ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "Запорізький інститут державного та муніципального управління"

В.Є. Бахрушин, О.Ю. Чиріков

МОДЕЛІ ТА МЕХАНІЗМИ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ, ПОВ'ЯЗАНОЇ З ПЕРЕБУДОВОЮ ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ КРИСТАЛІВ

Запоріжжя 2004 ББК 22.314 УДК 539.67 Б30 Ч65

> Ухвалено до друку вченою радою Гуманітарного університету "ЗІДМУ" протокол № 5 від 24 грудня 2003 р.

Рецензенти: Бажин Анатолій Іванович, д.ф.-м.н., професор, зав. кафедри фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства Донецького національного університету Башев Валерій Федорович, д.ф.-м.н., професор, зав. кафедри металофізики Дніпропетровського національного університету

Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Моделі та механізми механічної релаксації, пов'язаної з перебудовою домішково-дефектної підсистеми кристалів. – Запоріжжя: Гуманітарний університет "ЗІДМУ", 2004. – 140 с. ISBN 966-8227-13-1

У монографії розглянуто основні моделі та механізми механічної релаксації у кристалах. Особливу увагу приділено механізмам, пов'язаним з релаксацією домішок впровадження в ОЦК металах, у першу чергу в ніобії, а також комплексів, які вони утворюють з іншими домішками і структурними дефектами. Монографію призначено для фахівців у галузі фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства, а також для аспірантів і студентів старших курсів відповідних спеціальностей.

> ББК 22.314 УДК 539.67

ISBN 966-8227-13-1

© Бахрушин В.С., Чиріков О.Ю., 2004 © Гуманітарний університет "ЗІДМУ", 2004

3MICT

ВСТУП	4
1. ОСНОВНІ ТИПИ ТА МЕХАНІЗМИ ПРОЦЕСІВ МЕХАНІЧНОЇ	
РЕЛАКСАЦІЇ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ	
1.1. Основні прояви непружності у твердих тілах	6
1.2. Модель стандартного лінійного тіла	11
1.3. Класифікація процесів механічного згасання у твердих тілах	13
1.4. Температурна залежність внутрішнього тертя та енергія активації	
процесу	14
1.5. Релаксація, пов'язана з домішками заміщення	17
1.6. Релаксація, пов'язана з власними точковими дефектами та їх	
комплексами	18
1.7. Непружні явища, пов'язані з дислокаціями	20
1.8. Непружність, пов'язана з процесами на межах зерен	28
1.9. Вплив фазових перетворень на непружність твердих тіл	30
2. РЕЛАКСАЦІЯ, ЗУМОВЛЕНА ДОМІШКАМИ ВПРОВАДЖЕННЯ	
у ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ	22
2.2. Вплив взаємодії впроваджених атомів на процеси механічної релаксації	41
2.3. Вплив взаємодії домішка впровадження — домішка заміщення на	18
процеси механичної релаксації	40
2.4. Гелаксація, зумовлена взаємодією атомів впровадження з вакансіями та	58
2 5 Репаксація зуморлена взаємолією поміщок з пислокаціями	60.
З ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ТА ТЕРМІЧНИХ ОБРОБОК НА РЕЛАКСАЦІЙНІ	00
ΒΠΑCΤИΒΟCΤΙ ΗΙΟΕΙЮ Ι CΠΠΑΒΙΒ ΗΑ ЙΟΓΟ OCHOBI	
3.1. Вплив високотемпературної вакуумної легазації на температурні	
залежності внутрішнього тертя ніобію	67
3.2. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на температурні	
залежності внутрішнього тертя сплавів ніобій – вольфрам	72
3.3. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на температурні	
залежності динамічних модулів нормальної пружності ніобію та сплавів	
ніобій – вольфрам	74
3.4. Вплив попередньої обробки на релаксаційні властивості подвійних	
сплавів впровадження на основі ніобію	79
3.5. Вплив легування вольфрамом і гафнієм на релаксаційні властивості	
сплавів ніобій – азот	84
4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МЕХАНІЧНОЇ	
РЕЛАКСАЦІІ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ	
4.1. Модель дислокаційного гістерезису Іденбома – Чернова	89
4.2. Моделювання релаксації Бордоні	93
4.3. Моделювання релаксації напружень, пов'язаної з рухом дислокацій у	0.0
	96
4.4 Моделювання впливу взаємодії атомів впровадження на форму та	
параметри релаксацииних спектрів внутрішнього тертя подвійних твердих	00
розчинів ніооіи — кисснь	98 104
3. ΜΕΤΟΖΗ ΑΠΑΠΙΣΥ ΟΚΠΑΖΠΗΛ ΓΕΠΑΚΟΑЦΙИΠΗΛ ΠΡΟЦΕΟΙΒ CΠИCOK ΒΙΚΟΡИСТАНИХ ΠΨΕΡΕΠ	110
Список викої истаних джеї ел	119

вступ

Процеси механічної релаксації суттєво впливають на поведінку конструкційних та функціональних матеріалів сучасної техніки в умовах динамічного навантаження. Вони зумовлюються багатьма типами різноманітних процесів, що відбуваються у твердих тілах. Ці процеси часто бувають пов'язаними з перебудовою домішководефектної підсистеми матеріалу, зокрема з переорієнтацією в полі механічних напружень власних і домішкових точкових дефектів та їх комплексів, рухом дислокацій, меж зерен, фазовими перетвореннями тощо. Дослідження механічної релаксації дає можливість вивчення механізмів та параметрів процесів, що відбуваються на атомарному рівні. У багатьох випадках одержувану інформацію неможливо отримати іншими експериментальними методами. Зокрема, непружні методи (внутрішнє тертя, пружна післядія) дають змогу на кілька порядків підвищити чутливість експерименту до визначення коефіцієнтів дифузії домішок впровадження в ОЦК металах і внаслідок цього досліджувати їх дифузію при температурах значно нижчих, ніж це дозволяють інші методи.

Монографія складається з п'яти розділів. У першому наведено огляд основних механізмів та моделей механічної релаксації у твердих тілах. Другий розділ присвячено аналізу релаксаційних процесів, пов'язаних з домішками впровадження. При цьому основну увагу приділено снуківській релаксації в ніобії та сплавах на його основі, а також іншим близьким до снуківського механізмам релаксації. У третьому розділі наведено результати дослідження впливу високотемпературних обробок та легування вольфрамом і гафнієм на релаксаційні властивості ніобію, переважно отримані авторами. Четвертий розділ монографії містить приклади побудови й дослідження математичних моделей релаксаційних процесів у кристалах. У п'ятому розділі досліджено проблему аналізу складних релаксаційних спектрів і адекватності одержуваних за ними моделей релаксації. Монографію призначено для фахівців у галузі фізики твердого тіла, фізичного матеріалознавства та математичного моделювання фізичних процесів, а також для аспірантів і студентів старших курсів відповідних спеціальностей.

Автори вдячні О.В. Новікову за участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів, науковому редактору рукопису О.М. Горбаню, рецензентам А.І. Бажину та В.Ф. Башеву, а також Г.М. Ашмаріну, М.С. Блантеру, Н.П. Кушнарьовій, Б.Г. Лівшицю, М.І. Штремелю за цінні зауваження та обговорення розглянутих у монографії проблем.

1. ОСНОВНІ ТИПИ ТА МЕХАНІЗМИ ПРОЦЕСІВ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ

1.1. Основні прояви непружності у твердих тілах

Основними проявами непружної поведінки твердих тіл є внутрішнє тертя, релаксація пружних модулів та напружень, а також пружна післядія [1 - 5]. Вони можуть бути спричинені процесами перебудови атомної структури кристалів при зміні зовнішніх умов, процесами, що відбуваються в їх електронній чи магнітній підсистемах, хімічними перетвореннями всередині або на поверхні кристалів тощо. Це зумовлює широке використання різних методів вивчення непружності у фізиці твердого тіла та фізичному матеріалознавстві.

Пружна післядія

Важливим проявом непружності твердих тіл є пружна післядія. При прикладенні до кристала постійного зовнішнього механічного напруження пружна (оборотна) деформація є_у, що виникає у ньому, складається з двох величин:

$$\varepsilon_{v} = \varepsilon_{0} + \varepsilon_{H}, \qquad (1.1)$$

де ε₀ – ("миттєва") деформація, що розповсюджується зі швидкістю звукової хвилі, а ε_н – непружна деформація, рівноважне значення якої досягається з часом (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Загальний вигляд часової залежності пружної деформації після прикладення та зняття навантаження [5]

Після зняття навантаження зміна деформації також відбувається у два етапи. Цей процес отримав назву пружної післядії. Його дослідження часто використовують у фізиці твердого тіла та фізичному матеріалознавстві для вивчення причин і параметрів процесів, що спричинюють механічну релаксацію.

За постійної температури величина непружної деформації після зняття навантаження змінюється з часом за формулою

$$\varepsilon_{_{\rm H}} = \operatorname{A}\exp\left(-t/\tau_{_{\rm p}}\right),\tag{1.2}$$

де τ_p – час релаксації, А – величина, пропорційна ступеню релаксації. Приклад типової кривої пружної післядії наведено на рис. 1.2.

Дисперсія модулів

Залежність пружної деформації від часу при постійному значенні прикладеного навантаження призводить до зміни відповідного модуля пружності кристала М. У початковий момент часу $\varepsilon_y = \varepsilon_0$. Відповідно, значення модуля пружності (нерелаксований модуль) дорівнює $M_{\rm H} = \sigma/\varepsilon_0$. Після закінчення процесу релаксації значення модуля пружності (релаксований модуль) зменшується до величини $M_p = \sigma/(\varepsilon_0 + \varepsilon_{\rm H})$.



Рис. 1.2. Розкладення кривої пружної післядії на складові релаксаційні процеси (точки – експериментальні значення, суцільна лінія отримана додаванням трьох окремих компонент) за даними [6]

У разі, коли зовнішнє напруження змінюється за гармонічним законом

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t), \qquad (1.3)$$

деформація також буде змінюватися за гармонічним законом з певним відставанням за фазою:

$$\varepsilon = \varepsilon_0^* \exp(i\omega t), \qquad (1.4)$$

де $\varepsilon_0^* = \varepsilon_0^{'} - i\varepsilon_0^{'}$ – комплексна амплітуда, $\varepsilon_0^{'}$ – складова деформації, що збігається за фазою з напруженням, $\varepsilon_0^{'}$ – складова, що відстає від напруження на 90⁰.

Зв'язок між напруженням та деформацією визначає комплексний модуль

$$M^* = \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon_0} - i\epsilon_0^{"}} = \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon_0} (1 - i \operatorname{tg} \varphi)}, \qquad (1.5)$$

де tg $\varphi = \varepsilon_0^* / \varepsilon_0^*$ – тангенс кута зсуву фаз, що дорівнює величині внутрішнього тертя. У більшості практично важливих випадків він є малою величиною (10⁻⁴ – 10⁻²), тому комплексний модуль

$$M^* \approx \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} tg \phi.$$
 (1.6)

Динамічним модулем називають залежну від частоти величину

$$\mathbf{M}(\boldsymbol{\omega}) = \operatorname{Re}\mathbf{M}^* = \boldsymbol{\sigma}_0 / \boldsymbol{\varepsilon}_0^{'}. \tag{1.7}$$

Залежність динамічного модуля від частоти називають дисперсією модуля. Зазвичай при вивченні механічного згасання використовують дослідження модуля Юнга або модуля зсуву.

У феромагнітних матеріалах на величину дефекту модуля може впливати механострикційна деформація [7]. Вона може бути зумовле-

на лише зміщенням 90^{0} меж доменів і обертанням векторів J_s. Зворотне зміщення 180^{0} меж не робить внеску в механострикційну деформацію, а незворотне, викликане рухом пов'язаних з ними 90^{0} меж, призводить до збільшення згасання.

Внутрішнє тертя

Одним із основних методів вивчення непружності є метод внутрішнього тертя. Він відзначається високою чутливістю до змін атомної та електронної структури кристала. Внутрішнім тертям називають властивість матеріалу необоротно розсіювати енергію механічних коливань. Як кількісну міру такого розсіювання найчастіше використовують зворотну механічній добротності величину

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W}, \qquad (1.8)$$

де ΔW – енергія, розсіяна за один період коливань зразка, а W – енергія, поглинена за період у тому самому об'ємі. Мірою внутрішнього тертя також можуть бути: кут зсуву фаз між напруженням та деформацією (tg φ), логарифмічний декремент згасання вільних коливань (δ) та коефіцієнт поглинання ультразвуку (α). Усі ці величини при малому згасанні (tg $\varphi < 0,1$) є пропорційними одна одній і в області слабкого згасання пов'язані співвідношенням

$$Q^{-1} = tg \ \varphi = \delta / \pi = \lambda \alpha / \pi, \qquad (1.9)$$

де λ – довжина звукової хвилі в матеріалі.

Вимірювання внутрішнього тертя можна здійснювати при вивченні змушених крутильних або згинних коливань зразка. Один із поширених методів передбачає побудову резонансної кривої, тобто залежності амплітуди коливань від частоти зовнішньої сили. У цьому випадку величину внутрішнього тертя розраховують за формулою:

$$Q^{-1} = \frac{f_{+} - f_{-}}{\sqrt{3}f_{0}},$$
(1.10)

)

де f_0 , f_1 , f_+ – частоти, що відповідають максимуму амплітуди коливань, а також амплітудам, які дорівнюють половині максимальної ліворуч та праворуч від максимуму.

У разі слабкого згасання (величина внутрішнього тертя менше, ніж приблизно 0,001) похибка методу резонансної кривої стає неприйнятно великою. Тоді використовують інші методи визначення внутрішнього тертя. Згідно з одним із них, його величину розраховують за формулою:

$$Q^{-1} = \frac{\ln(A_1 / A_n)}{\pi n},$$
 (1.11)

де A₁ та A_n – відповідно, амплітуди першого та n-го коливань. Похибка такого методу, навпаки, зростає із зростанням величини внутрішнього тертя. Тому розглянуті два методи доповнюють один одного.

Дослідження релаксації модулів є більш простим, але менш точним методом вивчення релаксаційних процесів у кристалах порівняно з вивченням внутрішнього тертя. Часто вимірювання цих двох величин здійснюють одночасно [8 – 11]. Визначення величини динамічного модуля пружності при дослідженні внутрішнього тертя не потребує додаткових вимірювань, оскільки його величину розраховують за результатами вимірів резонансної частоти коливань за формулою:

$$\mathbf{E} = \mathbf{\theta} \mathbf{f}^2, \tag{1.12}$$

де θ – коефіцієнт, що залежить від методу вимірювання, густини сплаву, форми та геометричних розмірів зразка.

Можливість одночасно з вивченням внутрішнього тертя спостерігати зміни динамічного модуля дає змогу уточнити та доповнити інформацію, одержувану першим методом. Зокрема, співвідношення

 $\frac{Q_{max}^{-1}}{\Delta M\,/\,M}$ характеризує ступінь близькості досліджуваного матеріалу до

моделі стандартного лінійного тіла чи інших моделей релаксації [9], а підвищення значення динамічного модуля при температурах, вищих за температуру релаксаційного піка, свідчить про протікання процесів, що призводять до збільшення статичного модуля пружності, наприклад розпаду твердого розчину, мартенситних або інших фазових перетворень [13; 14].

Методи пружної післядії та релаксації модулів зараховують до групи квазістатичних методів. За їх допомогою вимірюють значення часу релаксації, що на декілька порядків перевищують значення, які можуть бути отримані при вивченні внутрішнього тертя [5]. Це дає змогу досліджувати деякі типи релаксаційних процесів (зокрема, релаксацію Снука) при температурах більш низьких, ніж це можливо при використанні інших методів. Водночас ці методи є менш чутливими відносно розрізнення декількох процесів із близькими значеннями часу релаксації. Іншим їх недоліком є порівняно низька точність визначення ступенів релаксації у разі накладання декількох релаксаційних процесів [6].

Релаксація напружень

Релаксацію напружень вивчають шляхом вимірювання залежності пружного напруження σ, що потрібно для підтримання заданої сталої деформації ε. Воно залежить від часу за формулою Б.М. Ровинського [1]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-t/\tau_{\varepsilon}\right)^p, \qquad (1.13)$$

де σ₀ – початкове значення напруження, р – коефіцієнт (релаксаційна податливість), що знаходиться у межах від нуля до одиниці.

1.2. Модель стандартного лінійного тіла

Непружну поведінку твердих тіл у багатьох випадках досить добре описує зінерівська модель стандартного твердого тіла [1; 2]. Її механічним аналогом є система з двох паралельно з'єднаних елементів. Один із них є чисто пружним. Інший елемент складається з пружного елемента, що має більш високу жорсткість, та в'язкого елемента, з'єднаних послідовно. Зв'язок між напруженням та деформацією для такої моделі визначається рівнянням:

$$\sigma + \frac{\eta}{M_2} \overset{\bullet}{\sigma} = M_1 \varepsilon + \eta \varepsilon, \qquad (1.14)$$

де η – коефіцієнт в'язкості, M₁ та M₂ – модулі пружності елементів.

У випадках, коли $\dot{\varepsilon} = 0$ (підтримується постійна деформація ε_0) та $\sigma = 0$ (підтримується постійне напруження σ_0), це рівняння має, відповідно, такі розв'язки:

$$\sigma(t) = M_1 \varepsilon_0 + (\sigma_0 - M_1 \varepsilon_0) \exp(-t/\tau_{\varepsilon}), \qquad (1.15)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{M_1} + \left(\varepsilon_0 - \frac{\sigma_0}{M_1}\right) \exp(-t/\tau_{\sigma}), \qquad (1.16)$$

де τ_{σ} – час релаксації напруження за умови $\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}, \tau_{\varepsilon}$ – час релаксації деформації (час ретардації, час затримки) за умови $\sigma = \sigma_0 = \text{const.}$

З моделі Зінера для опису залежностей динамічного модуля пружності та внутрішнього тертя від частоти (ω) прикладеного до кристала гармонічного зовнішнього напруження можна отримати [1; 3] такі вирази:

$$M_{\omega} = M_2 - \frac{M_2 - M_1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \qquad (1.17)$$

$$Q^{-1} = \frac{M_2 - M_1}{M} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$
 (1.18)

де $\tau=\sqrt{\tau_{\sigma}\tau_{\epsilon}}$, $M=\sqrt{M_{1}M_{2}}$.

Легко переконатися, що за $\omega \to 0$ $M_{\omega} \to M_1$, а за $\omega \to \infty$ $M_{\omega} \to M_2$. Звідси випливає, що M_1 за своїм фізичним змістом є релаксованим модулем пружності, а M_2 – нерелаксованим. За умови маломалого згасання (дефект модуля $\Delta = \frac{M_2 - M_1}{M} \ll 1$) можна прийняти $\tau_{\sigma} \approx \tau_{\varepsilon} \approx \tau$ [15]. З рівняння (1.18) видно, що частотна залежність внутрішнього тертя має максимум, який відповідає умові $\omega \tau = 1$. Рівняння, що описує форму такого максимуму, вперше було отримано П. Дебаєм для діелектричної релаксації у кристалах, тому відповідні піки часто називають дебаївськими. Важливою характеристикою дебаївського піка є його півширина, яка в разі ідеальної релаксації дорівнює 1,144 (в одиницях lg $\omega \tau$).

1.3. Класифікація процесів механічного згасання у твердих тілах

Розсіювання енергії механічних коливань у твердих тілах може бути викликане великою кількістю різноманітних процесів. Існує декілька підходів до їх класифікації. Згідно з [16], їх розділяють на три основні групи: релаксаційні, резонансні та гістерезисні. Підґрунтям такої класифікації є різний характер впливу частоти та амплітуди коливань на процеси згасання. У першому випадку умовою максимуму згасання є збіг періоду прикладеного напруження з часом релаксації процесу, що визначає непружну поведінку кристала у відповідній області. Час релаксації залежить від температури та інших зовнішніх умов. Тому положення максимуму внутрішнього тертя також залежить від них і не є характеристичною властивістю процесу або дефектів, що беруть участь у ньому. Типовим прикладом таких процесів є згасання, зумовлене релаксацією домішок впровадження в ОЦК металах (релаксація Снука). Для резонансних процесів максимум згасання спостерігається за умови збігу частоти зовнішнього напруження з однією з характеристичних частот кристала або дефектів, що знаходяться в ньому. Найбільш відомим процесом такого роду є згасання, викликане резонансними коливаннями закріплених відрізків дислокацій (механізм Гранато – Люкке). Характерною рисою релаксаційних та резонансних процесів згасання є незалежність величини згасання від амплітуди деформації. Іноді ці дві групи механізмів об'єднують під загальною назвою "механізми динамічного гістерезису" [1].

Механізми статичного гістерезису (чи просто гістерезису) відрізняються трьома особливостями – слабкою залежністю згасання від частоти коливань, його різкою залежністю від амплітуди деформації, а також нелінійним, на відміну від механізмів динамічного гістерезису, зв'язком між напруженням та деформацією. До цієї групи належить багато дислокаційних механізмів згасання, а також деформаційні, магнітопружні та інші механізми. Гістерезисне згасання не можна описати в межах моделі стандартного твердого тіла [1].

Інший підхід до класифікації процесів розсіювання, заснований на різниці процесів, які викликає у кристалі періодичне напруження, запропонований у роботі [5]. Згідно з ним, можна виділити такі типи процесів:

1. Дифузія розчинених атомів під дією механічних напружень (ефекти Снука, Зінера, Фінкельштейна – Розіна, релаксація розчинених атомів у металах з гексагональною щільнозапакованою решіткою, релаксація атомів кисню в ОЦК металах тощо).

2. Переорієнтація власних точкових дефектів та їх комплексів (пара власних міжвузловинних атомів, атом впровадження – вакансія, атом впровадження – атом заміщення тощо).

3. Ефекти, пов'язані з рухливістю дислокацій (дислокаційні максимуми у деформованих металах, дислокаційна складова фону внутрішнього тертя тощо).

4. Згасання, що викликають власні та домішкові точкові дефекти, які знаходяться поблизу дислокацій (максимуми Снука – Кестера, Хасігутті та інші).

5. Зерномежове згасання.

6. Згасання, зумовлене фазовими перетвореннями у кристалах (перехід до надпровідного або феромагнітного стану, поліморфні перетворення тощо).

7. Магнітомеханічне згасання.

1.4. Температурна залежність внутрішнього тертя та енергія активації процесу

Як уже зазначалося, на частотній залежності внутрішнього тертя при релаксаційних механізмах згасання виникає максимум, положення якого дає змогу визначити час релаксації. Але на практиці вивчення частотних залежностей внутрішнього тертя часто буває незручним, оскільки не можна змінювати частоту в досить широких межах, залишаючи сталими інші суттєві параметри вимірювань. Умову максимуму можна задовольнити, змінюючи не частоту коливань, а час релаксації. Для релаксаційних механізмів згасання час релаксації пов'язаний з температурою рівнянням Ареніуса [5]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT), \qquad (1.19)$$

де ΔE – енергія активації релаксації, а τ_0 – частотний множник.

З рівнянь (1.18; 1.19) можна отримати такий вигляд температурної залежності внутрішнього тертя:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} sh\left[\frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right],$$
 (1.20)

де Q_0^{-1} – висота піка. Вивчення залежності внутрішнього тертя від температури дає змогу змінювати час релаксації в одному експерименті значно сильніше, ніж це можливо для частоти при побудові частотних залежностей внутрішнього тертя. Тому такий метод широко використовують на практиці. Але слід мати на увазі, що в деяких випадках зміна температури може викликати у кристалі фазові перетворення та інші явища, які можуть істотно впливати на релаксацію та параметри досліджуваних процесів і дефектів.

Півширина ідеального дебаївського піка, побудованого в координатах $Q^{-1} - \frac{1}{T}$, дорівнює 2,635k/ ΔE . Близкість півширин реального та ідеального піків є мірою відповідності досліджуваного матеріалу моделі стандартного лінійного тіла.

Однією з основних характеристик релаксації є її енергія активації. При дослідженні внутрішнього тертя використовують такі методи її визначення [5; 16].

Найбільш коректним з погляду теорії є метод, що грунтується на вимірюванні температурних залежностей на двох частотах f_1 і f_2 . При цьому отримують максимуми внутрішнього тертя при двох температурах T_1 і T_2 . З формули (1.19), враховуючи умову максимуму $\omega \tau = 1$, можна отримати:

$$E = \frac{R \ln \frac{f_2}{f_1}}{T_2 - T_1}.$$
 (1.21)

Основною проблемою в цьому випадку є відносно слабка залежність температури максимуму від частоти і, відповідно, невисока точність визначення енергії активації. Точність методу підвищується, якщо здійснити вимірювання для більшої кількості значень частоти, але це пов'язано з суттєвими експериментальними труднощами.

Інший спосіб ґрунтується на використанні формули Верта – Маркса:

$$E = RT_0 \ln \frac{kT_0}{hf} + T_0 \Delta S, \qquad (1.22)$$

де T_0 – температура піка, k – стала Больцмана, h – стала Планка, ΔS – ентропія активації релаксації. Зазвичай останнім доданком нехтують, що призводить до отримання дещо занижених (на 1 – 5 %) значень енергії активації (фактично отримують ентальпію активації). У [17; 18] було показано, що, поєднуючи описані методи у випадках, коли є достатня кількість експериментальних даних, отриманих для близьких за параметрами зразків при різних частотах, можна розрахувати й величину ентропії активації, яка для кисню й азоту в ніобії дорівнює, відповідно, 16,6 ± 2,6 та 17,8 ± 3,1 Дж/моль·К.

Енергію активації можна визначити також за півшириною релаксаційного максимуму [5; 16] за формулою

$$E = \frac{2,635kT_1T_2}{T_2 - T_1},$$
(1.23)

де T₁ і T₂ – температури, за яких величина внутрішнього тертя дорівнює половині висоти піка.

Усі описані методи засновані на припущенні про дебаївську форму релаксаційного максимуму.

1.5. Релаксація, пов'язана з домішками заміщення

Поодинокі атоми заміщення та вакансії в ОЦК, ГЦК і ГЩ структурах, а також атоми впровадження в металах з ГЦК та ГЩ решітками не роблять помітного внеску в механічну релаксацію, оскільки деформаційні поля, які вони утворюють, мають симетрію кристалічної решітки [19]. Але комплекси таких дефектів можуть викликати різноманітні релаксаційні процеси.

Переорієнтація пар атомів домішки заміщення під дією напружень у металах з різними типами кристалічних решіток викликає так звану зінерівську релаксацію [15]. Згідно з наявними теоретичними моделями, у ГЦК решітці зінерівською парою може бути орторомбічний диполь з орієнтацією <110>, утворений найближчими сусідами, чи тетрагональний диполь з орієнтацією <100>, утворений другими найближчими сусідами. В ОЦК решітці зазвичай це пара других найближчих сусідів, що утворюють тетрагональний диполь з орієнтацією <111>. При прикладенні навантаження кристалографічно різні орієнтації пари стають енергетично нееквівалентними, що й викликає релаксацію.

Зінерівській релаксації властиві такі особливості [5; 15].

1. З погляду теорії, релаксація має відбуватися в усіх твердих розчинах заміщення. Однак величина ефекту не завжди є достатньою для його експериментального спостереження.

2. Ступінь релаксації дуже залежить від складу розчину. Висота релаксаційного піка

$$Q_m^{-1} \sim c^2 (1 - c^2),$$
 (1.24)

де с – атомна частка домішки. Це відповідає припущенню, що у релаксації беруть участь пари домішкових атомів. За малих концентрацій висота піка приблизно пропорційна квадрату концентрації домішки. У більш широкому діапазоні температур можливі відхилення від (1.24) у бік зменшення внутрішнього тертя внаслідок розпаду твердого розчину.

3. Упорядкування твердого розчину ускладнює концентраційну залежність. На ній з'являються мінімуми, що відповідають упорядкованим розчинам. Зокрема для системи Mg – Cd вони відповідають утворенню впорядкованих фаз MgCd₃, MgCd та Mg₃Cd. У невпоряд-

кованих розчинах ступінь релаксації зменшується із зростанням дальнього порядку.

4. Енергія активації релаксації є близькою до енергії активації дифузії домішки в розчині, але дещо (на 5 – 10 %) меншою за неї. Час релаксації є близьким до середнього часу осілого життя домішкового атома. Це відповідає припущенню, що механізмом релаксації є переорієнтація пар без їх дисоціації шляхом дифузійного перескоку одного з атомів до сусідньої еквівалентної позиції.

5. Зазвичай зінерівські релаксаційні піки є дещо розширеними (приблизно на 20 %) порівняно з ідеальним дебаївським піком. Форма максимуму може бути описана у припущенні про логонормальний розподіл часу релаксації з параметром β , не більшим за одиницю. Відповідно, ширина розподілу в одиницях τ є меншою за 10. Розподіл часу релаксації може бути зумовлений впливом більш віддалених атомів домішки та структурних дефектів.

6. Спостерігається значна анізотропія ступеня релаксації. При цьому час релаксації від орієнтації практично не залежить.

У напівпровідникових та діелектричних кристалах дослідження домішок ускладнюється можливістю їх розподілу між вузлами та міжвузловинами кристалічної решітки, а також їх електричною активністю [20]. Специфічні максимуми внутрішнього тертя спостерігаються в кристалах хімічних сполук, що виявляють іонну провідність. У таких матеріалах релаксація може бути пов'язана з переходом рухливих катіонів малого радіуса між енергетично еквівалентними позиціями. Прикладом є кристали тетраборату літію Li₂B₄O₇, у яких відповідний максимум пов'язаний з перескоками атомів літію [21].

1.6. Релаксація, пов'язана з власними точковими дефектами та їх комплексами

Релаксація може бути зумовлена власними міжвузловинними атомами, дивакансіями та більш складними комплексами власних точкових дефектів [5; 15]. Поодинокі вакансії не роблять внеску в релаксацію, оскільки створюють поле напружень, що має симетрію решітки. Однак для вивчення піків, пов'язаних з релаксацією комплексів власних точкових дефектів, необхідно створити досить високі концентрації останніх, що є складною проблемою. Експериментально релаксацію, викликану комплексами вакансій, спостерігали в опромінених металах [5], високодосконалих напівпровідникових монокристалах [22], а також у кубічному нітриді бору [23]. Максимуми, що відповідають дифузії власних міжвузловинних атомів в ОЦК металах, спостерігаються при низьких температурах (5 – 30 К для молібдену і вольфраму) і мають енергії активації порядку 5 – 10 кДж/моль [5].

У кремнії одним з найкраще вивчених дефектів є Е-центр (комплекс вакансія – атом фосфору) [24]. Згасання енергії механічних коливань відбувається внаслідок переорієнтації комплексів. Енергія активації їх релаксації дорівнює 0,93 еВ, а енергія активації відпалу залежить від зарядового стану і дорівнює 1,25 еВ для негативно заряджених та 0,94 для нейтральних Е-центрів. В умовах високих швидкостей генерації пар Френкеля, зокрема після опромінювання нейтронами або рентгенівським випромінюванням, у кремнії можна спостерігати релаксацію, зумовлену переорієнтацією власних міжвузловинних атомів у гантельній конфігурації [24; 25]. Енергія активації релаксації таких дефектів дорівнює 0,6 еВ для позитивно заряджених і 0,9 еВ для нейтральних дефектів. Енергія активації відпалу нейтральних дефектів становить приблизно 1,5 еВ.

Особливого значення вакансійна релаксація набуває у кристалах хімічних сполук внаслідок того, що в них незначні відхилення від стехіометричного складу можуть призводити до виникнення відносно великих концентрацій так званих рівноважних структурних вакансій [26]. Релаксаційні процеси, викликані такими вакансіями, істотно залежать від концентрацій домішок [25] тому, що вони суттєво впливають на рівноважну концентрацію вакансій.

У ГЦК решітці ізольований власний міжвузловинний атом має знаходитися в октаедричній міжвузловині в положенні $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Та-

кі міжвузловини мають кубічну симетрію, тому атоми, що знаходяться у них, не можуть робити внесок у релаксацію. Однак з погляду мінімізації енергії більш вигідним, як і для домішок заміщення, є утворення пар міжвузловинних атомів. Така пара створюється внаслідок зміщення наявним міжвузловинним атомом одного з сусідніх вузловинних атомів у напрямку <100> у бік найближчої октаедричної міжвузловини. Вихідний дефект при цьому зміщується на певну відстань у тому самому напрямку. В результаті утворюється так звана гантельна конфігурація пари міжвузловинних атомів, що є тетраедричним диполем з орієнтацією <100>, спроможним переорієнтуватися у полі напружень [15].

