

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АМОРФИЗАЦИИ СПЛАВОВ Ni-B И Zr-Be

© В.Г. Чудинов, Р.Р. Нургаянов, В.И. Ладьянов

Физико-технический институт
Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия
Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия
(Поступила в Редакцию 16 октября 1995 г.
В окончательной редакции 18 декабря 1995 г.)

Методом молекулярной динамики с потенциалами парного взаимодействия, рассчитанными по схеме Анималу с обменно-корреляционной функцией Шоу, проведены исследования ближнего порядка и атомной структуры аморфных сплавов $Ni_{80}B_{20}$ и $Zr_{80}Be_{20}$, полученных закалкой из жидкой фазы. В первом случае в жидкой фазе наблюдалось образование дендритов из атомов бора, во втором из чередующихся атомов $Be-Zr-Be \dots$. Кроме того, наблюдалось нарушение сплошности с образованием пор неправильной формы. При стекловании сохранялась структура жидкости. В сплаве $Ni_{80}B_{20}$ дендриты трансформировались в объемные образования и объединялись с пустотами; в сплаве $Zr_{80}Be_{20}$ они сохранялись. Для обоих сплавов представлены характерные расположения атомов в аморфной фазе и функции радиального распределения атомов (ФРРА). Полученные ФРРА достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные результаты по рассеянию нейтронов.

1. В настоящее время не существует общепринятых механизмов аморфизации: предлагается лишь ряд моделей, но все они обладают внутренними противоречиями. Это связано, по нашему мнению, с недостаточным уровнем знаний об атомных механизмах структурных превращений при быстрой закалке из жидкого состояния, механическом измельчении, эпитаксии и т. д. Нет ясных ответов и на следующие вопросы: почему к аморфизации склонны сплавы определенных составов; почему существуют узкие интервалы по концентрации при аморфизации вблизи эвтектик в сплавах переходный металл-металлоид (PMe-M) и широкие в сплавах металл-металл (Me-Me); почему наблюдаются области негомогенности и т. д. На сегодняшний день большинство традиционных экспериментальных методов исследования не может дать ответы на эти вопросы. Большая разница в порядковых номерах составляющих компонент сплавов PMe-M резко ограничивает возможности всех рентгеновских методик. При нейтронографических исследованиях далеко не во всех случаях можно подобрать подходящие изотопы и т. д.

В данной работе исследованы сплавы $Ni_{80}B_{20}$ и $Zr_{80}Be_{20}$. Выбор этих систем обусловлен следующими соображениями. Во-первых, для системы Ni-B удается эффективно использовать метод изотопического замещения образцов, обеспечивающий нулевое рассеяние на атомах Ni. Поэтому для Ni-B в отличие от Zr-Be получены наиболее достоверные парциальные структурные факторы [1-3]. Во-вторых, для системы Zr-Be отличительной чертой является большая разница масс входящих в нее атомов ($M_{Zr}/M_{Be} \approx 10$), и как следствие спектр колебаний атомов должен быть разделен на две характерные по энергии области. В-третьих, в отличие от Ni-B система Zr-Be обладает склонностью к аморфизации в широком диапазоне концентраций. В-четвертых, Ni-B — типичный представитель системы ПМе-М, а Zr-Be — системы Ме-Ме, поэтому характер сил межатомного взаимодействия для этих систем должен отличаться.

2. В принципе ответы на многие вопросы позволяет дать метод молекулярной динамики, который интенсивно развивается благодаря появлению ЭВМ большой мощности. Основная проблема — корректный расчет сил межатомного взаимодействия. Для соединений с примесью из атомов металлоида нами предложена методика [4], в которой для расчета сил межатомного взаимодействия используется комбинация теории псевдопотенциала [5] и функционала электронной плотности. На начальном этапе нами были рассчитаны потенциалы парного взаимодействия (ППВ) самых различных сплавов, как склонных к аморфизации, например (Fe, Ni, Co, Mo, Pd)-(B, P, Si) и Cu-Ti, Zr-Be, Zr-Cu, Ni-Zr, так и не склонных к аморфизации: (Fe, Mn, Cr)-(N, O, C) [6]. Установлены следующие закономерности: у всех ПМе-М, склонных к аморфизации, для примесных компонент глубина первого минимума ППВ существенно больше, чем для основной компоненты, и сдвинута в сторону меньших расстояний. У всех систем, не склонных к аморфизации, ситуация обратная. В случае систем Ме-Ме чаще всего выполняются те же условия, что и для системы ПМе-М, но разница в глубинах ям ППВ примесь-примесь существенно меньше, а в некоторых случаях практически отсутствует.

