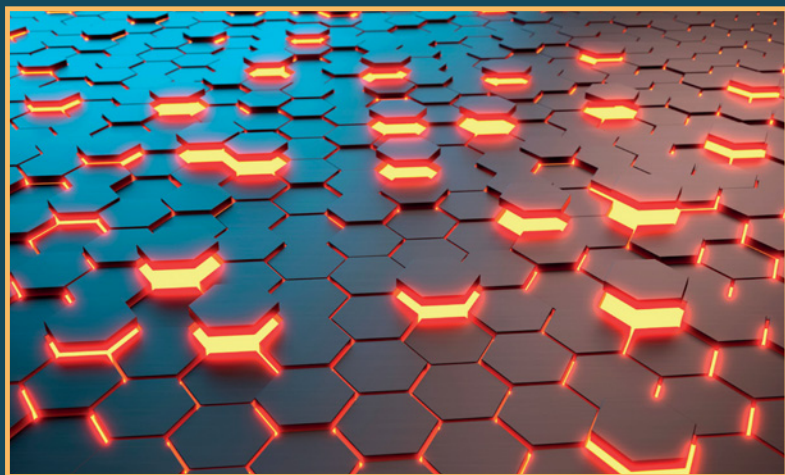


Ю. А. Байков, Н. И. Петров

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
РАСПЛАВОВ  
В ДИФфуЗИОННО-  
РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ**



УДК 539.2/.6

ББК 34.2

Б18

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор  
Института физики и прикладной математики  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет  
„Московский институт электронной техники“»

В. В. Бардушкин;

д-р физ.-мат. наук, доцент  
кафедры общей и прикладной физики НИУ МГСУ

И. В. Поярков

**Байков Ю. А.**

Б18 Кристаллизация двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме / Ю. А. Байков, Н. И. Петров. — Электрон. изд. — М. : Лаборатория знаний, 2024. — 168 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-885-2

В данной монографии впервые создана новая аналитическая теория кристаллизации двухкомпонентных равномолярных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме. Эта аналитическая теория является естественным продолжением рассмотренной авторами проблемы роста кристаллов с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава в кинетическом режиме кристаллизации аналогичных металлических расплавов. В основе представленной аналитической теории кристаллизации выше упомянутых расплавов лежит модель так называемой виртуальной переходной двухфазной зоны (ПДЗ), отделяющей собой две соприкасающиеся фазы — двухкомпонентный расплав металлических сплавов и растущий из него кристалл.

Для студентов и аспирантов высших технических учебных заведений, а также преподавателей теоретической физики и других естественно-научных дисциплин в технических вузах.

УДК 539.2/.6

ББК 34.2

**Деривативное издание на основе печатного аналога:** Кристаллизация двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме / Ю. А. Байков, Н. И. Петров. — М. : Лаборатория знаний, 2024. — 165 с. : ил. — ISBN 978-5-93208-403-8.

**В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации**

ISBN 978-5-93208-885-2

© Лаборатория знаний, 2024

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава 1. Существующие модели кристаллизации одно- и многокомпонентных металлических расплавов</b> .....	<b>15</b>
1.1. Классические теории движущихся поверхностей раздела соприкасающихся массивных фаз и их недостатки .....	15
1.2. Учет морфологии поверхности раздела двух соприкасающихся массивных фаз на кинетику кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов .....	19
1.3. Модель переходной двухфазной зоны в теориях кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов при учете структуры переходной области системы расплав-кристалл и связанные с ней кинетические эффекты .....	31
1.4. Флуктуационная теория нормального роста одно- и двухкомпонентных металлических кристаллов в области малых и конечных переохлаждений и ее влияние на кинетику и структуру растущих из металлических расплавов кристаллических систем ....	39
1.5. Качественное описание элементами флуктуационной теории в модели переходной двухфазной зоны наблюдаемых на эксперименте процессов разупорядочения двухкомпонентных металлических сплавов .....	44
1.6. Постановка задачи описания модели микрокристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионном и релаксационном режимах .....	63