У монокристалах кремнію, підданих рентгенівському опроміненню, спостерігають два максимуми внутрішнього тертя з енергіями активації 0,6 та 0,9 еВ, які близькі, відповідно, до енергій активації дифузії власних міжвузловинних атомів у позитивно зарядженому та нейтральному станах [25]. Тому припускають, що ці максимуми пов'язані з переорієнтацією гантельних конфігурацій власних міжвузловинних атомів. Нейтральна конфігурація має вісь <100> і є більш стійкою. Максимуми, зумовлені переорієнтацією нейтральних міжвузловинних атомів, спостерігали також у монокристалах кремнію, підданих ультразвуковій обробці [27].

1.7. Непружні явища, пов'язані з дислокаціями

Рівняння руху дислокації, що враховує основні механізми механічного згасання, має вигляд [28]:

$$M\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \sigma b + E_L \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - B\frac{\partial y}{\partial t} - \sigma_y b \sin \frac{2\pi y}{a} - p(x)\frac{dE}{dx}, \qquad (1.25)$$

де М – ефективна маса одиниці довжини дислокації, σ – прикладене напруження, E_L – лінійний натяг, В – стала в'язкого згасання, σ_p – напруження Пайєрлса, p(x) – локальна густина точок закріплення, у – переміщення дислокації, x – координата вздовж лінії дислокації, b – вектор Бюргерса, а – параметр решітки, E_y – енергія взаємодії точкового дефекту з дислокацією. Останні три члени цього рівняння відповідають різним складовим внутрішнього тертя: перший – амплітуднонезалежному резонансному згасанню, другий – релаксації Бордоні або іншим аналогічним релаксаційним процесам, пов'язаним з утворенням подвійних перегинів, третій – амплітуднозалежному гістерезису.

У ГЦК та ГЩ металах в області низьких температур спостерігають два максимуми В₁ та В₂, зумовлені рухом дислокацій [5]. Їх часто називають, відповідно, піками Ніблетта – Уілкса та Бордоні. Іноді обидва піки називають піками Бордоні. Ці максимуми зумовлені термофлуктуаційним зародженням двох перегинів з протилежними знаками на дислокаціях [29]. Енергія активації релаксації є близькою до подвоєної енергії утворення перегину, а час релаксації – близьким до суми часу утворення перегинів та часу їх дифузії до кінця дислокаційної дуги [30]. Рухливість перегинів є відносно високою, і за їх допомогою ділянка дислокації може подолати бар'єр Пайєрлса. Основні властивості релаксації Бордоні є такими [30; 31]:

1. Максимум внутрішнього тертя з'являється тільки після пластичної деформації і зникає після відпалювання зразків при температурах рекристалізації.

2. Висота піка є малою після першої стадії пластичної деформації (легкого ковзання) і різко зростає на початку другої.

3. Максимум зазвичай є стійким до термообробок при температурах, нижчих за температуру рекристалізації. Зокрема, у міді низькотемпературний (до 770 К) відпал не впливає на висоту піка Бордоні, але призводить до її зменшення у молібдені.

4. Концентрації (при досить малих значеннях) і тип точкових дефектів не впливають істотно на температуру та форму максимуму.

5. Зв'язок між температурою максимуму та частотою для різних металів можна добре описати рівнянням Ареніуса з енергією активації 0,1 - 0,2 еВ та передекспоненційним множником порядку $10^{10} - 10^{12}$ с⁻¹.

6. При малих амплітудах деформації спостерігається вплив її величини на згасання в області релаксації Бордоні.

7. Півширина максимумів Бордоні зазвичай у 2 – 4 рази перевищує півширину ідеального дебаївського піка, що свідчить про наявність спектра часів релаксації.

У пластично деформованих кристалах паладію спостерігали [32] перетворення піка Ніблетта – Уілкса (0,16 ± 0,01 еВ, $f_0 = 10^{12\pm0.5}$ Гц) у пік Снука – Кестера (0,20 ± 0,01 еВ, $f_0 = 10^{10\pm0.5}$) після введення 10 ат. ррт водню, що відповідає висновкам теорії Зегера про вплив водню на формування подвійних перегинів на крайових дислокаціях. Встановлено [30], що крайові дислокації, розташовані вздовж напрямку <110>, не можуть викликати релаксацію подвійних перегинів у температурній області, що відповідає релаксації Бордоні, тому вва-

жають, що вона пов'язана з утворенням таких перегинів на гвинтових і 60⁰ дислокаціях.

В інтервалі від температури піка Бордоні до кімнатної температури у деформованих ГЦК металах спостерігають ще три піки (піки Хасігуті), пов'язані з взаємодією дислокацій з точковими дефектами [19]. Взаємодія дислокацій з домішковими атмосферами визначає також амплітудну залежність внутрішнього тертя при помірних амплітудах коливань і частотах порядку 10⁵ Гц. При цьому є дві стадії амплітудної залежності, одна з яких відповідає руху дислокацій у протяжних атмосферах, а друга – відриву дислокацій від атмосфер [33].

В ОЦК металах спостерігають три групи піків, зумовлених подвійними перегинами на дислокаціях. Використовують різні класифікації таких піків. У [5] розрізняють α-піки, що спостерігаються в області 50 – 200 К, β-піки (150 – 300 К) і у-піки (300 – 500 К). β-піки розпадаються на β_1 , β_2 і β_3 максимуми Хасігуті, а також β_{ν} та β_{α} максимуми, пов'язані з рухом дислокацій у полі точкових дефектів. За даними [34], в області низьких температур (30 – 50 К) розміщується δ -пік, пов'язаний з утворенням подвійних перегинів на (71[°]) дислокаціях. Його енергія активації становить 0,02 – 0,04 еВ. Утворення подвійних перегинів на крайових дислокаціях призводить до появи α-піка, який має енергію активації близько 0,2 eB і спостерігається приблизно при 100 – 150 К. Водночас є дані, що α-пік, який спостерігається у ніобії, що містить водень, при температурах близько 180 К, може бути водневим снук-кестерівським максимумом [35]. У проміжній області температур розміщені β-піки [34]. Вони є результатом взаємодії дислокацій різних орієнтацій з точковими дефектами, що виникають у процесі деформації, та з домішками впровадження. В області більш високих температур (250 – 400 К) розміщений у-пік, пов'язаний з утворенням подвійних перегинів на гвинтових дислокаціях. Енергія активації цього піка становить 0,4 – 0,6 еВ.

Піки, пов'язані з гвинтовими дислокаціями, утворенням на них подвійних перегинів або їх взаємодією з точковими дефектами, зазвичай розташовані при більш високих температурах, ніж аналогічні піки, пов'язані з дислокаціями інших типів. Їм властива тонка структура, зумовлена існуванням трьох типів подвійних перегинів, які розрізняються енергією [34].

Як і піки Бордоні, α-піки слабко виявляються після деформації на стадії легкого ковзання та істотно зростають після II і III стадій деформації [36].

У перехідних ОЦК металах γ -релаксація, а також пластична деформація при низьких та середніх температурах контролюються утворенням подвійних перегинів на гвинтових дислокаціях [37; 38]. Згідно з теорією Зегера, енергія активації релаксації дорівнює $2H_k + H_m$, де $2H_k$ – ентальпія утворення широко розділеної пари перегинів на $a_0 \langle 111 \rangle / 2$ гвинтової дислокації, H_m – ентальпія міграції перегину вздовж цієї дислокації. Для високочистих кристалів молібдену енергія активації релаксації дорівнює $1,27 \pm 0,03$ еВ і є близькою до значення $2H_k = 1,22$ еВ, отриманого при аналізі температурної залежності границі плинності.

У високочистому ніобії в низькотемпературній області спостерігаються два основних дислокаційних піки, на які розпадається α -пік [39]. Для частоти 600 Гц їх температури становлять 40 К (α_1 -пік) та 60 К (α_2 -пік). α_1 -пік зумовлений дифузійним переміщенням перегинів на гвинтових дислокаціях, а α_2 -пік – утворенням пар перегинів на змішаних та крайових дислокаціях. У діапазоні температур 300 – 350 К (для частоти 1 Гц) знаходяться γ_1 і γ_2 піки [5], енергії активації яких, оцінені за формулою Верта – Маркса, становлять 75 – 85 кДж/моль.

В області низькотемпературної релаксації спостерігають аномалії температурних залежностей пружних модулів, границі плинності, а також стартових напружень руху дислокацій, які узгоджуються з розглянутими механізмами виникнення релаксаційних піків [40].

Максимуми типу Бордоні спостерігають також у кремнії, для якого параметри релаксації дорівнюють: $U \approx 1,85$ eB, $v_0 = 5 \cdot 10^{11}$ c⁻¹ [19]. У пластично деформованих ниткоподібних кристалах кремнію спостерігали шість максимумів внутрішнього тертя, зумовлених колективним та індивідуальним відкріпленням геометричних перегинів на 60° та гвинтових дислокаціях. Температури цих максимумів знаходяться в області 150 – 300 К (для частоти 1 – 3 Гц). Їх енергії активації

Їх енергії активації становлять 0,24 – 0,6 еВ, а частотні фактори – 10^9 – 10^{12} с⁻¹. Ще чотири максимуми знаходяться в області 600 – 1100 К. Вони зумовлені утворенням та рухом поодиноких і подвійних термічних перегинів на 60° та гвинтових дислокаціях. Енергії активації цих максимумів знаходяться у межах 1,5 – 2,55 еВ, а частотні фактори – $10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹ [41]. Більш докладно досліджено максимум з енергією активації 1,85 еВ у кристалах, деформованих при 0,8T_{пл} й частотним фактором 2·10⁻¹⁰ с [42]. Він зумовлений термоактивованим утворенням подвійних перегинів на прямолінійних ділянках дислокаційних сегментів, довжина яких контролюється полем внутрішніх напружень. Висота цього максимуму зростає зі збільшенням ступеня попередньої пластичної деформації до 1 %. Зростання амплітуди деформації в межах 6·10⁻⁶ – 8·10⁻⁵ призводить до збільшення висоти та півширини піка, а подальше її зростання – до суттєвого зміщення максимуму му в область низьких температур.

Високі значення бар'єра Пайєрлса, властиві елементарним напівпровідникам (кремній, германій), а також деяким іншим матеріалам, призводять до реалізації певних специфічних механізмів дислокаційного згасання. Одним із них є дифузійно-дислокаційний (конденсаційний) механізм [43], який може реалізовуватися при як завгодно малих значеннях напружень. При стискуванні кристала внаслідок збільшення вільної енергії утворення вакансій виникає пересичення, яке зумовлює рух надлишкових вакансій до стоків, що супроводжується утворенням кластерів та дислокаційних петель у бездислокаційних та малодислокаційних кристалах, або переповзання наявних ростових та деформаційних дислокацій. При знятті навантаження концентрація вакансій стає меншою за рівноважну, що викликає утворення і рух вакансій з поверхні кристала до його об'єму. Багаторазове повторення таких циклів призводить до різкого зростання розмірів та густини дислокаційних петель вакансійного типу. При певних умовах (температура, рівень напружень) за аналогічним механізмом можуть утворюватися та зростати також міжвузловинні дислокаційні петлі

Рух дислокацій визначає також дислокаційний фон внутрішнього тертя у неферомагнітних матеріалах [5]. Він зумовлюється гальмуванням дислокацій, що коливаються, і залежить від частоти вимірювань, утворюючи резонансний максимум при частотах, які відповідають частотам коливань закріплених сегментів дислокацій.

Часова залежність дислокаційного внутрішнього тертя при амплітудах деформації, що не призводять до розмноження дислокацій, визначається зміною функцій розподілу довжин дислокаційних сегментів [44]. Ця залежність має вигляд монотонно зростаючої кривої з насиченням. Основною причиною зміни функції розподілу є зміна кількості слабких точок закріплення або їх перерозподіл вздовж лінії дислокації.

У напівпровідникових та діелектричних кристалах дислокації можуть бути зарядженими [25], через що їх взаємодія із зарядженими домішками та точковими дефектами істотно залежить як від заряду дислокації, так і від зарядів дефектів. Це може призводити до впливу освітлення на механічне згасання внаслідок генерування нерівноважних носіїв заряду і відповідного змінювання зарядів дефектів [45].

Амплітудні залежності внутрішнього тертя і дефекту модуля в багатьох випадках бувають зумовлені дислокаційними механізмами. Початкові стадії зазвичай пов'язані з оборотним гістерезисним рухом дислокацій у силових полях різноманітних бар'єрів, що перешкоджають йому [46]. Найбільш поширеними є теорії амплітудної залежності внутрішнього тертя, що грунтуються на струнній моделі Гранато – Люкке, згідно з якою у кожному півперіоді коливань відбуваються відрив та закріплення дислокаційних сегментів на одних і тих самих точкових стопорах ("слабких точках закріплення"), які знаходяться в одному рядку (лінійний масив стопорів). При цьому на кінцях сегмент упродовж всього часу залишається закріпленим "сильними" точковими стопорами. Таке згасання спостерігають у мегагерцовому діапазоні частот [19]. Воно слабко залежить від температури та є нелінійним за амплітудою деформації внаслідок можливості відриву дислокацій від точок закріплення. Частотну залежність внутрішнього тертя у цьому випадку описують [1] виразом

$$Q^{-1} = \frac{\Delta_1 \left[1 - \left(\omega / \omega_0 \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\omega / \omega_0 \right)^2 \right]^2 + \frac{\omega^2}{F^2 \omega_0^2}},$$
(1.26)

де ω_0 – власна частота коливань дислокаційного сегмента, Δ_1 – характеризує параметри дислокаційної структури, а F – пружні характеристики матеріалу.

Для амплітуднозалежного модуля пружності з такої моделі можна отримати [46] вираз

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2M}{\sigma_0 \pi} \left[\int_0^{\sigma_0} \frac{\varepsilon_d(\sigma) \sigma d\sigma}{\sigma_0 \sqrt{\sigma_0^2 - \sigma^2}} + \frac{\pi \varepsilon_d(\sigma_0)}{4} \right],$$
(1.27)

де ε_d – величина мікропластичної деформації, σ₀ – амплітуда коливального напруження, що змінюється за гармонічним законом.

Основними обмеженнями струнних моделей є [47]: нехтування бар'єром Пайєрлса в області амплітуднозалежного внутрішнього тертя; припущення, що всі слабкі точки закріплення є однотипними, а стопори – нерухомими; припущення, що густина дислокацій не змінюється під час вимірювань, а самі дислокації є "ідеальними", тобто не мають східців, вакантних місць у ядрі, електричної поляризації тощо.

Альтернативою струнним моделям може бути модель Фріделя [48], що пов'язує згасання з термомеханічним відривом геометричних перегинів від точок закріплення. За малої концентрації домішок логарифмічний декремент згасання у цьому випадку визначається за формулою:

$$\delta = A \exp\left[-\frac{E_0 - \sigma_0 b dL_c}{kT}\right],$$
(1.28)

де А – константа, L_c – відстань між центрами закріплення, E₀ – енергія активації процесу відриву при нульовому напруженні, яка збігається з повною енергією зв'язку точкового дефекту з дислокацією, d – довжина їх ефективного зв'язку, яка у разі ненасичених атмосфер збігається з довжиною вектора Бюргерса. Для монокристалів напівпровідникового германія з питомим електричним опором 30 – 40 Ом·см та густиною дислокацій близько 5·10⁶ см⁻² при температурах 460 – 530 К значення E₀ знаходяться в межах 0,08 – 0,20 еВ, а величина L_c підвищується зі зростанням температури від 3,0·10⁻⁸ до 34·10⁻⁸ м.

У лужно-галоїдних кристалах внутрішнє тертя та дефект модуля в області, що відповідає відриву дислокацій від точок закріплення, можуть істотно змінюватися при прикладенні зовнішнього магнітного поля з індукцією 0,08 – 1 Т внаслідок послаблення взаємодії парамагнітних точкових дефектів з дислокаціями [49; 50]. Магнітне поле змінює характеристики взаємодії дислокацій з дефектами, зокрема стартові напруження, довжини дислокаційних сегментів, кількість точок закріплення, максимальну силу взаємодії та енергії зв'язку центрів закріплення з дислокацій від локальних дефектів у порівняно слабких магнітних полях лімітується механізмом повздовжньої релаксації спінів у системі радикальних пар, які утворюються при взаємодії ядер дислокацій з парамагнітними центрами [51].

Для металів також виявлено вплив попередньої магнітної обробки на величину внутрішнього тертя, пов'язаного з відривом дислокацій від точок закріплення, які є парамагнітними центрами. Ними можуть бути вакансії та деякі домішкові атоми [52; 53]. Залежно від впливу такої обробки на склад та ступінь насиченості атмосфери, а також від типу точок закріплення вона може призводити до збільшення або зменшення згасання. У разі, коли внутрішнє тертя не пов'язане з наявністю точок закріплення, магнітна обробка не впливає на його величину.

Ступінь закріплення дислокацій домішковими атомами можна змінювати також шляхом легування. Зокрема у міді слабкими центрами закріплення є атоми кисню [54]. Внутрішнє тертя, що вимірюється при кімнатній температурі на частоті 1 Гц, є амплітуднонезалежним у діапазоні амплітуд деформації $10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$. Введення 0,005 – 0,05 % цирконію, магнію, нікелю або олова призводить до разблокування дислокацій та підвищення внутрішнього тертя зі зростанням амплітуди. Аналогічним є вплив відпалювання зразків у відновлювальній атмосфері.

Інша група моделей припускає [46], що дислокація може подолати кілька рядків (планарний масив) стопорів, вплив яких на рух дислокації можна розглядати як дію певної сили тертя. Вираз для амплітуднозалежного модуля у таких моделях залежить від наявності або відсутності зворотної сили. У першому випадку

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2M}{\sigma_0 \pi} \left[\int_0^{\sigma_0} \frac{\varepsilon_d(\sigma) \sigma d\sigma}{\sigma_0 \sqrt{\sigma_0^2 - \sigma^2}} \right], \qquad (1.29)$$

а в другому -

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2M}{\sigma_0 \pi} \left[\int_0^{\sigma_0} \frac{\varepsilon_d(\sigma) \sigma d\sigma}{\sigma_0 \sqrt{\sigma_0^2 - \sigma^2}} + \varepsilon_d(\sigma_0) \right].$$
(1.30)

Інші механізми дислокаційного амплітуднозалежного внутрішнього тертя пов'язані з міждислокаційною взаємодією, а також взаємодією дислокацій з бар'єром Пайєрлса [55].

Релаксація напружень у разі, коли вона пов'язана з подоланням дислокаціями бар'єрів Пайєрлса, може бути описана рівнянням

$$\ln \tau^* = \ln \left(\tau - \tau_f\right) = \frac{B}{T} \exp \left(-\frac{2W_k t}{kT}\right) + C, \qquad (1.31)$$

де В, С – сталі, $2W_k$ – енергія утворення подвійного перегину, τ_f – внутрішнє напруження [56]. Умовою застосування цього рівняння є $\frac{V^* \tau_m^*}{2kT} \ll 1$, де V^{*} – активаційний об'єм.

1.8. Непружність, пов'язана з процесами на межах зерен

У чистих полікристалічних металах існують три зерномежові максимуми внутрішнього тертя, які спостерігаються в областях температур 0,3 – 0,5 Т_{пл} (низькотемпературний максимум, або максимум Ке), 0,5 – 0,6 Т_{пл} (середньотемпературний максимум) та 0,7 – 0,8 Т_{пл} (високотемпературний максимум) [5]. Механізми виникнення цих піків досі не з'ясовано. Усі вони присутні лише у полікристалах, тому вважають, що їх механізми пов'язані з процесами, які відбуваються на межах зерен. Припускають [57], що зерномежова релаксація може викликатися процесами ковзання та міграції меж зерен. Причиною непружної деформації при міграції меж може бути пружна анізотропія. При цьому релаксація виникає у випадку, коли внаслідок деформації відбувається збільшення зерен, орієнтація яких забезпечує максимальну, порівняно із сусідніми зернами, податливість у полі прикладених напружень. У випадку, коли рушійною силою є надлишок точкових дефектів, міграція може відбуватися шляхом неконсервативного руху компенсованих зерномежових дислокацій, тобто шляхом їх розпаду на складові дислокації і переповзання останніх. У разі реалізації такого механізму переповзання під дією періодичних зовнішніх напружень як модель релаксації можна обрати рух мембрани у в'язкому середовищі. Розмір мембран у такій моделі визначається відстанню між сильно закріпленими точками на її межі. Модель дає змогу пояснити великі значення півширини зерномежового піка, зменшення його висоти та зсув до більш високих температур із зростанням розміру зерен, а також зникнення максимуму у випадку адсорбції на межах другої фази.

У твердих розчинах заміщення (Sn, W, Re, Ti) на основі заліза спостерігають два зерномежових релаксаційних піки з температурами 770 – 850 K i 930 – 1040 K [58]. Перший із них спостерігають також у чистому залізі, а другий з'являється лише за наявності домішок, із зростанням концентрації яких його висота підвищується. Висота першого максимуму при цьому зменшується, а сам він зміщується до області високих температур. Поведінка обох піків відповідає моделі, згідно з якою вони з'являються внаслідок руху гвинтових зерномежових дислокацій з вільними або зайнятими адсорбованою домішкою східцями.

На температурній залежності внутрішнього тертя нелегованого полікристалічного ніобію спостерігають [59] два піки при температурах близько 1370 і 1570 К. Перший із них має енергію активації близько 360 кДж/моль та, ймовірно, пов'язаний із релаксацією по межах зерен у чистому ніобії. Його висота зменшується при відпалах за температур вищих, ніж 1470 К, що може бути пов'язано зі збільшенням середнього розміру зерен внаслідок рекристалізації. Високотемпературний максимум може бути пов'язаний з утворенням спеціальних меж зерен або з проковзуванням по межах зерен. Введення до 1 % (за масою) хрому, молібдену або вольфраму не призводить до істотних змін високотемпературного спектра. При збільшенні концентрацій домішок після високотемпературних відпалів спостерігаються додаткові максимуми при температурах 1270, 1610 і 1670 К, пов'язані з сегрегацією, відповідно, хрому, молібдену та вольфраму по межах зерен.

1.9. Вплив фазових перетворень на непружність твердих тіл

Внутрішнє тертя може бути також зумовлене фазовими перетвореннями у матеріалі, зокрема виділенням та розчиненням фаз, упорядкуванням або розпадом твердих розчинів, мартенситними, поліморфними, магнітними й сегнетоелектричними перетвореннями, переходом до надпровідного стану, кристалізацією аморфних матеріалів тощо [2; 5; 19; 60; 61]. При цьому спостерігається утворення специфічних релаксаційних або гістерезисних максимумів, а також зміна фону і характеристик піків, пов'язаних з іншими процесами.

Структурні фазові перетворення першого роду (крім мартенситних) починаються з утворення зародків критичного розміру, симетрія яких нижча за симетрію вихідної фази. Поблизу точки перетворення T_c рухливість дислокацій підвищується, що призводить до згасання енергії механічних коливань. Внутрішнє тертя у цьому випадку пропорційне швидкості фазового перетворення і обернено пропорційне частоті та амплітуді коливань. Відповідний максимум розміщується дещо нижче T_c , при цьому його висота й відстань від температури перетворення істотно залежать від концентрацій дефектів, амплітуди деформації та інших факторів [19]. Припускають, що він зумовлений взаємодією міжфазових меж з точковими дефектами кристала, які можна розглядати як нерухомі стопори на шляху межі, що рухається.

У твердих розчинах NaCl – AgCl спостерігали максимуми внутрішнього тертя при температурах, близьких до температури розпаду, зумовлені чергуванням процесів розчинення частинок утвореної фази при підвищенні температури і зворотним процесом при її зниженні [62]. Із зростанням концентрації AgCl від 10 до 30 мол. % температура максимуму збільшувалась від ~ 630 К до ~ 700 К.

У кристалах, що виявляють феромагнітні, антиферомагнітні, сегнетоелектричні та антисегнетоелектричні властивості, спостерігають специфічні механізми механічного згасання, зумовлені відповідними фазовими перетвореннями. Часто такі процеси пов'язані з існуванням доменів при температурах, нижчих, ніж T_c [19]. Збудження пружних коливань призводить до оборотного чи необоротного (внаслідок взаємодії з точковими дефектами) зміщення доменних стінок і відповідного поглинання енергії коливань. Зокрема, при сегнетоелектричних фазових перетвореннях першого роду згасання може бути викликане дією флуктуаційного механізму [63], згідно з яким непружна деформація виникає внаслідок зміни енергії активації утворення зародків і, відповідно, швидкості утворення нової фази при прикладанні зовнішніх напружень. Істотне згасання можливе, якщо ці напруження впливають на параметр фазового перетворення. Можливий також інший механізм, за яким згасання зумовлюється рухом дислокацій, стимульованим фазовим перетворенням. У сегнетоелектричній фазі дислокації обмежують поверхні антифазових меж. При цьому встановлюється рівновага між силами, що діють на дислокацію з боку антифазової межі, та силами пружного натягу дислокації. Фазове перетворення призводить до порушення балансу сил і переходу дислокацій до нової стійкої рівноваги.

Причиною механічного згасання в аморфних матеріалах часто буває структурна релаксація, пов'язана з переходом від лабільної аморфної структури до метастабільної рівноваги, що відповідає структурі переохолодженої рідини [64]. Відповідним максимумам внутрішнього тертя властиві: істотне розширення (вони у 2 – 3 рази ширші за дебаївські піки), частотний фактор порядку $10^{-13} - 10^{-14}$ с, а також порівняно низькі значення енергії активації, які у кілька разів нижчі за енергії активації дифузії компонентів і наближаються до енергій зв'язку пар сусідніх атомів. Значення частотного фактора й енергії активації свідчать, що за релаксацію відповідальні процеси перебудови, що відбуваються в невеликих скупченнях атомів. Суттєвий вплив на згасання можуть мати домішки. Зокрема, у Pd_{77,5}Cu₆Si_{16,5} висота піка приблизно лінійно зростає із збільшенням концентрації водню, а його температура помітно зміщується до області низьких температур.

Перехід матеріалу з крихкого стану до пластичного може розглядатися як неперервне фазове перетворення в ансамблі дислокацій. У цьому разі в області ультразвукових частот спостерігається максимум, характерними рисами якого є зворотний та безгістерезисний характер, незалежність положення на шкалі тисків від частоти та амплітуди деформації [65].

2. РЕЛАКСАЦІЯ, ЗУМОВЛЕНА ДОМІШКАМИ ВПРОВАДЖЕННЯ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

2.1. Релаксація Снука

Важливим прикладом релаксації, зумовленої домішками впровадження, є релаксація Снука у твердих розчинах на основі ОЦК металів [2; 3; 15; 16; 66]. За даними експериментів з каналування протонів, а також дифракції нейтронів, атоми кисню, азоту та вуглецю в ОЦК металах зазвичай займають октаедричні міжвузловини [67 – 70], але при високих температурах помітна частка атомів впровадження може займати й тетраедричні міжвузловини [71]. При зменшенні температури вона різко знижується. Характеристичний час встановлення рівноважного розподілу домішкових атомів за міжвузловинами різного типу є близьким до середнього часу осілого життя атома в міжвузловині, тобто малим порівняно з часом вимірювання спектрів внутрішнього тертя. Крім того, за даними [3; 15], впроваджені атоми у тетраедричних міжвузловинах слабше деформують кристалічну решітку. Відповідно, ступінь релаксації для них буде менший. Тому можна вважати, що основний внесок у формування релаксаційних спектрів важких домішок впровадження в ОЦК металах роблять атоми, що знаходяться в октаедричних міжвузловинах.

У положенні (1/2, 0, 0) ОЦК решітки впроваджений атом має два найближчих вузли на відстані а/2 і чотири симетрично розташованих других найближчих вузли на відстані а/ $\sqrt{2}$. Вони знаходяться у площині симетрії відрізка, що з'єднує найближчих сусідів. При цьому атом впровадження є пружним диполем тетрагональної симетрії з орієнтацією <100>, тобто викликані ним спотворення решітки в напрямку найближчих сусідів відрізняються від спотворень вздовж двох напрямків куба в перпендикулярній площині.

Як видно з рис. 2.1, октаедричні міжвузловини відповідно до орієнтації осі октаедра відносно елементарної комірки металу можна розділити на три групи: х-, у- та z-міжвузловини.



Рис. 2.1. Схема розташування октаедричних міжвузловин у решітці ОЦК металу: Ш – х-міжвузловини, - у-міжвузловини, - х-міжвузловини. Пунктиром показані можливі напрямки зміщення впроваджених атомів при прикладенні зовнішнього напруження

За відсутності зовнішніх напружень ці міжвузловини є енергетично еквівалентними і розподіл домішкових атомів між ними є рівномірним. Якщо ж вздовж однієї з осей, наприклад вздовж осі z, прикладається розтяжне напруження, то z-міжвузловини стають енергетично більш вигідними. При цьому рівномірний розподіл домішкових атомів за міжвузловинами стає нерівноважним і починається перехід домішкової системи кристала до нового рівноважного стану, в якому ймовірності заповнення z-міжвузловин є більшими, ніж імовірності заповнення х- та у-міжвузловин. Цей процес отримав назву "впорядкування у полі напружень". Якщо зняти прикладене напруження, то домішкова підсистема почне повертатися до вихідного рівноважного стану. Аналогічні процеси будуть відбуватися, якщо вздовж осі z прикласти стискаюче напруження. Процес переходу домішкової підсистеми подвійних твердих розчинів впровадження на основі ОЦК металів до нового рівноважного стану, викликаний зміною зовнішнього напруження, називають релаксацією Снука.

Швидкість переходу атомів до нового стану рівноваги визначає дифузійна рухливість домішки, оскільки переходи атомів між позиціями відбуваються шляхом їх дифузійних перескоків. Тому характеристики процесу релаксації дають можливість визначення параметрів дифузії домішки. При цьому чутливість методу внутрішнього тертя становить $10^{-20} - 10^{-26}$ м²/с і суттєво перевищує чутливість більшості інших методів вимірювання коефіцієнтів дифузії [72]. При перескоках вісь диполя переорієнтовується на 90⁰.

Спроможність домішок впорядковуватися у полі напружень визначається симетрією створюваних ними полів деформацій. Якщо поле деформації має симетрію матричного кристала, то в однорідному полі напружень впорядкування домішок відбуватися не буде, проте воно є можливим при неоднорідній деформації, наприклад при згині. Але такі процеси залишаються недостатньо вивченими. Найбільш докладно досліджено релаксацію домішок, що утворюють поля деформацій з більш низькою, ніж у матричному кристалі, симетрією. Такі домішки називають пружними диполями. Їх прикладом є домішки впровадження в ОЦК решітці.

Релаксація Снука вперше була виявлена у твердих розчинах азоту та вуглецю в α-залізі. Пізніше встановили, що вона спостерігається в багатьох перехідних металах з ОЦК структурою, які містять розчинені атоми впровадження. Дані про енергії активації снуківської релаксації в ОЦК металах наведено в таблиці 2.1.

Ступінь релаксації Снука становить [2, 3]:

$$\Delta_{\mathrm{E}_{\langle 100\rangle}} = \frac{2}{9} \frac{\mathrm{C}_{0} \mathrm{v}_{0}}{\mathrm{kT}} \mathrm{E}_{\langle 100\rangle} (\lambda_{1} - \lambda_{2})^{2}, \qquad (2.1.a)$$

якщо зовнішнє напруження діє вздовж осі <100>, та

$$\Delta_{\mathrm{E}_{(111)}} = 0, \qquad (2.1.6)$$

коли воно діє вздовж вісі <111>. У формулах (2.1.а) і (2.1.б) С₀ – загальна концентрація домішки, v₀ – атомний об'єм матричного кристала, Е – модуль Юнга, λ_1 та λ_2 – головні значення тензора деформації (для диполів з орієнтаціями, що розглядаються, $\lambda_2 = \lambda_3$).

Експериментально підтверджено, що у системах Fe-C і Fe-N для релаксації Снука $\Delta_{E_{\langle 111 \rangle}} = 0$, а залежність $\Delta_{E_{\langle 100 \rangle}}$ від концентрації впроваджених атомів є лінійною.

