 360 мин (4), Лауэвский фон (5).

при высоких температурах отжига интенсивность рассеяния в этой угловой области уменьшается ( $T_{\text{отж}} = 440^\circ\text{C}$ ). Вместе с тем появляется максимум диффузного рассеяния, совпадающий со сверхструктурным отражением (100) сверхструктуры B2 ( $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$ ). Параметры ближнего порядка при этом вначале увеличиваются, а затем монотонно уменьшаются (табл. 1).

Аналогичное изменение интенсивности диффузного рассеяния наблюдается для сплавов с 8, 10, 12 и 16 ат.% Al, разупорядоченных в исходном состоянии пластической деформацией, либо высокотемпературной закалкой.

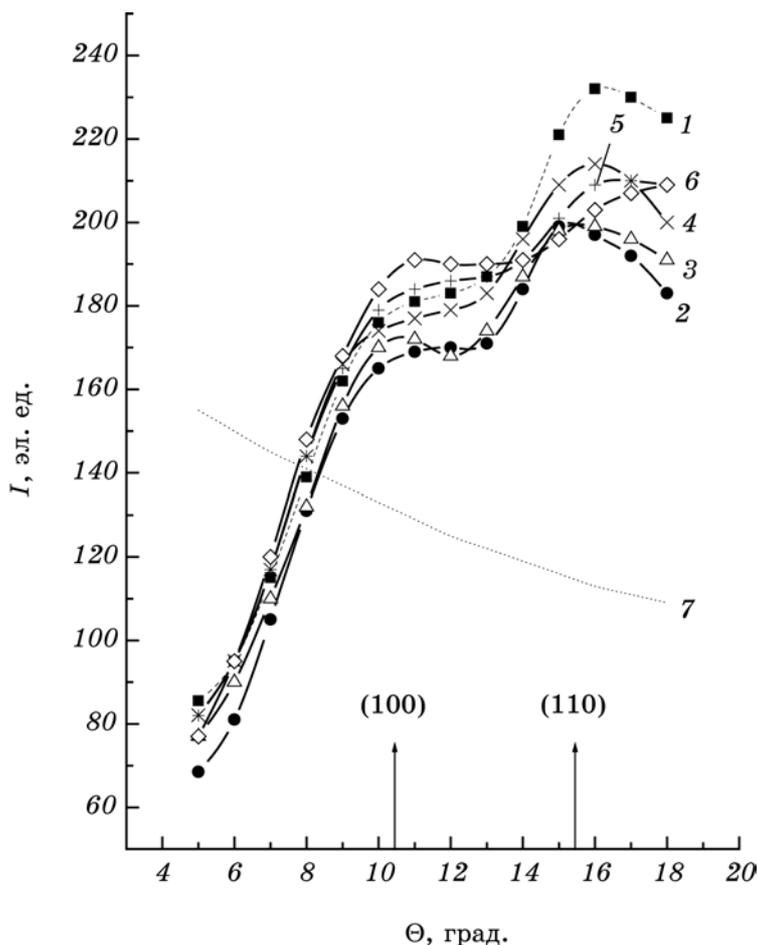
В-третьих, продолжительный отжиг при средних температурах



**Рис. 12.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от 310°C (1) и затем отожженного при 100°C в продолжение 1 (2), 10 (3), 30 (4), 120 (5) и 360 мин (6), Лауэвский фон (7).

приводит к перекачке интенсивности диффузного фона из области малых углов в область диффузного максимума (110) сверхструктуры  $L1_2$  для сплавов Ag–Al и Cu–Al (рис. 9, 11–14) или в область сверхструктурного отражения (100) сверхструктуры  $B2$  для сплавов Fe–Al (рис. 15, а). Более того, для сплава Ag–15 ат.% Al в области сверхструктурного отражения (110) изменяется характер углового распределения интенсивности рассеяния: максимум исчезает, и интенсивность монотонно возрастает по мере увеличения угла рассеяния.