Глава 2. Модель переходной двухфазной зоны при кристаллизации 50% (равномолярных) двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме .....	66
2.1. Основные понятия и определения структуры переходной двухфазной зоны, отделяющей двухкомпонентный металлический расплав от кристаллической зоны, в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации системы двухкомпонентный (равномолярный) металлический расплав-кристалл .....	66
2.2. Эволюция переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций мономеров роста кристаллического и жидкого состояний при кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме, ее структура и кинетика роста .....	71
2.3. Связь параметров упорядоченности двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой и стехиометрического состава, даваемых в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации расплавов, и флуктуационной теорией нормального роста кристаллов .....	77
2.4. Свойства основных дифференциально-разностных уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации для двухкомпонентных металлических расплавов с простой кубической ячейкой и стехиометрического состава .....	80
2.5. Кинетика роста двухкомпонентной кристаллической фазы в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации в условиях образования полностью разупорядоченной и упорядоченной систем .....	85

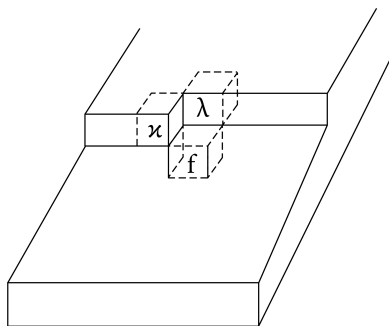
Глава 3. Особенности микрокристаллизации 50% (равномерных) двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны при диффузионно-релаксационном режиме роста кристаллов . . .	88
3.1. Система трансцендентных кинетических уравнений, описывающая структуру переходной двухфазной зоны в начальный момент ее кристаллизации в пространстве мономеров роста, и ее решения для полностью разупорядоченной и упорядоченной кристаллических фаз . . . . .	88
3.2. Структурные и кинетические особенности разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с элементарной кубической решеткой и стехиометрического состава в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации переходной двухфазной зоны . . . . .	96
3.3. Процесс упорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с элементарной кубической решеткой и стехиометрического состава в диффузионно-релаксационном режиме кристаллизации переходной двухфазной зоны как функции времени . . . . .	105
3.4. Кинетические особенности процесса упорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с элементарной кубической решеткой и стехиометрического состава в условиях ее диффузионно-релаксационного режима кристаллизации . . . . .	115
Приложение 1 . . . . .	121
Приложение 2 . . . . .	133
Приложение 3 . . . . .	138
Приложение 4 . . . . .	142
Приложение 5 . . . . .	150
Общие выводы . . . . .	156
Заключение . . . . .	158
Литература . . . . .	159

## **СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

### **1.1. Классические теории движущихся поверхностей раздела соприкасающихся массивных фаз и их недостатки**

Процесс кристаллизации и разложения (испарение или плавление) твердых тел имеет локальный и специфический характер. Большое внимание уделялось и уделяется в настоящее время изучению структуры поверхности раздела двух массивных соприкасающихся фаз, в частности системы расплав-кристалл или парогазовая смесь-кристалл. Так в работе [13] было показано, что поверхность раздела кристалла и окружающей его жидкости (расплавом) изменяется чисто геометрически от тонкой переходной области при низкой температуре до разупорядоченной смеси твердой фазы и жидкости при высокой температуре. Эта структура поверхности раздела фаз имеет большое влияние как на скорость роста кристаллов, так и на упорядоченность образующейся кристаллической фазы в случае кристаллизации многокомпонентных металлических систем (сплавов металлов). Авторы работ [14, 15] использовали равновесные и метастабильные состояния поверхности с одним, двумя и неограниченным числом молекулярных слоев. Они обнаружили, что метастабильные состояния существуют при малых переохлаждениях системы расплав-кристалл в случае, когда температура поверхности раздела фаз ниже точки, при которой имеет место ощутимая «шероховатость» (заметная протяженность переходной области от расплава к кристаллу). Они также отметили, что быстрое увеличение скорости роста кристаллической фазы ожидается, когда переохлаждение (или пересыщение в случае системы пар-кристалл) поднимается выше предела существования метастабильных состояний.