Таблиця 2.1

Система	Енергія активації релаксації,	Метод визначення	Джерело
	кДж/моль		
V-O	122		76
V-O	112 - 113	B-M ¹	5
	115,6 - 122,2		
V-N	143		76
V-N	133 - 134	B-M	5
	143,5 - 153,1		
V-C	109	B-M	5
	114,7 – 117,7		
V-C	114		76
Nb-O	104	B-M	77
Nb-O	107	B-M	78
Nb-O	106	B-M	79
Nb-O	114	B-M	80
Nb-O	107	B-M	81
	111		
Nb-O	111	B-M	82
Nb-O	106	B-M	83
Nb-O	104	B-M	84
Nb-O	104	B-M	17
	112	З сув піка ²	
Nb-O	104 - 107	B-M	5
	107,1 - 114,7		
Nb-O	107	Зсув піка	85
	104	B-M	
Nb-N	140	B-M	74
	146	Зсув піка	
Nb-N	143	B-M	78
Nb-N	144	B-M	82
Nb-N	140	B-M	86
Nb-N	140	B-M	87
Nb-N	141	B-M	88
Nb-N	141	B-M	81
	147		
Nb-N	140	B-M	89
Nb-N	140	B-M	83

Енергії активації снуківської релаксації в ОЦК металах

Система	Енергія активації релаксації,	Метод визначення	Джерело
	кДж/моль		
Nb-N	152	B-M	55
Nb-N	141	B-M	90
	152	Зсув піка	
Nb-N	137 - 140	B-M	5
	146,5 - 147,6		
Nb-N	141	B-M	85
	147	Зсув піка	
Nb-C	135	B-M	74
	140	Зсув піка	
Nb-C	133	B-M	83
Nb-C	132	B-M	87
Nb-C	127 – 135	B-M	5
	136 – 139		
Та-Н	19		76
Та-О	103	B-M	75
Та-О	107		76
Ta-O	99	B-M	80
Ta-O	103	B-M	84
Ta-O	102 - 105	B-M	5
	91,9 - 108		
Ta-N	155	B-M	75
Ta-N	159		76
Ta-N	154 – 156	B-M	5
	146,6 - 154,4		
Ta-C	161		76
Ta-C	155 – 158	B-M	5
	162 – 166,9		
Cr-C	110	B-M	5
Cr-N	102		76
Cr-N	106-109	B-M	5
	112-115		
Mo-O	134	B-M	91
Mo-O	120 – 129	B-M	5
	130		
Mo-O	130	B-M	92
	117 ± 21	(Зсув піка)	
Mo-N	109	B-M	91
Mo-N	123	B-M	93
Система	Енергія активації релаксації,	Метод визначення	Джерело
---------	-------------------------------	------------------	---------
	кДж/моль		
Mo-N	106 - 125	B-M	5
	122 – 125,4		
Mo-N	125	B-M	94
Mo-C	163	B-M	91
1	2	3	4
Mo-C	130		76
Mo-C	145 - 149	B-M	5
	164 – 166		
W-C	168,5	B-M	5
	197		
αFe-H	8		76
αFe-N	76		76
αFe-N	72,5-72,7	B-M	95
αFe-C	85		76
αFe-C	76,5	B-M	5
	73,3 - 76,9		
αFe-C	76,7	B-M	95
αFe-C	76-77	B-M	96
αFe-C	79	B-M	80
αFe-N	72,4	B-M	5
	73,3 - 76,9		

¹ За формулою Верта – Маркса (формула 1.22)

² За частотною залежністю температури максимуму (формула 1.21)

Для твердих розчинів на основі інших ОЦК металів вона також є лінійною за малих концентрацій, але при підвищенні вмісту домішки впровадження концентраційна залежність ступеня релаксації ускладнюється. Однією з основних особливостей є те, що півширина релаксаційних піків може суттєво перевищувати півширину ідеального дебаївського максимуму [15]. У твердих розчинах впровадження на основі ніобію лінійна залежність зберігається до концентрацій кисню 0,35 ат. % та азоту 0,25 – 0,5 ат. % [5; 73].

У роботах Пауерса [74; 75] встановлено, що близький до ідеального дебаївський пік, як правило, спостерігається у вельми розбавлених бінарних твердих розчинах за умови відсутності чи досить малих концентрацій інших домішок, а також структурних дефектів, з якими можуть взаємодіяти атоми впровадження. При високих концентраціях домішок впровадження взаємодія їх атомів може впливати на релаксаційний спектр. Це особливо суттєво для систем з високою розчинністю домішок впровадження, зокрема для кисню й азоту в ніобії й танталі.

Більшу частину експериментальних даних щодо релаксації Снука отримано на полікристалічних зразках. У цьому випадку величина максимуму залежить не тільки від концентрації домішки, але й від розміру зерна, текстури та інших характеристик структурного стану, а також від методу вимірювання внутрішнього тертя [73; 97]. Зокрема, для твердих розчинів кисню та азоту в ніобії було отримано такі залежності висоти піка Снука від концентрації [97]:

$$Q_{\text{max O}}^{-1} = \frac{C_{\text{O}}}{0,59 + 0,089/\sqrt{d}}; \quad Q_{\text{max N}}^{-1} = \frac{C_{\text{N}}}{0,68 + 0,095/\sqrt{d}},$$
 (2.2)

де d – розмір зерна (мм), C₀ та C_N – відповідно, концентрації кисню та азоту (% за масою).

Зменшення висоти максимуму зі зменшенням розміру зерна зумовлено тим, що при цьому збільшується частка атомів домішки, адсорбованих на межах зерен. Такі атоми не беруть участі у снуківській релаксації. При концентраціях азоту та кисню до 0,05 – 0,07 % (за масою) зміна концентрації не впливає на знаменник формул (2.2). При подальшому збільшенні концентрацій впроваджених атомів він збільшується. Співвідношення між висотою піка та концентрацією впроваджених атомів залежить також від текстури кристала і попередніх термічних обробок.

Як уже зазначалося, спостереження снуківської релаксації дає можливість вимірювання параметрів дифузії домішок впровадження в ОЦК металах. Особливістю цього методу є те, що він визначає локальні параметри дифузії, тобто параметри перескоків атомів між конкретними типами позицій. Інші методи, як правило, дають змогу отримувати лише ефективні коефіцієнти дифузії, усереднені за усіма діючими механізмами.

При визначенні параметрів об'ємної дифузії зазвичай вважають, що енергії активації релаксації та дифузії збігаються, а частота пере-

скоків атомів між позиціями при температурі максимуму τ зв'язана з частотою коливань зразка f співвідношенням $\tau = \frac{3}{4\pi f}$ [98]. Звідси можна одержати вираз для розрахунку коефіцієнта дифузії, який для ОЦК решітки має вигляд [5; 76]:

$$D = \frac{a^2}{36\tau} = \frac{\pi f a^2}{18},$$
 (2.3)

де а – період решітки металу.

Максимуми внутрішнього тертя, зумовлені релаксацією поодиноких атомів впровадження, спостерігають також у напівпровідникових кристалах [99; 100]. Зокрема, релаксація міжвузловинних атомів міді у германії призводить до появи піка з енергією активації 0,46 еВ [100]. У монокристалах кремнію, легованих золотом, присутні релаксаційні максимуми з енергіями активації 0,4 і 0,81 еВ [101; 102]. Другий максимум можна пояснити моделлю, згідно з якою атом золота у кремнії зв'язаний з двома із чотирьох найближчих сусідніх атомів кремнію. Внаслідок цього він зміщується з вузла решітки в одному з шести еквівалентних напрямків <100>, чому відповідають шість еквівалентних у недеформованому кристалі рівноважних позицій. Атом золота може здійснювати перескоки між ними, рухаючись вздовж напрямків <110>. Висота піків не залежить від амплітуди деформації, але залежить від кристалографічної орієнтації напружень, що виникають під час вимірювання внутрішнього тертя.

У кремнії спостерігають [99; 103] також максимуми, пов'язані з релаксацією атомів кисню. Припускають, що механізмом процесу є обертання атома кисню навколо пари Si-Si. Енергія активації релаксації дорівнює 2,55 eB і є близькою до енергії активації дифузії у кремнії. Пік присутній у кристалах, вирощених за методом Чохральського, тоді, коли напруження спрямовані вздовж <111>, і відсутній, коли вони спрямовані вздовж <100>, а також у кристалах, вирощених за методом безтигельної зонної плавки та містять значно менше кисню. Це підтверджує їх зв'язок з релаксацією кисню і вказує на тригональну симетрію дефекту.

У монокристалічних п'єзонапівпровідниках (GaAs, GaP, InP) спостерігається внутрішнє тертя, пов'язане з електронно-механічною релаксацією глибокорівневих центрів (Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Mn) [104]. У цьому випадку розсіювання енергії механічних коливань зумовлено виділенням теплоти внаслідок протікання струмів релаксації заряду у п'єзоелектричному полі, індукованому деформацією зразка. Параметри максимумів, що виникають на температурній залежності внутрішнього тертя, залежать від параметрів глибокорівневих центрів, які визначають електричні властивості матеріалу. Для арсеніду галію, легованого хромом, з питомим електричним опором 6·10⁵ Ом·м відповідний максимум є дебаївським, а його параметри дорівнюють: $E = 0,76 \text{ eB}, v_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Під впливом оптичного випромінювання з енергією фотонів 1,4 еВ, що відповідає краю власного поглинання, максимум істотно розширюється у бік низьких температур, утворюючи плато шириною 150 – 200 К. За малих інтенсивностей світла рівень плато збігається з висотою вихідного (за відсутності опромінювання) піка, а його ширина зростає з підвищенням інтенсивності. При великих інтенсивностях рівень плато починає знижуватися, досягаючи ріфону. Аналогічна поведінка спостерігається для інших вня п'єзонапівпровідників, що містять глибокорівневі домішки, а також для енергій фотонів, що відповідають домішковому поглинанню світла (0,7 – 1,3 eB для GaAs<Cr>). Зменшення питомого електричного опору зразків, що має відповідати зниженню концентрації глибокорівневої домішки, призводить до зменшення висоти дебаївського піка без зміни його форми та помітного зсуву за температурою.

На думку авторів [104], механічне згасання визначається у цьому випадку протіканням струмів релаксації нерівноважних носіїв заряду у знакозмінному п'єзоелектричному полі, стимульованому механічною деформацією. Максимальне згасання визначається умовою максимуму максвелівської релаксації у колективі вільних носіїв $\omega \tau_{\rm M} = 1$, де $\tau_{\rm M} = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$ (σ – питома електрична провідність, ϵ – діелектрична проникність матеріалу). За відсутності освітлення релаксація контролюється термоемісією носіїв з глибокорівневих домішок і в першому наближенні $\sigma \sim \exp(E_F/kT)$, де E_F – рівень Фермі, що призводить до дебаївської форми релаксаційного максимуму. За наявності освітлення всі домішки є іонізованими й у низькотемпературній низькотемпературній області питома електрична провідність стає незалежною від температури. Тому домінуючою стає максвелівська релаксація і на низькотемпературній гілці внутрішнього тертя виникає плато. Після зняття оптичного збудження спостерігається повільна релаксація внутрішнього тертя, пов'язана з релаксацією нерівноважної провідності в умовах встановлення термодинамічної рівноваги між зоною провідності та рівнем прилипання.

2.2. Вплив взаємодії впроваджених атомів на процеси механічної релаксації

Для твердих розчинів вуглецю та азоту в α -залізі, на яких було отримано перші результати про снуківську релаксацію, характерні низькі енергії взаємодії атомів впровадження один з одним та їх відносно низькі розчинності в металі. Зокрема, для фериту енергія взаємодії С-С є настільки малою, що її неможливо визначити звичайними термодинамічними методами, заснованими на вимірюваннях коефіцієнтів хімічної активності домішкових атомів [105]. Суттєво іншою є ситуація для твердих розчинів азоту та кисню в ніобії й танталі. Взаємодія між впровадженими атомами призводить [75; 77; 79; 106; 107] до помітного розширення снуківського піка внутрішнього тертя, його зсуву до області високих температур, відхилення від лінійності концентраційної залежності висоти піка і в окремих випадках – до виникнення асиметрії максимуму, величина якої, однак, є близькою до похибки вимірювання. Проте і в цьому випадку на релаксаційному спектрі не з'являються якісь відокремлені додаткові піки.

Фішер [108; 109] розрахував енергії пружної взаємодії між атомами вуглецю в α-залізі. Згідно з його результатами, існує два типи стабільних пар – це пари, створені третіми та п'ятими за рахунком найближчими сусідами: $\left\{ \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right), \left(1\frac{1}{2}1\right) \right\}$ та $\left\{ \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right), \left(11\frac{1}{2}\right) \right\}$ (енергії їх зв'язку 6,3 і 11 кДж/моль, відповідно). Обчислені ним значення енергій зв'язку близькі до експериментально отриманих для пар атомів кисню в танталі. Це дає можливість зробити припущення, що при утворенні пар основну роль відіграє пружна, а не хімічна взаємодія. З цього погляду сумарна енергія деформації решітки від пари впрова-

джених атомів E_2 є меншою, ніж сума енергій деформації E_1 , яка створюється двома ізольованими атомами. Різниця цих енергій є енергією зв'язку пари: $E_b = 2E_1 - E_2$. Кожна із запропонованих Фішером конфігурацій відповідає диполям низької симетрії, для яких анізотропія ефекту Снука має бути відсутньою [108]. Така анізотропія може спостерігатися лише для пар, утворених першими або четвертими за рахунком найближчими сусідами. Перша з них відповідає тетрагональному диполю з орієнтацією <100>, а друга – орторомбічному диполю з орієнтацією <100>, а друга – орторомбічному диполю з орієнтацією <100>, в друга – орторомбічному диполю з орієнтацією <100>, в друга – орторомбічному диполю з орієнтацією <100>, в друга – орторомбічному диполю з орієнтацією <100>, пізніше аналогічні розрахунки було здійснено Джонсоном [110], який показав, що в α-залізі можуть існувати комплекси з двох, трьох та чотирьох атомів вуглецю, енергії зв'язку яких становлять, відповідно, 0,14; 0,36 та 0,66 еВ.

Більш детальний теоретичний аналіз деформаційної взаємодії атомів впровадження в ОЦК металах був здійснений М.С. Блантером [111 – 113]. У таблиці 2.2 наведено отримані ним максимальні енергії притягнення двох впроваджених атомів у таких системах. Максимальні енергії відштовхування впроваджених атомів один від одного в ОЦК металах знаходяться у межах 1 – 1,6 еВ.

Таблиця 2.2

Домішка	Розчинник									
	V	V Nb Ta Cr Mo W α-Fe								
0	-0,25	-0,24	-0,17	-0,33	-0,39	-0,37	-			
Ν	-0,25	-0,37	-0,22	-0,39	-0,55	-0,56	-0,31			
С	-0,38	-0,46	-0,34	-0,60	-0,71	-0,79	-0,31			

Енергії максимального деформаційного притягнення двох впроваджених атомів, eB [111]

Ще у ранніх дослідженнях снуківської релаксації у танталі та ніобії [15] було виявлено більш складний характер спектрів внутрішнього тертя, ніж у розбавлених Fe – C і Fe – N сплавах. Систематичні дослідження Пауерса і Дойль [75] показали, що при високих (до декількох атомних відсотків) концентраціях впроваджених атомів відхилення піків від ідеальної дебаївської форми відбуваються внаслідок взаємодії впроваджених атомів, які зазвичай об'єднуються в пари. Основні результати їх досліджень, які загалом підтверджуються пізнішими даними, є такими: 1. У вельми розбавлених подвійних твердих розчинах (до 0,1 ат. % кисню для системи Та – О) спостерігається простий пік Снука, висота якого пропорційна концентрації домішки.

2. Підвищення концентрації домішки призводить до появи додаткового піка (піка взаємодії), який розташований при більш високих температурах (для сплавів Та – О його температура на 20 К вище за температуру снуківського піка).

3. Висота піка взаємодії пропорційна квадрату концентрації домішки. Це дає можливість зробити припущення, що цей пік зумовлений релаксацією пар атомів впровадження, концентрацію яких, згідно з законом діючих мас, можна визначити з виразу

$$\frac{\left[I_{2}\right]}{\left[I\right]^{2}} = K(T) \approx \exp\left(\frac{E_{b}}{kT}\right).$$
(2.4)

4. Енергія зв'язку пари атомів кисню в танталі дорівнює приблизно 8 кДж/моль. Це свідчить, що в експериментально дослідженому діапазоні температур (~ 340 – 420 К) помітна частка кисню знаходиться у вигляді пар.

5. Асиметрія деформації кристалічної решітки поблизу пари є помітно сильнішою, ніж поблизу ізольованого атома домішки.

У твердих розчинах кисню та азоту в ніобії при підвищених концентраціях спостерігали також максимуми, висоти яких були пропорційні третій та четвертій степеням концентрації домішки впровадження. Вважають, що вони зумовлені релаксацією кисню та азоту, які входять до складу комплексів з трьох і чотирьох домішкових атомів відповідно [5; 77]. У системі Nb – О релаксація, що відповідає парам впроваджених атомів, спостерігається при концентрації понад 0,3 ат. %, триплетам – понад 0,9 ат. %. Якщо концентрація кисню перевищує 2 ат. %, починається розпад твердого розчину.

Із закону діючих мас можна отримати такий вираз для концентрації комплексів з n атомів впровадження у розбавленому твердому розчині [106]:

$$C_{n} = Z_{n} 3^{-n} C_{1}^{n} \exp(-\Delta S_{n}^{0} / R) \exp(\Delta H_{n}^{0} / RT), \qquad (2.5)$$

де С₁ – концентрація ізольованих атомів домішки, Z_n – стала, що характеризує кількість способів, якими можна розмістити кластер розміру п в ОЦК решітці, ΔH_n^0 та ΔS_n^0 – відповідно, стандартні надлишкові ентальпія та ентропія утворення комплексу, що складається з п ізольованих атомів. Константа 3⁻ⁿ відображає той факт, що кількість октаедричних міжвузловин утричі перевищує кількість вузлів решітки (атомів матриці). Значення константи Z залежать від конфігурації комплексу. Вони можуть бути рівними Z₂ = 6, 12 або 24, Z₃ = 12 або 24, Z₄ = 3 або 24. Визначені авторами [106] параметри утворення кластерів атомів кисню в ніобії дорівнюють: $\Delta H_2^0 = 7$ кДж/моль, $\Delta H_3^0 = 17$ кДж/моль, $\Delta H_4^0 = 26$ кДж/моль. Значення питомої стандартної надлишкової ентропії утворення було визначене лише для пар атомів ки-

сню і дорівнювало $\Delta S_2^0 = 13 \ Дж/моль K.$

Сьогодні при аналізі характеру впливу взаємодії атомів впровадження на їх розподіл за позиціями різного типу та релаксаційний спектр внутрішнього тертя твердого розчину використовують дві істотно різні моделі. Відповідно до однієї з них [77; 81; 106; 114] взаємодія атомів впровадження призводить до формування комплексів із двох, трьох і чотирьох атомів. При цьому залежно від складу комплексу енергія атома впровадження, що входить до його складу, знижується на 0,05 – 0,30 eB порівняно з енергією ізольованого атома в ідеальній решітці. Кожному з комплексів відповідають своя енергія активації релаксації атомів впровадження і своє положення максимуму внутрішнього тертя на його температурній або частотній залежності. Проведене в [115] дослідження дифузійного розсіювання нейтронів зразками ніобію, що містили 2,6 і 3,6 ат.% кисню, загартованими від 1520 К, показало наявність порядку в розташуванні О-О, О-О-О і О-О-О комплексів. Це узгоджується з результатами розрахунків розподілу домішок у рамках моделі деформаційної взаємодії [116], що показують енергетичну вигідність упорядкування комплексів атомів впровадження у площинах типу (110).

Водночас, на думку багатьох авторів, перша модель неспроможна пояснити той факт, що на температурних залежностях внутрішнього тертя твердих розчинів немає ані окремих максимумів, які б відповідали релаксації комплексів, ані помітної асиметрії снуківського піка. Результати, що наводять для комплексів домішок впровадження, отримано шляхом підбору параметрів математичних моделей складних спектрів внутрішнього тертя або кривих пружної післядії. Тому в роботах [85; 117; 118] було запропоновано іншу модель, згідно з якою в подвійних твердих розчинах впровадження виникають хаотичні деформації решітки, які призводять до формування безперервного спектра значень часу релаксації атомів впровадження. У рамках цієї моделі взаємодія атомів впровадження один з одним має призводити до симетричного розширення снуківського релаксаційного піка та його незначного зсуву в область високих температур.

Пізніше було показано, що й перша модель задовільно описує основні експериментальні дані щодо релаксаційних, механічних і дифузійних властивостей подвійних твердих розчинів [119]. Відсутність самостійних додаткових піків або помітної асиметрії основного максимуму при порівняно низьких концентраціях кисню може бути зумовлена малими змінами енергій активації релаксації для атомів впровадження, що входять до складу комплексів. Крім того, за результатами [119], перша модель дає змогу правильно описати складний характер концентраційних залежностей температури та висоти сумарного піка, що спостерігався у [79; 107]. Авторами цих робіт зроблено висновок, що в реальних розчинах Nb – O з високою концентрацією домішки впровадження утворюються, очевидно, кілька типів комплексів атомів впровадження, енергії зв'язку яких мають деякий розподіл відносно середніх значень. При цьому помітна асиметрія релаксаційного піка спостерігається при концентраціях кисню понад ~ 1 ат. %. Таким чином, можна припустити, що в реальних твердих розчинах має місце суперпозиція дискретного та безперервного розподілів для енергій атомів впровадження.

У сплавах ніобію, що містять водночас домішки впровадження різного типу, спостерігали релаксацію, яка відповідає комплексам типу O-N [81; 120], O-H і N-H [121 – 124]. Зокрема, введення водню призводить до розширення кисневого релаксаційного піка та його

зсуву до області високих температур внаслідок додаткової релаксації атомів кисню, зв'язаних з атомами водню, яка має більш високу, ніж для снуківської релаксації, енергію активації [124]. Аналогічні комплекси впроваджених атомів спостерігали також у твердих розчинах на основі α -Fe i Ta [76; 108; 109]. На підґрунті отриманих результатів у роботі [125] зроблено висновок про можливість вивчення локального порядку в розміщенні домішок заміщення за даними про тонку структуру водневого піка Снука у концентрованих сплавах. Водночас є дані [126], що в області температур, яка відповідає снуківській релаксації кисню в ніобії, взаємодія атомів водню з киснем відсутня, а параметри кисневого релаксаційного піка не залежать від концентрації водню.

У таблиці 2.3 наведено дані щодо характеристик комплексів атомів впровадження та їх релаксації в деяких ОЦК металах.

У ГЦК металах також спостерігається релаксаційний пік (максимум Фінкельштейна – Розіна), який визначається присутністю міжвузловинних пар [15]. Зокрема, такий максимум присутній у загартованих твердих розчинах вуглецю в нікелі з концентрацією домішки близько 2 %. Його висота пропорційна квадрату концентрації вуглецю, що свідчить про зумовленість релаксації парами його атомів.

В аустеніті, за результатами дослідження термодинамічної активності [105], спостерігається відштовхування атомів вуглецю один від одного з енергією взаємодії близько 8 кДж/моль. Тому релаксація пов'язана з парами атомів, розташованих у третій – п'ятій координаційних сферах [127]. У потрійних твердих розчинах, що водночас містять домішки заміщення й впровадження, релаксація може стримуватися, доки атоми впровадження не почнуть розміщуватися у п'ятій координаційній сфері один одного та ближче. Висота максимуму для розбавлених розчинів є пропорційною концентрації домішки впровадження.

На початкових стадіях розпаду твердих розчинів кисню у кремнії при відпалах у діапазоні 600 – 800 К відбувається утворення декількох типів кисневих термодонорів [26; 71], що призводять до появи на релаксаційних спектрах внутрішнього тертя серії максимумів з енергіями активації 1,0 – 1,7 еВ і частотним фактором (0,6 – 0,8)·10¹⁴ с⁻¹ [103; 128].

Таблиця 2.3

Комплекс	Енергія зв'язку, кЛж/моль	Енергія активації релакса- ції (метол), кЛж/моль	Джерело
Nb: O-O	7	108-110	106
Nb: O-O		109 (B-M)	79
Nb: O-O		110 (B-M)	81
		116	
Nb: O-O-O		118 (B-M)	81
		122	
Nb: O-O-O	17	118-121	106
Nb: O-O-O		115 (B-M)	79
Nb: O-O-O		118 (B-M)	81
		122	
Nb: O-O-O-O	26	128-129	106
Nb: O-N		124 (B-M)	81
		130	
Nb: O-N		124 (B-M)	83
Nb: O-N		114 - 120 (B-M)	120
Nb: N-N		145 (B-M)	81
		152	
Nb: N-N		150 (B-M)	86
		154 (зсув піка)	
Nb: N-N-N		154 (B-M)	81
		159	
Ta: O-O	8	110	75
Ta: O-O	9		5
Ta: N-N	8	162	75
Ta: O-N	8	112	75
Fe: N-N	7		106
Fe: N-N-N	21		106
Fe: C-C	8		106
Fe: C-C-C	25		106

Характеристики комплексів атомів впровадження в ОЦК металах

Базова модель термодонора припускає, що він є комплексом з чотирьох атомів кисню, поєднаних через загальний атом кремнію і дещо зміщених з вузлів решітки. Такі диполі є орторомбічними диполями і призводять до виникнення механічної релаксації. За інших однакових умов ступінь релаксації для кристалів з орієнтацією <100> є істотно вищим, ніж для кристалів з орієнтацією <111>.

В імплантованому бором кремнії спостерігають три піки з енергіями активації 0,29; 0,40 та 0,70 еВ і енергіями активації відпалу 1,7; 1,8 та 0,85 еВ [99]. Припускають, що перші два з них відповідають переорієнтації розщепленої у напрямку <100> орторомбічної міжвузловинної конфігурації атомів бору в нейтральному та негативно зарядженому станах відповідно. Третій максимум пов'язують з переорієнтацією позитивно заряджених комплексів міжвузловинних атомів бору, що мають орторомбічну симетрію та розщеплені у напрямку <110>. Відпал при 550 К призводить до зникнення зазначених максимумів і формування піка, що відповідає електрично нейтральній гантельній конфігурації власних міжвузловинних атомів кремнію.

2.3. Вплив взаємодії домішка впровадження – домішка заміщення на процеси механічної релаксації

Є багато прикладів релаксаційних процесів, зумовлених пружними диполями, утвореними внаслідок взаємодії атомів заміщення та впровадження в ОЦК, ГЦК (аустенітних) та ГЩ сплавах [15; 66]. Наявні експериментальні дані підтверджують формування поблизу атомів домішок заміщення одного чи декількох типів позицій з пониженими енергіями впроваджених атомів, що знаходяться в них. Для домішок впровадження у сплавах ніобію такі позиції є поблизу атомів цирконію [89; 129 – 136], титану [83; 133; 134; 137], гафнію [133; 134; 138], танталу [82], хрому [139], молібдену [88; 140], вольфраму [141]. Їх існування призводить до формування відносно стабільних комплексів типу і-s, s-i-s, i-s-i та інших (s – атом заміщення, i – атом впровадження). У деяких випадках, зокрема у сплавах Nb – Zr та Nb – Hf, частка зв'язаних у комплекси впроваджених атомів за певних умов може бути близькою до одиниці.

Зазвичай така взаємодія призводить до появи додаткового релаксаційного піка, який в ОЦК металах, як правило, спостерігається поруч зі снуківським максимумом при вищих температурах. Це вказує на більш високу енергію активації процесу. На відміну від комплексів домішок впровадження, додаткові піки, зумовлені релаксацією атомів впровадження, зв'язаних у комплекси з атомами заміщення, можуть бути більшими за висотою, ніж основний снуківський максимум. В окремих випадках, зокрема у сплавах Nb – Zr(Hf) – N(O), основний пік Снука може бути відсутній. Тоді релаксаційний спектр містить тільки піки, що відповідають релаксації SI комплексів [132]. У деяких випадках спостерігають також додаткові максимуми з більш низькими, порівняно з піком Снука, температурами, зокрема у сплавах Fe – Mn – N [95; 108], Fe – Cr – N [95], Nb – Ta – O [82]. Такі максимуми, як правило, бувають зумовлені релаксацією атомів впровадження, що входять до більш складних комплексів, таких як Mn₂N.

Найбільш дослідженою є релаксація у сплавах Fe – Mn – C і Fe – Mn – N. Для з'ясування природи релаксаційних процесів у багатокомпонентних сплавах використовують підхід, заснований на використанні закону діючих мас [15]. Взаємодія між атомами впровадження та заміщення може бути записана у вигляді квазіхімічної реакції

$$S + I \leftrightarrow SI$$
, (2.6)

де S – заміщений, а I – впроваджений атоми. SI пара діє як пружний диполь, здатний до релаксації під дією знакозмінних напружень. Її переорієнтація відбувається шляхом руху впровадженого атома навколо заміщеного. Наявні дані задовільно узгоджуються з такою моделлю. Зокрема, для фіксованої домішки заміщення спостерігається лінійна залежність між висотою піка і концентрацією впроваджених атомів у розбавлених твердих розчинах, що відповідає закону діючих мас. Для систем Nb – Zr – O(N) з концентрацією цирконію $\sim 0,1$ % (за масою) було з'ясовано [129], що висота ZrO максимуму є пропорційною концентрації кисню до значень ~0,13 % (за масою). Поява піків, зумовлених релаксацією ZrO та ZrN комплексів, призводить до зменшення висот відповідних піків Снука. Крім того, помічено, що ZrO максимум присутній навіть в очищених від домішок впровадження зразках (концентрація кисню не більше ніж 0,005 % за масою), тоді як для спостереження нормального кисневого піка Снука необхідно збільшити концентрацію кисню до 0,14 % (за масою).

Результати, вперше отримані на сплавах Fe – Mn – N, а пізніше й для інших систем, дають можливість зробити припущення про існування SI комплексів декількох типів. Зокрема, у хромистому залізі спостерігали [142] утворення релаксаційних максимумів, які відповідають комплексам, що містять від одного до шести атомів хрому та один атом вуглецю. У сплавах ніобій – ванадій – азот та ніобій – ванадій – кисень можна виділити до чотирьох додаткових релаксаційних максимумів [90; 143], що пов'язують з релаксацією атомів впровадження, які знаходяться у складі комплексів, що містять від одного до чотирьох атомів ванадію. Відношення висот додаткових максимумів до висоти снуківського піка визначаються концентрацією ванадію у сплавах. Значення енергій зв'язку атомів азоту й ванадію є досить високими, що свідчить про переважно хімічну природу V-N зв'язку в ніобії. При цьому внесок деформаційної взаємодії у цей зв'язок збільшується із зростанням концентрації ванадію.

У сплавах Nb – Zr – N у багатьох випадках спостерігається утворення двох максимумів, пов'язаних з релаксацією атомів азоту, які входять до комплексів з одним або двома атомами цирконію [86; 89; 129; 131; 132]. За даними [132], найбільш імовірною конфігурацією комплексів другого типу є пара атомів цирконію, розташованих у другій координаційній сфері один одного, орієнтована вздовж напрямку <100>, та атом впровадження, який знаходиться в розташованій між ними октаедричній міжвузловині й може під час релаксації перескакувати до однієї з чотирьох найближчих октаедричних міжвузловин. Можна очікувати, що аналогічний максимум буде спостерігатися у близьких за властивостями сплавах системи Nb – Hf – N.

Кисневі релаксаційні спектри у сплавах Nb – 1 % Zr [130] виявляють анізотропію. У разі, коли напруження, що прикладається, спрямовано вздовж напрямку <100>, згасання є максимальним і релаксаційний максимум має виражену тонку структуру. При прикладенні напруження вздовж напрямку <110> в області кисневої релаксації спостерігається невелике збільшення згасання без якоїсь структури спектра. Якщо напруження прикладається вздовж напрямку <111>, згасання в області кисневої релаксації практично відсутнє. Водночас, згасання в області температур, що відповідає релаксації комплексів атомів азоту та цирконію, у всіх випадках було приблизно однаковим. На думку авторів [130], орієнтаційна залежність внутрішнього тертя свідчить про те, що у разі кисневої релаксації відповідальними за згасання є дефекти з тетрагональною або орторомбічною симетрією з віссю <001>. Такими дефектами можуть бути: 1) ізольовані атоми кисню (тетрагональні дефекти); 2) ZrO пари, у яких атом кисню знаходиться в одній із найближчих до атома цирконію міжвузловин; 3) дефекти, що містять пару атомів кисню, розташованих на осі <100>, яка проходить через атом цирконію, симетрично відносно нього; 4) аналогічні дефекти, що містять декілька атомів цирконію. При цьому кожному типу тетрагональних дефектів відповідає одне значення часу релаксації, а кожному типу орторомбічних дефектів – два. За результатами аналізу експериментальних даних авторами [130] було зроблено висновок, що в системі Nb – 1 % Zr – O – N основними релаксаційними процесами є снуківська релаксація атомів кисню та азоту, перескоки атомів кисню та азоту між двома сусідніми октаедричними міжвузловинами, найближчими до атома цирконію, а також перескоки пар атомів кисню між двома найближчими до атома цирконію октаедричними міжвузловинами, за яких зберігається лінійна конфігурація дефекту.