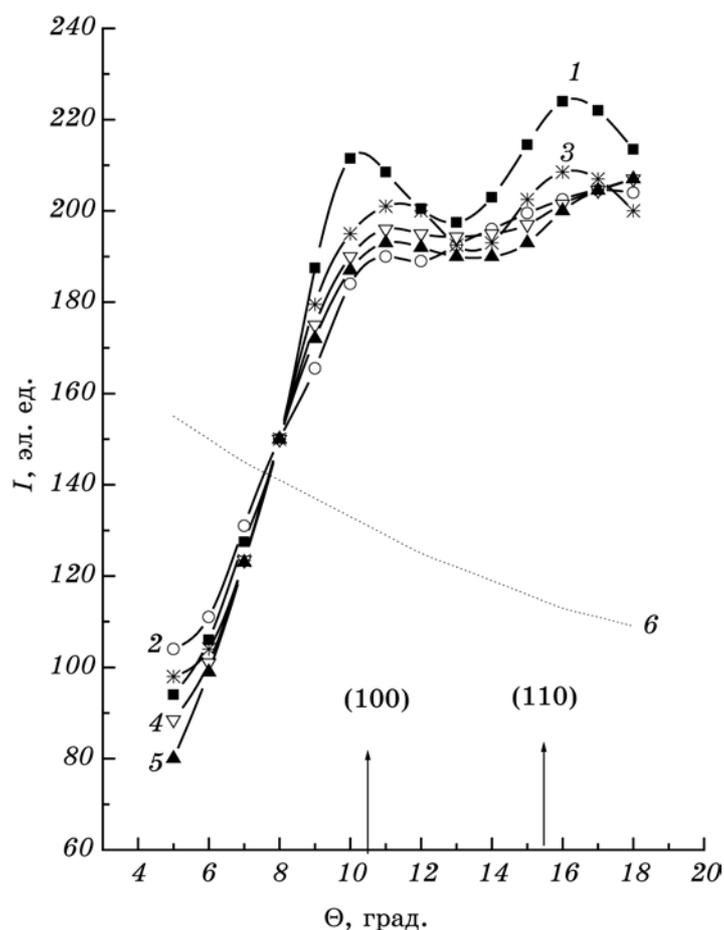
К сожалению, измерить интенсивность рассеяния под углами, большими 18°, невозможно из-за наличия в этой угловой области структурного максимума (111). Однако, характер изменения при



**Рис. 13.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от 390°C (1) и затем отожженного при 100°C в продолжение 0,5 (2), 2 (3), 10 (4), 60 (5) и 360 мин. (6), Лауэвский фон (7).

отжиге формы кривых распределения диффузного рассеяния вблизи структурного отражения (111) позволяет заключить, что интенсивность диффузного рассеяния из области сверхструктурных отражений перекачивается также в область структурного отражения (111) ГЦК-решетки твердого раствора. Следовательно, при больших временах отжига в сплаве в значительной степени образуется положительный ближний порядок, т. е. идут процессы кластеризации.

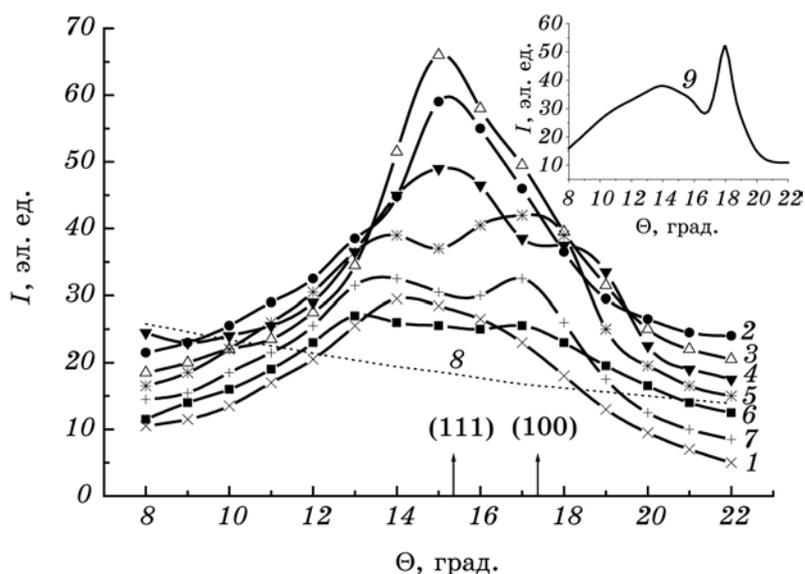
Для сплавов Fe–Al при длительном отжиге в области сверхструктурного отражения (100) сверхструктуры *B2* появляется довольно интенсивный широкий максимум (рис. 15, б). Параметры



**Рис. 14.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Ag-15 ат.% Al, закаленного от 750°C (1) и затем отожженного при 100°C в продолжение 1 (2), 10 (3), 60 (4) и 360 мин (5), Лауэвский фон (6).