В этой связи следует упомянуть о теории непрерывного роста кристаллов из расплава Кана, известную больше как теория движущейся границы раздела фаз [16–18]. Кан исходил



**Рис. 1.** Модель поверхности кристалла Косселя—Странского в случае кристаллизации из двухкомпонентной матрицы (пар, расплав) с одной ступенью и одним изломом на ней. Индексы  $\chi$ ,  $f$ ,  $\lambda$  ( $\chi, f, \lambda = A, B$ ) отмечают мономеры роста (атомы), которые расположены в «теле» кристалла и образуют излом на ступени

из представлений о том, что существует два основных механизма роста кристаллов из расплава. Это первый механизм сплошного роста, когда существуют так называемые ступени на поверхности растущей кристаллической фазы или, иначе говоря, модель поверхности кристалла Косселя—Странского (см. рис. 1) Второй механизм — механизм так называемого нормального роста кристаллов (все участки поверхности раздела фаз расплав-кристалл перемещаются непрерывным образом в направлении нормали к этой поверхности). При этом нормальный механизм роста характеризуется линейной зависимостью средней скорости кристаллизации от переохлаждения системы расплав-кристалл. Свои представления о возможности реализации механизмов слоистого и нормального непрерывного роста кристаллов из одно- и многокомпонентных расплавов Кан подкреплял многими экспериментальными данными по кристаллизации органических (неметаллических) веществ (см. [19]). Применимость своей теории для случая кристаллизации расплавов Кан ставил в зависимость от так называемой «размытости» граничной поверхности раздела фаз. «Размытость» по Кану специалисты описывают некоторым параметром « $g$ », изменяющимся от нуля до единицы. При  $g = 1$  граница раздела фаз расплав-кристалл резкая. При  $g \ll 1$

аналогично граница жидкой (расплав) и кристаллической фазы (кристалл) сильно размыта. Физически это означает большое число атомных плоскостей роста, в пределах которых осуществляется постепенный переход от одной из соприкасающихся фаз к другой. Фактор « $g$ » определялся исключительно экспериментально (см. [19]), что являлось серьезным недостатком теории Кана. Корректная теория кристаллизации из любой переходной маточной среды (парогазовая смесь или расплав) обязана иметь аналитические оценки этого важного параметра кристаллизации.

Другим важнейшим недостатком теории движущейся в пространстве и времени поверхности раздела фаз Кана является вывод о том, что ее эволюция зависит лишь от величины движущей силы процесса (переохлаждения расплава) и не зависит от структуры самой поверхности раздела. Это является серьезным упущением теории движущейся поверхности. В этой связи заслуживают внимания работы Джексона и других авторов (см. [20–22]) по теории «шероховатости» поверхности раздела фаз расплав-кристалл, где были сделаны попытки учесть влияние конфигурации поверхности раздела на рост кристаллической фазы. Однако использованная в этих работах модель поверхности раздела фаз игнорировала взаимодействие между молекулами сосуществующих соприкасающихся фаз, приводящее их к группированию, что безусловно ограничивало корректность такой модели. Однако заслуживающим внимания обстоятельством в теории Джексона является то, что в ней показана неприменимость теории «движущейся поверхности» Кана для кристаллизации металлических расплавов. В частности было показано, что использование приближений Кана приводит к необходимости существования некоторой критической точки, в которой свойства кристаллической и жидкой фаз совершенно одинаковы. Возможность существования подобной критической точки при превращениях в системе расплав-кристалл исследовалась Бриджманом [23], который установил, что при достижимых в настоящее время экспериментальных условиях существование такой точки весьма маловероятно.