Спостерігається помітна різниця у характері впливу SI взаємодії на релаксаційні властивості та дифузію для систем зі слабкою та сильною взаємодією домішкових атомів [93; 143 – 145]. Зокрема, сплавам зі слабкою взаємодією (Nb – Mo – O) властиві такі закономірності:

- енергія зв'язку SI комплексу є позитивною, що відповідає слабкому відштовхуванню, і дорівнює $\Delta E_{Mo-O} = 0 - 2$ кДж/моль; при цьому для комплексів, що містять від одного до трьох атомів молібдену, енергії зв'язку є однаковими;

- енергія активації дифузії атомів кисню, зв'язаних з одним атомом молібдену, зростає на 12 – 13 кДж/моль, що можливо тільки внаслідок збільшення енергії атома кисню у верхній точці потенційного бар'єра, який він подолає під час перескоку;

- значення енергії активації дифузії, визначені в експериментах з макродифузії та методом внутрішнього тертя, є адекватними за елементарним актом і мають бути корельованими.

У сплавах з сильною взаємодією (Nb – V – O):

- енергія зв'язку SI пари дорівнює $\Delta E_{V-O} = -46$ кДж/моль і зростає за модулем із збільшенням кількості атомів ванадію в комплексі, що відповідає сильному притяганню атомів ванадію та кисню;

- ентальпія активації перескоку атома кисню, зв'язаного з одним атомом ванадію, зростає на 29 кДж/моль внаслідок посилення зв'язку V– O; при цьому енергія атома у перевальній точці зменшується на величину ΔE^{11} , що дорівнює 18 кДж/моль, тобто переорієнтація атомів кисню здійснюється навколо атома ванадію, що є пасткою для них;

- при вириванні з пастки потенційний бар'єр для атома кисню зростає на величину ΔE^{I} , яка у сплаві з 0,5 ат.% ванадію дорівнює 16 кДж/моль;

- значення ентальпії активації дифузії атомів впровадження в експериментах з макродифузії та внутрішнього тертя мають розрізнятися на величину $|\Delta E^{I}| + |\Delta E^{II}|$.

У роботі [146] наведено результати розрахунку енергій взаємодії атомів заміщення та впровадження у подвійних твердих розчинах на основі ОЦК металів. При розрахунках враховували як деформаційну, так і хімічну взаємодію домішок.

Деформаційна взаємодія є далекодіючою. Вона є максимальною для впроваджених атомів, розташованих у 2-й або 4-й координаційних сферах атома заміщення. За зростанням максимальних енергій деформаційного притягнення до атомів азоту або кисню атоми заміщення утворюють такий ряд: (Ta) \rightarrow Ti \rightarrow W \rightarrow Mo \rightarrow Re \rightarrow V \rightarrow Fe \rightarrow Cr \rightarrow Hf \rightarrow Zr. При цьому взаємодія з атомами азоту є сильнішою за взаємодію з киснем. Цей ряд задовільно відповідає наявним експериментальним даним, крім титану, для якого в експерименті спостерігається порівняно сильна взаємодія з домішками впровадження.

Іншим видом взаємодії, яка може виявитися суттєвою, є хімічна. Її можна враховувати за теплотами утворення оксидів та нітридів, що є близькими для різних з'єднань у розрахунку на один атом азоту або кисню. Це дає змогу в першому наближенні вважати відповідні значення енергіями парної хімічної взаємодії атомів впровадження з атомами заміщення у твердому розчині. Енергію хімічної взаємодії розраховують як різницю між енергіями взаємодії впровадженого атома з атомом ніобію та його взаємодії з атомом заміщення. При цьому можна прийняти, що безпосередня хімічна взаємодія впровадженого атома обмежується шістьма найближчими атомами металу (два у першій координаційній сфері та чотири у другій), тобто є короткодіючою. Для більшості легуючих елементів хімічна взаємодія є слабкою або такою, що призводить до відштовхування домішок у перших двох координаційних сферах, тоді як максимальна деформаційна взаємодія спостерігається у четвертій. Тому енергія найбільшого притягання не змінюється і хімічна взаємодія не виявляє суттєвого впливу на релаксацію. Слабка хімічна взаємодія танталу з киснем та азотом пояснює утворення слабкозв'язаних кластерів Та–О і Та–N за практичної відсутності деформаційної взаємодії. Для цирконію та гафнію хімічна взаємодія істотно посилює деформаційне притягання у першій та другій координаційних сферах. Лише у випадку титану врахування хімічної взаємодії суттєво змінює картину взаємодії та поліпшує узгодження з експериментом.

У таблиці 2.4 наведено отримані у цій роботі значення максимальних енергій взаємодії (E_{a} – деформаційної, E_{x} – хімічної та Е – повної), а також номери координаційних сфер (КС) атомів кисню, для яких спостерігається найбільше притягання домішок. Наведені дані свідчать про те, що для всіх досліджених типів атомів заміщення існують такі позиції атомів впровадження, у яких вони притягуються до атома заміщення. Але для різних атомів заміщення притягання спостерігається в різних координаційних сферах, і механізм взаємодії також може бути різним. Зокрема, для вольфраму, молібдену, ренію, ванадію, заліза та хрому взаємодія є переважно деформаційною, а для танталу й титану – хімічною. Для гафнію та цирконію внески деформаційної та хімічної взаємодії приблизно однакові. Це зумовлює досить інтенсивне притягання до них атомів впровадження також і в першій координаційній сфері.

Таблиця 2.4

Домішка	Та	W	Mo	Re	V	Fe	Ti	Cr	Hf	Zr
КС	1	4	4	4	4	4	1	4	2	2
Ед, кДж/моль	0	-5	-6	-10	-10	-16	2	-21	-28	-35
Е _х , кДж/моль	-2						-19		-27	-37
Е, кДж/моль	-2	-5	-6	-10	-10	-16	-17	-21	-55	-72

Характеристики взаємодії атомів кисню з домішками заміщення в ОШК метадах за розрахунками [146]

Результати моделювання впливу SI взаємодії на релаксаційні спектри внутрішнього тертя ОЦК металів в області релаксації Снука [111; 147] дають змогу зробити такі висновки. Внаслідок легування у більшості випадків мають спостерігатися два основні ефекти (для концентрації домішки заміщення, рівній 1 ат. %): зменшення висоти піка Снука і поява додаткового піка з вищою, ніж у піка Снука, температурою. Однак такі елементи, як цирконій та гафній узагалі усувають пік Снука і в широкому інтервалі температур не призводять до появи додаткового піка. Характер релаксаційного спектра визначається енергією максимального притягання взаємодіючих атомів. При цьому характеристичною є величина $W_{rel} = -W_{min}/H_0$, де W_{min} – енергія максимальної взаємодії, а H₀ – енергія активації дифузії. Із збільшенням W_{rel} висота піка Снука зменшується, а при $W_{rel} \approx 0.2$ eB пік Снука зникає. Починаючи з $W_{rel} \approx 0.08$ - 0.1 eB, з'являється додатковий пік, температура якого збільшується із зростанням W_{rel}. Висота додаткового піка у ніобії й танталі збільшується із зростанням W_{rel}, а у ванадії не збільшується і навіть слабко спадає. При надто високих значеннях W_{rel} > 0,4 eB (гафній і цирконій у ніобії, цирконій у танталі) пік Снука зникає і додатковий пік не з'являється.

Наведені дані у цілому задовільно узгоджуються з результатами докладного експериментального дослідження впливу 1 ат. % домішок заміщення на снуківські піки азоту та кисню в ніобії [137]. У [148 -150] показано, що розглянута модель релаксації добре узгоджується також з експериментальними даними щодо релаксації вуглецю в α-залізі, легованому хромом та алюмінієм, у тому числі дає можливість кількісно описувати зміни спектра, що виникають внаслідок розпаду або впорядкування твердого розчину. За даними [137], усі досліджені домішки заміщення можна розділити на декілька груп. До першої належать домішки, вплив яких на релаксаційні спектри є порівняно слабким. Це тантал, мідь, вольфрам, реній, молібден, нікель, алюміній та залізо. Введення їх до ніобію призводить до певного зменшення висот кисневого та азотного снуківських піків та до відносно незначного їх розширення. Порівняння відмінності властивостей елементів, що входять до першої групи, від властивостей ніобію показало, що їх спільною рисою (крім алюмінію) є більший, ніж у ніобію, перший іонізаційний потенціал. Інші їх досліджені характеристики (пружні модулі, атомні радіуси та хімічна спорідненість до кисню і азоту) суттєво розрізняються. Домішки другої групи (титан, ванадій і хром) призводять до зникнення нормальних снуківських піків і появи трьох нових максимумів з іншими температурами. При цьому висоти новоутворених максимумів близькі до висот снуківських піків у нелегованому ніобії. Для домішок другої групи спільною властивістю є близькість значень їх першого іонізаційного потенціалу, який є дещо меншим, ніж у ніобії. Інші фактори є несуттєвими. Найбільш характерною рисою впливу домішок третьої групи (цирконій, гафній) на релаксаційний спектр є істотне (на порядок і більше) зменшення висот основних релаксаційних піків. Крім того, положення піків у потрійних сплавах не відповідає положенню кисневого та азотного снуківських піків у нелегованому ніобії. Водночас слід зазначити, що цирконій та гафній, на відміну від результатів моделювання [111; 147], все-таки призводять до появи додаткових піків. Це може бути пов'язане з суттєвим зміщенням останніх у бік високих температур порівняно з піком Снука у таких сплавах, внаслідок чого вони могли вийти за межі інтервалу температур, для якого у [111; 147] будували модельні спектри. Для домішок третьої групи характерні істотно більші, ніж у ніобії, атомні радіуси, близькі до ніобію значення пружних модулів, а також висока хімічна спорідненість до кисню й азоту. Крім того, їх перші іонізаційні потенціали, як і в домішок другої групи, близькі один до одного і дещо менші за відповідне значення ніобію.

У багатьох експериментах висота додаткового релаксаційного піка, зумовленого SI взаємодією, віднесена до концентрації розчиненої речовини, виявляється надто високою. Вважають [15], що це зумовлено високою енергією взаємодії та великими значеннями фактора форми утворених SI комплексами пружних диполів. На форму релаксаційного спектра може впливати також і взаємодія SI комплексів з атомами впровадження. Зокрема, за даними [142], взаємодія водню з Сг-С комплексами в α-залізі призводить до перерозподілу концентрацій таких комплексів, що містять різні кількості атомів хрому.

У [17] досліджено залежність від концентрації домішки заміщення параметра $\alpha = \frac{Q_{i-s}^{-1}[i]_i}{Q_i^{-1}[i]_{i-s}}$, де Q_{i-s}^{-1} та Q_i^{-1} – висоти піків взаємодії і Снука відповідно, а $[i]_i$ та $[i]_{i-s}$ – концентрації поодиноких і зв'язаних в SI комплекси атомів впровадження. Величина а характеризує питому (у розрахунку на один атом) деформацію решітки та спотворення електронної структури поблизу атомів заміщення і спадає із збільшенням їх концентрації. Це свідчить про суттєвий внесок взаємодії атомів заміщення один з одним у формування релаксаційних спектрів. Такий висновок підтверджують результати розрахунків [151], згідно з якими енергія деформаційної взаємодії пари атомів заміщення в ОЦК металах може сягати 0,2 – 0,3 еВ і є порівнянною з енергіями впорядкування твердих розчинів заміщення. Крім того, на формування релаксаційного спектра впливають також частота вимірювань (внаслідок неоднорідного зміщення його складових по шкалі температур і відповідного перерозподілу впроваджених атомів між різними позиціями), вид та умови попередніх термічних обробок зразків.

У таблиці 2.5 наведено наявні в літературі експериментальні дані, що характеризують SI комплекси різного типу у сплавах на основі ніобію.

Релаксаційні піки, зумовлені переорієнтацією під дією напружень комплексів атомів домішок впровадження та заміщення, можна спостерігати також у ГЦК металах [154; 155]. Теоретичний аналіз таких максимумів для системи нікель – домішка заміщення – водень показав [154], що у цьому випадку необхідно враховувати як пружну (деформаційну), так і хімічну H-S взаємодію. Атом водню зазвичай розміщується у другій координаційній сфері атома заміщення. Вісь комплексу спрямована вздовж <111>, а згасання зумовлене переорієнтацією комплексів.

У напівпровідникових кристалах можлива специфічна релаксація, зумовлена переорієнтацією пар односортних домішкових атомів, один з яких знаходиться у вузлі решітки, а інший – у міжвузловині. Зокрема, в германії спостерігали [100] шість максимумів, які відповідають переорієнтації пар Cu_i – Cu_s, що знаходяться у різних положеннях.

Таблиця 2.5

Тип SI комплексу	Енергія зв'язку,	Енергія активації рела-	Джерело
	кДж/моль	ксації, кДж/моль	
Nb: HfN		163	152
Nb: ZrN		164 (B-M)	86
		173 (зсув піка)	
Nb: ZrN	Nb: ZrN		87
Nb: ZrN	30	163 (B-M)	89
		166 (зсув піка)	
Nb: ZrN		157	152
Nb: ZrN		147	130
Nb: ZrN		171	131
Nb: Zr ₂ N	45	191 (B-M)	89
		191 (зсув піка)	
Nb: Zr ₂ N		187 (B-M)	86
		197 (зсув піка)	
Nb: Zr ₂ N		185 (B-M)	87
Nb: Zr ₂ N		183	131
Nb: TiN		151	83
Nb: TiN	28		5
Nb: Ti ₂ N		161	83
Nb: VN	-38,6	179	90
Nb: V ₂ N	-55	192	90
Nb: V ₃ N	-66	206	90
Nb: V ₄ N		220	90
Nb: CrN		162 (B-M)	139
Nb: MoN		147	88
Nb: MoN		147	140
Nb: Mo ₂ N		160	140
Nb: WN		167 (B-M)	17
Nb: CrO		138 (B-M)	139
Nb: MoO	+ 0 2		144
Nb: MoO		115	140
Nb: Mo ₂ O		123	140
Nb: Ta-N		149 (B-M)	82
		153 (півширина)	
Nb: Ta-O		112 (B-M)	82
		118 (півширина)	

Характеристики SI комплексів та їх релаксації у сплавах ніобію

Тип SI комплексу	Енергія зв'язку,	Енергія активації рела-	Джерело
	кДж/моль	ксації, кДж/моль	
Nb: TaO	-29 ± 10 (високо-		153
	температурна ди-		
	фузія)		
Nb: Ta ₂ O		102 (B-M)	82
		107 (півширина)	
Nb: TaO ₂		118 (B-M)	82
		124 (півширина)	
Nb: VO	-53 ± 5 (високо-		153
	температурна ди-		
	фузія)		
Nb: TiO	-67 ± 10 (високо-		153
	температурна ди-		
	фузія)		
Nb: TiO		115	83
Nb: TiO		145	134
Nb: ZrO	-67 ± 5 (високо-		153
	температурна ди-		
	фузія)		
Nb: ZrO		149	134
Nb: ZrO		111	130
Nb: ZrO ₂		124	130
Nb: HfO		153	134

2.4. Релаксація, зумовлена взаємодією атомів впровадження з вакансіями та власними міжвузловинними атомами

Така релаксація є найбільш дослідженою в лужно-галоїдних кристалах, легованих двовалентною катіонною домішкою, зокрема NaCl: $Ca^{2+}(Cd^{2+}, Mn^{2+})$ [15]. Вакансії утворюються через необхідність забезпечення електронейтральності кристала і є центрами надлишкового негативного заряду, внаслідок чого виникає їх сильне кулонівське притягання до домішкових атомів. Утворені комплекси можуть виявляти себе як електричні та пружні диполі. Комплекси, утворені найближчими сусідами, є орторомбічними диполями з орієнтацією <110>, а комплекси, утворені другими найближчими сусідами, – тетрагональними диполями з орієнтацією <100>. У кристалах KCl, легованих іонами Ca²⁺ та Mn²⁺, спостерігали внутрішнє тертя, зумовлене обома типами таких комплексів. Аналогічні релаксаційні процеси спостерігали при введенні катіонних домішок, що мають менший заряд, ніж заміщуваний ними іон, зокрема в кристалах ThO₃: Ca²⁺.

Релаксацію, зумовлену парами домішка – вакансія, можна спостерігати також і в металах. За деякими оцінками, енергії зв'язку таких пар можуть досягати 0,2 – 0,5 еВ. Зокрема, у ніобії, імплантованому іонами кисню, спостерігається вплив взаємодії кисню з радіаційними дефектами на релаксаційні спектри внутрішнього тертя [156].

У ніобії й танталі, що містять ~ 0,02 ат. % кисню, після загартовування від передплавильних температур виникають додаткові максимуми внутрішнього тертя, розташовані при більш низьких за снуківський пік температурах [146]. Для їх спостереження необхідна одночасна присутність як атомів кисню, так і вакансій. Існують два типи кластерів вакансія – атом кисню.

Кластери першого типу зумовлюють зменшення висоти піка Снука, але не призводять до появи додаткового піка. Найпростішою моделлю такого кластера може бути атом кисню, розташований у вакантному вузлі решітки. Він має ту саму симетрію, що й решітка, тому не створює тетрагональних спотворень і не робить внеску в релаксацію Снука.

Кластери другого типу створюють спотворення більш низької симетрії, ніж симетрія решітки, і призводять до появи додаткового максимуму внутрішнього тертя. Прикладом може бути атом кисню, розташований в октаедричній міжвузловині поруч з вакансією в ніобії. Енергія активації піка внутрішнього тертя, пов'язаного з релаксацією таких комплексів, дорівнює 88,4 кДж/моль [80].

Згідно з розрахунками [146], здійсненими у межах моделі деформаційної взаємодії, найбільше притягання атома кисню до вакансії спостерігається в її першій та другій координаційних сферах. Енергія взаємодії знаходиться у межах 0,4 – 0,5 еВ. Тому найбільш імовірною моделлю релаксації є перескоки атома кисню між міжвузловинами цих двох координаційних сфер.

За даними [6], у ніобії, загартованому від передплавильних температур, приблизно 6 % від загальної кількості розчиненого кисню зв'язано з вакансіями у комплекси першого типу з енергією зв'язку близько 0,2 eB та енергією активації руху близько 0,8 eB. Вони звільняються під час відпалу при температурах 470 – 670 К, що призводить до підвищення висоти кисневого піка Снука та інтенсивності відповідної релаксації при вимірюванні пружної післядії. Аналогічний вплив на релаксаційні процеси виявляє також відпал ніобію, підданого опромінюванню нейтронами, при температурах, вищих за 540 К [5].

У кремнії спостерігається [102] згасання, зумовлене переорієнтацією А-центрів (комплексів кисень – вакансія). Максимуми є релаксаційними, їх параметри: E = 0,37 eB, $v_0 \approx 10^{13}$ c⁻¹. Результати дослідження орієнтаційної залежності дають можливість зробити висновок, що А-центри є орторомбічними пружними диполями, спрямованими вздовж <110>. Особливістю цих дефектів є те, що релаксація спостерігається лише у кристалах, які містять дислокації, але, на відміну від релаксацій Снука–Кестера та Хасігуті, вона є амплітуднонезалежною. А-центр у кремнії є квазі-ян-телерівським центром. Тому їх переорієнтація у недеформованій решітці може здійснюватися завдяки тунельному ефекту. На думку авторів [102], вплив дислокацій пов'язаний з тим, що, утворюючи поля пружних напружень, вони порушують еквівалентність можливих орієнтацій дефекту. Внаслідок цього його переорієнтація поблизу дислокацій не може відбуватися за тунельним механізмом і здійснюється шляхом термічної активації.

Власні міжвузловинні атоми також є пастками для домішок впровадження. За даними [78], опромінювання ніобію електронами може призводити до формування власних міжвузловинних атомів з концентрацією до $7 \cdot 10^{23}$ м⁻³, що утворюють стабільні комплекси з атомами кисню та азоту, в яких зв'язано близько половини впроваджених атомів. Відпал цих комплексів спостерігається за температур понад 500 К.

2.5. Релаксація, зумовлена взаємодією домішок з дислокаціями

Присутність дислокацій викликає появу додаткового піка внутрішнього тертя (пік Снука – Кестера, пік холодної деформації) у твердих розчинах впровадження на основі ОЦК металів, а також впливає на пік Снука та піки, зумовлені релаксацією атомів впровадження, які входять до різноманітних комплексів з іншими домішками та дефектами. Однією з основних причин такої релаксації є взаємодія дислокацій з домішковими атомами, що утворюють атмосфери Коттрелла, зумовлені наявністю енергетично сприятливих міжвузловин поблизу дислокацій, та атмосфери Снука, викликані орієнтаційним упорядкуванням впроваджених атомів у полі напружень дислокації [5; 157 – 159]. Вважають, що насичення атмосфер Коттрелла в металах відбувається вже за концентрацій $10^{-6} - 10^{-8}$ ат. % [160], однак не з'ясовано, якою при цьому є концентрація домішки у самій атмосфері. Є припущення, що насичена атмосфера є певною новою, можливо, аморфною фазою, яка містить впроваджені атоми [161]. У ненасичених атмосферах дислокацій можна очікувати утворення І2, SI та інших комплексів за участю впроваджених атомів [13; 162]. Згідно з [163], у деформованому мартенситі енергія взаємодії атомів впровадження становить близько 0,5 – 1,0 eB. Це призводить до того, що в атмосферах дислокацій вони переважно займають лише один із можливих типів октаедричних міжвузловин. Критична температура впорядкування визначається за формулою T_c = 530c, де с – концентрація домішки, виражена у відсотках за масою. Упорядкування впроваджених атомів призводить до підвищення енергії її зв'язку з дислокацією від ~0,5 eB у невпорядкованій атмосфері до 1 – 1,5 eB у впорядкованій. Відповідно, залежно від концентрації розчину будуть спостерігатися два піки внутрішнього тертя при різних температурах.

Швидкість формування атмосфери Снука істотно перевищує швидкість утворення коттреллівської атмосфери, оскільки перший процес не пов'язаний з дифузійним переміщенням атомів до дислокації. Його характеристичний час є близьким до часу осілого життя атома впровадження в одній міжвузловині. З погляду мализни концентрації домішки, необхідної для насичення коттреллівських атмосфер, можна очікувати [71], що формування атмосфер Снука буде спостерігатися при загартуванні розбавлених твердих розчинів від температур, вищих за температуру дисоціації атмосфери, або при їх деформації за умов, коли є можливим відрив дислокацій, що рухаються, від коттреллівських атмосфер під дією зовнішніх напружень. Енергії зв'язку атомів азоту, кисню та вуглецю з дислокаціями у ніобії становлять, відповідно, 0,15; 0,25 – 0,32 та 0,5 еВ [164 – 166], а для азоту в α -залізі – 0,81 еВ [167]. При цьому, за розрахунками [113], основний внесок до енергії зв'язку робить пружна взаємодія. Внесок електростатичної взаємодії становить 15 – 30 %, а модульна взаємодія призводить до відштовхування атома домішки від дислокації та зменшує енергію їх зв'язку.

Енергія зв'язку атомів впровадження з дислокаціями може істотно підвищуватися при введенні домішок заміщення. За даними [113], закріплення дислокацій у подвійних твердих розчинах впровадження кисню та азоту у ванадії, ніобії й танталі визначається їх взаємодією з впровадженими атомами, але не поодинокими, a, ймовірно, зв'язаними в I₂ комплекси. За даними [168], атмосфери дислокацій у монокристалах Nb – Mo – О утворені з атомів кисню та молібдену. У сплавах ніобій – цирконій енергії зв'язку впроваджених атомів з дислокаціями дорівнюють 1,45 eB для азоту і 1,75 eB для вуглецю [166]. У а-Fe спостерігається підвищення енергії зв'язку атомів вуглецю з атмосферою при введенні хрому, молібдену або вольфраму [13]. Такий ефект може бути викликаний утворенням в атмосферах дислокацій SI комплексів, що спостерігалося у сплавах Nb – Zr – O [169], або виділень частинок нітридів, карбідів чи оксидів. З іншого боку, домішки заміщення можуть витісняти атоми впровадження з атмосфери у твердий розчин і зменшувати ефективні енергії їх взаємодії з дислокаціями. Такий вплив на взаємодію азоту й вуглецю з дислокаціями виявляють, наприклад, лантан, нікель та залізо у хромі [170].

Для монокристалів хлористого срібла було встановлено [171], що при кімнатній температурі концентрація центрів закріплення істотно нижча за концентрацію домішок у найбільш чистих кристалах, а енергія їх взаємодії з дислокаціями (0,3 – 2,5 еВ) істотно перевищує типові енергії взаємодії останніх з власними точковими дефектами та домішками в іонних кристалах. Це свідчить, що поодинокі домішкові атоми не є в цих умовах ефективними центрами закріплення дислокацій. Найбільш імовірними центрами закріплення у таких кристалах є комплекси атомів срібла, що виникають унаслідок відхилення від стехіометрії при вирощуванні кристалів.

Згідно з моделлю Кестера, атмосфери дислокацій перешкоджають вигинанню закріплених відрізків дислокацій, доки вони самі не почнуть рухатися з ними. Основні експериментальні дані, що харак-

теризують цей вид релаксації (релаксація Снука – Кестера, пік холодної деформації) у твердих розчинах впровадження на основі α-заліза та ніобію, є такими [5; 15; 172 –174]:

1. Для появи піка необхідно виконати ряд умов. Зразок має містити домішки впровадження та бути підданим холодній пластичній деформації з наступним старінням або нагрівом до температури 470 – 520 К. Пік може спостерігатися також у зразках, загартованих від високих температур внаслідок формування дислокацій біля виділень фаз впровадження, що формуються під час старіння. У цьому випадку пік з'являється одночасно з дислокаціями. Максимуми Снука – Кестера спостерігали [156] також у зразках ніобію, імплантованого іонами кисню при високих дозах імплантації.

2. Одночасно з утворенням піка холодної деформації спостерігають значне зменшення висоти або зникнення піка Снука. Але в усіх випадках висота піка Снука – Кестера є меншою, ніж висота піка Снука в недеформованих зразках з тією самою концентрацією домішки.

3. Залежність висоти деформаційного піка від часу відпалу при температурі 470 – 520 К для заліза немонотонна. При великих тривалостях відпалу висота піка зменшується. Енергія активації відпалу близька до енергії активації самодифузії α-заліза. Підвищення температури відпалу також призводить до зменшення висоти піка, а для зразків, відпалених при температурах, вищих ніж 870 К, пік відсутній.

4. Енергія активації релаксації є структурно чутливою характеристикою. Вона зростає із збільшенням ступеня деформації та концентрації твердого розчину, але в усіх випадках є вищою за енергію активації снуківської релаксації. Півширина піка коливається від значень, характерних для ідеального дебаївського піка, до вдвічі більших. У деяких випадках, зокрема у системах Nb – O, Nb – H, Ta – H, він розщеплюється на два максимуми з істотно різними температурами. У сплавах Nb – N і Nb – O енергії активації максимумів Снука – Кестера, розраховані за формулою Верта – Маркса за даними [5; 84; 173], знаходяться, відповідно, у межах 197 – 202 та 132 – 182 кДж/моль.

5. Із збільшенням концентрації домішки висота піка спочатку зростає, а потім зменшується до певного постійного значення, яке

зростає із збільшенням ступеня попередньої деформації. Ефект насичення є наслідком повного закріплення дислокацій впровадженими атомами.

6. Висота піка за відносно малих деформацій пропорційна густині дислокацій.

7. При високих концентраціях домішки пік зміщується до області низьких частот, а при високих густинах дислокацій – до області високих.

Найбільш адекватною моделлю релаксації Снука – Кестера є модель Зегера [5; 84; 175], згідно з якою релаксація зумовлена утворенням подвійних перегинів на дислокаціях у присутності атомів впровадження. У межах цієї моделі енергія активації процесу дорівнює сумі подвоєної енергії утворення перегину на дислокації та енергії активації міграції впровадженого атома у полі деформацій, створеному дислокацією, що добре узгоджується з наявними експериментальними даними. Модель Зегера дає також змогу пояснити вплив типу дислокацій на характеристики релаксації Снука – Кестера, що спостерігаються в експериментах [176]. Таку релаксацію можна розглядати як окремий випадок більш загального класу релаксаційних процесів, зумовлених рухом перегинів на дислокаціях, до яких належать також релаксація Бордоні, наведений максимум Снука та інші. Але теорія Зегера також неспроможна пояснити деякі експериментальні дані, зокрема складний характер концентраційної залежності висоти піка.

У ГЦК системі Fe – Cr – C деформація призводить до збільшення висоти піка Фінкельштейна – Розіна, але не впливає на його температуру або знижує її [177]. Це пов'язують з тим, що поле пружних напружень поблизу дислокації збільшує анізотропію октаедричних міжвузловин, що збільшує ступінь релаксації. Але енергії атомів вуглецю змінюються несуттєво і мало відрізняються від їх значень в ідеальному кристалі. Тому температура максимуму практично не змінюється і додатковий максимум, подібний до максимуму Снука – Кестера, не з'являється.

Енергію зв'язку домішки з дислокацією можна визначити за амплітудною залежністю внутрішнього тертя. Якщо атмосфера є досить розбавленою (відстань між точками закріплення 1>10² b), то величина внутрішнього тертя дорівнює:

$$Q^{-1} \sim A \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{U_0 - \sigma b dl}{kT}\right), \qquad (2.7)$$

де U₀ – істинна енергія зв'язку домішки з дислокацією, b – вектор Бюргерса, σ – прикладене напруження, d – відстань, на якій взаємодія є ефективною [178]. Цей метод дає можливість визначити ефективну енергію зв'язку, що залежить від точок закріплення дислокації [179]. Її значення для азоту в α-залізі, за різними даними, знаходяться у межах 0,35 – 1 еВ. Для молібдену та його сплавів з ренієм значення ефективної енергії зв'язку залежать від характеру попередньої обробки та вмісту домішок і змінюються у межах 0,45 – 3,2 еВ [93; 178].

Інший метод [167], заснований на дослідженні концентраційної залежності ступеня релаксації та пропорційності висот снуківського і снук-кестерівського піків за малих концентрацій домішки, є більш прямим. Для α-заліза він дає значення енергії зв'язку атома азоту з дислокацією 0,81 еВ.

Холодна пластична деформація ОЦК твердих розчинів впровадження призводить до появи ще одного типу релаксаційних максимумів, параметри яких близькі до параметрів релаксації Снука [5; 84; 180; 181]. Зокрема, для вуглецю в α -залізі цей максимум має енергію активації 81,1 кДж/моль, а максимум Снука на тих самих зразках – 80,6 кДж/моль. Такі максимуми спостерігали у системах α -Fe – C, Nb – O i Ta – O. Їх називають наведеними піками Снука. Вони є вищими за пік Снука і розширеними. Висота піка є більшою при холодній деформації. Відпал при температурах, нижчих за температуру рекристалізації, який не впливає на висоту піка Снука, призводить до зникнення додаткового піка. При малих концентраціях домішки впровадження ефект є сильнішим.

Деформація розтягненням та стисненням твердих розчинів Fe – C та Fe – N на 3 – 15 % призводить до розширення піка Снука, його зміщення до області високих температур та збільшення висоти максимуму [182]. Це можна вважати одним із проявів посиленого дислокаціями ефекту Снука. Можливими механізмами посиленого дислокаціями ефекту Снука є такі. По-перше, рух негвинтових дислокацій в атмосфері впроваджених атомів, який супроводжується переорієнтацією пружних диполів та лімітується впровадженими атомами. По-друге, дія зегерівського механізму релаксації Снука – Кестера у разі, коли негвинтова дислокація рухається при температурах, недостатніх для дифузії впроваджених атомів на великі відстані. По-третє, міграція перегинів на дислокаціях в атмосфері точкових дефектів, які їх гальмують.

