

О возможных механизмах атомного разупорядочения в бинарных сплавах

© О.В. Андрухова, Э.В. Козлов, С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет,
656000 Барнаул, Россия

(Поступила в Редакцию 5 декабря 1996 г.)

Анализируются возможные механизмы атомного разупорядочения. Представлены равновесные конфигурации бинарного сплава стехиометрического состава АВ, полученные в компьютерном эксперименте по моделированию процесса атомного упорядочения сплава из полностью неупорядоченного состояния в равновесное через цепочку последовательных неравновесных конфигураций.

Общепринято, что разупорядочение, т.е. состояние сплава с параметром дальнего порядка η , меньшим единицы, реализуется в основном путем замещения атомами компонентов сплава чужих узлов. Для бинарного сплава состава АВ с типами узлов α и β (α соответствует атомам сорта А, β — атомам сорта В) в основном домене стехиометрического состава (концентрация компонентов атомов каждого сорта совпадает с концентрацией соответствующих узлов) это атомы А, находящиеся в узлах типа β , и наоборот: атомы В в узлах типа α . Исключительно на этой гипотезе базируются основные работы по статистической теории атомного упорядочения [1–3]. Единственный способ взаимодействия атомов, находящихся в чужих узлах, который учитывался статистической теорией атомного упорядочения, — это параметр корреляции ε_{AB}^i , который указывает на то, что при разрушении дальнего порядка доля правильных связей в объеме рассматриваемого твердого раствора (в нашем случае это связи АВ на первой координационной сфере) превышает значение, определяемое исключительно с помощью параметра дальнего порядка $P_{AB}^{\alpha\beta} = P_A^\alpha P_B^\beta + \varepsilon_{AB}^{\alpha\beta}$. Однако в рамках статистической теории, как правило, не анализировалась проблема локального расположения атомов, создающих эффект разупорядочения. Между тем имеются определенные теоретические [4–6] и экспериментальные сведения [7–9] о том, что эффект разупорядочения не создается исключительно изолированными атомами, расположенными в неправильных позициях (в дальнейшем точечные дефекты замещения (ТДЗ)).

В [7] экспериментально показано, что в упорядочивающихся сплавах при температурах выше T_c (T_c — критическая температура фазового перехода порядок–беспорядок) реализуется микродоменная структура. Размеры этих доменов не превышают 50 нм, а степень порядка в них высока, $\eta_{loc} = 0.4–0.5$ и выше. К такому выводу исследователи пришли при компьютерной обработке интерференционных картин, полученных с помощью рентгеновских лучей. Не исключено, что при своем накоплении точечные дефекты замещения могут объединяться в микродоменах при $T < T_c$.

На другой возможный механизм разупорядочения указывают теоретические и экспериментальные работы по проблеме антифазных границ (АФГ) [8,9]. Из них

следует, что частично разупорядочение связано с АФГ вследствие эффекта понижения η в окрестностях АФГ и ”размытия” АФГ на несколько плоскостей по мере приближения к T_c [9]. Кроме того, с АФГ могут быть связаны сегрегации атомов и выделение новой фазы [10].

В связи с этим в настоящей работе рассматриваются результаты компьютерного эксперимента по моделированию процесса упорядочения бинарного сплава АВ во всем температурном интервале фазового перехода порядок–беспорядок ($0–1.2T_c$), в ходе которого исследуемый сплав достигает равновесного упорядоченного или частично разупорядоченного состояния из полностью неупорядоченного через последовательную цепочку неравновесных конфигураций. Анализируются механизмы разупорядочения, реализующие это состояние.

Эксперимент проводился в рамках квазитрехмерной модели бинарного сплава с жесткой решеткой, соответствующей модели Изинга. Моделировался двумерный срез сплава в плоскости (100) (в двумерном выражении плоскость (10)), содержащий в объеме 10 000 атомов, с учетом периодических граничных условий. Упорядочение реализуется за счет вакансионного механизма диффузии атомов по узлам решетки. Концентрация вакансий составляет 10^{-4} , т.е. одна вакансия на блок периодически. Подробно используемая модель описана в [11].