На наш взгляд при рассмотрении механизмов кристаллизации металлических расплавов важным моментом является учет кооперативного взаимодействия частиц на поверхности



соприкасающихся массивных фаз. В этой связи представляется заслуживающим внимания точка зрения Бартона, Кабреры и Франка [1] по вопросу структуры поверхности растущих из расплавов металлических кристаллов, которые, развивая теории Онзагера и Ванье [24, 25], считают весьма важным существование так называемой физической температуры перехода, при достижении которой на поверхности совершенного идеального кристалла появляются «шероховатые» ступени, за счет которых происходит рост кристаллической фазы. Именно при превышении подобной критической температуры растущие грани кристалла становятся существенно шероховатыми (т. е. имеющими «шероховатые» ступени) и можно рассматривать процессы коллективного взаимодействия частиц на изломах ступеней, которые в состоянии привести к явлению разупорядочения в растущих из расплавов кристаллических фазах (в случаях наличия двухкомпонентных систем расплав-кристалл).

Особо следует отметить процессы кристаллизации, ассоциированные с нормальным механизмом роста кристаллов. Применительно к случаю кристаллизации расплавов основы теории нормального роста кристаллов изложены подробно в работе [26]. В этой работе отмечается, что каждый атом на поверхности раздела фаз движется независимо от других частиц и индивидуальные атомные процессы плавления и затвердевания есть простые активированные процессы, характеризующиеся некоторой энергией активации. Такой подход игнорирует влияние структуры поверхности раздела фаз на кинетику кристаллизации и особенности строения кристаллов. Проблема учета особенностей структуры поверхности раздела соприкасающихся массивных фаз на кинетику процессов кристаллизации в самой общей формулировке была затронута в работе Джексона [27], посвященной анализу теории фундаментальных уравнений, связанных с ростом кристаллов из расплавов. В этой работе делается вывод о том, что в случае роста в области малых переохлаждений системы расплав-кристалл должен действовать закон нормального роста, т. е. средняя скорость образования кристаллов из расплавов должна быть прямо пропорциональна первой степени переохлаждения кристаллизующейся системы  $\Delta T$ . Однако этот вывод возможен лишь в частном случае идеально шероховатой поверхности

раздела фаз, когда поверхностная свободная энергия не изменяется вследствие добавления одной молекулы на грань кристалла из расплава, что мало вероятно.

В общем случае закон нормальной кинетики кристаллизации гласит

$$V = K\Delta T, \quad (1.1.1)$$

где  $K$  так называемый эффективный кинетический коэффициент,  $V$  — средняя скорость кристаллизации.

Теория нормального роста кристаллов из расплавов наиболее удовлетворительно способна описать процессы кристаллизации материалов с низкой энтропией плавления (в частности металлов и сплавов) в области малых переохлаждений системы расплав-кристалл. Это особенно четко просматривается при анализе некоторых экспериментальных данных по кристаллизации твердых металлических систем [11, 27]. Поэтому развитие теории нормального роста кристаллов из расплавов с учетом структуры раздела поверхности соприкасающихся массивных фаз (расплав-кристалл) заслуживает особого внимания и является весьма актуальной и наукоёмкой проблемой.

## **1.2. Учет морфологии поверхности раздела двух соприкасающихся массивных фаз на кинетику кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов**

Главной экспериментально наблюдаемой особенностью кристаллизации металлических систем является довольно быстрый рост при весьма малых переохлаждениях фронтов кристаллизации. Так, например, такие металлы как Hg, K, Cd, Gd, Rb, In, Sn растут со скоростью около  $10^{-2}$  м/с при переохлаждении расплавов не более 0,1К (см. [11]). Подобное положение имеет место при кристаллизации расплавов тугоплавких металлов Fe, Ni, Co. Сопоставление теории и эксперимента показало невозможность объяснения этих результатов с позиций теории зародышевого и спирального роста. Этот вывод подкрепляется работами по изучению структуры граней металлических кристаллов (см. [27–29]). Эти кристаллы обладают негладкими шероховатыми поверхностями раздела

соприкасающихся фаз. Граница раздела между кристаллом и металлическим расплавом является диффузной и характеризуется довольно развитой переходной областью, занимающей несколько (10–20) моноатомных слоев со свойствами, плавно меняющимися от свойств кристалла и чистой жидкости (расплав).