3. Проведено молекулярно-динамическое моделирование двух систем $Ni_{80}B_{20}$ и $Zr_{80}Be_{20}$. Методика расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения 2560 атомов для сплава $Ni_{80}B_{20}$ и 625 атомов для $Zr_{80}Be_{20}$ по алгоритму [7]. Расчеты проводились в рамках микроканонического ансамбля, в котором число частиц, энергия и объем системы постоянны. В сплаве $Ni_{80}B_{20}$ минимум потенциала для атомов B-B был намного глубже и сдвинут на 0.09 nm в сторону меньших расстояний относительно потенциала Ni-Ni [6]. В $Zr_{80}Be_{20}$ глубины ям потенциалов приблизительно одинаковые, но минимум потенциала для атомов Be-Be также сдвинут в сторону меньших расстояний на 0.087 nm. Ступенчатым разогревом (так, чтобы достигалось состояние равновесия) системы были переведены в жидкое состояние ($T \sim 1600-1800$ K) и перегреты до $T \sim 3500$ K. Затем была проведена закалка путем изохорического охлаждения со средней скоростью $\sim 10^{12}$ K/s до температуры 300 K.

При аморфизации наблюдались следующие закономерности. В обоих случаях состав уже в жидкой фазе был неомогенный. Во-первых, появилось нарушение сплошности с образованием пор неправильной

формы, во-вторых, наблюдались дендритоподобные кластеры в системе Ni-B — из атома бора, в системе Zr-Be — из зигзагообразных цепочек Be-Zr-Be... Отмечалась сегрегация атомов B-B ($R_{B-B} = 0.18$ nm, $R_{Ni-B} = 0.21$ nm, $R_{Ni-Ni} = 0.24$ nm) и Be-Be ($R_{Be-Be} = 0.22$ nm, $R_{Zr-Be} = 0.26$ nm, $R_{Zr-Zr} = 0.32$ nm), были получены следующие координационные числа: $Z_{B-B} = 1.0$, $Z_{Be-Be} = 0.8$. Характерные размеры пустот и дендритов порядка нанометра. При аморфизации наследовалась структура жидкости. В твердой фазе в Ni-B наблюдалось сворачивание дендритов из атомов бора в трехмерные скопления, которые объединялись с пустотами, образуя комплекс (пора + трехмерное скопление примеси) размером ~ 1 nm (рис. 1). В сплаве $Zr_{80}Be_{20}$ (рис. 2) дендриты сохранились, но увеличились в размере, а выделения трехмерной фазы не наблюдалось. Пустоты также увеличились в размере, но их объединения с атомами второй компоненты не обнаружено. В обоих случаях атомы основной компоненты после образования дендритов занимали случайные позиции. Полные и парциальные функции радиального распределения атомов (ФРРА) для обоих сплавов приведены на рис. 3, 4. По-видимому, различия в потенциалах взаимодействия привели к таким особенностям в структурах аморфной фазы. Как следствие в обоих случаях наблюдается неоднородность по составу.