Парапружні домішки, зокрема домішки впровадження в ОЦК решітці, можуть утворювати поблизу дислокацій також атмосфери Снука, що є областями частково впорядкованого розподілу пружних диполів за орієнтаціями у полі напружень дислокації. При коливаннях дислокації з амплітудою, що не перевищує характерного розміру атмосфери, на неї діє гальмівна сила, яка призводить до додаткового розсіювання енергії та появи відповідного максимуму внутрішнього тертя, енергія активації якого має бути близькою до енергії активації дифузійних перескоків домішки [157; 172; 181]. Такі піки можна спостерігати при малих концентраціях домішки та малих амплітудах деформації безпосередньо після механічної обробки при температурах, близьких до температури снуківського піка. Якщо ці умови не будуть виконані, то домішкові атоми встигнуть утворити атмосферу Коттрелла і релаксація спостерігатися не буде. Висота піка внутрішнього тертя пропорційна концентрації домішки впровадження в області розбавленого розчину. При збільшенні концентрації досягається насичення й пік зміщується до області високих температур.

Деформація аустенітних сталей прокаткою призводить [162] до появи максимумів внутрішнього тертя з температурами 370, 410 та 470 К (для частоти 1 Гц). Перші два відповідають впорядкованим атмосферам дислокацій, а останній – невпорядкованим.

3. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ТА ТЕРМІЧНИХ ОБРОБОК НА РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НІОБІЮ І СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

3.1. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на температурні залежності внутрішнього тертя ніобію

Вакуумна дегазація ніобію та його сплавів широко використовусться у процесах їх очистки від домішок впровадження – кисню, азоту та вуглецю. При вимірюваннях внутрішнього тертя на частотах 20 – 50 Гц релаксаційні властивості дегазованого ніобію в інтервалі температур 400 – 750 К визначаються залишковими домішками впровадження, які можуть взаємодіяти з дефектами кристалічної структури [183 – 186]. Загальний вигляд температурних залежностей внутрішнього тертя ніобію після тривалої та короткочасної дегазації наведено на рис. 3.1, 3.2. Релаксаційні спектри дегазованих зразків містять два основних піки, які знаходяться в області 500 – 550 К і 640 – 670 К. За літературними даними, вони можуть бути зумовлені релаксацією атомів кисню та азоту.

Як видно з поданих даних, при тривалій дегазації найбільш повна очистка для дослідженого діапазону умов відбувається за температури 2170 К. У цьому випадку залишкові концентрації домішок впровадження не перевищують 0,02 ат. % (оцінені за висотою піків з урахуванням даних [73]). Більш стійкою до дегазації домішкою є азот, який після тривалих високотемпературних відпалів виявляється основною домішкою впровадження в ніобії. При короткочасній обробці основним є кисневий максимум, а максимум, що відповідає релаксації атомів азоту, є невеликим або відсутній.

У таблиці 3.1 наведено результати аналізу спектрів внутрішнього тертя ніобію після високотемпературної вакуумної дегазації за методикою, наведеною в розділі 5. Крім піків, що зазначені у таблиці 3.1, на окремих зразках було виділено інші релаксаційні максимуми, природа яких обговорюється у підрозділі 3.4. Приклади розкладання спектрів наведено на рис. 3.3.



Рис. 3.1. Температурні залежності внутрішнього тертя ніобію після тривалої дегазації: 1 – 1970 К, 120 хв; 2 – 1970 К, 180 хв; 3 – 2070 К, 120 хв; 4 – 2070 К, 180 хв; 5 – 2170 К, 120 хв; 6 – 2170 К, 180 хв; 7 – 2270 К, 120 хв; 8 – 2270 К, 180 хв



Рис. 3.2. Внутрішнє тертя ніобію після дегазації при 2070 К. Тривалість дегазації: 1 – 1 хв; 2 – 5 хв; 3 – 10 хв; 4 – 15 хв

Піки 1 і 2, на нашу думку, зумовлені релаксацією атомів кисню в ніобії. Енергія активації піка 1 відповідає наявним у літературі даним щодо енергії активації снуківської релаксації у ніобії, загартованому від високих температур, і є дещо вищою за значення, наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

menz breekeremieparyphor derusadi								
Т, К	N⁰	H, eB	Тривалість дегазації, хв					
	піка		1	5	10	15		
1970	1	1,17	9,3	12,1	21,5	14,3		
	2	1,22	0,7	4,1	11,3	19,7		
	3	1,32	0,0	0,0	1,5	0,0		
	4	1,48	5,5	3,0	2,8	3,4		
2070	1	1,15	6,6	16,6	13,4	8,9		
	2	1,21	2,7	7,7	23,2	25,1		
	3	1,39	0,0	1,5	1,3	2,1		
	4	1,53	14,3	4,0	3,9	4,5		
2170	1	1,13	3,6	18,4	6,7	14,7		
	2	1,20	7,6	36,9	58,0	36,5		
	3	1,28	0,0	1,8	37,4	6,0		
	4	1,52	12,2	5,2	3,8	5,5		
2270	1	1,11	-	4,1	0,0	8,6		
	2	1,18	-	19,3	41,8	51,1		
	3	1,24	-	0,0	6,4	18,4		
	4	1,51	-	4,6	5,2	4,4		

Результати аналізу спектрів внутрішнього тертя ніобію після високотемпературної дегазації

Енергія активації піка 2 дещо вища, але його поведінка при зміні умов дегазації дає можливість зробити припущення, що він також пов'язаний з присутністю кисню. Він може бути зумовлений релаксацією атомів кисню, що взаємодіють з дислокаціями, які утворюються під час загартовування зразків після дегазації. За енергією активації цей пік також є близьким до максимумів, викликаних переорієнтацією О–О комплексів у ніобії. При цьому відношення висот піків 1 і 2 має тенденцію до зменшення із зростанням температури і часу дегазації. За низьких температур і тривалостей дегазації основним є пік 1, а з їх підвищенням він стає малим порівняно з піком 2. Така поведінка не відповідає припущенню, що пік 2 пов'язаний з переорієнтацією О–О комплексів. Більш детальний аналіз структури релаксаційних спектрів і механізмів виникнення релаксаційних піків наведено у підрозділі 3.4.

Енергія активації піка 4 є близькою до наявних у літературі значень енергії активації снуківської релаксації азоту в ніобії. Крім того, цей пік за температурою та властивостями подібний до релаксаційних піків у сплавах ніобій – азот, результати дослідження яких наведено у підрозділі 3.4. Тому можна вважати, що він є азотним релаксаційним піком.



Рис. 3.3. Приклади розкладання спектрів внутрішнього тертя: а – експериментальні (точки) та модельні (суцільні лінії) спектри ніобію, дегазованого при 2273 К (тривалість дегазації: ▲ – 5 хв; • – 10 хв; ■ – 15 хв); б – складові спектра для часу дегазації 15 хв (пунктирні лінії).

Пік 3 не може бути точно ідентифікованим за наявними експериментальними даними. За значеннями енергії активації він є близьким до максимумів, пов'язаних з релаксацією атомів вуглецю, комплексів типу O–N, O–O–O, снук-кестерівською релаксацєю кисню та деяких інших процесів. На рис. 3.4 наведено релаксаційні спектри зразків ніобію, підданих дегазації при 2270 К протягом 5 хв. Різниця між зразками полягала в тому, що один із них був додатково оброблений вуглекислим газом. Результати аналізу отриманих спектрів показали, що висота азотного релаксаційного піка у них є приблизно однаковою (відповідно 4,6·10⁻³ та 4,2·10⁻³), висоти інших трьох піків у другому зразку істотно зросли. При цьому відношення висоти піка 2 до висоти піка 1 у межах похибки аналізу не змінилося (відповідно 4,7 та 4,6), а пік 3, який у першому зразку був відсутній, у другому став другим за величиною (11,5·10⁻³). Це свідчить на користь припущення, що пік 3 є вуглецевим снуківським піком у ніобії.



Рис. 3.4. Релаксаційні спектри внутрішнього тертя ніобію після дегазації протягом 5 хв при 2270 К: ▲ – дегазація, в – дегазація + обробка CO₂, • – різниця спектрів

Наведені у таблиці 3.1 дані також засвідчують зменшення енергії активації всіх релаксаційних піків (крім азотного для 2070 К) з підвищенням температури дегазації. За низьких температур дегазації вони є дещо вищими за значення, наведені у таблиці 2.1, що були одержані на добре відпалених зразках, а з підвищенням температури дегазації наближаються до них. Можна припустити, що збільшення енергій активації піків пов'язане з внутрішніми напруженнями деформованих вихідних зразків. Підвищення температури дегазації в умовах експерименту призводить до часткової рекристалізації зразків, релаксації цих напружень і, відповідно, до зменшення енергій активації релаксаційних процесів.

На початковому етапі дегазації ніобію (перші 10 – 15 хв) у більшості випадків спостерігається різке зростання концентрацій домішок впровадження у твердому розчині, про що свідчить зростання висот відповідних релаксаційних піків [184; 186]. Це може бути зумовлено розчиненням виділень оксидної, карбідної та нітридної фаз, які містилися у зразку. Максимальна концентрація кисню після дегазації збільшується із зростанням температури дегазації, що може свідчити про більш повне видалення атомів кисню, які знаходилися до дегазації у зв'язаному стані. Така сама тенденція спостерігається і для максимальних концентрацій азоту та вуглецю, які досягаються при дегазації. Але ці значення виявляють більшу чутливість до впливу неконтрольованих факторів і в цілому є нижчими за концентрацію кисню.

3.2. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на температурні залежності внутрішнього тертя сплавів ніобій – вольфрам

Дослідження релаксаційних спектрів внутрішнього тертя дегазованих сплавів Nb – W показало [187], що вплив умов дегазації на них якісно такий самий, як і для чистого ніобію. Приклади та результати розкладання спектрів наведено на рис. 3.5, 3.6 та в таблиці 3.2. Оскільки частоти коливань зразків при вимірюваннях були близькими, то при оптимізації параметрів моделі спектра вважали, що температури всіх елементарних піків для різних зразків мають бути приблизно однаковими. Це дало змогу підбирати відповідні температури не для окремих спектрів, а для групи однотипних спектрів, внаслідок чого була суттєво (приблизно у два рази) збільшена кількість емпіричних точок на один параметр, що підбирався, і, відповідно, підвищена точність розв'язку.

Слід зазначити, що такий підхід не дає можливості виявити зміни енергії активації релаксаційних процесів при підвищенні температури дегазації, що спостерігалися для ніобію (підрозділ 3.1). Тому одержувані значення енергій активації слід розглядати як середні. Найбільш адекватною виявилася модель, що враховує п'ять елементарних піків.
Таблиця 3.2

пеля високотемпературної дегазації					
Т, К	N⁰	H, eB	Тривалість дегазації, хв		
	піка		5	10	15
1970	1	1,10	1,03	1,21	3,12
	2	1,16	9,14	12,59	13,7
	3	1,22	8,58	14,55	24,0
	4	1,32	1,06	2,76	3,85
	5	1,51	3,68	3,61	3,22
2070	1	1,10		3,87	4,11
	2	1,16		15,65	14,40
	3	1,22		28,12	10,56
	4	1,32		4,45	3,80
	5	1,51		3,36	3,96
2170	1	1,10		0	6,42
	2	1,16		41,71	20,04
	3	1,22		21,07	23,6
	4	1,32		11,42	6,53
	5	1,51		3,31	2,35

Результати аналізу спектрів внутрішнього тертя ніобію після високотемпературної легазації

За параметрами і поведінкою піки 2, 3, 5 відповідають пікам 1, 2, 4 дегазованого ніобію. Додатковий пік 1, що з'явився у сплавах ніобій – вольфрам, може бути пов'язаний з релаксацією комплексів атом кисню – вакансія, яка спостерігається [6] у зразках, загартованих від передплавильних температур. Поява такого максимуму в сплавах ніобій – вольфрам узгоджується також з результатами [183], у яких зазначалося істотне підвищення пористості таких сплавів після дегазації.

Характер зміни релаксаційних спектрів внутрішнього тертя при дегазації сплавів ніобій-вольфрам подібний до того, який спостерігається при дегазації чистого ніобію. На початковому етапі (перші 10 – 15 хв) відбувається різке зростання концентрацій атомів впровадження (кисню, вуглецю й азоту) у твердому розчині, про що свідчить зростання висот відповідних релаксаційних піків. Зміни, що спостерігаються, як і в попередньому випадку, можуть бути зумовлені розчиненням виділень фаз впровадження, які утримувалися у зразку. Як і для чистого ніобію, концентрація кисню змінюється більшою мірою, ніж концентрації інших домішок впровадження.



Рис. 3.5. Температурна залежність внутрішнього тертя сплавів Nb – 6 ат. % W після дегазації при 1970 – 2170 К. Тривалість дегазації: а – 5 хв; б – 10 хв



Рис. 3.6. Приклади розкладання спектрів внутрішнього тертя: а – експериментальні (точки) та модельні (суцільні лінії) спектри сплаву Nb – 6 ат. % W, дегазованого при 1970 К (тривалість дегазації: ■ – 5 хв; • – 10 хв; ▲ – 15 хв); б – складові спектра сплаву Nb – 6 ат. % W, дегазованого при 1970 К протягом 15 хв (пунктирні лінії)

3.3. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на температурні залежності динамічних модулів нормальної пружності ніобію та сплавів ніобій – вольфрам

Результати дослідження динамічних модулів нормальної пружності дегазованих ніобію та сплавів ніобій – вольфрам [188] свідчать, що в області температур, де спостерігається снуківська релаксація домішкових атомів впровадження, одночасно відбувається різке зменшення модуля пружності. Типові приклади температурної залежності динамічного модуля нормальної пружності ніобію та сплавів Nb – W наведено на рис. 3.7 – 3.10 (Е₄₄₀ – значення модуля за температури 440 К).



Рис. 3.7. Ніобій. Дегазація при 1970 К. 1 – Рис. 3.8. Сплав Nb – 6 ат. % W. Дега-1 хв; 2 – 5 хв; 3 – 10 хв; 4 – 15 хв; 5 – 120 хв; зація при 1970 К 6 – 180 хв



Рис. 3.9. Сплав Nb – 6 ат. % W. Дегазація при 2070 К Рис. 3.10. Сплав Nb – 6 ат. % W. Дегазація при 2170 К

На рис. 3.11 наведено порівняння експериментальної та розрахункових температурних залежностей динамічного модуля нормальної пружності. Розрахункові залежності були одержані за такими методиками. У першому випадку за основу взято модель Зінера. Тоді, згідно з формулою (1.17), температурна залежність динамічного модуля нормальної пружності описується виразом





Рис. 3.11. Сплав Nb – 6 ат. % W. Дегазація при 2070 K, 15 хв: ■ – експеримент; ----- розрахунок за формулами (3.1, 1.19); — – розрахунок за формулами (3.1, 3.4)

Рис. 3.12. Співвідношення експериментальної та розрахункової висот піків внутрішнього тертя

$$E = E_{H} - \frac{E_{H} - E_{P}}{1 + \omega^{2} \tau^{2}},$$
(3.1)

де E_H та E_P – відповідно, нерелаксований і релаксований модулі пружності, $\omega = 2\pi f$, f – частота коливань зразка, τ – час релаксації домішок впровадження, що визначається виразом (1.19). Передекспоненційний множник (1.19), виходячи з умови максимуму релаксації $\omega \tau = 1$, можна знайти за формулою

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_0}\right),\tag{3.2}$$

де T_0 – температура снуківського піка внутрішнього тертя, ΔE – енергія його активації. Як нерелаксований модуль можна взяти значення динамічного модуля за мінімальної температури вимірювань, яка знаходилася в області, де модуль практично не залежить від температури, а як релаксований – мінімальне значення модуля в області снуківської релаксації.

У другому випадку припускають, що внаслідок пружних деформацій кристалічної решітки і взаємодії домішок впровадження зі структурними дефектами існує певний розподіл часу релаксації, який призводить до розширення релаксаційного піка внутрішнього тертя. У цьому випадку залежність часу релаксації від температури буде відрізнятися від такої самої залежності, характерної для ідеального релаксаційного процесу. Припускаючи, що загальне рівняння частотної залежності внутрішнього тертя (1.18) залишається незмінним, тобто

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{E_{_{\rm H}} - E_{_{\rm p}}}{2\sqrt{E_{_{\rm H}}E_{_{\rm p}}}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$
(3.3)

де Q_0^{-1} – висота снуківського піка, Q^{-1} – значення внутрішнього тертя, що відповідає значенню часу релаксації τ , можна одержати такий вираз для часу релаксації:

$$\tau = \frac{Q_0^{-1} \pm \sqrt{\left(Q_0^{-1}\right)^2 - \left(Q^{-1}\right)^2}}{Q^{-1}\omega}.$$
(3.4)

Наведені на рис. 3.11 дані показують, що цей метод дає змогу досягти кращої відповідності між експериментальною та розрахунковою температурними залежностями динамічного модуля пружності. Це покращання у даному разі не є суттєвим, оскільки різниця між експериментальною та розрахунковими кривими в обох випадках знаходиться у межах похибки експерименту.

З формули (3.3) можна одержати такий вираз, що пов'язує величину максимуму внутрішнього тертя зі зміною динамічного модуля пружності в області релаксаційного піка:

$$Q_0^{-1} = \frac{E_{_{\rm H}} - E_{_{\rm p}}}{2\sqrt{E_{_{\rm H}}E_{_{\rm p}}}} .$$
(3.5)

Основні закономірності впливу високотемпературної вакуумної дегазації на релаксаційні властивості ніобію та сплавів ніобій – вольфрам, описані у підрозділах 3.1, 3.2, підтверджуються і при вивченні температурних залежностей динамічних модулів пружності. На початковому етапі дегазації спостерігається збільшення різниці між величинами релаксованого та нерелаксованого модулів (рис. 3.7 – 3.10), що відповідає висновку про збільшення концентрацій домішок впровадження, яке може бути наслідком розчинення присутніх у сплаві фаз впровадження. Температура, за якої спостерігається максимальна швидкість зменшення динамічного модуля пружності, відповідає температурі кисневого піка Снука на температурних залежностях внутрішнього тертя дегазованих сплавів ніобію. Це підтверджує зроблений у підрозділах 3.1, 3.2 висновок про те, що основною домішкою впровадження, яка визначає релаксаційні властивості сплавів ніобію після короткочасної високотемпературної вакуумної дегазації, є кисень.

На рис. 3.12 наведено залежність між величинами кисневих піків внутрішнього тертя, що вимірювались експериментально, і відповідними значеннями, які були розраховані за формулою (3.5) з використанням експериментальних даних про температурну залежність динамічних модулів пружності для дегазованих сплавів Nb – 6 ат. % W. У межах похибки вимірювань можна говорити про прямо пропорційну залежність між цими двома величинами, але формула (3.5) дає дещо завищене значення максимуму внутрішнього тертя. Крім того, спостерігається прямо пропорційна залежність між висотою піка внутрішнього тертя і максимальною зміною динамічного модуля пружності в області снуківської релаксації (рис. 3.13).



Рис. 3.13. Співвідношення між висотою піка внутрішнього тертя і зміною динамічного модуля пружності дегазованих сплавів Nb – 6 ат. % W

Рис. 3.14. Температурні залежності внутрішнього тертя і зміни динамічного модуля пружності дегазованого сплаву Nb – 6 ат. % W в області кисневого піка Снука

Існує відповідність температур максимумів внутрішнього тертя та швидкості зменшення динамічного модуля пружності (рис. 3.14), а також точок перегину цих кривих. Це дає можливість використовувати вимірювання температурної залежності похідної модуля нормальної пружності як додатковий метод вивчення релаксаційних властивостей сплавів впровадження.

Наведені дані якісно відповідають зінерівській моделі релаксації, але коефіцієнт пропорційності між дефектом модуля та висотою максимуму внутрішнього тертя відрізняється від значення $\frac{Q_0^{-1}}{E_{_{\rm H}} - E_{_{\rm p}}} = 0,5$, яке випливає з виразу (3.5) для малих величин внутрі-

шнього тертя.

Ще однією відмінністю від моделі зінерівської релаксації є збільшення величини динамічного модуля пружності зі зростанням температури у високотемпературній області, що видно з даних, наведених на рис. 3.7 - 3.11. Така поведінка не відповідає рівнянню (3.1) і може спостерігатися у разі зростання статичного модуля пружності з температурою [13; 14], зокрема у випадках, коли у процесі вимірювань відбуваються структурні чи інші фазові перетворення у кристалі.

3.4. Вплив попередньої обробки на релаксаційні властивості подвійних сплавів впровадження на основі ніобію

Результати аналізу релаксаційних спектрів внутрішнього тертя загартованих від високих температур подвійних сплавів ніобій – азот показують [185; 189], що гартування призводить до помітного ускладнення спектра та зсуву максимуму внутрішнього тертя у бік високих температур. Така поведінка пояснюється взаємодією атомів азоту з дефектами, що виникають внаслідок гартувальної деформації зразка. Додаткові позиції, які виникають внаслідок такої взаємодії, є енергетично вигідними для атомів азоту. Інакше через відносно невелику кількість таких позицій частка атомів азоту, що знаходяться в них, була б малою, і вони б не впливали на релаксаційний спектр. Низькотемпературний (300 – 1100 K) відпал загартованих зразків призводить до зменшення висот піків, спричинених гартуванням, і наближення сумарного максимуму до ідеального піка Снука (рис. 3.15). Одночасно змінюється характер температурної залежності динамічного модуля нормальної пружності твердого розчину (рис. 3.16). На температурній залежності внутрішнього тертя сплавів ніобій – азот та ніобій – кисень в області снуківської релаксації є складні максимуми (рис. 3.15, 3.17), які, залежно від характеру попередньої обробки, є суперпозицією декількох з описаних нижче елементарних піків [185]. Усі ці піки мають релаксаційний характер і за умови підвищення частоти коливань зміщуються до області високих температур.



Рис. 3.15. Внутрішнє тертя сплавів Nb – 1,44 ат. % N та Nb – 0,42 ат. % N: 1 – вимірювання після азотування та гартування від 2150 К; 2, 3 – вимірювання через 4 роки після азотування (витримка при кімнатній температурі): 2 – при нагріванні, 3 – при охолодженні



Рис. 3.16. Зміна динамічного модуля нормальної пружності сплаву Nb – 1,44 ат. % N, загартованого від 2150 К, у циклі нагрівання – охолодження



Рис. 3.17. Температурна залежність внутрішнього тертя: 1 – вихідних (після прокатки) зразків; 2 – зразків, підданих низькотемпературному вакуумному відпалу (1070 К, 1 час)

С-пік спостерігається у більшості зразків. Основним максимумом він є: а) після низькотемпературного (700 – 1000 К) насичення зразків з наступним повільним (0,1 – 0,5 К/с) охолодженням; б) після старіння при 700 – 1100 К протягом 1 – 2 годин зразків, загартованих від більш високих температур. Висота С-піка у свіжозагартованих від 2150 К сплавах ніобій – азот є пропорційною концентрації азоту у твердому розчині (за концентрацій менших, ніж приблизно 0,5 ат. %). Його енергія активації, визначена за формулою Верта – Маркса, дорівнює 1,55 ± 0,02 еВ для азоту і 1,13 ± 0,02 еВ для кисню, що відповідає наведеним у таблиці 2.1 літературним даним щодо енергій активації азотного та кисневого снуківських релаксаційних піків у ніобії. Наведені дані дають змогу вважати ці максимуми азотним та кисневим снуківськими піками. Енергія активації кисневого максимуму є також близькою до енергій активації піків 1 у дегазованому ніобії та піку 2 у дегазованому сплаві ніобій – вольфрам.

 C^+ -пік присутній у більшості зразків і є основним у всіх свіжозагартованих зразках. Висота C^+ -піка у свіжозагартованих від 2150 К сплавах ніобій – азот також пропорційна концентрації азоту при її значеннях, менших, ніж приблизно 0,5 ат. %, що дає змогу вважати, що він пов'язаний із релаксацією поодиноких атомів азоту. Його енергія активації дорівнює 1,61 \pm 0,02 еВ. Енергія активації аналогічного за поведінкою кисневого піка дорівнює 1,19 \pm 0,02 еВ. Вона є близькою до енергій активації піків 2 та 3 у дегазованих ніобії та сплаві ніобій – вольфрам, відповідно. Можливі механізми виникнення С і С⁺-піків будуть обговорені нижче.

С-пік присутній у вихідних (після прокатки) зразках, а також у зразках, підданих низькотемпературному (1070 К) відпалу або загартованих від передплавильних температур. Енергія активації цього піка дорівнює $1,50 \pm 0,02$ еВ. Аналогічний максимум спостерігали у сплавах Nb – O, загартованих від передплавильних температур. Його енергія активації дорівнює $1,09 \pm 0,02$ еВ, що збігається з отриманою у [80] енергією активації релаксації комплексів атом кисню – вакансія, а також енергією активації піка 1 у дегазованих сплавах ніобій – вольфрам. Висота С'-піка дуже залежить від умов попередньої обробки зразків та вимірювання спектрів внутрішнього тертя. Тому дослідити її залежність від концентрації азоту не виявлялося можливим.

С2-пік з'являється за концентрації азоту понад 0,2 - 0,3 ат. % як розширення на високотемпературній гілці С або С⁺-піка. Його висота у свіжозагартованих від 2150 К сплавах ніобій – азот пропорційна квадрату концентрації азоту. Це вказує на те, що пік пов'язаний із релаксацією N–N пар. Однак енергія його активації 1,74 ± 0,02 еВ є істотно вищою за наявні у літературі (табл. 2.3) значення. Враховуючи, що у відповідних зразках висота С-піка є суттєво меншою за висоту С⁺-піка, можна припустити, що цей максимум пов'язаний із релаксацією N–N комплексів за механізмом, аналогічним механізму виникнення С⁺-піка.

На окремих зразках, крім зазначених вище, спостерігали також ряд максимумів, зокрема піки, що на основі літературних даних можуть бути ідентифіковані як снук-кестерівський азотний максимум з енергією активації $1,87 \pm 0,02$ еВ та γ -смуга релаксаційного спектра ніобію (0,88 – 1,05 еВ). У зразках з високою концентрацією кисню спостерігаються також максимуми з енергією активації 1,1 - 1,3 еВ, які можуть бути піками, пов'язаними з релаксацією О–О, О–О–О та О–N комплексів. Старіння при 300 – 1000 К сплавів ніобій – азот, загартованих від 2150 К, а також цикл "нагрівання – охолодження" в інтервалі 300 – 1000 К (швидкість нагрівання та охолодження близько 1 К/хв) призводять до зміщення сумарного піка до області низьких температур і підвищення його асиметрії (рис. 3.15), що пов'язано зі зменшенням відношення висот піків C⁺ і С. Одночасно спостерігається зменшення абсолютних значень висот усіх елементарних піків. Аналогічний вплив на форму максимуму виявляє відпал за тих самих температур деформованих зразків, але абсолютні значення висот піків у цьому разі зростають. Зменшення температури гартування від 2150 до 1000 К призводить до зменшення висоти сумарного піка й підвищення від-ношення висот С⁺ і С-піків приблизно у 2,5 рази [190].

Виникнення двох близькорозміщених максимумів внутрішнього тертя, висоти яких є пропорційними концентрації домішки впровадження, неможливо пояснити у даному випадку наявністю двох типів позицій, де потенціальні енергії атомів розрізняються, оскільки у цьому разі слід було б очікувати однакового впливу старіння та зменшення температури гартування на співвідношення висот C^+ і C-піків. З тих самих міркувань виявляються неприйнятними припущення, що ці піки пов'язані з можливістю двох різних типів перескоків атомів, які знаходяться в однакових позиціях, при релаксації.

У працях [157; 162] зроблено припущення про можливість виникнення додаткових максимумів внутрішнього тертя, пов'язаних із гальмуванням дислокацій атмосферами різного типу та різного ступеня насиченості. Якщо С⁺-пік зумовлений гальмуванням дислокацій атмосферами Снука, а снук-кестерівський пік – їх гальмуванням атмосферами Коттрелла, то старіння при 700 – 1000 К, трансформуючи снуківські атмосфери, має супроводжуватися відпалом С⁺-піка. Навпаки, зниження температури гартування з енергетичних міркувань має призводити до зростання його відносної висоти, оскільки при цьому збільшиться частка атомів азоту, що знаходяться в атмосферах.

Якщо C^+ -пік зумовлений гальмуванням дислокацій ненасиченими атмосферами, а снук-кестерівський пік — їх гальмуванням насиченими атмосферами, то старіння при 700 — 1000 К буде призводити до підвищення ступеня насиченості атмосфер і, відповідно, супроводжуватися відпалом C^+ -піка. Навпаки, зниження температури гартування, як і в попередньому випадку, має призводити до зростання його відносної висоти внаслідок збільшення частки атомів азоту, що знаходяться в атмосферах.

Такі пояснення виникнення C^+ -піка задовольняють наявним експериментальним даним. Його дислокаційна природа підтверджується результатами дослідження деформованих зразків, а також присутністю снук-кестерівських піків та максимумів γ -смуги. Для більш точного визначення механізму релаксації необхідне додаткове дослідження розподілу впроваджених атомів поблизу дислокацій у сплавах ніобію, підданих різним термічним та механічним обробкам.

3.5. Вплив легування вольфрамом і гафнієм на релаксаційні властивості сплавів ніобій – азот

Введення вольфраму та гафнію призводить до додаткового ускладнення релаксаційних спектрів порівняно з подвійними твердими розчинами, а також до зсуву максимуму внутрішнього тертя у бік високих температур (рис. 3.18), при цьому вплив гафнію є значно суттєвішим. Ускладнюються також і температурні залежності динамічного модуля нормальної пружності (рис. 3.19). У першу чергу, це зумовлене формуванням комплексів домішкових атомів типу SI, S₂I, SI₂ (S – атом заміщення, I – атом проникнення) та інших. Енергія активації релаксації атомів азоту, що знаходяться у складі таких комплексів, як правило, є вищою за енергію активації ізольованого атома впровадження, що й призводить до зсуву максимуму внутрішнього тертя у бік високих температур. Зміни релаксаційного спектра можуть бути пов'язані також зі змінами структурного стану зразків, зокрема зі зменшенням розміру зерна й утворенням структурних дефектів. Можливою причиною зсуву релаксаційного спектра в область високих температур є також загальне підвищення сил міжатомного зв'язку у сплаві.

У сплавах ніобій – гафній – азот підвищення швидкості охолодження зразків після азотування, як і в подвійних сплавах, призводить до помітного ускладнення релаксаційного спектра. За малих швидкостей охолодження висота сумарного піка істотно менша, що пов'язано з частковим розпадом твердого розчину.



Рис. 3.18. Вплив легування на релаксаційний спектр внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів ніобій – азот: ◆ – Nb – 0,2 ат. % N; ▲ – Nb – 12 ат. % W – 0,2 ат. % N; ● – Nb – 2 ат. % Hf – 0,2 ат. % N



Рис. 3.19. Температурні залежності зміни динамічного модуля нормальної пружності твердих розчинів Nb – 0,2 ат. % N (1) і Nb – 12 ат. % W – 0,2 ат. % N (2). Е₀ – величина модуля при 600 К

При цьому висота сумарного піка пропорційна концентрації азоту у зразку. Це свідчить про зумовленість основних процесів релаксацією поодиноких атомів азоту, атомів, зв'язаних у комплекси типу HfN, Hf₂N тощо, або поодиноких атомів азоту, що знаходяться поблизу структурних дефектів.

Розподіл атомів азоту за позиціями різного типу в сплавах ніобій – гафній – азот залежить від концентрації атомів впровадження (рис. 3.20). Із зростанням концентрації азоту зменшується частка його ізольованих атомів та збільшується частка атомів, зв'язаних у комплекси з високими значеннями енергії активації релаксації (атоми азоту в оточенні декількох атомів гафнію). Про це свідчить відносне зменшення величини внутрішнього тертя при температурах, нижчих за температури максимуму, та її збільшення при більш високих температурах.