Согласно теории непрерывного роста Кана [16–18] кристалл в окрестности кинетического равновесия (малое переохлаждение расплава) может расти исключительно благодаря возникновению зародышей на диффузионной границе раздела фаз и зависимости скорости роста от переохлаждений выражается либо функциями экспоненциального, либо квадратичного типа

$$V(\Delta T) = A\Delta T \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad V(\Delta T) = C\Delta T^2,$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — некоторые константы, зависящие от температуры поверхности раздела фаз расплав-кристалл и от ориентации растущей твердой фазы (анизотропии растущих граней кристалла). Это характерно для классических теорий кристаллизации [1, 13]. Экспериментальные наблюдения, а также прямое моделирование атомных процессов роста на ЭВМ не подтверждают этого вывода (см. [11, 27, 30]). Наиболее вероятным является наличие линейных участков на кривых зависимости средних скоростей кристаллизации от переохлаждений в окрестности кинетического равновесия системы расплав-кристалл. Кроме того, было выяснено, что причиной отсутствия линейной зависимости скорости роста металлических кристаллов от переохлаждения является пренебрежение тепловыми спонтанными равновесного типа флуктуациями концентраций частиц твердого состояния в моноатомной толщине слоев переходной зоны системы расплав-кристалл, являющейся границей раздела массивных твердой и жидкой фаз.

Таким образом, вопросы нормальной кинетики процессов кристаллизации одно-, двух- и многокомпонентных металлических расплавов требуют их дальнейшего развития и освящения в зависимости от конкретных специфических условий, в которых протекают процессы. В связи с растущими потребностями науки в выращивании совершенных по своей внутренней структуре кристаллов из различных исходных маточных фаз, в частности одно-, двух- и многокомпонентных расплавов

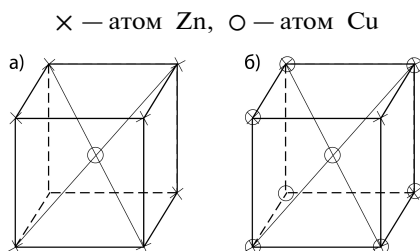
является изучение и теоретическое предсказание особенностей процессов кристаллизации твердых тел, в частности чистых металлов и металлических сплавов, из соответствующих расплавов в области малых переохлаждений системы расплав-кристалл. В этом случае стоит задача создания статистической теории кристаллизации с учетом специфичности строения переходной области (ее морфологии), состоящей из конечного числа межзатомных слоев и отделяющей собой две массивные соприкасающиеся фазы — расплав и кристалл. Специфичность строения такой переходной области приводит к наблюдаемым на эксперименте кинетическим эффектам, ответственным за изменение самой структуры растущих кристаллов. Это характерно для, например двухкомпонентных металлических расплавов, равномолярных или близких к таковым, из которых растут при определенных условиях термодинамики кристаллизации либо упорядоченные или разупорядоченные обычно двухкомпонентные кристаллические системы. На эксперименте подобные кинетические эффекты, связанные с разупорядочением двухкомпонентных сплавов, наблюдались в работах [31, 32], где была исследована структура двухкомпонентных металлических сплавов Au–Ag, имеющих объемно-центрированную ячейку (ОЦК-сингония) и стехиометрический состав и растущих из двухкомпонентных равномолярных расплавов.