К сожалению, при сравнении рассмотренных результатов с экспериментом необходимо исключить данные, полученные с помощью рассеяния рентгеновских лучей из-за сильного различия в рассеивающей способности легких и тяжелых атомов (например, для Ni-B ~ 100 раз). За счет возможности подбора изотопов нейтронография обладает существенно более широкими возможностями. Уникальные, на наш взгляд, результаты были получены для системы Ni-B, в которой удалось получить нулевую матрицу рассеяния по Ni ^[1,2]. В отличие от традиционных представлений было обнаружено, что атомы бора могут располагаться на расстояниях ближайших соседей ($R_{B-B} = 0.187$ nm, $Z_{B-B} = 1.1$) ^[1]. Это прекрасно совпадает с нашими расчетами. Кроме того, не было обнаружено никаких следов, как и у нас, новой кристаллической фазы типа боридов. С другой стороны, факты появления микронеднородностей в аморфных соединениях хорошо известны ^[8,9]; в нашем случае ими могут быть как пустоты, так и области расположения дендритов. Межатомные расстояния, полученные при моделировании, находят хорошее подтверждение при сравнении с экспериментальными результатами для систем $Ni_{80}B_{20}$ ^[1,2] и $Zr_{80}Be_{20}$ ^[10]. Отсутствие аморфизации в соединениях (Fe, Mn, Cr)-(N, O, C) и Fe-Ni-Cr, на наш взгляд, связано с тем, что парные потенциалы для составляющих компонент не имеют существенных различий. В системе Fe-N минимум потенциала Fe-N близок к расстоянию от атома Fe до центра октаэдрической поры. Атом азота, находясь в ее центре, образует соразмерный с ГЦК-решеткой Fe нитрид Fe_4N . Из-за сильного отталкивания между атомами N-N расположение другого атома N в ближайшей октаэдрической поре невозможно. Поскольку размер октаэдрической поры в ОЦК-решетке Fe меньше, то нахождение в ней атома N энергетически невыгодно, поэтому и наблюдается образование газонаполненных пузырей. Эксперименты подтверждают этот вывод.

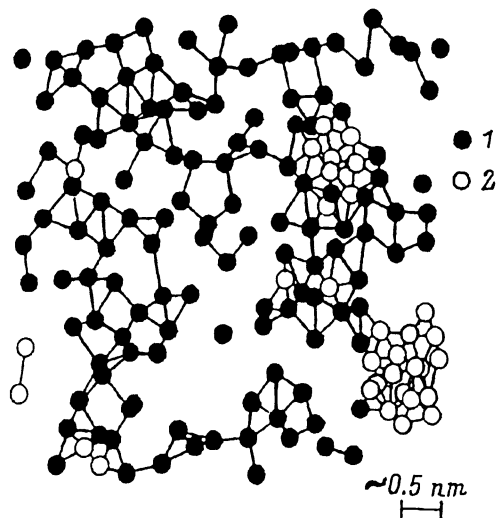


Рис. 1. Атомная структура сплава $Ni_{80}B_{20}$ в аморфном состоянии (плоскость $\langle 100 \rangle$).

1 — атомы Ni, 2 — атомы B, линиями соединены атомы, расстояние между которыми не превышает 0.27 нм.

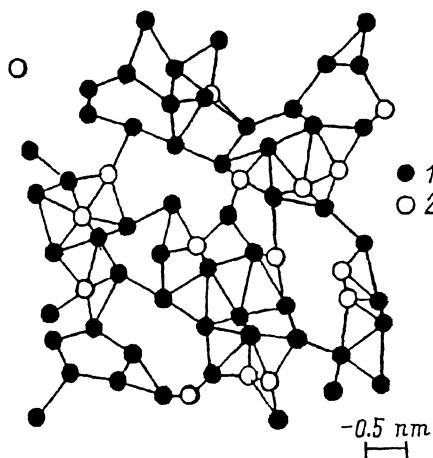


Рис. 2. Атомная структура сплава $Zr_{80}Be_{20}$ в аморфном состоянии (плоскость $\langle 100 \rangle$).

1 — атомы Zr, 2 — атомы Be, линиями соединены атомы, расстояние между которыми не превышает 0.32 нм.