Залежність розподілу атомів азоту між позиціями різного типу від загальної концентрації азоту у сплаві, що спостерігається, можна пояснити нерівноважним станом сплавів, який формується під час гартування і відповідає початку розпаду твердого розчину. Згідно з даними [191], розчинність азоту у сплавах ніобій-гафній значно зменшується порівняно з чистим ніобієм уже за малих концентрацій гафнію. При цьому за концентрації гафнію понад 2 ат. % у рівновазі з твердим розчином знаходиться нітрид гафнію. Згідно з наявними у літературі даними [146], у першій та другій координаційних сферах атома гафнію енергія атома азоту знижується порівняно з її величиною у чистому ніобії. Тому вже за невеликих концентрацій гафнію розпад твердого розчину відбувається шляхом виділення частинок його нітриду. Утворення комплексів атомів азоту з декількома атомами гафнію має передувати виділенню частинок нітриду і розпаду твердого розчину ніобій – гафній – азот. Частка атомів, що зв'язана у такі комплекси, має збільшуватися із зростанням концентрації азоту внаслідок збільшення пересичення розчину і прискорення його розпаду під час гартування та вимірювання внутрішнього тертя. Тому формування комплексів атомів азоту та гафнію можна розглядати як початкову стадію розпаду, а зростання концентрації азоту веде до прискорення цього процесу.



Рис. 3.20. Релаксаційні спектри внутрішнього тертя сплавів Nb – 2 ат. % Hf – N ([N]: ■ – 0,06 ат. %; ◆ – 0,14 ат. %; ▲ – 0,21 ат. %; ● – 0,32 ат. %)



Рис. 3.21. Релаксаційні спектри внутрішнього тертя сплавів Nb – 12 ат. % W – N ([N]: ▲ – 0,051 ат. %; □ – 0,31 ат. %; ● – 1,5 ат. %; ■ – 3,1 ат. %)

Аналогічний вплив концентрації атомів азоту на положення та форму сумарного піка спостерігається у сплавах ніобій – вольфрам (рис. 3.21). Залежність висоти сумарного піка від концентрації азоту

для цих сплавів в області малих концентрацій азоту (приблизно до 0,3 – 0,4 ат. %) є близькою до лінійної. За більш високих концентрацій зростання висоти піка уповільнюється, а за концентрацій понад 1 – 3 ат. % висота піка починає зменшуватися, що свідчить про частковий розпад твердого розчину.

При цьому із зростанням концентрації вольфраму у сплаві розпад починається за більш високих концентрацій азоту. Вміст вольфраму не впливає на висоту сумарного піка до рівня, при якому концентрації азоту становлять приблизно 0,5 ат. %. За умови більш високого вмісту азоту висота сумарного піка є тим більшою, чим вища концентрація вольфраму у сплаві. Це узгоджується з припущенням, що присутність вольфраму ускладнює початок розпаду твердого розчину. За малих концентрацій азоту основний внесок у формування релаксаційного спектра у цьому випадку робить снуківська релаксація поодиноких атомів азоту, а також атомів азоту, що взаємодіють з дефектами, утворюваними при гартувальній деформації зразків. При підвищенні концентрації азоту домінуючим стає внесок атомів азоту, зв'язаних у комплекси з атомами вольфраму. Слід зазначити про різний характер впливу легування вольфрамом та гафнієм на процеси розпаду твердого розчину. На нашу думку, це зумовлено різницею фаз, що виділяються при розпаді. Мінімальна енергія атома азоту поблизу атома вольфраму відповідає четвертій координаційній сфері останнього, у більш близьких координаційних сферах спостерігається відштовхування атомів вольфраму та азоту один від одного [146]. Це перешкоджає утворенню частинок нітриду вольфраму, і при розпаді твердого розчину виділяються частинки нітриду ніобію [191]. Тому утворення комплексів азоту та вольфраму призводить до зменшення ефективної концентрації азоту в областях, віддалених від атомів вольфраму, та, відповідно, уповільнює розпад твердого розчину.

4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Існує багато різноманітних моделей температурних, частотних та амплітудних залежностей внутрішнього тертя, релаксації модулів, напружень і пружної післядії. Завданням цього розділу є не їх систематизований виклад, а наведення прикладів, що ілюструють застосування загальних підходів та методів математичного моделювання до вивчення процесів механічного згасання у твердих тілах.

4.1. Модель дислокаційного гістерезису Іденбома – Чернова

Неконсервативний рух дислокацій є однією з основних причин, що призводять до гістерезисного згасання енергії механічних коливань. Гістерезисні явища при коливаннях дислокації у полі точкового дефекту відбуваються лише у випадку, коли конфігурація дислокації не є однозначною функцією прикладеного напруження, і викликають амплітудну залежність внутрішнього тертя.

Будемо вважати [47; 192], що внаслідок термічних флуктуацій дислокація може переходити зі стійкої конфігурації y_1 до іншої стійкої конфігурації y_3 через проміжну конфігурацію y_2 , що відповідає нестійкій рівновазі у сідловій точці залежності енергії системи від конфігурації дислокації. Висота енергетичного бар'єра $H = U_2 - U_1$, де U_1 , $U_2 -$ енергії для конфігурацій y_1 та y_2 , відповідно. У разі термофлуктуаційного відриву дислокацій від точок закріплення в умовах дислокаційного гістерезису

$$H(L,\tau) = kT \ln\left(\xi \frac{v_0}{\nu}\right), \qquad (4.1)$$

де 2L – довжина сегмента дислокації, τ – зовнішнє напруження, v_0 – основна частота коливань сегмента, v – частота коливань напруження, ξ – коефіцієнт порядку одиниці, T – температура, k – стала Больцмана. Зазвичай енергія активації спадає із зростанням напруження та довжини сегмента. Тому довгі сегменти починають відриватися за порівняно низьких температур і напружень, а з підвищенням цих параме-

трів відбувається відрив усе більш коротких сегментів. Розв'язуючи рівняння (4.1) відносно L, можна визначити мінімальну довжину $L_{\rm H}(\tau,T)$ сегмента, що може брати участь у гістерезисі, а розв'язуючи його відносно τ – мінімальне значення $\tau_{\rm H}(L,T)$ напруження, за якого відбувається термофлуктуаційний відрив сегмента від дефекту.

Для достатньо довгих сегментів оцінкою площі петлі гістерезису є величина

$$S = \tau_{\rm H}^2 b^2 L^3 / 2T_0, \qquad (4.2)$$

де T_0 – лінійний натяг дислокації, b – вектор Бюргерса. Ця оцінка відповідає випадку, коли перед відривом сегмент складається з двох парабол, а після нього – з однієї параболи тієї самої кривизни –b τ_H / T_0 , що відповідає наближенню зосередженої сили. Для коротких сегментів необхідно враховувати вплив пружного поля дефекту на конфігурації дислокації до та після відриву. У разі взаємодії з центрами дилатації наближення (4.2) є придатним, якщо L ≥ 50b.

Лінійний натяг дислокації у загальному випадку описується [193] виразом

$$T = \alpha G b^2, \qquad (4.3)$$

де G – модуль зсуву, α – коефіцієнт порядку одиниці. Зокрема, для крайової дислокації він дорівнює

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \left(\ln \frac{r_1}{r_0} - 1 \right),$$
(4.4)

де µ – коефіцієнт Пуассона, r₁ – характеристичний розмір області деформації, r₀ – характеристичний розмір кристала. Для гвинтової дислокації величину лінійного натягу можна оцінити за формулою

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi} \left(\ln \frac{r_1}{r_0} - 1 \right).$$
(4.5)

Приймаючи, що розподіл сегментів за довжинами надається величиною N(L), отримуємо для декременту коливань значення

$$Q^{-1}(T,\tau_{0}) = \int_{L_{min}}^{\infty} \frac{S(L,\tau_{H})N(L)}{2(\tau_{0}^{2}/2\mu)} dL = \int_{L_{min}}^{\infty} L^{3}\left(\frac{\tau_{H}}{\tau_{0}}\right)^{2}N(L)dL, \quad (4.6)$$

де μ – модуль зсуву, τ_0 – амплітуда зовнішнього напруження, $L_{min} = L_H(\tau_0, T)$. Крім того, у (4.6) прийнято, що $T_0 = \mu b^2 / 2$. За відомими функціями H(L, τ) і N(L) вираз (4.6) дає можливість розрахувати амплітудну й температурну залежності дислокаційного гістерезису.

За відсутності зовнішніх напружень довжини дислокаційних сегментів описуються експоненціальним розподілом Келлера [194]:

$$N(L) = \frac{n_0^2}{L_0} \exp(-L/\lambda_0), \qquad (4.7)$$

де N(L)dL – кількість сегментів, що мають довжину від L до L+dL, L₀ – відстань між сильними точками закріплення, n₀ – кількість слабких точок закріплення на відрізку між двома сильними точками, $\lambda_0 = L_0 / n_0$ – середня відстань між точками закріплення.

Вираз (4.7) не враховує впливу ентропії, пов'язаної з коливаннями сегментів, а також зовнішніх напружень, зміни кількості слабких точок закріплення та зміщення дефектів у поперечному напрямку.

Для достатньо довгих сегментів H(L, τ) залежить лише від сумарної сили взаємодії центра закріплення з дислокацією

$$\mathbf{F} = \mathbf{b} \mathbf{L} \mathbf{\tau} \,. \tag{4.8}$$

Тому можна розділити змінні:

 $\tau_{\rm H} = F(T) / bL \tag{4.9}$

та

$$L_{\min} = F(T)/b\tau_0.$$
(4.10)

При цьому функція F(T) є розв'язком рівняння

$$H(F) = kT \ln\left(\xi \frac{v_0}{v}\right).$$
(4.11)

Це дає можливість виключити параметр т_н з рівняння (4.6) і записати декремент у вигляді

$$Q^{-1} = L_{\min}^2 \int_{L_{\min}}^{\infty} LN(L) dL$$
 (4.12)

Звідси випливають такі висновки:

– оскільки $L_{min} \varepsilon функцією лише одного параметра, то й декремент має бути функцією лише того самого параметра <math>F(T)b\tau_0$, тому амплітудні залежності внутрішнього тертя, виміряні за різних температур, мають переходити одна в іншу при зміні масштабу напружень;

– функція F(T) може бути побудована дослідженням залежності $\tau_0(T)$ на розрізах Q⁻¹ = const, далі за рівнянням (4.11) можна побудувати залежність енергії активації від сили F і за залежністю активаційного об'єму – $\frac{dH}{dF}$ від F зробити висновок про характер силової взаємодії дефекту з дислокацією;

 підстановкою формули (4.10) у (4.12) можна отримати вираз для амплітудної залежності внутрішнього тертя, обернення якого дає функцію розподілу сегментів за довжинами

$$N(L) = \operatorname{const}\left\{\tau^{3} \frac{d}{d\tau} \left[\tau^{2} Q^{-1}(\tau)\right]\right\}_{\tau=F/bL}.$$
(4.13)

У випадку, коли N(L) можна апроксимувати степеневою функцією, то за виконання умови (4.8) внески термічних флуктуацій і розподілу відрізків за довжинами в амплітудну залежність внутрішнього тертя є незалежними один від одного, тому величина внутрішнього тертя записується як

$$Q^{-1}(T,\tau) = f_1(T)f_2(\tau).$$
(4.14)

У цьому випадку вигляд функції розподілу визначає характер залежності внутрішнього тертя від амплітуди коливань.

4.2. Моделювання релаксації Бордоні

Релаксація Бордоні є важливим прикладом непружних явищ, пов'язаних з утворенням подвійних перегинів на дислокаціях у ГЦК металах (підрозділ 1.7). Однією з багатьох моделей, розроблених для опису пов'язаних з нею максимумів внутрішнього тертя, є модель Орлова – Дарінського – Рибіна [195].

Розглянемо сегмент дислокації довжиною L, що лежить у канавці y = 0 пайєрлсівського потенціального рельєфу кристала і закріплений на кінцях. Під дією зовнішнього напруження частина сегмента може зміститися у сусідню канавку шляхом утворення та розширення подвійного перегину. Стійкий перегин може утворюватися лише на сегментах довжиною

$$L > L_{\sigma} = 2W_k / \sigma b^2 \tag{4.15}$$

(тут прийнято, що відстань між сусідніми канавками дорівнює довжині вектора Бюргерса).

Енергія пружного відштовхування двох перегинів на відстані r дорівнює

$$U = A/r = \frac{Gb^4\beta}{8\pi r},$$
(4.16)

де G – модуль зсуву, β – орієнтаційний множник.

Під дією цього відштовхування й зовнішнього напруження сегмент прогинається до канавки з координатою

$$y = y_{m} = Nb = \frac{\sigma L^{3} b^{3}}{16A} \left[1 - \left(\frac{2W_{k}}{b^{2}L\sigma}\right) \right]^{2}$$

$$(4.17)$$

з утворенням N парних перегинів. Величину A тут можна виразити через лінійний натяг χ за формулою A = $\chi b^2 / 2$. При цьому дислокація заметує площу

$$S = LNb - \frac{4}{3}N^{3/2}\sqrt{A/\sigma}.$$
 (4.18)

Довжина прямого відрізка у канавці у – у_т дорівнює

$$l_0 = L - 4\sqrt{AN/\sigma b^2}$$
 (4.19)

Будемо вважати, що пік Бордоні пов'язаний з термічно активованим утворенням подвійних перегинів. Він спостерігається за малих значень амплітуди змінних напружень σ_0 , але оскільки вони накладаються на досить великі внутрішні напруження, то утворення перегинів є можливим не тільки на довгих, а й на коротких сегментах.

За температури Т швидкість зародження подвійних перегинів на прямих ділянках довжини 1 сегмента дислокації, що прогнувся, становить:

$$\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dt}} = \frac{\alpha \Delta U}{\mathrm{kT}}, \quad \alpha = v \exp\left(-\frac{2\mathrm{W}_{\mathrm{k}}}{\mathrm{kT}}\right),$$
(4.20)

де

$$\Delta U = b^{2} \left[l_{0} \sigma_{i} - l(t) (\sigma_{i} + \sigma_{0} \sin \omega t) \right] \approx b^{2} \left[l_{0} \sigma_{i} - \Delta l(t) \sigma_{i} \right]$$
(4.21)

– зміна енергії активації ΔW_k внаслідок змінного напруження $\sigma(t)$ з амплітудою σ_0 , σ_i – величина внутрішніх напружень,

$$\Delta l = \frac{\partial l}{\partial N} n + \frac{\partial l}{\partial \sigma} \sigma = 2 \sqrt{\frac{A}{N\sigma_i b^2}} n(t) + \frac{2\sigma_0}{b\sigma_i} \sqrt{\frac{AN}{\sigma_i}} \sin \omega t$$
(4.22)

 подовження прямолінійної ділянки внаслідок утворення нових пар перегинів і руху тих, що утворилися раніше, до кінців сегмента, N – повна кількість подвійних перегинів, а n – кількість тих, що утворилися під дією зовнішнього напруження.

Враховуючи, що $\sigma_0 \ll \sigma_i$, з (4.20 – 4.22) отримуємо:

$$\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dt}} = \beta \sin \omega t - n / \tau, \qquad (4.23)$$

де з урахуванням (4.17):

$$\beta = \frac{\nu b^2 \sigma_0 L}{2T} \left(1 + \frac{2W_k}{\sigma_i b^2 L} \right) \exp\left(-\frac{2W_k}{kT}\right), \qquad (4.24)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8A\nu}{TL} \left(1 - \frac{2W_k}{\sigma_i b^2 L} \right)^{-1} \exp\left(-\frac{2W_k}{kT}\right).$$
(4.25)

Розв'язок (4.23) за t >> т має вигляд:

$$n = \frac{\beta \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \sin \omega t - \frac{\beta \omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \cos \omega t .$$
(4.26)

Перший доданок знаходиться в одній фазі з напруженням $\sigma(t)$ і не робить внеску у втрати за період коливань. Тому останні дорівнюють:

$$\Delta W = -b\sigma_0 \frac{dS}{dn} \int dn(t) = -b\sigma_0 \frac{\beta\omega\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \frac{dS}{dn} \int_{-\pi}^{\pi} \sin\omega t \ d\cos\omega t \,. \qquad (4.27)$$

Звідси, враховуючи, що робота пружної деформації $W = \sigma_0^2 / 2G$, а також формули (4.18) та (4.24), отримуємо:

$$2\pi Q^{-1} = \frac{\Delta W}{W} = \frac{\pi G b^4 \Lambda L^2}{16A} \left(1 + \frac{2W_k}{\sigma_i b^2 L}\right)^2 \left(1 - \frac{2W_k}{\sigma_i b^2 L}\right) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4.28)$$

де $\Lambda = NL - густина дислокацій.$

4.3. Моделювання релаксації напружень, пов'язаної з рухом дислокацій у кристалах

Іншим проявом непружності твердих тіл є релаксація напружень. Розглянемо модель, яка описує цей процес за умови, що його механізм пов'язаний з колективним рухом дислокацій [1; 196]. Швидкість релаксації у цьому випадку визначається формулою

$$\tau = -\zeta Mb\rho v, \qquad (4.29)$$

де ς – орієнтаційний фактор, М – пружний модуль, b – вектор Бюргерса дислокації, ρ – загальна довжина дислокацій, що рухаються, v – швидкість їх руху. Зазвичай вважають, що швидкість руху підкоряється одному з таких законів:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \left(\tau / \tau_0 \right)^m; \tag{4.30}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \exp(-\mathbf{D}/\tau); \tag{4.31}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{A} \exp\left(-\frac{\mathbf{H} - \tau \mathbf{V}^*}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right),\tag{4.32}$$

де v₀, τ_0 , D, A – сталі, τ – напруження, прикладене у площині ковзання, H – енергія активації, V^{*} – активаційний об'єм, T – температура, k – стала Больцмана.

Для лужно-галоїдних кристалів (LiF, KCl) значення т знаходиться у межах 15 - 110, а активаційний об'єм V^{*} становить $10^{-26} - 10^{-25}$ м⁻³ [196]. Для твердого метану енергія активації є близькою до енергії активації самодифузії і дорівнює приблизно 9,6 кДж/моль [56].

За умови, що ковзні дислокації перерізають тільки дислокації лісу, швидкість їх руху описується виразом

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \exp\left(-\frac{\mathbf{H}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\mathbf{V}^* \sigma_{\rm s}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right),\tag{4.33}$$

де σ_s – компонента зсувного напруження, що діє локально на перешкоду.

Звідси за умови $V^*\sigma_{_{S}}>> kT$ для швидкості деформації можна отримати формулу

$$\dot{\gamma}_{d} = \dot{\gamma}_{0} \exp\left(-\frac{H - V^{*}\sigma_{s}}{kT}\right), \qquad (4.34)$$

що відповідає (4.32).

Параметри процесу можна визначити, використовуючи експериментально отримані криві релаксації, з виразів

$$\tau = \tau_{\rm H} \left(1 + \alpha t \right)^{1/(1-m)} \quad (\alpha t >> 1);$$
 (4.35)

$$\tau \ln \tau = -D; \qquad (4.36)$$

$$\mathbf{V}^* = \mathbf{k} \mathbf{T} \left[\frac{\partial \ln \left(-\tau^* \right)}{\partial \tau^*} \right]; \tag{4.37}$$

де $\tau_{\rm H} = \tau$ за t = 0, $\alpha = (m-1)(\dot{\tau}/\tau_{\rm H})$, τ^* – складова напруження, що залежить від температури. Значення m, D та V^{*} істотно залежать від природи кристалів, їх чистоти та температури випробувань. Це дає можливість зробити припущення, що на них суттєво впливають процеси блокування дислокацій.

Розглядаючи рух дислокацій як термічно активований процес їх відриву від центрів закріплення, середню швидкість руху сукупності дислокацій загальною довжиною р можна визначити за формулою

$$\mathbf{v} = \frac{a\omega n}{L} = \frac{a\nu_0 bn}{\lambda L} \exp\left[-\frac{\mathbf{H} - (\tau_{\mathrm{T}} - \tau_{\mathrm{A}})\mathbf{V}^*}{k\mathrm{T}}\right],\tag{4.38}$$

де а – площа, що заметується дислокацією при одиничному акті відриву, λ – відстань між центрами закріплення, n – кількість центрів закріплення на дислокації довжиною L (n \approx L/ λ), ω – імовірність відриву дислокації від центрів закріплення, $v_0 \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, τ_T – межа плинності, τ_A – складова межі плинності, що не залежить від температури. Для гнучкої дислокації а $\approx \lambda^2$. Активаційний об'єм V^{*} $\approx b\lambda^2$. У багатьох випадках активаційний об'єм виражають у вигляді θb^3 . Параметр θ може варіюватися у широких межах. Зокрема, для твердих водню та дейтерію він немонотонно змінюється з температурою і амплітудою деформації від 5 – 10 до приблизно 10⁴ [197]. Межа плинності для лужно-галоїдних кристалів з концентрацією катіонних домішок, нижчою ніж 0,001 ат. %, знаходиться у межах 0,08 – 0,2 кГ/мм² й істотно зростає (до 2,5 – 2,8 кГ/мм²) при введенні таких домішок [196].

3 формул (4.29) та (4.38) можна отримати

$$\dot{\tau} = -M\rho v_0 b^2 \exp\left(-\frac{H - (\tau_T - \tau_A)b\lambda^2}{kT}\right).$$
(4.39)

У процесі релаксації значення H, τ_A та λ можуть змінюватися. Зокрема, утворення комплексів точкових дефектів буде підвищувати енергію активації процесу, а утворення термічно нездоланних центрів закріплення дислокацій – величину τ_A . Дифузія точкових дефектів до дислокації під час її гальмування буде призводити до зменшення λ . Остання величина залежить також від концентрацій домішок, оскільки у багатьох випадках саме вони є центрами закріплення.

4.4 Моделювання впливу взаємодії атомів впровадження на форму та параметри релаксаційних спектрів внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів ніобій – кисень

Питання про характер взаємодії домішкових атомів у твердих розчинах та їх розподіл за позиціями різного типу становить інтерес як з погляду прогнозування стабільності та фізичних властивостей розчину, так і з погляду моделювання процесів розпаду пересичених розчинів. Тверді розчини кисню й азоту в ніобії й танталі є зручними модельними системами для вивчення впливу взаємодії домішок проникнення на їх розподіл за позиціями різного типу в ОЦК металах. Це зумовлено високими розчинностями кисню й азоту в ніобії й танталі, а також відсутністю в цих металах структурних перетворень. Водночас ці системи мають також і великий практичний інтерес, тому що сплави на їх основі широко використовуються в машинобудуванні, електроніці й електротехніці. Внутрішнє тертя є однією з найбільш чутливих до розподілу атомів проникнення фізичних властивостей ОЦК металів. Проте експериментальні дані про вплив взаємодії домішкових атомів на температурні залежності внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів Nb(Ta) – O(N) суперечливі. Це пов'язано з тим, що така взаємодія не призводить до появи додаткових релаксаційних піків, як, наприклад, взаємодія атом проникнення – атом заміщення (підрозділ 2.2), а лише спотворює основний снуківський пік і зміщує його в область високих температур. Асиметрія піка, що спостерігається при цьому, не виходить за межі похибки експерименту.

Як уже зазначалося у підрозділі 2.2, сьогодні існують дві моделі, що пояснюють зміни у спектрі внутрішнього тертя подвійних розчинів впровадження на основі ніобію й танталу, які спостерігаються при підвищенні концентрації домішки. Перша виходить з можливості утворення стійких комплексів з двох, трьох і чотирьох впроваджених атомів, які відрізняються один від одного енергіями активації та ступенями релаксації, а друга – з утворення хаотичного поля деформацій, що призводить до виникнення розподілу часу снуківської релаксації. Сьогодні не існує загальноприйнятого критерію, за яким можна було б розрізнити релаксаційні спектри, зумовлені кількома релаксаційними процесами з близькими значеннями часу релаксації, та спектри, зумовлені наявністю безперервного розподілу часу релаксації.

Розглянемо модель, що описує вплив взаємодії атомів кисню на характеристики релаксаційних спектрів внутрішнього тертя твердих розчинів ніобій – кисень у випадку, коли існує кілька типів комплексів атомів кисню, для яких енергії активації релаксації є різними [119; 198; 199]. При розрахунках можна брати до уваги тільки комплекси типу О-О і не враховувати можливість утворення більш складних комплексів, оскільки, за даними [183], їх вплив на релаксаційний спектр у практично важливих випадках є несуттєвим. Крім того, у літературі відсутні дані про величину форм-факторів тензорів пружних диполів для комплексів, що складаються з трьох і більше атомів кисню.

Згідно з [200], можна виділити чотири типи позицій, у яких значення потенційних енергій атомів проникнення істотно розрізняються: 1) позиції, що відповідають ізольованим атомам кисню, для яких потенційну енергію можна взяти рівною нулю; 2) позиції, розташовані в третій координаційній сфері атома кисню, для яких, відповідно до наявних експериментальних даних [77], енергія іншого атома кисню, що знаходиться в них, дорівнює -0,07 еВ (ця величина близька також до результатів розрахунків [200]); 3–4) позиції, розташовані в 1 і 4' координаційних сферах атома кисню (4' координаційна сфера утворена міжвузловинами, віддаленими від атома кисню на відстань, рівну періоду решітки в напрямках [100], [100], [010], [010], [001] і [001]); в цих позиціях атоми кисню, за даними [200], мають велику позитивну потенційну енергію, тому ймовірність їх знаходження в них є малою навіть при високих температурах.

Кількості позицій кожного типу _η визначаються співвідношеннями:

$$\begin{cases} \eta_1 = \eta - \eta_2 - \eta_3 - \eta_4; \\ \eta_2 = 8n_1 + n_2; \\ \eta_3 = 4n_1 + n_3; \\ \eta_4 = 6n_1 + n_4, \end{cases}$$
(4.40)

де n_i – кількість атомів домішки в позиціях і-го типу, η – загальна кількість позицій для атомів проникнення.

Розподіл атомів кисню за позиціями різного типу, згідно з [201], можна визначити, розв'язуючи систему:

$$\begin{cases} n_{i} = \frac{\eta_{i}}{1 + \exp{\frac{u_{i} - \mu}{kT}}}; \\ n = \sum_{i=1}^{m} n_{i}, \end{cases}$$
(4.41)

де u_i – потенційні енергії домішкових атомів у позиціях і-го типу, μ – хімічний потенціал домішки, k – стала Больцмана, T – температура, m – кількість різних типів позицій для атомів домішки. Для розрахунку сумарної величини внутрішнього тертя з формули (1.20) отримуємо вираз:

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^{m} Q_{0i}^{-1} s h \left[\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0i}} \right) \right], \qquad (4.42)$$

де Q_{0i}^{-1} , E_i та T_{0i} – відповідно, висота, енергія активації і температура і-го піка внутрішнього тертя. Величини E_i і T_{0i} зв'язані між собою формулою Верта – Маркса (1.22).

На рис. 4.1 наведено результати моделювання впливу концентрації кисню на положення та форму релаксаційного спектра внутрішнього тертя твердих розчинів ніобій – кисень. При розрахунках враховано релаксацію поодиноких атомів кисню в позиціях першого типу та релаксацію атомів кисню, пов'язаних у пари. Формфактори тензорів пружних диполів, згідно з [15; 200], прийнято рівними, відповідно, 0,5 і 0,95, а енергії активації цих релаксаційних процесів – 1,14 еВ і 1,21 еВ [77; 183].



Рис. 4.1. Вплив концентрації кисню на температурну залежність внутрішнього тертя сплавів ніобій – кисень. Концентрація кисню: 1 – 0,1 ат. %; 2 – 1 ат. %; 3 – 2 ат. %; 4 – 3 ат. %; 5 – 4 ат. %

Наведені на рис. 4.1 криві нормовано на висоту ідеального снуківського піка, що спостерігався б, якби всі атоми кисню знаходилися в позиціях першого типу. Як видно з рис. 4.1, із зростанням концентрації кисню температура максимуму та його ширина дещо підвищуються. Це якісно відповідає наявним експериментальним даним [77; 79; 85; 114; 117]. На рисунках 4.2 і 4.3 показано розрахункові залежності зсуву температури релаксаційного піка та його асиметрії від концентрації кисню, а також наявні в літературі експериментальні дані для системи Nb – O і близької до неї за властивостями системи Ta – O.



Рис. 4.2. Концентраційна залежність зсуву піка внутрішнього тертя у сплавах ніобій – кисень. Експериментальні точки наведені для систем: 1 – Nb – O [79]; 2 – Ta – O [117]

Як видно з рисунків 4.2, 4.3, є задовільна якісна відповідність між результатами розрахунків й експериментом. Дещо сильніший вплив концентрації атомів кисню на ці властивості, який спостерігається в експерименті, може бути зумовлений тим, що при розрахунках не брали до уваги комплекси з трьох і більше атомів кисню, яким відповідають більш високі енергії активації релаксації і температури піків [106], а також неточністю літературних розрахункових даних про формфактори тензорів пружних диполів ізольованих атомів і двохатомних комплексів кисню, які використовувались у роботі.



Рис. 4.3. Залежність розширення снуківського піка у твердому розчині Nb – О від концентрації кисню (• – експериментальні дані для системи Ta – O [117])

На рис. 4.4 показано залежність співвідношення півширин високотемпературної та низькотемпературної гілок релаксаційного піка від концентрації кисню. Наведені дані дають змогу зробити висновок, що збільшення концентрації кисню неоднозначно впливає на асиметрію піка. За малих концентрацій введення кисню призводить до розширення високотемпературної гілки піка. Проте з подальшим зростанням концентрації кисню пік стає більш симетричним, а далі її збільшення зумовлює розширення низькотемпературної гілки піка порівняно з високотемпературною. Ці результати якісно відповідають даним [79; 117] і можуть бути пояснені наведеними результатами розрахунку зсуву релаксаційного максимуму.



Рис. 4.4. Залежність співвідношення півширин високотемпературної (б₊) та низькотемпературної (б₋) гілок релаксаційного піка від концентрації кисню

Згідно з цими результатами, із збільшенням концентрації кисню основним максимумом стає пік, пов'язаний із релаксацією пар кисень-кисень. За малого вмісту кисню цей максимум виявляється як розширення основного піка, зумовленого релаксацією ізольованих атомів кисню. Із збільшенням концентрації кисню висота цього максимуму зростає, і високотемпературна гілка сумарного піка розширюється. При рівних висотах піків, зумовлених релаксацією поодиноких і пов'язаних у пари атомів кисню, сумарний пік є симетрично розширеним і зсунутим в область високих температур порівняно з ідеальним піком Снука. При цьому півширини його високотемпературної та низькотемпературної гілок є приблизно однаковими.

При подальшому зростанні концентрації кисню сумарний максимум зсувається до температури піка, пов'язаного з релаксацією пар атомів кисню. При цьому розширення його низькотемпературної гілки стає більшим за розширення високотемпературної. При ще більших концентраціях кисню сумарний максимум має наближатися до ідеального максимуму, викликаного релаксацією пар кисень-кисень. Проте це є можливим лише при концентраціях, що не можуть бути реалізовані в експерименті через розпад твердого розчину.

Отримана залежність співвідношення півширин високотемпературної та низькотемпературної гілок релаксаційного піка, так само, як і залежності зсуву його температури та розширення від концентрації домішки проникнення, може бути використана для аналізу механізму виникнення розширення піка. Але цей метод потребує акуратного вимірювання великої серії релаксаційних спектрів для різних концентрацій домішки, що викликає серйозні експериментальні труднощі.

На рис. 4.5 наведено результати моделювання температурної залежності похідної внутрішнього тертя. Як видно з рис. 4.5, вид температурної залежності похідної внутрішнього тертя істотно змінюється при виникненні додаткового релаксаційного процесу порівняно з температурною залежністю похідної ідеального піка Снука. Побудова такої залежності може використовуватися для аналізу механізму розширення релаксаційного піка. Але слід зазначити, що для цього потрібні висока точність вимірювання внутрішнього тертя і температури, а також підвищена кількість некорельованих точок експериментального релаксаційного спектра.



Рис. 4.5. Вплив концентрації кисню на температурну залежність похідної внутрішнього тертя сплавів ніобій – кисень

5. МЕТОДИ АНАЛІЗУ СКЛАДНИХ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Півширина релаксаційних піків часто є більшою, ніж вона має бути для ідеального дебаївського максимуму. Це буває пов'язано з накладанням кількох дебаївських релаксаційних процесів або існуванням розподілу часу релаксації.