ближнего порядка при таком отжиге уменьшаются (табл. 2).

В-четвертых, угловые зависимости интенсивности диффузного рассеяния для закаленного от 920°C и деформированного при комнатной температуре сплава Fe-20 ат.% Al практически совпадают (рис. 15, а). Параметр  $\alpha_1$ , как видно из табл. 1, для закаленного образца по абсолютному значению даже несколько меньший, чем для деформированного. При этом абсолютные значения интенсивности рассеяния, как и параметры ближнего порядка, для этих обработок минимальны по сравнению с другими видами обработки. Это означает, что практически в равной мере, как деформация, так и закалка от 920°C обуславливают макси-



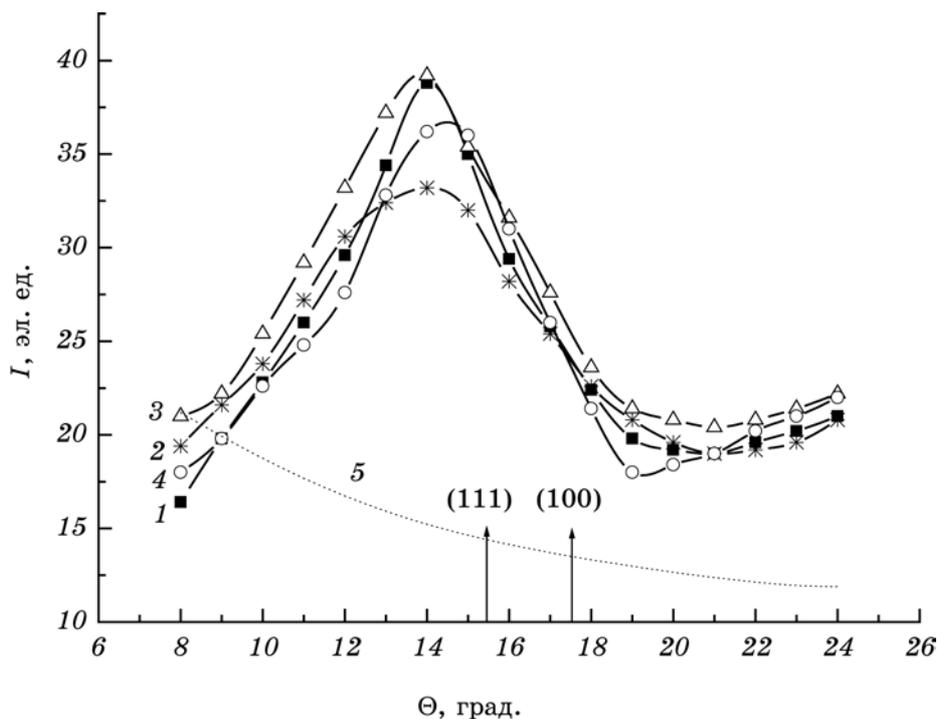
**Рис. 15.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Fe–20 ат.% Al, *a* — деформированного при комнатной температуре (1) и затем изохронно отожженного при 170 (2), 260 (3), 440 (4), 650 (5), 770 (6) и 920°C (7), Лауэвский фон (8); *б* — отжиг при 650°C в продолжение 750 мин (9).

мальное разрушение ближнего порядка. Например, при закалке от более низкой температуры ( $T = 730^\circ\text{C}$ ) кривая интенсивности рассеяния лежит значительно выше и имеет другую форму, т. е. степень упорядочения в сплаве при такой обработке выше, чем при закалке от  $920^\circ\text{C}$ . Следовательно, при закалке образцов толщиной 0,4–0,5 мм даже от температуры  $920^\circ\text{C}$  заметного доупорядочения в процессе закалки не происходит, тем более эти процессы не будут иметь места при закалке образцов толщиной 0,10–0,12 мм, используемых при исследовании температурной зависимости остаточного электросопротивления.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Приведенные результаты свидетельствуют, что для разупорядоченных макроскопически однородных твердых растворов Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al и Ni–Cr при изохронном или изотермическом отжиге изменение остаточного электросопротивления носит немонотонный характер. Это изменение не связано с процессами доупорядочения во время закалки и поэтому, в общем, не может быть объяснено в модели однородного ближнего порядка.