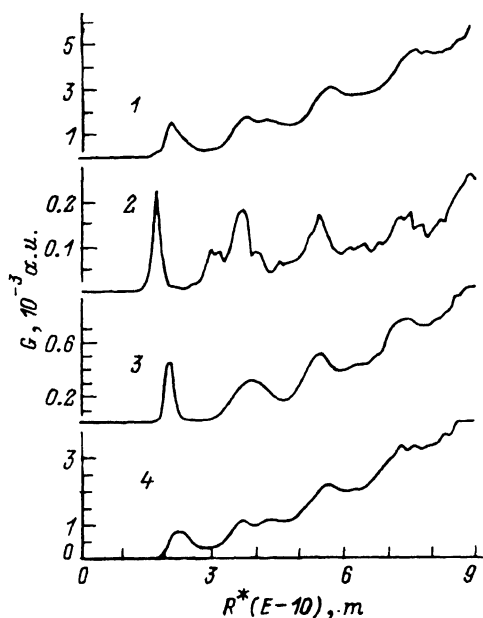


Рис. 3. Функции радиального распределения атомов для аморфного сплава $Ni_{80}B_{20}$.

1 — общая ФРРА, 2 — парциальная B-B, 3 — парциальная Ni-B, 4 — парциальная Ni-Ni.

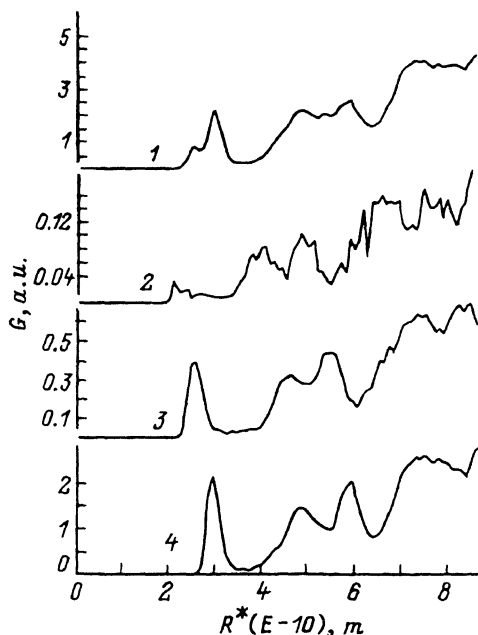


Рис. 4. Функции радиального распределения атомов для аморфного сплава $Zr_{80}Be_{20}$.

1 — общая ФРРА, 2 — парциальная Be-Be, 3 — парциальная Zr-Be, 4 — парциальная Zr-Zr.

4. В настоящей работе показано, что одним из возможных путей аморфизации является образование низкоразмерных соединений типа дендритов (как из атомов дополнительной компоненты в случае Ni-B, так и из чередующихся атомов в случае Zr-Be), которые, зародившись еще в жидкой фазе, при переходе в твердое состояние и нарушают порядок в матрице металла.

Список литературы

- [1] Ishmaev S.N., Isakov S.L., Sadikov I.P., Svab E., Koszegi L., Lovas A., Meszaros Gy. *J. of Non-Cryst. Sol.* **94**, 11 (1987).
- [2] Cowlam N., Guoam Wu., Gardnel P.P., Davies N.A. *J. of Non-Cryst. Sol.* **61-62**, 337 (1984).
- [3] Землянов М.И., Сырых Г.Ф., Черноплеков Н.А., Шваб Э. *ЖЭТФ* **94**, 11, 365 (1988).
- [4] Чудинов В.Г., Долгушева Е.Б., Юрьев А.А. *СФХТ* **4**, 11, 2086 (1991).
- [5] Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р., Бескачко В.П., Есин О.А. *Межчастичное взаимодействие в жидких металлах*. М. (1979). 196 с.
- [6] Чудинов В.Г., Нургаянов Р.Р., Ладьянов В.И. *ФХС*. В печати.
- [7] Дядин В.М., Чудинов В.Г., Гондырева И.Л., Бычков В.А. *ВИНИТИ*, пер № 1537-В91. Ижевск (1991). 23 с.
- [8] Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. *Аморфные металлические сплавы*. Киев (1987). 248 с.
- [9] Ладьянов В.И., Рыбин Д.С., Новахатский И.А. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 4, 270 (1995).
- [10] Братковский А.М., Исаков С.Л., Ишмаев С.Н., Садиков И.П., Смирнов А.В., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А. *ЖЭТФ* **100**, 4(10), 1392 (1991).