Час релаксації може бути неоднаковим за об'ємом кристала внаслідок впливу локального оточення на властивості дефектів, що відповідають за релаксацію. У цьому випадку розподіл часу релаксації вважають неперервним логонормальним [3; 5; 15; 202] і припускають, що його щільність визначається функцією

$$\psi(z) = \frac{\exp\left[-\left(z/\beta\right)^2\right]}{\beta\sqrt{\pi}},\tag{5.1}$$

де $z = \ln(\tau/\tau_m)$, τ_m – найбільш імовірне значення часу релаксації, $\beta = \sqrt{2}\sigma_z$, σ_z – дисперсія z.

Зростання параметра β призводить до зменшення висоти максимуму і збільшення його ширини. Ці зміни описуються функціями $f_2(x,\beta)$, де $\beta = lg(\omega \tau_m)$ та $r_2(\beta) = \frac{\delta_{max}}{\delta_{max id}}$. Аналіз відповідних експери-

ментальних залежностей дає можливість визначення параметра β за допомогою спеціальних таблиць [3; 5]. Здійснена нами апроксимація наведеної у [203] залежності $r_2(\beta)$ дає змогу з похибкою не більше 3 % записати її у вигляді

$$\mathbf{r}_{2}(\beta) = 0,0853\beta^{2} + 0,197\beta + 0,970.$$
(5.2)

Якщо визначити енергію активації релаксації за формулою Верта – Маркса або за частотним зсувом піка, то форма піка може бути описана виразом [5; 203]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \operatorname{sh}\left[\frac{\Delta E}{\operatorname{kr}_2(\beta)}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right],$$
(5.3)

який відрізняється від (1.20) лише тим, що замість енергії активації слід використовувати її ефективне значення, що є у r₂(β) разів меншим.

Крім того, за температурною залежністю в можна зробити висновок про те, чи виникає розподіл часу релаксації внаслідок розподілу енергії активації, передекспоненційного множника τ₀ чи обох параметрів одночасно [3; 5]. У першому випадку β виявляється пропорційним 1/Т, у другому β не залежить від температури. Якщо обидва параметри є розподіленими, але незалежними один від одного, то β^2 є параболічною функцією оберненої температури. Якщо ж вони лінійно залежать один від одного, то параметр В лінійно (але не пропорційно) залежить від неї. Така заміна є правомірною за умови відносно невеликих значень $\beta \le 1,5$ [203]. Вона виконується, зокрема, для снуківської релаксації домішок впровадження в ОЦК металах. За даними [118; 132; 140], у ніобії параметр В залежить від концентрацій атомів впровадження, змінюючись від 0,1 - 0,2 при $\delta_{\text{макс}} \leq 10^{-2}$ до 0,6 - 0,8 при $\delta_{\text{макс}} \approx 10^{-1}$ у подвійних розчинах і до 1 – 1,3 та вище для SI піків. Але за великих значень в в останньому випадку спостерігається розщеплення відповідного піка за температурною шкалою, як це має місце, наприклад, у сплавах Nb – Zr – N.

Якщо спектр складається з декількох релаксаційних процесів, що відбуваються одночасно, виникає проблема його розкладання на складові елементарні піки. Найпростішим є графічне розкладання [5]. Згідно з формулою (1.20), ідеальний дебаївський пік, побудований у гіперболічній сітці, має бути прямолінійним. У разі накладання двох піків графік буде складатися з двох прямих, з'єднаних нелінійною перехідною областю. Параметри лінійних ділянок відповідають параметрам релаксаційних процесів. Недоліками цього методу є його непридатність у випадку, коли накладається більше, ніж два піки, а також порівняно низька точність визначення параметрів релаксації. Крім того, метод є непридатним, коли енергії активації релаксаційних процесів є досить близькими. У разі аналізу пружної післядії графічне розкладання в координатах ln $\varepsilon_{\rm H}$ – t можливе за умови, що часи релаксації для процесів, які накладаються, розрізняються принаймні у кілька разів [5].

У більш складних випадках аналіз спектрів релаксації здійснюють за допомогою EOM [5; 204; 205]. Релаксаційний спектр внутрішнього тертя твердого розчину впровадження в області релаксації Снука може бути описаний [5] математичною моделлю

$$Q^{-1} = Q_{f}^{-1} \exp\left[-\frac{E_{f}}{RT}\right] + \sum_{i=1}^{n} Q_{0i}^{-1} \operatorname{sh}\left[\frac{E_{i}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0i}}\right)\right], \qquad (5.4)$$

де Q_f^{-1} – передекспонентний множник фону, n – кількість елементарних дебаївських піків, що накладаються, E_f – енергія активації фону, R – універсальна газова стала, n – кількість елементарних піків, Q_{0i}^{-1} – висота і-го елементарного піка, E_i – енергія активації цього піка, T_{0i} – його температура. Згідно з [94], фон можна описати також поліномом другого ступеня. Для твердих розчинів впровадження на основі ОЦК металів фоновою складовою в області снуківської релаксації часто можна нехтувати, оскільки висоти основних піків суттєво перевищують рівень фону.

Якщо піки, що накладаються, зумовлені релаксацією домішок впровадження у розбавлених твердих розчинах, то енергію активації максимуму можна визначити за формулою Верта – Маркса [5]. Основною проблемою аналізу складних спектрів є визначення кількості п та параметрів (Q_{0i}^{-1} , E_i) елементарних піків за експериментальною залежністю внутрішнього тертя від температури. Зазвичай для цього використовують критерій:

$$S = \sum_{j=1}^{m} \left(Q_j^{-1} - Q^{-1}(T_j) \right)^2 = \min, \qquad (5.5)$$

де Q_j^{-1} – експериментальне значення внутрішнього тертя за температури T_j , $Q^{-1}(T_j)$ – значення, яке розраховане для тієї самої температури на основі моделі (5.4), m – кількість емпіричних точок. Для знахо-
дження параметрів, що задовольняють умову (5.5), зазвичай використовують лінійний або нелінійний метод найменших квадратів, а також різні ітераційні процедури.

Лінійний метод найменших квадратів, як правило, застосовують, якщо температури та енергії активації основних максимумів відомі й треба лише визначити їх висоти [206]. Процедура його реалізації може бути такою [186 – 188].

Відповідно до формули (1.20) величину внутрішнього тертя за температури Т_і можна записати у вигляді:

$$\varphi(\mathbf{x}_{j}) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{A}_{i} \operatorname{sh}[\mathbf{B}_{i}(\mathbf{x}_{j} - \mathbf{c}_{i})], \qquad (5.6)$$

де $A_i = Q_{0i}^{-1}$, $B_i = E_i$, $x_j = 1/T_j$, $c_i = 1/T_{0i}$.

Якщо температури піків відомі (у деяких випадках їх можна досить точно визначити за виглядом релаксаційного спектру), то згідно з формулою Верта-Маркса (1.22),

$$B_i = \frac{1}{c_i} \ln \frac{k}{hfc_i} .$$
(5.7)

Таким чином, невідомими величинами залишаються висоти окремих піків A_i. Для їх знаходження необхідно розв'язати таку систему рівнянь:

$$\sum_{j=1}^{n} \left[y_{j} - \phi(x_{j}) \right] \frac{\partial \phi(x_{j})}{\partial A_{1}} = 0;$$

$$\sum_{j=1}^{n} \left[y_{j} - \phi(x_{j}) \right] \frac{\partial \phi(x_{j})}{\partial A_{2}} = 0;$$

$$\sum_{j=1}^{n} \left[y_{j} - \phi(x_{j}) \right] \frac{\partial \phi(x_{j})}{\partial A_{n}} = 0,$$
(5.8)

де Y_j – величина внутрішнього тертя за температури T_j, n – кількість експериментальних точок.

3 формули (5.6) випливає, що

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{x}_{j})}{\partial \mathbf{A}_{j}} = \operatorname{sh}[\mathbf{B}_{i}(\mathbf{x}_{j} - \mathbf{c}_{i})] = \mathbf{S}_{ij}, \qquad (5.9)$$

Тому система (5.8) може бути переписана у вигляді:

$$A_{1}\sum_{j=1}^{n} S_{1j}^{2} + A_{2}\sum_{j=1}^{n} S_{1j}S_{2j} + \dots + A_{n}\sum_{j=1}^{n} S_{1j}S_{nj} = \sum_{j=1}^{n} y_{j}S_{1j};$$

$$A_{1}\sum_{j=1}^{n} S_{2j}S_{1j} + A_{2}\sum_{j=1}^{n} S_{2j}^{2} + \dots + A_{n}\sum_{j=1}^{n} S_{2j}S_{nj} = \sum_{j=1}^{n} y_{j}S_{2j};$$

$$(5.10)$$

$$\dots$$

$$A_{1}\sum_{j=1}^{n} S_{nj}S_{1j} + A_{2}\sum_{j=1}^{n} S_{nj}S_{2j} + \dots + A_{n}\sum_{j=1}^{n} S_{nj}^{2} = \sum_{j=1}^{n} y_{j}S_{nj}$$

або

де

$$T_{ik} = \sum_{j=1}^{n} \left\{ sh\left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{0i}} \right) sh\left(\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{0k}} \right) \right) \right] \right\},$$
(5.12)

 $E_i(E_k), T_{0i}(T_{0k})$ – відповідно, енергія активації та температура і-го (к-го) елементарного піка,

$$Z_{i} = \sum_{j=1}^{n} y_{i} \operatorname{sh}\left[\frac{E_{i}}{R}\left(\frac{1}{T_{j}} - \frac{1}{T_{0i}}\right)\right], \qquad (5.13)$$

 y_i – значення внутрішнього тертя за температури T_j . Величини T_{ik} та Z_i відомі, тому система 5.11 є системою N лінійних рівнянь з N невідомими, яку можна розв'язати одним із відомих методів, наприклад методом Гауса.

Похибка визначення висот основних піків для модельних спектрів, що відповідають температурним залежностям внутрішнього тертя сплавів ніобію в області снуківської релаксації, не перевищує 10 %, а температур – ± 5 К.

У багатьох випадках використання лінійного методу найменших квадратів є неприйнятним. Тоді використовують його нелінійні модифікації або ітераційні процедури [5; 204; 205]. Найпростішою є ітераційна процедура пошуку мінімуму функціонала (5.5), за якою на кожному кроці чергове наближення визначають за допомогою лінійного методу найменших квадратів [205]. За своєю сутністю вона еквівалентна використанню методу найшвидшого спуску і має властиві цьому методу переваги й недоліки. Серед останніх слід вказати на погану збіжність у разі яружних функціоналів [207], до яких зазвичай належить і функціонал (5.5).

Специфічними проблемами, які виникають при використанні методу найменших квадратів, є необхідність забезпечення невід'ємних значень параметрів моделі та нерівноточність експериментальних даних. Це призводить до необхідності суттєвого ускладнення алгоритмів реалізації методу або до збільшення ймовірності отримання помилкових результатів аналізу. Тому більш доцільним є використання складніших, але надійніших процедур розв'язування задач умовної нелінійної оптимізації [207 – 209], до яких можна віднести задачу мінімізації функціонала (5.5). Деякі з таких процедур реалізовано у стандартних прикладних пакетах обробки даних MS Excel, MathCad, Origin тощо.

При побудові й аналізі математичних моделей складних релаксаційних спектрів методами нелінійної оптимізації виникає низка проблем, які залишаються невирішеними. Першою з них є обрання критеріїв адекватності одержуваних моделей та оцінювання довірчих інтервалів для отримуваних значень їх параметрів. Звичайні критерії, що використовуються у регресійному аналізі, не завжди є придатними. Проблема полягає в тому, що обрання критеріїв адекватності має відповідати меті та завданням моделювання, тому в різних випадках слід застосовувати різні критерії. Умова (5.5) не може бути обрана як критерій адекватності, оскільки із збільшенням кількості піків, на які розкладають аналізований спектр, можна отримати як завгодно мале значення S.

Іншою проблемою є те, що цільова функція, яку мінімізують при підборі параметрів моделі, не є унімодальною. Зазвичай використання процедур нелінійної оптимізації призводить до знаходження одного з найближчих до початкового наближення локальних екстремумів досліджуваного функціонала. Крім того, статистичні критерії адекватності моделі задовольняються не тільки в точках екстремумів, а й поблизу них.

Тому виникає проблема побудови системи критеріїв, яка б містила основний та додаткові критерії адекватності. Такими критеріями можуть бути, наприклад, характер зміни (зростання чи згасання) вихідних параметрів при заданих малих змінах вхідних параметрів моделі, мализна зміни вихідних параметрів при малих змінах вхідних тощо.

У спектральному аналізі використовують метод перевірки коректності обраної кількості піків моделі, заснований на використанні критерію Фішера [210]. При цьому знаходять середньоквадратичне відхилення експериментальних точок від суми отриманих піків Δ_1 і середньоквадратичну похибку вимірювання експериментальних точок Δ_2 . Кількість степенів вільності беруть рівною кількості експериментальних точок, а рівень значущості обирають у межах 0,90 – 0,99. Розкладення спектра вважають коректним, якщо

$$\Delta_1^2 / \Delta_2^2 \le F$$
 $i \quad \Delta_2^2 / \Delta_1^2 < F$, (5.14)

де F – критерій Фішера для заданих рівня значущості та кількості степенів вільності. Порушення першої умови свідчить про недостатність прийнятої при аналізі кількості піків, а порушення другої – про невиправдано велику кількість піків. У практиці для складних спектрів швидкість зменшення величини S із зростанням кількості піків, на які розкладається спектр, є малою. Тому в багатьох випадках використання критерію Фішера (5.14) не дає можливості визначити реальну кількість піків з точністю, яка потрібна для подальшого використання результатів моделювання.

При обранні критеріїв адекватності моделі слід враховувати цілі моделювання. Типовими задачами, для яких використовують результати вивчення релаксаційних спектрів, є визначення загального рівня згасання досліджуваного матеріалу в заданих діапазонах температур і частот; дослідження параметрів взаємодії домішок впровадження зі структурними дефектами та іншими домішками; дослідження процесів розпаду твердих розчинів тощо. Виходячи з цих завдань, можна сформулювати суттєво різні цілі аналізу релаксаційних спектрів. Ними можуть бути: найбільш точне відновлення форми спектра для заданого матеріалу при заданих умовах; найбільш точне визначення параметрів елементарних релаксаційних процесів та піків, що їм відповідають; прогнозування зміни форми спектра при заданій зміні умов його вимірювання чи параметрів матеріалу тощо. Зрозуміло, що критерії адекватності, які відповідають різним цілям моделювання, мають бути різними.

Інша проблема, як уже зазначалося, полягає в тому, що у загальному випадку функціонал S має декілька мінімумів. Тому виникає додаткова проблема обрання того з них, який найбільшою мірою відповідає прийнятому критерію адекватності моделі. Якщо метою моделювання є відновлення форми спектра, то, як правило, необхідно шукати глобальний мінімум цього функціонала. Але в інших випадках один із локальних мінімумів може забезпечити кращу відповідність обраної сукупності критеріїв адекватності.

Традиційні методи аналізу складних релаксаційних спектрів було розроблено тоді, коли можливості їх комп'ютерної реалізації були набагато гіршими, ніж сьогодні. Сучасні пакети прикладного програмного забезпечення дають змогу використовувати для аналізу спектрів процедури та методи умовної нелінійної оптимізації, що дає можливість варіювати у широких межах як постановку задачі аналізу спектрів, так і вибір алгоритмів її розв'язування. Ідея застосування таких методів у задачах аналізу складних спектрів виникла вже давно [211 – 213], але тільки сьогодні вони починають широко використовуватися на практиці.

Схема використання побудови моделі складного релаксаційного спектра може бути такою [214; 215].

Спочатку обирають кількість п елементарних піків, на які буде розкладатися експериментальний спектр. Потім задають початкові значення температури, енергії активації та висоти кожного елементарного піка. Початкові значення температур і висот піків можуть бути задані довільно у межах певного діапазону. Як показали результати виконаних обчислювальних експериментів, початкові температури піків доцільно обирати в межах того інтервалу температур, для якого одержано аналізований спектр. При виході за межі цього діапазону виникає ймовірність отримання результатів, що не мають фізичного змісту внаслідок накопичення похибок, які не враховуються при розрахунку значення параметра S. Значення енергій активації елементарних піків можуть бути розраховані за формулою Верта - Маркса (1.22). У багатьох випадках енергія активації є більш стійкою характеристикою релаксаційного піка, ніж його температура. Але обчислювання температури за формулою Верта – Маркса потребує використання ітераційної процедури, оскільки рівняння (1.22) нерозв'язне відносно температури. У окремих випадках можна застосовувати отриману нами апроксимацію:

$$T_0 = 12,89967 + 2,706674f^{0,14139} + (-0,04547 + 0,04929f^{0,003245})E, (5.15)$$

яка дає похибку не більше, ніж 1 % для діапазону 300 – 800 К при частотах f від 20 до 60 Гц.

Після цього для температур, що відповідають емпіричним даним, за формулою (4.42) розраховують значення внутрішнього тертя і знаходять величину

$$\mathbf{S}_{j} = \left[\mathbf{Q}_{j}^{-1} - \mathbf{Q}^{-1}(\mathbf{T}_{j}) \right]^{2},$$
(5.16)

де Q_j – емпіричне значення для температури T_j. Потім підраховують суму квадратів відхилень теоретичних значень від експериментальних

 $\mathbf{S} = \sum_{j=1}^m \mathbf{S}_j$, яку використовують як цільовий функціонал, що мінімізу-

ється.

Мінімізація може бути здійснена за допомогою квазіньютонівських методів або методу спряжених градієнтів [207 – 210]. Залежно від спектра, що аналізується, кількість ітерацій, потрібних для знаходження набору параметрів, які відповідають мінімуму цільового функціонала, зазвичай знаходиться у межах від кількох десятків до декількох сотень.

Однією з проблем, що виникають при аналізі складних релаксаційних спектрів, є невизначеність точного вигляду функціонала

$$S(T_{oi}, Q_{0i}^{-1}, T_j) = \sum_{i=1}^{n} \left[Q_j^{-1} - Q^{-1}(T_j) \right]^2.$$
(5.17)

Результати обчислювальних експериментів [214; 215] з аналізу модельних спектрів дають змогу припустити, що він має такі властивості.

1. Нехай кількість п елементарних піків, на які розкладають спектр, збігається з дійсною кількістю релаксаційних процесів, що відбуваються, і висоти піків є великими порівняно зі стандартним відхиленням експериментальних точок. У цьому випадку незалежно від обрання початкового наближення ми отримаємо з точністю до перенумерації максимумів один і той самий набір параметрів елементарних піків, що є близьким до істинних параметрів процесів, які призводять до появи аналізованого спектра. Тому можна вважати, що функціонал (5.17) має на області $T_{0i} \in [T_{j \min}, T_{j \max}]$ тільки п еквівалентних з погляду фізичної моделі мінімумів, які задовольняють умову $T_{0i} < T_{0j}$ для і < j та відповідають адекватній моделі реального спектра. Такий функціонал далі будемо називати квазіунімодальним на області $T_{0i} \in [T_{j \min}, T_{j \max}]$.

2. Нехай кількість п елементарних піків, на які розкладають спектр, перевищує дійсну кількість релаксаційних процесів, що відбуваються, і висоти піків є великими порівняно зі стандартним відхиленням експериментальних точок. У цьому випадку функціонал (5.17) має на області $T_{0i} \in [T_{j \min}, T_{j \max}]$ декілька нееквівалентних мінімумів, один з яких може відповідати набору параметрів, що є близькими до істинних параметрів процесів, які призводять до появи аналізованого спектра. Такий набір додатково містить фіктивні піки з малими або нульовими висотами. Слід зазначити, що цей набір необов'язково відповідає глобальному мінімуму функціонала (5.17). Загальна кількість мінімумів функціонала (5.17) зростає із збільшенням кількості піків, на які розкладають емпіричний спектр. Одночасно підвищується чутливість результатів розв'язання до обрання початкового наближення.

Зазвичай реальний спектр може містити елементарні піки, висоти яких не є великими порівняно зі стандартним відхиленням експериментальних точок. Це може призводити до відхилення властивостей функціонала 5.17 від властивостей 1 і 2. Основна відмінність полягає в тому, що максимальне значення п, для якого функціонал 5.17 є квазіунімодальним на області $T_{0i} \in [T_{j \min}, T_{j \max}]$, буде меншим за реальну кількість елементарних піків в аналізованому спектрі. У цьому випадку воно буде близьким до кількості піків, висоти яких є великими порівняно зі стандартним відхиленням експериментальних точок.

Модель спектра, призначену для вивчення механізмів релаксації, будемо вважати адекватною у випадку, коли вона правильно відображає кількість релаксаційних процесів, що відбуваються, співвідношення між висотами основних піків, а також (у межах припустимої похибки) основні параметри цих піків – температури, енергії активації та висоти.

Таким чином, можна зробити висновок, що адекватна модель релаксаційного спектра має включати таку кількість піків, яка відповідає максимальному значенню n, за якого функціонал (5.17) є квазіунімодальним на області $T_{0i} \in [T_{j \min}, T_{j \max}]$, або дещо (на 1 – 2 піки) перевищує це значення. Такий висновок дає змогу суттєво звузити область значень n, серед яких шукають адекватну модель досліджуваного спектра.

З погляду сказаного вище, процедура побудови моделі може бути такою. На першому етапі визначають мінімальну та максимальну кількість елементарних піків, для якої модель буде задовольняти критерію Фішера (5.14). На другому етапі визначають, за яких кількостей елементарних піків моделі функціонал (5.17) буде квазіунімодальним або близьким до нього. На третьому етапі здійснюють перевірку моделей, одержаних для відповідних значень кількості елементарних піків, за фізичними критеріями. Якщо цим критеріям задовольняють декілька моделей, то як адекватну доцільно обрати ту, якій відповідає менша кількість елементарних піків.

Нижче подано результати аналізу за наведеною методикою модельного спектра, параметри якого зазначено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Параметр	Номер піка				
	Ι	II	III	IV	V
T _{0i} , K	570	620	650	690	750
$Q_{0i}^{-1} \cdot 10^{3}$	0,5	3,8	5,9	3,6	4,2

Параметри елементарних піків модельного спектра

Для імітації експериментальної похибки до суми елементарних піків додавали випадкові числа, які були нормально розподілені з середнім $\overline{\zeta} = 0$ та стандартним відхиленням, що мало значення в межах від 0,1 до 0,4. У випадках, коли сума висот елементарних піків та похибки експерименту була від'ємним числом, значення внутрішнього тертя було взято як рівне нулеві. Таке трапилось у декількох точках на межах спектрів. При цьому від'ємні значення, що замінювалися, не перевищували за абсолютною величиною 1 % від висоти загального релаксаційного піка. Графіки використаних модельних спектрів наведені на рис. 5.1. Приклад розкладання модельного спектра на п'ять елементарних піків показаний на рис. 5.2.

Результати аналізу показують, що в усіх випадках використана процедура дає змогу отримати адекватні моделі релаксаційних спектрів, але у разі, коли похибка емпіричних точок не є малою порівняно зі значеннями внутрішнього тертя, знайдені значення параметрів моделі також можуть містити досить велику похибку. Зокрема, у випадку s = 0,1 похибка визначення висот піків становила приблизно 6 К для малого за висотою піка 1 і менше ніж 1 К для інших піків. Похибка визначення висоти дорівнювала приблизно 8 % для першого піка і менше ніж 5 % для інших. Для s = 0,4 перший пік надійно не визнача-

вся. Похибка температур інших піків була у межах 5 – 25 К, а похибка їх висот – у межах 5 – 45 %.



Рис. 5.1. Модельні релаксаційні спектри внутрішнього тертя для різних значень стандартного відхилення s.



Рис. 5.2. Результати розкладання модельного спектра (табл. 5.1) на 5 елементарних піків: – задані точки модельного спектра, —— – розрахований спектр, – – – – елементарні піки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Постников В.С. Физика и химия твердого тела. – М.: Металлургия, 1978. – 544 с.

2. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. – М.: Металлургия, 1974. – 352 с.

3. Новик А.С. Атомная релаксация в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1985. – 410 с.

4. Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – 282 с.

5. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях / Блантер М.С., Пигузов Ю.В., Ашмарин Г.М. и др. – М.: Металлургия, 1991. – 248 с.

6. Внутреннее трение ниобия, закаленного с предплавильных температур / Аракелов А.Г., Блантер М.С., Киссиль А.Е. и др. // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 35, № 4. – С. 826 – 831.

7. Ильин С.И., Дунаев Ф.Н., Яковлев Г.П. О дополнительном вкладе в магнитоупругое внутреннее трение // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 113 – 116.

8. Особенности структурного состояния и сверхпроводящих характеристик сплава НТ-50 после криогенного волочения в ультразвуковом поле / О.И. Волчок, М.Б. Лазарева, В.С. Оковит и др. // Чистые металлы: Сборник докладов 7-го международного симпозиума / Под ред. В.М. Ажажи, Г.Г. Девятых, В.И. Лапшина и др. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. – С. 198 – 201.

9. Полоцкий И.Г., Голуб Т.В., Кашевская О.Н. Особенности амплитудной зависимости внутреннего трения и модуля Юнга в сплавах на основе меди // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 133 – 137.

10. Глей В.А., Лежненко Е.Б., Максимюк П.А. Изучение внутреннего трения и модуля Юнга титана и некоторых его сплавов // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 153 – 156. 11. Мазманиди В.И., Мищенков Е.Н., Тавадзе Ф.Н. Влияние коррозионных поражений на внутреннее трение и модуль упругости металлов, испытанных на усталость // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 167 – 170.

12. Установка для изучения температурной и амплитудной зависимости внутреннего трения методом вынужденных колебаний консольного образца / Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Пигузов Ю.В. и др. // Заводская лаборатория. – 1969. – Т. 35, № 10. – С. 1261 – 1262.

13. Теплов В.А. Максимум Снука – Кестера в сталях, легированных молибденом // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 85 – 92.

14. Изучение влияния облучения электронами на мартенситное превращение в железоникелевых сплавах методом внутреннего трения / П.Л. Грузин, Е.С. Мачурин, А.А. Васильев, В.Ю. Фомичев // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. – Каунас: КПИ, 1974. – С. 149 – 152.

15. Берри Б., Новик А. Неупругость и внутреннее трение, обусловленные точечными дефектами в кристаллах // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1969. – Т. 3, Ч. А. – С. 11 – 60.

16. Криштал М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 375 с.

17. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Исследование взаимодействия и диффузии примесей в сплавах ниобия методом внутреннего трения // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 146 – 150.

18. Диффузия кислорода в ниобии / В.Е. Бахрушин, А.В. Новиков, Ю.А. Павлов, Н.В. Рослякова // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 5. – С. 71 – 74.

19. Постников В.С. Состояние и перспективы развития акустической спектроскопии // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 5 – 19.

20. Ковалев А.И., Печенежский В.И. Влияние примесей на температурную зависимость внутреннего трения стабилизированной двуокиси циркония // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 156 – 159.

21. Внутреннее трение монокристалла $Li_2B_4O_7$ / Биланич В.С., Байса Н.Д., Ризак В.М. и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, $N_2 1. - C. 80 - 83.$

22. Бурбело Р.М., Давидовский В.М., Максимюк П.А. Внутреннее трение, обусловленное распадом вакансионных комплексов в монокристаллах кремния // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 157 – 163.

23. Шипило В.Б., Шишенок Н.А., Мазовко А.В. Модули упругости и внутреннее трение в кубическом нитриде бора // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 1153 – 1156.

24. Александров Л.Н., Зотов М.И., Сурин Б.П. Отжиг дефектов в кремнии, облученном нейтронами // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 165 – 167.

25. Влияние рентгеновского облучения на внутреннее трение в кремнии / Кулиш Н.П., Максимюк П.А., Мельникова Н.А. и др. // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1257 – 1258.

26. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Металлургия, 1988. – 574 с.

27. Онанко А.П., Подолян А.А., Островский И.В. Влияние ультразвуковой обработки на внутреннее трение в кремнии // Письма в журнал технической физики. – 2003. – Т. 29, № 15. – С. 40 – 44.

28. Фантози Г., Еснов К., Гобэн П. Релаксация Бордони в алюминии // Механизмы внутреннего трения в твердых телах. – М.: Наука, 1976. – С. 80 – 84.

29. Мэзон У.П. Предисловие // Физическая акустика. – Т. 3, Ч. А. – М.: Мир, 1969. – С. 8 – 10.

30. Энгельке Х., Зегер А. Успехи в истолковании релаксации Бордони в кубических гранецентрированных металлах // Механизмы

релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 114 – 120.

31. Шермегор Т.Д. Механическая релаксация в твёрдых телах // Релаксационные явления в твёрдых телах / Под ред. В.С. Постникова. – М: Металлургия, 1968. – С. 31 – 43.

32. Bordoni and Hydrogen Snoek - Köster Relaxation in Palladium/ Hauptmann G., Ulfert W., Kronmüller H., Seeger A. // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 52.

33. Сапожников К.В., Кустов С.Б. Акустопластический эффект и внутреннее трение монокристаллов алюминия на различных стадиях деформирования // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 10. – С. 1794 – 1800.

34. Кетова В.П., Печеркина Н.Л., Павлов В.А. Изучение дислокационной структуры ОЦК металлов по низкотемпературным спектрам внутреннего трения // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Гл. ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 62 – 65.

35. Mazzolai F.M., Nuovo M. A new internal friction peak and the hydrogen cold-work peak in Ta and Nb // Solid State Communications. – 1969. - V. 7, No 1. - P. 103 - 108.

36. Мюльбах Г. Влияние дислокационных субструктур на дислокационную релаксацию в монокристаллах молибдена // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 120 – 123.

37. Suzuki S., Seeger A. The Dislocation Relaxation by Kink-Pair Formation on Screw Dislocations in High-Purity Molybdenum // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 53.

38. Влияние пластической деформации на форму и параметры низкотемпературного пика внутреннего трения в ниобии / В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, Ю.А. Семеренко // Физика низких температур. – 1999. – Т. 25, № 7. – С. 748 – 757.

39. Kuramochi N., Mizuyashi H., Okuda S. Low Temperature Dislocation Internal Friction in Hydrogen-Free Niobium // Physica Status Solidi. – 1987. – V. 104, № 1. – P. 453 – 467.

40. Механические свойства и структурные параметры поли- и монокристаллического тантала разной чистоты в области температур 4,2...300 К / В.М. Ажажа, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркина и др. // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы: Сборник докладов 8-го международного симпозиума / Под ред. В.М. Ажажи, В.И. Лапшина, И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 174 – 179.

41. Дрожжин А.И., Антипов С.А. Дислокационные максимумы внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 4.

42. Капустин Ю.А. К природе высокотемпературного внутреннего трения в пластически деформированном монокристаллическом кремнии // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 13.

43. Алехин В.П., Шоршоров М.Х. О механизме релаксационных процессов в полупроводниковых кристаллах в области низких напряжений и температур // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 152 – 156.

44. Супрун И.Т. Температурная и частотная зависимости нестационарного дислокационного внутреннего трения // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 12 – 15.

45. Голосовский М.А., Сойфер Я.М. Влияние света на дислокационное внутреннее трение и дислокационный заряд в кристаллах NaCl с F-центрами // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 180 – 184.

46. Лебедев А.Б. Амплитудно-зависимый дефект модуля упругости в основных моделях дислокационного гистерезиса // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1214 – 1221.

47. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.

48. Фистуль В.И., Яковенко А.Г., Шелонин Е.А. Амплитудозависимое внутреннее трение в пластически деформируемом германии // Легирование полупроводников. – М.: Наука, 1982. – С. 206 – 209. 49. Тяпунина Н.А., Красников В.Л., Белозерова Э.П. Влияние магнитного поля на неупругие свойства кристаллов LiF // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 6. – С. 1035 – 1040.

50. Влияние магнитного поля на дислокационную неупругость и пластичность кристаллов LiF с различными примесями / Н.А. Тяпунина, В.Л. Красников, Э.П. Белозерова, В.Н. Виноградов // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 1. – С. 95 – 100.

51. Даринская Е.В., Хартманн Е. О влиянии концентрации точечных дефектов в кристаллах NaCl и LiF на поле насыщения магнитопластического эффекта // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 11. – С. 2013 – 2016.

52. Дацко О.И., Алексеенко В.И. Внутреннее трение в магнитообработанном материале с дислокациями // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 7. – С. 1234 – 1236.

53. Дацко О.И. Дислокационное внутреннее трение материала с вакансиями в импульсах слабого магнитного поля // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 289 – 290.