2. Экспериментальные результаты, полученные при изучении воз-



**Рис. 16.** Угловое распределение интенсивности ДРРЛ для сплава Fe-16 ат.% Al, отожженного (1), закаленного от 730°C (2) и затем отожженного при 300°C в продолжение: 2 (3) и 130 мин (4).

врата деформированных в жидком азоте сплавов, показали, что  $\rho_0$  низкоконцентрационных твердых растворов Ni-Cr, Fe-Al, Cu-Al и Ag-Al при отжиге в области низких температур, как и для чистых металлов-растворителей уменьшается. Это уменьшение тем больше, чем выше концентрация легирующего компонента, и, очевидно, связано с уходом дефектов, введенных пластической деформацией. Однако, начиная с концентрации 8–10 ат.% для сплавов Ni-Cr и Fe-Al  $\rho_0$ , пройдя через минимум, возрастает. В случае сплавов Cu-Al и Ag-Al остаточное электросопротивление при росте температуры уменьшается для всех составов. Но при увеличении в сплаве концентрации алюминия величина уменьшения  $\rho_0$  возрастает во много раз.

Естественно предположить, что указанные процессы связаны с началом миграции дефектов, эффективных к образованию ближнего порядка. Разумеется, при столь низких температурах и избытке стоков перемещение атомов на большие расстояния мало вероятно. Поэтому следует ожидать, что образующийся в твердых растворах ближний порядок будет однородным. Подтверждением сказанному

является то, что суммарное изменение остаточного электросопротивления при возврате в области температур 78–300 К деформированных в жидком азоте до насыщения сплавов Cu–Al изменяется линейно с концентрацией [23].

3. Для сплавов Ni–Cr (рис. 4) изменение остаточного электросопротивления, обусловленное отжигом неравновесных дефектов, введенных деформацией до насыщения при низких температурах, по абсолютной величине примерно на порядок меньше, чем вызванное ближним упорядочением. Аналогичные результаты получены также для сплавов Fe–Al, Cu–Al и Ag–Al. Разумеется, если сплавы разупорядочиваются закалкой, концентрация неравновесных дефектов в них будет значительно меньше. Поэтому вклад в изменение остаточного электросопротивления дефектов при отжиге закаленных твердых растворов будет несущественным.

4. Для сплавов Cu–Al и Ag–Al в области температур роста остаточного электросопротивления увеличение температуры отжига обуславливает рост параметров ближнего порядка, которые достигают максимального значения при температуре максимума  $\rho_0$  (500 и 310°C для сплава Cu–15 ат.% Al и Ag–15 ат.% Al, соответственно). Указанный рост параметров наблюдается не только при изохронном отжиге с последующей закалкой, но и в условиях, близких к термическому равновесию, т. е. при измерении интенсивности рассеяния от образцов, нагретых до соответствующих температур [17].

Очевидно, немонотонное изменение параметров ближнего порядка, в частности, увеличение параметра  $\alpha_1$  для первой координационной сферы при росте температуры, может иметь место только при условии образования в твердых растворах неоднородного ближнего порядка.

5. Кратковременный низкотемпературный отжиг закаленных от повышенных температур сплавов Cu–Al и Ag–Al приводит к уменьшению суммарной в области сверхструктурных отражений (100) и (110) интенсивности рассеяния. Это отнюдь не означает, что степень ближнего порядка при этом уменьшается. Как видно, например, из рис. 10–14, при дальнейшем отжиге сплавов Ag–Al происходит перераспределение интенсивности рассеяния с перекачкой ее в область больших углов, в том числе и в область структурного отражения (111)  $\alpha$ -твердого раствора. Параметры ближнего порядка при этом возрастают. Очевидно, это означает, что в сплавах происходит образование областей с повышенной концентрацией алюминия и другим типом ближнего порядка.

Исходя из диаграмм состояния, можно предположить, что в сплавах Cu–Al в области низких температур строение ближнего порядка областей с повышенной концентрацией алюминия отвечает структуре  $\alpha_2$ -фазы (одномерная длиннопериодическая сдвиговая антифазная сверхструктура  $D0_{22}$ -типа), а при высоких —  $\gamma_2$ -фазе. В

сплавах Ag–Al — это  $\mu$ -фаза и  $\xi$ -фаза, соответственно. Размеры и объем этих неоднородностей, степень упорядочения в них определяется концентрацией сплава, температурой и временем отжига. Например, в сплаве Cu–18,6 ат.% Al, отожженного при низкой температуре, области, упорядоченные по типу  $\alpha_2$ -фазы, характеризуются цепочечными структурами, состоящими всего из трех ГЦК-ячеек [30]. Эти области на начальном этапе образуются на базе решетки матрицы и не имеют с ней границ раздела.