Обнаружено несколько механизмов, приводящих твердый раствор к частично разупорядоченному состоянию. Рассмотрим их по порядку.

1. Точечные дефекты замещения

Типичные примеры таких конфигураций приведены на рис. 1. Как следует из компьютерного эксперимента, с ростом температуры концентрация ТДЗ возрастает, начиная с $0.013T_c$. Отметим, что при низких температурах ТДЗ в сплаве размещены в виде группировок ТДЗ одного типа; повышение температуры приводит к хаотичности в расположении ТДЗ: изолированные дефекты замещения статистически рассеяны (рис. 1). Поскольку в настоящей работе учитывалось взаимодействие в двух первых координационных сферах, то, как следует из представленных картин (рис. 1), все точечные дефекты не взаимодействуют между собой.

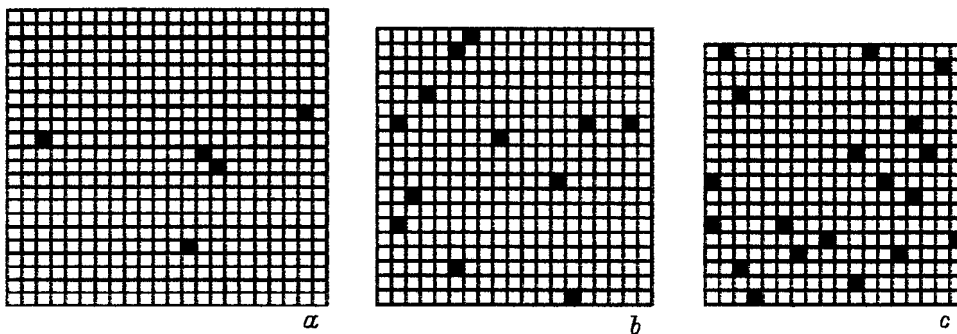


Рис. 1. Типичные примеры расположения точечных дефектов замещения в упорядоченном сплаве при температуре, равной $0.012T_c$ (a), $0.1T_c$ (b) и $0.26T_c$ (c).

Температурная зависимость концентрации ТДЗ C_d представлена на рис. 2 (кривая 4). Обращает на себя внимание то, что, начиная с температуры $0.32T_c$, величина C_d асимптотически приближается к нулю при температуре $0.8T_c$. В момент наивысшей концентрации степень дальнего порядка $\eta = 0.95 \pm 0.02$. Это означает, что изолированные дефекты в рамках исследованной модели не могут привести к значительному разупорядочению твердого раствора. Ранее на возможность такого эффекта в литературе не было указаний.

Необходима классификация других механизмов разупорядочения. Анализ полученных картин, представленных на рис. 3–6, позволяет это сделать. На них дан весь моделируемый массив сплава. Обведенные участки демонстрируют типичные конфигурации структурных особенностей в сплаве. Белое поле соответствует упорядоченной структуре с шахматной упаковкой атомов по узлам решетки, темное — дефектам и структурным особенностям.

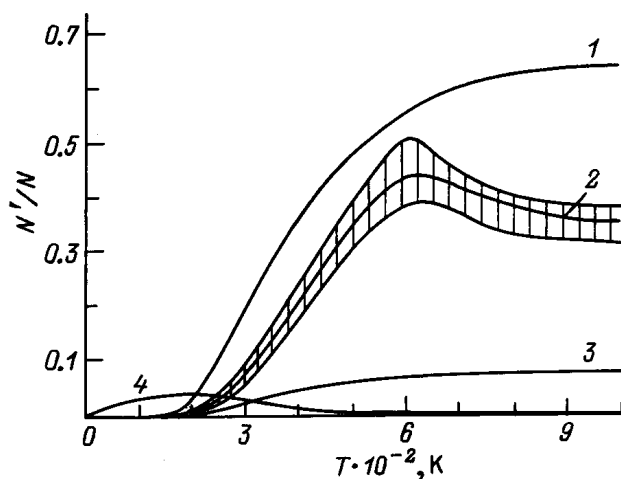


Рис. 2. Доля атомов обоих компонентов сплава N'/N , приходящихся на кластеры и сегрегации (с учетом АФГ) (1), в доменах с ближним порядком (2), доля атомов в микросегрегациях (3), концентрация точечных дефектов (4). N' — число атомов, приходящееся на структурные особенности, N — полное число атомов.