54. Исследование взаимодействия примесных атомов с дефектами структуры в меди методами внутреннего трения и остаточного электросопротивления / А.В. Ловчиков, В.М. Бейлин, Ю.В. Пигузов, В.Н. Федоров // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неорганических материалов. – М.: Наука, 1989. – С. 112 – 116.

55. Влияние температуры и деформации на амплитудозависимое внутреннее трение в алюминии / Голяндин С.Н., Кустов С.Б, Сапожников К.В. и др. // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 10. – С. 1839 – 1844.

56. Большуткин Д.Н., Леонтьева А.В., Строилов Ю.С. Пластическая релаксация напряжений в кристаллическом метане // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 69 – 73.

57. Криштал М.А., Русанов Е.А., Выбойщик М.А. Об одном механизме зернограничной релаксации // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 25 – 28.

58. Ашмарин Г.М., Жихарев А.И., Шведов Е.А. Зернограничная релаксация и межкристаллитная внутренняя адсорбция в твердых ра-

створах замещения на основе железа // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 127 – 132.

59. Гриднев В.Н., Ефимов А.И., Яковенко П.Г. Влияние легирования и температуры отжига на высокотемпературное внутреннее трение ниобия // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 74 – 77.

60. Внутреннее трение и изменение модуля Юнга в сплаве Mg-Ni-Y, обусловленное переходом из аморфного состояния в нанокристаллическое / Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, И.Г. Бродова, А.Н. Манухин // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 561 – 566.

61. Кобелев Н.П., Колыванов Н.Л., Хоник В.А. Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном аморфном сплаве // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 12. – С. 2124 – 2130.

62. Упругие и неупругие характеристики распадающихся твердых растворов галогенидов щелочных металлов // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 163 – 166.

63. Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Даринский Б.М. Механизмы низкочастотных механических потерь в несобственном сегнетоэлектрике Gd₂(MoO₄)₃ // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 175 – 180.

64. Даринский Б.М., Калинин Ю.Е., Сайко Д.С. Релаксационные явления в аморфных металлических сплавах // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неорганических материалов. – М.: Наука, 1989. – С. 3 – 13.

65. Внутреннее трение при хрупко-пластичном переходе / Галкин А.А., Дацко О.И., Варюхин В.Н. и др. // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 86 – 88.

66. Головин С.А., Головин И.С. Структура твердых растворов. Релаксационные эффекты, обусловленные растворенными атомами. – Москва – Тула: РГТУ (МАТИ) – ТулГУ, 1999. – 62 с.

67. Kaim R.E., Palmer D.W. Irradiation induced lattice site change of oxygen in niobium // Philosophical Magazine A. – 1979. – V. 40, N_{2} 2. – P. 279 – 296.

68. Матяш П.П., Скакун Н.А., Дикий Н.П. Использование каналирования протонов для определения местоположения кислорода, растворенного в монокристаллах ниобия // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1974. – Т. 19, № 1. – С. 31 – 33.

69. Hiraga K., Onozuka T., Hirabayashi M. Locations of Oxygen, Nitrogen and Carbon Atoms in Vanadium, Determined by Neutron Diffraction // Materials Science and Engineering. -1977. - V. 27, $N_{\rm P} 1. - P. 35 - 38$.

70. Местоположение атомов азота в ниобии / Н.А. Скакун, П.А. Светашев, В.Е. Сторижко, А.Г. Страшинский // Физика твердого тела. – 1984. – Т. 26, № 10. – С. 3188 – 3190.

71. Бахрушин В.Е. Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций. – Запорожье: ГУ "ЗИГМУ", 2001. – 248 с.

72. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

73. Блантер М.С. Определение кислорода и азота в металлах VA группы методом внутреннего трения // Заводская лаборатория. – 1978. – Т. 44, № 1. – С. 32 – 36.

74. Powers R.W., Doyle M.V. Some Internal Friction Studies in Columbium // Journal of Metalls. – 1957. – V. 9, № 10. – P. 1285 – 1288.

75. Powers R.W., Doyle M.V. Diffusion of interstitial solutes in the group V transition metals // Journal of Applied Physics. -1959. - V. 30, $N_{2} 4. - P. 514 - 524.$; Trans AIME. -1959. - V. 215. - P. 655.

76. Уэрт Ч. Определение коэффициентов диффузии примесей методами неупругости // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – Т.3, Ч. А. – М.: Мир, 1969. – С. 61 – 98.

77. Gibala R., Wert C. Clustering of Oxygen in Solid Solutions in Niobium. I. Experimental // Acta Metallurgica. -1966. - V. 14, No 9. - P. 1095 - 1103.

78. Igata N., Kohyama A., Dollins C.C. Electron Bombardment of Niobium Containing Interstitial Impurities // Met. Fraus. -1971. - V. 2, $N_{2} 5. - P. 1490 - 1491.$

79. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П. О существовании комплексов атомов кислорода в ниобии по данным внутреннего трения // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 64, вып. 3. – С. 504 – 510.

80. Новые максимумы внутреннего трения в ОЦК металлах, закаленных от предплавильных температур / Блантер М.С., Иванов И.И., Гарбузова Н.Е. и др. // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 97 – 102.

81. Ahmad M.S., Szkopiak Z.S. Snoek Relaxation Peaks in Solid Solutions of Niobium // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1970. - V. 31, No 8. - P. 1799 - 1804.

82. Szkopiak Z.S. The Snoek Peaks in Niobium – 25 at. % Tantalum Alloy // Nuovo Cimento. – 1976. – V. 33B, N_{2} 1. – P. 293 – 301.

83. Cantelli R., Szkopiak Z.C. Substitutional-Interstitial Interactions in Niobium-Titanum Alloys. An Internal Friction Study // Applied Physics. -1976. - V. 9, No 2. - P. 153 - 160.

84. Seeger A.A. Theory of the Snoek-Kester Relaxation in Metals // Physica Status Solidi. – 1979. – V. A55. – P. 457 – 468.

85. Accurate Determination of Activation Enthalpies Associated with Stress Induced Migration of Oxygen and Nitrogen in Tantalum and Niobium / Weller W., Li C.Y., Zhang J.X. et al. // Acta Metallurgica. – 1981. – V. 29, No 6. – P. 1047 – 1054.

86. Связь релаксационного спектра внутреннего трения со структурным состоянием в сплаве на основе ниобия / Гриднев В.Н., Кушнарева Н.Н., Минаков В.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 44, № 3. – С. 575 – 582.

87. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П., Климов В.В. Строение твердого раствора и напряжение течения сплава Nb-Zr-C // Металлофизика. – 1987. – № 4. – С. 39 – 45.

88. Gessier R., Vercaemer C., Guille J. Frottement interiour et properietes mecaniques dans l'air dans l'alliages Nb-5Mo-N // C. r. Acad. Sci. – 1970. – V. C270, № 3. – P. 290 – 293.

89. Mosher D., Dollins C., Wert C. Clustering of Zr and N in Nb. // Acta metallurgica. -1970. - V. 18, No 7. - P. 797 - 803.

90. Кушнарева Н.П., Снежко С.Э. Релаксация Сноека в сплавах Nb-V-N // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 7.

91. Пигузов Ю.В., Вернер В.Д., Ржевская И.Я. Внутреннее трение, обусловленное атомами внедрения в молибдене // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24, № 3. – С. 560 – 562.

92. Неупругие явления в молибдене, обусловленные диффузией / В.И. Баранова, С.А. Головин, М.А. Криштал, М.И. Лернер // Физика и химия обработки материалов. – 1968. – № 2. – С. 61 – 65.

93. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П., Снежко С.Э. Внутреннее трение в молибдене и сплаве Мо – 47 мас.% Re в азотированном состоянии // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 66, № 4. – С. 814 – 816.

94. Haneczok C., Poloczek T, Moron J.W. The Nitrogen Relaxation in Molibdenum // Journal of the Less-Common Metals. – 1984. – V. 98, $N_{2} 1. - P. 33 - 44.$

95. Ritchie I.G., Rawlings R. Snoek Peaks in Ternary Iron-Nitrogen Alloys // Acta Metallurgica. – 1967. – V. 15, № 3. – P. 491 – 496.

96. Van Der Laan J.G., Willemse P.F., Klostermann J.A. Internal Friction Measurements in Iron-Nickel-Carbon Alloys // Scripta Metallurgica. – 1973. – V. 7, № 1. – P. 81 – 88.

97. Ahmad M.S., Szkopiak Z.S. Grain-Size Dependence of Snoek Peaks in Niobium // Journal of Materials Science. -1972. - V. 7, No 6. - P. 701 - 707.

98. Wert C., Zener C. Interstitial Atomic Diffusion Coefficients // Physical Review. – 1949. – V. 76, № 8. – P. 1169 – 1175.

99. Александров Л.Н., Зотов М.Н. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. – Новисибирск: Наука, 1979. – 158 с.

100. Фистуль В.И., Яковенко А.Г., Шелонин Е.А. Определение растворимости меди в германии методом внутреннего трения // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 163 – 167.

101. Структура примесных центров золота в кремнии / В.С. Постников, В.И. Кириллов, Ю.А. Капустин, В.С. Борисов // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 161 – 164.

102. Внутреннее трение в кремнии, обусловленное квази-янтеллеровскими центрами / В.С. Постников, В.И. Кириллов, Ю.А. Капустин, В.С. Борисов // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неорганических материалов. – М.: Наука, 1989. – С. 219 – 222. 103. Блистанов А.А., Вишняков В.Н., Гераськин В.В. Температурная зависимость внутреннего трения в кремнии // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. – Каунас: КПИ, 1974. – С. 176 – 180.

104. Воздействие оптического излучения на внутреннее трение в пьезополупроводниках с глубокими центрами / В.И. Митрохин, С.И. Рембеза, В.В. Свиридов, Н.П. Ярославцев // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 26, № 2. – С. 138 – 143.

105. McLellan R.B., Ko C. The C - C Interaction Energy in Iron - Carbon Solid Solutions // Acta Metallurgica. -1987. - V.35, No 8. -P.2151 - 2156.

106. Gibala R., Wert C.A. The Clastering of Oxygen in Solid Solution in Niobium – II. Interpretation // Acta Metallurgica. – 1966. – V. 14, N_{2} 9. – P. 1105 – 1113.

107. Кушнарева Н.П., Печерский В.С. Распределение кислорода в твердом растворе ниобия // Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов и сплавов. – Тула: Тульский политехнический институт, 1986. – С. 37 – 41.

108. Fast J.D. Frottment Interiur des Metaux (Suite) // Metaux Corrosion – Industries. – $1961. - N_{2} 436. - P. 431 - 454.$

109. Фаст Дж. Д. Взаимодействие металлов с газами: В 2-х т. – Т. 2. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

110. Johnson R.A. Clustering of Carbon Atoms in α -Iron // Acta Metallurgica. – 1967. – V. 15, No 3. – P. 513 – 517.

111. Блантер М.С. Машинное моделирование структуры и свойств твердых растворов внедрения // Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах / Отв. ред. Ю.А. Осипьян. – Л.: Наука, 1990. – С. 105 – 118.

112. Blanter M.S., Khachatyryan A.G. Stress – Induced Interaction of Pairs of Point Defects in BCC Solutions // Metallurgical Transactions. – 1978. – V. 9A, N_{2} 6. – P. 753 – 762.

113. Блантер М.С. Внедренные атомы в решетке ОЦК твердых растворов: Автореф. диск: д. ф.-м. н. – М.: МИСиС, 1981. – 54 с.

114. Cost J.R. On the Existence of the Interstitial Clustering of Oxygen in Nb-O Solid Solutions // Acta Metallurgica. -1984. - V. 32, $N_{\rm P} 1. - P. 123 - 130$.

115. De Novion C. – H., Just W. Diffuse Neutron Scattering in Niobium Containing Interstitial Oxygen Impurities // Journal of Physics. – 1978. – V. F8, № 8. – P. 1627 – 1636.

116. Блантер М.С. Моделирование начальных стадий распада растворов внедрения в металлах с ОЦК решеткой // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 53, № 1. – С. 60 – 67.

117. Internal Friction Study on the Existence of the Oxygen Pairs in Interstitial Solid Solutions of Tantalum with Oxygen / Weller W., Li C.Y., Zhang J.X. et al. // Acta Metallurgica. -1981. - V. 29, No 6. - P. 1055 - 1064.

118. Примесный релаксационный спектр внутреннего трения βсплавов титана / Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П., Печерский В.С. и др. // Физика металлов и металловедение. – 1983. – Т. 56, № 6. – С. 1146 – 1151.

119. Бахрушин В.Е. Уширение сноековских пиков, связанное с образованием межатомных комплексов // Металлофизика. – 1988. – Т.10, № 5. – С. 106 – 108.

120. Van Ooijen D.J., Van der Goot A.S. Internal Friction Caused by Oxygen and Nitrogen in Niobium // Philips Research Reports. $-1964. - V. 19, N_{2} 6. - P. 505 - 519.$

121. Mattas R.F., Birnbaum H.K. Isotope Effects in Motion of O-H Clusters in Niobium // Acta Metallurgica. – 1975. – V. 23, № 6. – P. 973 – 977.

122. Pfeiffer G., Wipf H. The trapping of Hydrogen in Niobium by Nitrogen Interstitials // Journal of Physics. – 1976. – V. F6, N_{2} 2. – P. 167 – 179.

123. Anelastic Relaxation due to O-H Pairs in Nb-Zr Alloys / Grandini C.R., Botto Filho W.J., Florencio O. et. al // Journal of Alloys and Compounds. -1994. - V. 211 - 212. - P. 226 - 228.

124. Головин И.С., Блантер М.С, Магалас Л. Влияние водорода на кислородную релаксацию Снука в ниобии и его сплаве с титаном // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85, вып. 2. – С. 86 – 97.

125. Hydrogen-probe mechanical spectroscopy for studying local ordering in concentrated substitutional alloy / Jagodzinski Yu., Hänninen H., Smuk S., Tarasenko O. // Journal of Alloys and Compounds. -2000. - V. 310, No 1-2. -P. 200 - 204.

126. Internal friction studies of the effect of hydrogen on the oxygen Snoek peaks in V and Nb / Indrawirawan H., Brasche L.J. H., Owen C.W. et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – V. 48, N_{2} 6. – P. 535 – 539.

127. Толмачева Г.А., Толмачев А.А., Усова Л.Ф. Влияние концентрации углерода на пик Финкельштейна – Розина в аустенитной стали // Механизмы внутреннего трения в твердых телах. – М.: Наука, 1976. – С. 133 – 136.

128. Исследование внутреннего трения и эффективного модуля сдвига монокристаллического кремния на начальных стадиях преципитации кислорода / В.В. Моцик, А.В. Олейнич-Лысюк, Н.Д. Раранский, И.М. Фодчук // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 9. – С. 1035 – 1039.

129. Bunn P.M., Cummings D.G., Leavenworth H.W, Jr. The Effect of Zirconium on Internal Friction in Columbium // Journal of Applied Physics. -1962. - V. 33, No 10. - P. 3009 - 3013.

130. Miner R.E., Gibbons D.F., Gibala R. Substitutional-Interstitial Interactions in Niobium – 1 % Zirconium – Oxygen Alloys // Acta Metallurgica. – 1970. – V. 18, № 4. – P. 419 – 428.

131. Heulin B., Gessier R., Vercaemer C. The effect of Zirconium on Internal Friction in Columbium // Les Mem. Sci. De la Revue de Metallurgie. -1972. $-N_{2}$ 4. -P. 309 -314.

132. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П. Об образовании комплексов циркония с азотом в сплавах на основе ниобия // Металлофизика. – К.: Наукова думка, 1979. – Вып. 75. – С. 32 – 37.

133. Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Максимов Д.Г. Исследование распределения атомов кислорода в твердых растворах на основе ниобия // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т. 38, № 3. – С. 564 – 570.

134. Максимов Д.Г., Мозжухин Е.И. Исследование распределения атомов кислорода в твердых растворах на основе ниобия // Металлургия и металловедение. – Алма-Ата: Казахский политехнический институт, 1974. – Вып. 3. – С. 222 – 223.

135. Anelastic relaxation of H trapped by Zr in Nb single crystals / G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero et. al // Journal of Alloys and Compounds. -1994. - V. 211/212. - P. 80 - 82.

136. Four-site tunneling of H trapped by substitutional Zr in Nb // G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero, F. Trequattrini // Physical Review B. - 1994. - V. 49, № 21. - P. 15067 - 15075.

137. Szkopiak Z.S., Smith J.T. The Internal Friction of Nb - 1 at.% Substitutiuonal Alloys // Journal of Physics D: Applied Physics. - 1975. - V. 8. - 1273 - 1283.

138. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий – азот и ниобий – гафний – азот // Известия вузов. Черная металлургия. – 1982. – № 11. – С. 154 – 155.

139. Яковенко П.Г. Внутреннее трение ниобия и его сплавов в различном структурном состоянии: Автореф. диск: канд. техн. наук. – К.: ИМФ АН СССР, 1983. – 21 с.

140. Кушнарева Н.П., Сульженко В.К. Внутреннее трение и предел текучести сплавов Nb-Mo-O // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 5. – С. 94 – 96.

141. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий–вольфрам–азот // Известия вузов. Черная металлургия. – 1982. – № 7. – С. 113 – 116.

142. Alberci S., Montanari R., Tata M.E. H-Induced C-Cr Cluster Redistribution in MANET Steel // Journal of Alloys and Compounds. – $2000. - V. 310, N \ge 1 - 2. - P. 209 - 213.$

143. Kushnareva N.P., Snejko S.E., Yarosh I.P. Internal friction in Nb-V-O alloys // Acta Metallurgica et Materialia. – 1995. – V. 43, № 12. – P. 4393 – 4401.

144. Кушнарева Н.П. Особенности межатомного взаимодействия легирующих элементов замещения и внедрения в твердом растворе сплавов ниобия // Релаксационные явления в твердых телах: Тезисы докладов школы-семинара. – Воронеж: ВПИ, 1993. – С. 8 – 9.

145. Барабаш О.М., Кушнарева Н.П., Ярош И.П. Распределение атомов внедрения в сплавах ниобий – молибден и ванадий – ниобий // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 116 – 120.

146. Блантер М.С. Использование методов машинного моделирования для анализа механизмов релаксации // Внутреннее трение и

трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов. – М.: Наука, 1985. – С. 20 – 23.

147. Блантер М.С., Фрадков М.Я. Расчет спектров внутреннего трения твердых растворов внедрения, содержащих атомы замещения // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 77 – 83.

148. Golovin I.S. Interstitial Distribution in Fe-Al and Fe-Cr Quanched and Aged Alloys: Computer Simulation and Internal Friction Study // Journal of Alloys and Compounds. -2000. - V.310, No 1 - 2. - P.356 - 362.

149. Головин И.С., Поздова Т.В., Головин С.А. Неупругие эффекты при упорядочении Fe-Al сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1998. – № 4. – С. 3 – 9.

150. Golovin I.S., Blanter M.S., Magalas L.B. Fe-C-(Cr, Al) Alloys: Interacting of Dissolved atoms and Carbon Diffusion // Defects and Diffusion Forum. – 2001. – V. 194 – 199. – P. 73 – 78.

151. Блантер М.С. Деформационное взаимодействие растворенных атомов в металлах VI группы // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60, вып. 6. – С. 1096 – 1105.

152. Елютин В.П., Максимов Д.Г., Мозжухин Е.И. Исследование методом внутреннего трения сплавов ниобий – цирконий – азот и ниобий – гафний – азот // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 34, № 2. – С. 412 – 415.

153. Lauf R.J., Altstetter C.J. Diffusion and Trapping of Oxygen in Refractory Metals and Alloys // Acta Metallurgica. – 1979. – V. 37, № 7. – P. 1157 – 1163.

154. Блантер М.С. Взаимодействие водорода с атомами замещения и внутреннее трение никелевых сплавов // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 87, № 6. – С. 486 – 492.

155. Blanter M.S., Magalas L.B. Carbon-substitutional interaction in austenite // Scripta Materialia. – 2000. – V. 43, № 5. – P. 435 –440.

156. Investigation of oxygen ion implantation in niobium by internal friction technique and computer simulation / B.I. Medeuov, D.K. Daukeev, I.R. Chakarov, R.P. Webb // Vacuum. – 1994. – V. 45, № 5. – P. 583 – 586.

157. Турков С.К., Шермегор Т.Д. Внутреннее трение, обусловленное взаимодействием дислокаций с точечными дефектами крискристаллической решётки // Релаксационные явления в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова. – М.: Металлургия, 1968. – С. 157 – 162.

158. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.

159. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: В 2 т. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 480 с.

160. Копецкий Ч.В. Некоторые современные тенденции развития технологии // Вестник АН СССР. – 1985. – № 1. – С. 50 – 64.

161. Нечаев Ю.С., Расторгуев Л.Н. К вопросу о влиянии дислокаций на диффузию примесей внедрения в металлах // Деп. в ВИНИ-ТИ. – № 7133 – В85, 1985. – 19 с.

162. Особенности взаимодействия дислокаций с атомами внедрения в деформированной стали / Тавадзе Ф.Н., Зоидзе Н.А., Луарсабишвили Н.Н. и др. // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 102 – 106.

163. Внутреннее трение в деформированном мартенсите / В.И. Бадзошвили, Н.А. Зоидзе, В.Ш. Метревели, Ф.Н. Тавадзе // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 126 – 129.

164. Блантер М.Е., Иванов И.И., Блантер М.С. Упрочнение ванадия, ниобия и тантала кислородом и азотом // Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. – М.: Всесоюзный заочный машиностроительный институт, 1978. – Вып. 2. – С. 86–93.

165. Блантер М.С., Иванов И.И., Костомаров С.М. Закрепление дислокаций внедрёнными атомами кислорода и температурная зависимость предела текучести ниобия // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 36, № 1. – С. 213 – 215.

166. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П. Взаимодействие дислокаций с легирующими элементами в сплавах на основе ниобия // Металлофизика. – 1981. – Т. 3, № 1. – С. 97 – 101.

167. Гаврилюк В.Г., Ягодзинский Ю.Н. Определение энергии связи примесей внедрения с дислокациями по данным релаксации Снука – Кестера // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, № 6. – С. 1229 – 1231.

168. Miura E., Yoshimi K., Hanada S. Oxygen-Molibdenum Interraction with Dislocations in Nb-Mo Single Crystals at Elevated Temperatures // Acta Materialia, 2002. – V. 50, № 11. – P. 2905 – 2916.

169. Ксенофонтов В.А., Михайловский В.М. Атомная конфигурация ядер смешанных дислокаций 1 /2<111> в сплаве Nb-Zr // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 3. – С. 65 – 68.

170. Высоцкий А.А. О механизмах закрепления дислокаций в сплавах хрома, содержащих лантан, никель и ванадий // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 108 – 113.

171. Исследование взаимодействия дислокаций с центрами закрепления в монокристаллах хлористого серебра / Н.А. Тяпунина, М.Д. Лернер, О.П. Головко, М.П. Шаскольская // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 169 – 174.

172. Зониашвили В.В., Наскидашвили И.А., Мелик-Шахназаров В.А. Акустические исследования взаимодействия дислокаций с поляризованной атмосферой атомов кислорода в ниобии // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 161 – 166.

173. Dahlstrom N, Dollins C.C., Wert C. The Cold-Work Peak in Undeformed Niobium // Acta Metallurgica. -1971. - V. 19, No 9. - P. 955 - 963.

174. Головин И.С., Саррак В.И., Суворова С.О. Влияние предварительной деформации на спектр температурной зависимости внутреннего трения высокохромистых ферритных сталей // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1989. – С. 142 – 145.

175. Oğurtani T.Ö., Seeger A.K. Nonlinear Theory of Power Dissipation due to the Motion of Heavy Interstitials in a Fluctuating Inhomogeneous Field with Strong Bias: Special Reference to the Snoek-Köster Relaxation // Journal of Applied Physics. $-1987. - V. 62, N \ge 3. - P. 852 - 861.$

176. Влияние типа дислокаций на релаксацию Снука – Кестера в азотистом железе / В.Г. Гаврилюк, В.А. Дузь, Б.П. Ситник, Ю.Н. Ягодзинский // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, № 5. – С. 1039 – 1040.

177. The Finkelshtain – Rosin Effect in Deformed FCC steels / M.S. Blanter, I.S. Golovin, R. de Batist, S.A. Golovin // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – V. 310, N_{2} 1 – 2. – P. 418 – 422.

178. Влияние рения на изменение амплитудно-зависимого внутреннего трения в молибдене при разных температурах / В.Н. Гриднев, Г.Г. Курдюмова, Н.П. Кушнарева, Ю.В. Мильман // Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 81 – 86.

179. Саакян И.М., Саррак В.И., Энтин Р.И. Исследование подвижности дислокаций в ниобии и молибдене методом измерения амплитудной зависимости внутреннего трения // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24, вып. 3. – С. 469 – 475.

180. Мелик-Шахназаров В.А., Наскидашвили И.А., Сердобинцев В.И. // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т. 51, № 5. – С. 1092 – 1094.

181. Мелик-Шахназаров В.А., Наскидашвили И.А., Сердобинцев В.И. Наведенный максимум Снука в ниобии // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т. 40, № 5. – С. 1118 – 1120.

182. Криштал М.А., Головин С.А., Агеев В.С. Влияние пластической деформации на эффекты Сноека и Кёстера в железе // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах. М.: Наука, 1972. – С. 96 – 101.

183. Бахрушин В.Е. Взаимодействие и диффузия примесей внедрения в сплавах на основе ниобия: Автореф. диск: канд. физ.-матем. наук. – М.: МИСиС, 1988. – 22 с.

184. Бахрушин В.Е., Чириков А.Ю. Внутреннее трение сплавов ниобия после высокотемпературной вакуумной дегазации // Труды научно-практического симпозиума "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении". – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. – С. 258 – 262.

185. Бахрушин В.Е., Чириков А.Ю. Влияние термических обработок на внутреннее трение твердых растворов внедрения на основе ниобия // Чистые металлы: Сб. докл. 7-го Международного симпозиума "Чистые металлы" / Под ред. В.М. Ажажи, Г.Г. Девятых, В.И. Лапшина и др. – Харьков: ИПЦ "Контраст", 2001. – С. 179 – 182. 186. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Вплив високотемпературної вакуумної дегазації на внутрішнє тертя сплавів ніобію // Вісник Запорізького державного університету. Фізико-математичні та біологічні науки. – 2000. – № 2. – С. 149 – 152.

187. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Внутрішнє тертя дегазованих сплавів ніобій-вольфрам // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. – 2002. – № 2. – С. 269 – 271.

188. Бахрушин В.Е., Чириков А.Ю. Влияние высокотемпературной вакуумной дегазации на механическую релаксацию в сплавах внедрения на основе ниобия // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении: Сб. докл. 2-го Межд. симп. Ч. 2 / Под ред. В.И. Лапшина и В.М. Шулаева. – Харьков: ИПЦ "Контраст", 2001. – С. 163 – 166.

189. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Внутрішнє тертя сплавів ніобію, що загартовані від температур, близьких до температури плавлення // Вісник Запорізького державного університету. Фізикоматематичні та біологічні науки. – 1999. – № 2. – С. 165 – 168.

190. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Влияние температуры закалки на температурную зависимость внутреннего трения сплавов ниобий – азот // Металлофизика. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 109 – 110.

191. Taylor A., Doyle N.J. The Solid Solubility of Nitrogen in Nb and Nb-Rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W alloys // Journal of the Less-Common Metals. -1967. - V. 13, $N_{2} 4. - P. 399 - 430$.

192. Иденбом В.Л., Чернов В.М. К теории дислокационного гистерезиса // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 87 – 95.

193. Белоус М.В., Браун М.П. Физика металлов. – К.: Вища школа, 1986. – 343 с.

194. Супрун И.Т. Функция распределения длин дислокационных сегментов в напряженном кристалле // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1985. – С. 34 – 39.

195. Орлов А.Н., Даринский Б.М., Рыбин В.В. Тонкая структура ядра дислокации и внутреннее трение // Механизмы релаксационных

явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 96 – 99.

196. Гайдученя В.Ф., Блистанов А.А. Релаксация напряжений в кристаллах фтористого и хлористого калия // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 59 – 64.

197. Большуткин Д.Н., Стеценко Ю.Е. Релаксация напряжений в твердом водороде и дейтерии // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1972. – С. 65 – 69.

198. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Моделювання впливу взаємодії домішок на релаксаційний спектр внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів ніобій – кисень // Вісник Запорізького державного університету. Фізико-математичні та біологічні науки. – 2000. – № 1. – С. 165 – 168.

199. Бахрушин В.С., Чиріков О.Ю. Моделювання впливу взаємодії домішок на релаксаційні спектри внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів проникнення на основі ніобію // Складні системи і процеси. – 2002. – № 1. – С. 56 – 60.

200. Laciana C.E., Pedraza A.J., Savino E.J. Lattice Distortion due to Oxygen and Nitrogen Di-interstitial Clusters in Niobium and Vanadium // Physica Status Solidi (a). -1978. - V. 47, No 2. -P. 425 - 436.

201. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 380 с.

202. Tewari S.N. Logonormal Analysis of the Snoek Relaxation in Niobium-Oxygen and Iron-Nitrogen Alloys // Scripta Metallurgica. -1974. -V. 8. -P. 371 -376.

203. Кушнарева Н.П., Печерский В.С. Об учёте уширения пиков при анализе сложных примесных спектров внутреннего трения на ЭВМ // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 4. – С. 47 – 49.

204. Computer Analyses of Complex Relaxation Spectra / M.S. Ahmad, D.E. Barrow, E.A. Little, Z.S. Szkopiak // Journal of Physics. -1971. - D4, No 10. - P. 1460 - 1469.

205. Анализ сложных спектров внутреннего трения на ЭВМ / А.И. Ефимов, О.Н. Разумов, А.Л. Созинов, П.Г. Яковенко // Внутрен-

нее трение в металлах и неорганических материалах. – М.: Наука, 1982. – С. 31 – 35.

206. Блантер М.С. Простейшая обработка температурной зависимости внутреннего трения с помощью ЭВМ // Научные труды Всесоюзного заочного машиностроительного института, 1975. – Т. 12, ч. 1. – С. 75 – 79.

207. Черноруцкий И.Г. Методы оптимизации и принятия решений. – СПб.: Лань, 2001. – 384 с.

208. Линейное и нелинейное программирование / И.Н. Ляшенко, Е.А. Карагодова, Н.В. Черникова, Н.З. Шор. – К.: Вища школа, 1975. – 372 с.

209. Базара М., Шетти К. Нелинейное программирование: Теория и алгоритмы. – М.: Мир, 1982. – 583 с.

210. Расчет параметров сложных ЯГР спектров с применением ЭВМ / Купейшин В.Ф., Иванов В.А., Партина В.В. и др. // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т. 45, № 6. – С. 1179 – 1186.

211. Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа / И.М. Гельфанд, Е.Б. Вул, С.Л. Гинзбург и др. – М.: Наука, 1966. – 80 с.

212. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 144 с.

213. Химмельблау Дж. Анализ процессов статистическими методами. – М.: Мир, 1973. – 957 с.

214. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Математичне моделювання складних спектрів внутрішнього тертя // Складні системи і процеси. – 2002. – № 2. – С. 27 – 35.

215. Бахрушин В.Е., Чириков А.Ю. Анализ сложных релаксационных спектров внутреннего трения твердых растворов на основе ниобия // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы: Сборник докладов 9-го Международного симпозиума / Под ред. В.М. Ажажи, В.И. Лапшина, И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 77 – 82. Наукове видання

В.Є. Бахрушин, О.Ю. Чиріков

МОДЕЛІ ТА МЕХАНІЗМИ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ, ПОВ'ЯЗАНОЇ З ПЕРЕБУДОВОЮ ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ КРИСТАЛІВ

Науковий редактор О.М. Горбань Редактор С.А. Козиряцька Технічний редактор І.В. Голомб Коректори А.О. Купіна, Т.О. Сагайдак

Підписано до друку 16.01.2004 Формат 60×84/16 Гарнітура Times Обл.-вид.арк. 7,10 Тираж 300

Видавництво Гуманітарного університету "Запорізький інститут державного та муніципального управління" Свідоцтво Державного комітету інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції Серія ДК № 388 від 28.03.2001 р.

Виготовлено на поліграфічній базі Гуманітарного університету "ЗІДМУ" 69002, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 70б