Таким образом, макроскопически однофазные твердые растворы на мезоскопическом уровне неоднородны. В твердых растворах Cu–Al и Ag–Al, строение ближнего порядка которых отвечает сверхструктуре  $L1_2$ -типа, существуют области с повышенной концентрацией легирующего элемента, строение ближнего порядка которых отвечает структуре высококонцентрационных фаз. Размытые структурные рефлексy от этих фаз для высококонцентрационных сплавов наблюдались нами на дифрактограммах в монохроматическом излучении после вылеживания образцов при комнатной температуре в продолжение 9 лет или после радиационного облучения [31, 32], а также после непродолжительного отжига при повышенных температурах [33, 34]. Указанные фазы наблюдали и другие авторы [35, 36].

Электронномикроскопическим и электроннографическим методами показано [7], что отжиг высококонцентрационных твердых растворов Cu–Al при температуре 320°C обуславливает рост упорядоченных областей, и они исчезают только при температурах выше 400°C. Указанное подтверждается исследованиями теплоемкости [8].

В сплавах Fe–Al ситуация несколько иная. Как видно из рис. 15, для закаленного сплава Fe–20 ат.% Al кратковременный низкотемпературный отжиг обуславливает рост интенсивности рассеяния в области сверхструктурного отражения (111) сверхструктуры  $D0_3$ . Однако, при дальнейшем повышении температуры отжига интенсивность в этой области углов уменьшается. Если же температуру отжига поднять до 440–770°C на кривой диффузного рассеяния появляется размытый максимум в области сверхструктурного отражения (100) сверхструктуры  $B2$ . Если отжечь указанный сплав при  $T = 650^\circ\text{C}$  в течение 750 мин этот максимум сужается, и его интенсивность резко увеличивается. Аналогичные результаты наблюдаются и для сплавов железа с 8, 12 и 16 ат.% алюминия. Таким образом, полученные результаты по угловому распределению интенсивности рассеяния, величины и чередования знаков параметров ближнего порядка показывают, и это подтверждено рядом других исследований, что в низкоконцентрационных твердых растворах Fe–Al в различных температурных областях ближний порядок характеризуется разным типом: при низких температурах — это

ближний порядок, строение которого в идеальном случае отвечает сверхструктуре  $D0_3$ , и при высоких температурах — сверхструктуре  $B2$ . Он может быть также неоднородным. Области с повышенной концентрацией легирующего компонента можно рассматривать как несовершенные сверхструктурные домены, упорядоченные по типу  $D0_3$  либо  $B2$ .

6. Исходя из предложенной модели структурно-фазовых переходов, легко качественно объяснить изменение остаточного электросопротивления при изохронном либо изотермическом отжиге изученных сплавов [37].

**Сплавы Fe–Al.** При закалке от высоких температур или пластической деформации степень упорядочения мала. Поэтому при кратковременном низкотемпературном отжиге будет образовываться ближний порядок  $D0_3$ -типа. Максимальная степень ближнего порядка для сплавов с 16 и 20 ат.% Al при выбранных временах изохронного отжига достигается при температуре 200–300°C (табл. 1). Одновременно с этим увеличивается и остаточное электросопротивление, достигая при тех же температурах максимума.

В области температур выше 300°C ближний порядок  $D0_3$ -типа разрушается и вместо него образуется ближний порядок  $B2$ -типа. По-видимому, максимальная степень этого порядка достигается при температуре 600–730°C. Поэтому  $\rho_0$ , пройдя через минимум, возрастает до этих температур. Дальнейшее падение остаточного электросопротивления при росте температуры обусловлено уменьшением степени ближнего порядка.

При закалке сплава Fe–16 ат.% Al от температуры 730°C фиксируется, по-видимому, максимальная степень ближнего порядка  $B2$ -типа, и, следовательно, максимальное значение  $\rho_0$ . Поэтому отжиг при низкой температуре (200–300°C) обусловит превращение ближнего порядка  $B2$ -типа в ближний порядок  $D0_3$ -типа, и остаточное электросопротивление будет уменьшаться.