2. Кластеры и сегрегации

Легко видеть, что наряду с изолированными дефектами замещения в сплаве присутствуют скопления одноименных атомов и разупорядоченные группировки разноименных (рис. 4). Первые в дальнейшем будем называть сегрегациями, а вторые — кластерами. Начиная с температуры $0.26T_c$, их концентрация резко возрастает, затем постепенно уменьшается. Во всем исследуемом температурном интервале их рост, несмотря ни на что, не прекращается (рис. 2).

Обращает на себя внимание то, что кластеры и сегрегации являются, по-видимому, основным механизмом разупорядочения дальнего порядка. По крайней мере вблизи температуры исчезновения дальнего порядка доля атомов, находящихся в кластерах и сегрегациях, составляет величину порядка 0.6. Из них на долю сегрегаций приходится относительно небольшая часть вблизи T_c (порядка 0.1). Основной вклад в разупорядочение вносят кластеры — 0.5 (данные представлены на рис. 2). Значит, этот механизм может обеспечить понижение порядка до 0.4. Конечно, это предельное значение. Требуется детальный анализ локализации кластеров и сегрегаций в объеме материала, чтобы определить, какую роль они играют при разупорядочении. Однако здесь уже необходимо отметить, что сегрегации и кластеры появляются уже с самых низких температур. Этот эффект обусловлен понижением энергии дефектов замещения при их слиянии. Расположение атомов в них таково, что они на первой или второй координационных сферах восстанавливают утраченные правильные связи, повышая тем самым параметр парной корреляции. Отдельно расположенные точечные дефекты параметра парной корреляции не увеличивают.

Кроме того, при известной концентрации точечных дефектов C_d вероятность их объединения определяется как $P\{U_i A_i\} = \sum_i P\{A_i\} - \prod_i P\{A_i\}$, где $P\{A_i\}$ — вероятность того, что в узле решетки находится ТДЗ. Так, например, при температуре $0.26T_c$ концентрация точечных дефектов равна 0.025 (рис. 2); следовательно, вероятность объединения трех ТДЗ в кластер или сегрегацию