Решение этой актуальной задачи должно основываться на достаточно простых физических идеях, например на допущении существования спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций частиц (или их аналогов) твердого состояния, которые носят локальный характер, поскольку они действуют в конечной замкнутой геометрической области (переходной двухфазной зоны), расположенной между двумя массивными соприкасающимися фазами — металлический расплав и кристалл.

Явление разупорядочения кристаллических твердых тел, растущих из различных исходных маточных сред, тесно связаны с самими процессами кристаллизации. При рассмотрении роста твердых тел из многокомпонентного (двухкомпонентного) расплава или парогазовой смеси возникает проблема структуры кристаллической фазы. Свойства структуры двухкомпонентных или многокомпонентных кристаллов непрерывно связаны с термодинамикой и статистикой протекающих

элементарных процессов микрокристаллизации. При рассмотрении получающейся при росте из той или иной исходной маточной фазы кристаллической структуры важную роль играет тип поверхности раздела двух массивных соприкасающихся фаз (кристалл и пар, кристалл и расплав). Особенности строения (в атомно-молекулярном плане) поверхности раздела фаз весьма существенны при рассмотрении явления разупорядочения кристаллических систем в области температур ниже точки упорядочения кристалла  $T_c$  (точки Кюри). Процессы разупорядочения кристаллической структуры или процессы типа порядок-беспорядок связаны с кинетическими особенностями самого процесса кристаллизации. Имеется в виду скачок на конечную величину самой средней скорости роста кристаллов в окрестности температуры разупорядочения. Процессы типа порядок-беспорядок и обратный ему процесс беспорядок-порядок относят к числу кинетических эффектов. Эти кинетические эффекты основаны на явлениях коллективного взаимодействия частиц. В дальнейшем будет введено понятие мономеров роста в модели переходной двухфазной зоны (ПДЗ) при растущих кристаллических гранях кристаллов, которые попадают к месту роста либо за счет процессов диффузии, либо за счет прямых элементарных актов попадания их туда из исходной маточной среды.

Кинетические эффекты роста кристаллов, связанные с явлениями разупорядочения кристаллов, возможны лишь в системах, состоящих, по крайней мере, из частиц (мономеров роста) двух сортов, т. е. из двухкомпонентных паров или расплавов. Если число узлов кристаллической решетки, в которых могут находиться определенного сорта частицы, превышает число этих частиц, то можно ввести понятие упорядочения или разупорядочения кристалла. Если число узлов кристалла, предназначенных для определенного сорта частиц, совпадает с числом таких частиц и все они находятся на предназначенных для них местах с вероятностью, равной единице, то такие кристаллы называют полностью упорядоченными. Существуют неоднородные кристаллы, в которых частицы данного сорта могут находиться не только на «своих» местах, но и на некоторых «чужих» местах, предназначенных частицам другого сорта. В таких случаях число узлов, на которых могут находиться частицы выбранного сорта, превышает само число



**Рис. 2.** Геометрическая интерпретация понятий полностью упорядоченного а) и полностью разупорядоченного б) кристалла CuZn

частиц выбранного сорта. При этом вероятности нахождения частиц данного сорта как на «своих», так и на «чужих» узлах будут разные и не равны единице. Если вероятности нахождения частиц выбранного сорта на «своих» и «чужих» местах равны, то такой кристалл называют разупорядоченным.

Проиллюстрировать сказанное можно на примере сплава CuZn, имеющего объемно-центрированную решетку (ОЦК-решетка) с атомами Zn, расположенных в вершинах куба, и атомами Cu — в центрах кубических ячеек, т. е. полное упорядочение двухкомпонентного сплава (см. рис. 2).