Длительный отжиг сплавов Fe–Al в области температур существования какого-либо типа ближнего порядка на характер упорядочения не повлияет. Однако, при больших временах отжига концентрация алюминия в отдельных областях может возрасти настолько, что будет достаточной для образования несовершенных сверхструктурных доменов малого размера (неоднородный ближний порядок). Поэтому кривые изменения  $\rho_0$  при изотермическом отжиге будут описываться двумя различными характеристическими временами, одно из которых будет характеризовать процессы диффузии на малые расстояния (собственно ближнее упорядочение) и на большие расстояния (по сути — расслоение). Вклады этих двух процессов в изменение остаточного электросопротивления, в общем, могут иметь разные знаки.

**Сплавы Cu–Al и Ag–Al.** При сопоставлении данных по остаточ-

ному электросопротивлению и структурным исследованиям для этих сплавов нужна определенная осторожность. Это обусловлено тем, что в сплавах Cu–Al и Ag–Al строение ближнего порядка неоднородных областей, отвечающее в идеальном случае структуре идеальных фаз, будет другим по сравнению со строением ближнего порядка твердого раствора. Кроме того, образование и рост концентрационных неоднородностей при изменении температуры или времени отжига будет сопровождаться обеднением твердого раствора алюминием, и, следовательно, приведет не только к температурному, но и концентрационному его разупорядочению. Одновременно с этим будет происходить и угловое перераспределение интенсивности рассеяния за счет вклада в интенсивность рассеяния областей с другим типом порядка. Вероятно, именно с этим обстоятельством связано то, что, например, диффузный максимум в области углов сверхструктурного отражения (110) для сплавов Cu–Al удалось наблюдать только после сложной комплексной радиационной и термической обработок [38].

Исходя из сказанного, ожидать однозначной корреляции в изменении остаточного электросопротивления и параметров ближнего порядка в широкой области температур и концентраций вряд ли следует, поскольку последние оценены при усреднении по областям сплава с различными типами ближнего порядка.

Действительно, остаточное электросопротивление при изохронном отжиге деформированного при комнатной температуре до насыщения сплава Ag–15 ат.% Al во всей области температур непрерывно уменьшается (рис. 2, кривая 1). Параметры ближнего порядка при этом непрерывно возрастают (табл. 1). Подобным образом, в общем, ведет себя и сплав Cu–15 ат.% Al [18]. Однако, для закаленных от температур максимума  $\rho_0$  сплавов (310°C для Ag–15 ат.% Al и 500°C для Cu–15 ат.% Al) остаточное электросопротивление уменьшается только при низких температурах отжига. Причем, это уменьшение  $\rho_0$  сопровождается и уменьшением параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  для первой координационной сферы. При дальнейшем росте температуры параметр  $\alpha_1$  увеличивается. При этом электросопротивление также возрастает.

Начальное уменьшение  $\alpha_1$  при непродолжительном низкотемпературном отжиге наблюдается для сплава Ag–15 ат.% Al и при закалке в исходном состоянии от других температур (табл. 2). Однако, остаточное электросопротивление при этом может либо возрастать, либо уменьшаться (рис. 5).

Таким образом, изменение остаточного электросопротивления при отжиге сплавов Cu–Al и Ag–Al определяется не только изменением степени ближнего порядка, но главным образом, изменением характера ближнего упорядочения, поскольку в разных температурных областях тип упорядочения будет различным.

7. Характер изменения остаточного электросопротивления при изохронном отжиге для сплавов всех концентраций данной системы одинаков (рис. 1, 4). Поэтому и природа физических процессов, обуславливающих это изменение должна быть общей. Это не может быть рассеяние на неоднородностях, поскольку в низкоконтрационных сплавах при малых временах отжига и низких температурах такие неоднородности не образуются. Поэтому собственно вклад в остаточное электросопротивление за счет рассеяния на микронеоднородностях как зародышах новой фазы и в высококонцентрационных сплавах будет несущественным. Об этом, с одной стороны, свидетельствует тот факт, что при изотермическом отжиге основное изменение  $\rho_0$  наблюдается на начальном этапе отжига. И, с другой — полное изменение остаточного электросопротивления при возврате деформированных до насыщения в жидком азоте сплавов Cu–15 ат.% Al линейно изменяется с концентрацией [23], хотя для высококонцентрационных сплавов уже при сравнительно непродолжительном отжиге наблюдаются размытые линии выпавшей фазы [33, 34].