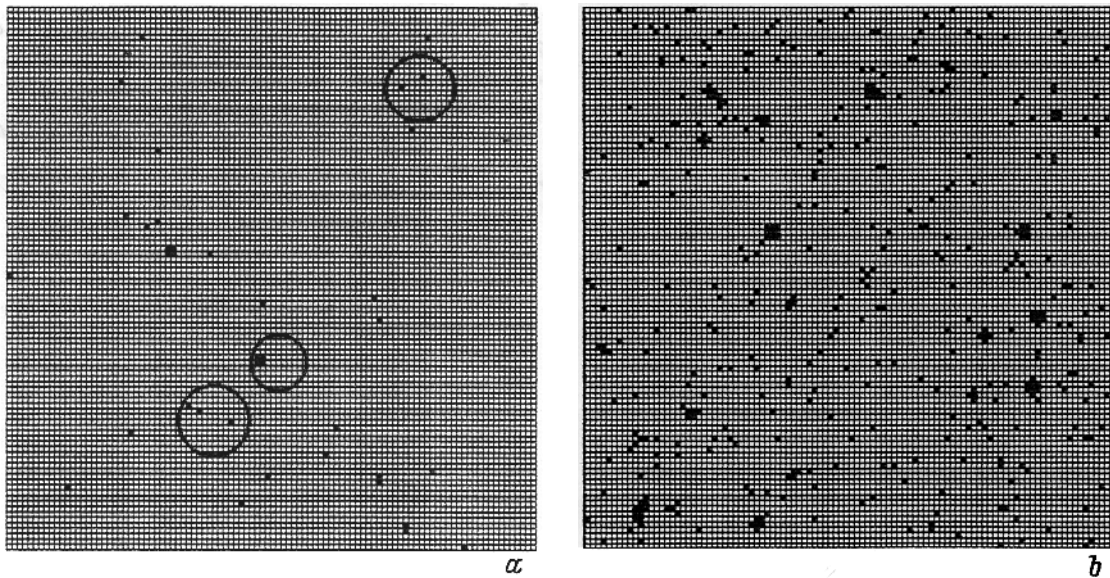


Рис. 3. Равновесные конфигурации упорядоченного сплава при $0.012T_c$ (a) и $0.1T_c$ (b).

грегацию составит порядка 0.05. При этой температуре доля кластеров и сегрегаций в объеме твердого раствора порядка 10^3 (рис. 2), что меньше по величине вероятности объединения ТДЗ. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что появление кластеров и сегрегаций в объеме исследуемого материала не является результатом выбранной модели.

3. Микродомены

Начиная с температуры $0.26T_c$, в структуре сплава устойчиво присутствуют новые образования — микродомены, примеры структуры которых приведены на рис. 5. Эти микродомены, если рассматривать картину равновесного состояния во времени, неустойчивы, они зарождаются и исчезают, но их присутствие является характерной деталью. Кроме того, отдельные микродомены не могут быть отнесены к микроскопической разупорядоченной фазе, поэтому следует констатировать, что они являются характерной деталью не вполне упорядоченного состояния сплава.

Структура микродомена, находящегося внутри упорядоченного домена, представляет собой антифазный порядок по отношению к вполне упорядоченному окружающему объему, отделенному АФГ. Антифазный порядок для нашего эквиатомного сплава означает, что узлы α стали узлами β после перехода через АФГ, и наоборот. В результате они оказываются сдвинутыми на вектор антифазности. АФГ представляет именно ту самую область, где происходит сдвиг узлов на вектор антифазности.

Термин "микродомены" применяется в настоящей работе к объемам упорядочения, не превышающим 100 атомов. Обоснование этого критерия обусловлено структу-

рой сплава при температурах выше T_c , а выбор количественной характеристики проделан при анализе зависимости параметров порядка от размера домена. Внутри микродоменов могут присутствовать ТДЗ (рис. 6). Мелкие микродомены, как правило, совершенны, параметр внутридоменного порядка в них не ниже 0.9. По-видимому, флуктуационные микродомены образуются на месте кластеров. Время жизни флуктуационных микродоменов не превышает 1000 временных шагов.

Начиная с температур порядка $0.32T_c$, доля атомов компонентов сплава, приходящихся на микродомены (отношение числа атомов, принадлежащих микродоменам, к полному числу атомов в образце), возрастает вплоть до

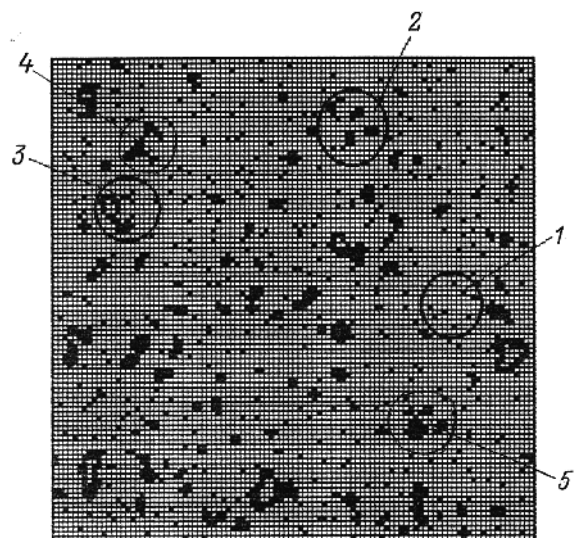


Рис. 4. Равновесная структура упорядоченного сплава при $0.26T_c$. 1 — точечные дефекты, 2, 4, 5 — типичные конфигурации сегрегаций и кластеров, 3 — микродомен.