Для всякого случая упорядочения вводят количественную характеристику — степень или параметр упорядоченности « $\eta$ ». Для двухкомпонентного сплава CuZn с ОЦК-решеткой параметр  $\eta$  можно записать в виде:

$$\eta = \frac{W_{\text{Cu}} - W_{\text{Zn}}}{W_{\text{Cu}} + W_{\text{Zn}}}, \quad (1.2.1)$$

где  $W_{\text{Cu}}$  и  $W_{\text{Zn}}$  есть вероятность нахождения в каком либо узле решетки, совершенно произвольном, но фиксированном, атомов Cu и Zn, соответственно. Из определения (1.2.1) следует, что значение параметра  $\eta = 0$  соответствует полностью неупорядоченному двухкомпонентному кристаллу, а значение  $\eta = 1$  означает полное упорядочение данного кристалла. При этом существенно заметить следует: если при изменении состояния системы параметр  $\eta$  обращается в нуль от некоторого не равного нулю значения непрерывным образом, без скачков, то это характерно для фазового перехода второго рода. При одновременном изменении симметрии сплава это означает

протекание фазового перехода второго рода. В противном случае, когда нет изменения симметрии кристалла, данный кинетический эффект не является фазовым переходом второго рода.

Рассмотрим более подробно явления упорядочения и кинетических эффектов, связанных с однородными системами двухкомпонентных металлических сплавов, имеющих простую кубическую решетку и состоящих из сортов «А» и «В». В случае двухкомпонентных кристаллических систем, имеющих произвольную кристаллическую решетку, следует ввести понятие «правильных» и «неправильных» состояний. Пусть двухкомпонентная кристаллическая система обладает  $N$  узлами в кристаллической решетке, из которых  $N_A$  заняты частицами сорта «А», тогда  $(N - N_A)$  заняты частицами сорта «В». Число способов размещения  $N_A$  частиц по узлам оказывается равным

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!}$$

Пусть рассматриваемая кристаллическая решетка состоит из двух подрешеток сортов « $\alpha$ » и « $\beta$ ». Назовем состояние подрешеток «правильным» (R), когда частицы сорта «А» находятся в узле подрешетки « $\alpha$ », а частицы сорта «В» в узле подрешетки « $\beta$ ». Общее число правильных состояний обозначим через  $N_R$ . Если частицы сорта «А» находятся в каком-либо узле подрешетки « $\beta$ », а частицы сорта «В» в каком-либо узле подрешетки « $\alpha$ », то такое состояние подрешетки будем называть «неправильным» (W). Общее число неправильных состояний обозначим через  $N_W$ . Если  $N_W$  есть общее число неправильных состояний из  $N! [N_A!(N - N_A)!]^{-1}$  имеющихся законных состояний для частиц сорта «А», то произвольная конфигурация из всех возможных для данной решетки, состоящей из двух подрешеток, будет характеризоваться параметром упорядоченности, равном

$$\eta = 1 - \frac{2N_W}{N},$$

где  $0 \leq N_W \leq \frac{N}{2}$ .

Следовательно, двухкомпонентная кристаллическая система находится в полном упорядоченном состоянии ( $\eta = 1$ ), когда

$N_W = 0$  и в полном разупорядоченном ( $\eta = 0$ ), когда имеют место равенства  $N_R = N_W = \frac{N}{2}$ .

Данная теория упорядочения двухкомпонентных систем в случае произвольных решеток изложены в работах [32–40]. Обозначим через  $N^{(1)}$  и  $N^{(2)}$  число узлов подрешеток в случае двухкомпонентных металлических кристаллов с элементарной кубической решеткой и стехиометрического состава. В случае обеих подрешеток с чередующимися узлами в полной кубической решетке и кристалла стехиометрического состава имеют место равенства:  $N = N^{(1)} + N^{(2)} = N_A + N_B$ . Относительные концентрации частиц сортов «А» и «В» равны, по определению,  $C_A = \frac{N_A}{N}$ ,  $C_B = \frac{N_B}{N}$  соответственно. Относительные концентрации узлов 1-й и 2-й подрешеток равны  $v = \frac{N^{(1)}}{N}$ ,  $1 - v = \frac{N^{(2)}}{N}$ . В случае двухкомпонентного расплава стехиометрического состава, когда  $C_A = v$ , удобно ввести в рассмотрение новые величины  $N_A^{(1)}$ ,  $N_A^{(2)}$ ,  $N_B^{(1)}$ ,  $N_B^{(2)}$  и определяющие количество частиц сортов «А» и «В», занимающие узлы 1-й и 2-й подрешеток соответственно. Тогда априорные вероятности замещения частицами сортов «А» и «В» узлов обеих подрешеток равны по определению:

$$X_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N} \quad X_B^{(1)} = \frac{N_B^{(1)}}{N}, \quad X_A^{(2)} = \frac{N_A^{(2)}}{N} \quad X_B^{(2)} = \frac{N_B^{(2)}}{N}. \quad (1.2.2)$$

В полностью неупорядоченных сплавах имеют место равенства:

$$X_A^{(1)} = X_A^{(2)} = C_A = v \quad X_B^{(1)} = X_B^{(2)} = C_B = 1 - v, \quad (1.2.3)$$

т. е. все узлы обеих подрешеток характеризуются одинаковыми парами вероятностей замещения их частицами «А» и «В». Для упорядоченных сплавов характерно то обстоятельство, что не все узлы подрешеток равноценны по отношению к вероятности их замещения частицами разных сортов.

Для  $X_a^{(i)}$  вероятностей замещения фиксированного узла, принадлежащего подрешетке « $i$ » частицами сорта « $a$ » ( $i = 1, 2$ ) ( $a = A, B$ ), очевидны следующие соотношения:

$$X_A^{(1)} + X_B^{(1)} = 1, \quad X_A^{(2)} + X_B^{(2)} = 1 \\ v X_A^{(1)} + (1 - v) X_A^{(1)} = v,$$



вытекающие из уравнений сохранения:

$$\begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} &= N_A, & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} &= N_B, \\ N_A^{(1)} + N_B^{(1)} &= N^{(1)}, & N_A^{(2)} + N_B^{(2)} &= N^{(2)} \end{aligned}$$

Поскольку  $0 \leq X_A^{(1)} \leq 1$ , степень упорядоченности или параметр дальнего порядка удобно определить через следующее выражение

$$\eta = \frac{X_A^{(1)} - \nu}{1 - \nu} \leq 1,$$

откуда следуют следующие формулы, определяющие вероятности  $X_a^{(i)}$ :

$$\begin{aligned} X_A^{(1)} &= \nu + (1 - \nu)\eta & X_B^{(1)} &= (1 - \nu)(1 - \eta) \\ X_A^{(2)} &= \nu(1 - \eta) & X_B^{(2)} &= (1 - \nu) + \nu\eta. \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Множитель  $\nu$ , определяющий концентрации узлов 1-й подрешетки, зависит от структуры кристаллической решетки упорядоченного сплава. В случае простой кубической решетки полная упорядоченность сплава означает простое чередование частиц обоих сортов, т. е.  $\eta = \frac{1}{2}$ . Это дает следующие выражения для формул (1.2.4):

$$\begin{aligned} X_A^{(1)} &= \frac{1}{2}(1 + \eta), & X_B^{(1)} &= \frac{1}{2}(1 - \eta) \\ X_A^{(2)} &= \frac{1}{2}(1 - \eta), & X_B^{(2)} &= \frac{1}{2}(1 + \eta). \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Задача статистической теории упорядочения двухкомпонентных сплавов состоит в отыскании термодинамических функций кристалла и параметра дальнего порядка в зависимости от температуры поверхности раздела фаз в системе расплав-кристалл или от величины пересыщения парогазового слоя при кристаллизации паров. Например, зависимость  $\eta(T)$  для кристалла стехиометрического состава была найдена в приближении Брэгга—Вильямса (полное перемешивание частиц обоих сортов, что характерно для парогазовых смесей) при учете лишь парных взаимодействий частиц у сплавов на ступени поверхности растущей кристаллической фазы из паров в модели кристалла Коссея—Странского (рис. 1) (см. [41]).