8. Сопоставление кривых углового распределения интенсивности диффузного рассеяния и параметров ближнего порядка, характеризующих структурно-фазовое состояние сплавов с одной стороны, и остаточного электросопротивления для этих состояний — с другой, показывает, что между ними нет однозначной корреляции. Кроме указанного выше, добавим, что, например, значения удельного остаточного электросопротивления сплава Ag–15 ат.% Al, закаленного от 190 и 310°C, совпадают. Однако, угловые зависимости интенсивности рассеяния и, соответственно, параметры ближнего порядка, включая и параметр для первой координационной сферы  $\alpha_1$ , для них различны. Для сплавов закаленных от этих температур, также как и при закалке от 310 и 750°C они совпадают только после отжига при 100°C в течение 720 мин. При этом практически совпадают и значения остаточного электросопротивления для различных образцов.

Аналогичные результаты характерны и для других сплавов. Например, для сплава Fe–20 ат.% Al (рис. 3) остаточное электросопротивление при изохронном отжиге деформированных образцов совпадают попарно для температур 170 и 650°C, а также 260 и 770°C. Однако, распределение интенсивности диффузного рассеяния от образцов, прошедших ту же обработку (рис. 15), совершенно различно.

Таким образом, одному и тому же значению остаточного электросопротивления могут отвечать совершенно различные структурные состояния сплавов. Следовательно, однозначной корреляции между изменениями остаточного электросопротивления и параметров ближнего порядка Каули–Уоррена для первой координационной сферы  $\alpha_1$  в общем случае нет. Такая корреляция, по-видимому,

имеет место только при непродолжительном отжиге в узком интервале сравнительно низких температур, в котором изменение остаточного электросопротивления пропорционально температуре отжига [1]. Судя по всему в этом случае образующийся ближний порядок однороден. Естественно, процесс упорядочения здесь описывается одной экспонентой и характеризуется одним временем релаксации. В общем случае изменение  $\rho_0$  определяется совокупностью параметров ближнего порядка для многих сфер, а при наличии искажений решетки — кроме того, параметрами линейного и квадратичного размерного эффекта. Вклад последних в остаточное электросопротивление может быть даже большим, чем вклад за счет параметров ближнего порядка  $\alpha_i$  [39, 40].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Немонотонное изменение остаточного электросопротивления в макроскопически однородных твердых растворах Cu–Al, Ag–Al, Fe–Al и Ni–Cr в широкой области температур и концентраций обусловлено образованием в  $\alpha$ -твердом растворе локальных областей, которые при различных температурах характеризуются разным типом ближнего порядка. Строение ближнего порядка неоднородных областей аналогично атомным конфигурациям в возможных сверхструктурах (сплавы Fe–Al и Ni–Cr) или фазах, примыкающих при соответствующих температурах к области твердого раствора (сплавы Cu–Al и Ag–Al). Поэтому изменение остаточного электросопротивления при термической и механической обработке определяется не только изменением степени ближнего порядка, но и характером ближнего упорядочения. С этим же связаны и особенности в изменении плотности электронных состояний на уровне Ферми, которые и являются определяющими в изменении остаточного электросопротивления.

Однозначная корреляция между изменениями остаточного электросопротивления и параметра ближнего порядка для первой координационной сферы имеет место только для узкой низкотемпературной области, в которой изменение остаточного электросопротивления пропорционально температуре отжига. В общем случае изменение  $\rho_0$  при ближнем упорядочении определяется параметрами ближнего порядка для нескольких координационных сфер, а в случае различия атомных радиусов компонентов — также линейным и квадратичными параметрами размерного эффекта.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pfeiler, *Acta metallurg.*, **36**, No. 9: 2417 (1988).

2. R. Poerschke, U. Treis, and H. Wollenberger, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**, No. 1: 67 (1980).
3. Z. Trieb and G. Veith, *Acta Metall.*, **26**, No. 1: 185 (1978).
4. M. K. Sardar and K. P. Gupta, *Scripta Metallurg.*, **16**, No. 5E: 1027 (1982).
5. J. E. Epperson, P. Fürnrohr, and C. Ortiz, *Acta Crystallogr.*, **A34**, No. 5: 667 (1978).
6. В. Е. Панин, В. П. Фадин, Е. Ф. Дударев, *ФММ*, **13**, № 6: 886 (1962).
7. J. M. Roland, X. Guillard, and S. K. Marya, *Phys. Stat. Sol. A*, **66**, No. 1: 347 (1981).
8. J. M. Roland, X. Guillard, and A. Moreau, *Phys. Stat. Sol. A*, **64**, No. 1: 45 (1981).
9. W. Gaudig and H. Warlimont, *Acta Metall.*, **26**, No. 5: 709 (1978).
10. В. Е. Панин, В. П. Фадин, Л. Ф. Соловьев, *ФММ*, **13**, № 2: 219 (1962).
11. V. F. Los and S. P. Repetsky, *J. Phys. Condens. Mater.*, **6**: 1707 (1994).
12. N. P. Kulish, P. V. Petrenko, S. P. Repetskii, and T. D. Shatnii, *Phys. Stat. Sol. B*, **165**, No. 2: 143 (1991).
13. I. G. Batirev, A. A. Katsnelson, L. Kertesz, and A. Szasz, *Phys. Stat. Sol. B*, **100**, No. 2: 479 (1980).
14. P. V. Petrenko, Yu. E. Grabovskii, N. P. Kulish et al., *Phys. Stat. Sol. B*, **186**, 465 (1994).
15. Л. М. Пакчанин, П. В. Петренко, Ю. Л. Пилипчук, *ФММ*, **60**, № 4: 703 (1985).
16. B. Schönfeld, *Progr. Mater. Science*, **44**: 435 (1999).
17. N. P. Kulish and P. V. Petrenko, *Phys. Stat. Sol. A*, **120**, 315 (1990).
18. В. С. Зубченко, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко и др., *ФММ*, **50**, № 1: 113 (1980).
19. J. E. Epperson and J. E. Spruiell, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, No. 7: 1734 (1969).
20. S. Y. Yu, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 14: 8535 (1997).
21. Н. А. Мельникова, Л. М. Пакчанин, П. В. Петренко, *Металлофизика*, № 40: 78 (1979).
22. В. П. Куличенко, Н. А. Мельникова, П. В. Петренко, *УФЖ*, **24**, № 9: 1382 (1979).
23. В. С. Зубченко, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, *Металлофизика*, **2**, № 3: 75 (1980).
24. В. С. Зубченко, П. В. Петренко, А. А. Татаров, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 6: 113 (1983).
25. Y. Tomokiyo, C. Kinoshita, and T. Eguuchi, *J. Nucl. Mater.*, **69**, No. 1–2: 683 (1978).
26. A. Van den Beukel, P. C. J. Coremans, and M. M. A. Vrijhoef, *Phys. Stat. Sol.*, **19**, No. 1: 177 (1967).
27. В. Е. Панин, В. П. Фадин, Л. Д. Кузнецова, *ФММ*, **19**, № 2: 316 (1965).
28. В. М. Давидовский, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, С. П. Репецкий, *ФММ*, **41**, № 3: 476 (1976).
29. П. В. Петренко, А. А. Татаров, *ФММ*, **56**, № 3: 507 (1983).
30. Y. Tomokiyo, N. Kuwano, and T. Eguuchi, *J. Phys. Soc. Jap.*, **35**, No. 2: 618 (1973).
31. Ю. Е. Грабовский, В. М. Давидовский, Н. П. Кулиш и др., *Металлофиз.*

- новейшие технол.*, **19**, № 12: 16 (1997).
32. P. V. Petrenko, N. P. Kulish, N. A. Melnikova, and Yu. E. Grabovskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **85**, No. 4: 423 (1998).
  33. Yu. E. Grabovskii, N. P. Kulish, P. V. Petrenko, and S. P. Repetskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **74**, No. 4: 367 (1992).
  34. Ю. Е. Грабовский, В. М. Давидовский, Н. П. Кулиш и др., *Изв. АН СССР. Металлы*, № 4: 176 (1987).
  35. W. Gaudig and H. Warlimont, *Z. Metallk.*, **60**, No. 5: 488 (1969).
  36. M. R. Nagy, G. H. Deaf, and R. Kamel, *J. Mater. Sci.*, **19**, No. 1: 311 (1984).
  37. Ю. Е. Грабовский, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко и др., *ФММ*, № 6: 144 (1992).
  38. Н. П. Кулиш, Н. А. Мельникова, П. В. Петренко и др., *ФММ*, № 12: 81 (1990).
  39. В. М. Давидовский, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, С. П. Репецкий, *ФММ*, **47**, № 3: 496 (1979).
  40. В. С. Зубченко, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, С. П. Репецкий, *УФЖ*, **25**, № 4: 541 (1980).