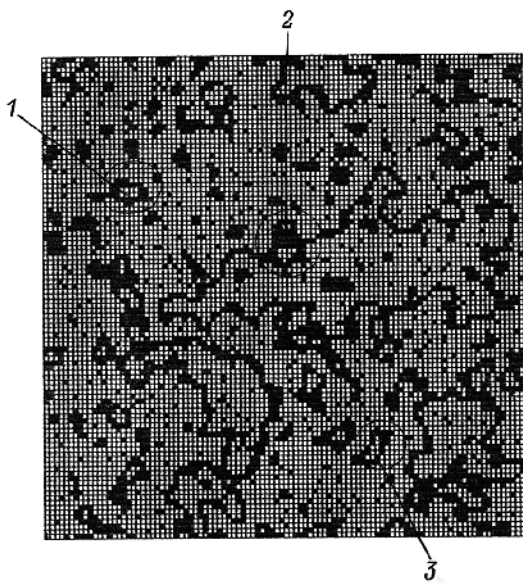


Рис. 5. Равновесная структура сплава при $0.36T_c$. 1–3 — микродомены в материале.

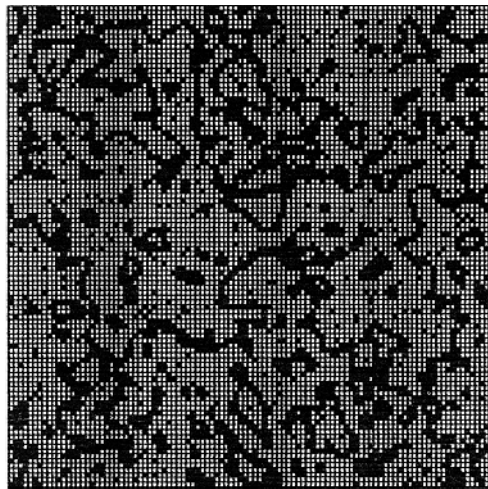


Рис. 6. Равновесная структура сплава при $0.42T_c$.

температур $0.78T_c$, затем начинает убывать с затуханием (рис. 2). Микродомены могут внести значительный вклад в разрушение дальнего порядка. Максимальная доля атомов компонентов сплава в них 0.45, т.е. степень порядка может понизиться до 0.55.

Проанализируем теперь локализацию микродоменов в объеме исследуемого материала. На рис. 7 приведены температурные зависимости числа микродоменов внутри доменов упорядоченной фазы (размер более 100 атомов) (кривая 1), на АФГ (кривая 2) и в фазе с ближним порядком (кривая 3). Видно, что с увеличением температуры число микродоменов внутри больших доменов сначала возрастает вплоть до температур $0.36T_c$, а затем убывает. Такое поведение кривой 1 обусловлено доменизацией структуры сплава (имеются в виду домены упорядочен-

ной фазы), наличием в равновесных структурах сплава: во-первых, в интервале температур от 0.38 до $0.71T_c$ протяженных АФГ со структурными особенностями на них и, во-вторых, начиная с температуры $0.28T_c$, фазы с ближним порядком.

Излом при температуре $0.39T_c$, по-видимому, объясняется резким увеличением протяженности границ и как следствие увеличением числа микродоменов, "прилипших" к АФГ. Можно сказать, что разупорядочение проходит на АФГ. Влияние фазы с ближним порядком здесь пока незначительно, причем и эта фаза оказывается на АФГ.

Число микродоменов вблизи АФГ растет вплоть до температур порядка $0.58T_c$. Отметим, что число микродоменов в фазе с ближним порядком при данной температуре такое же. Это означает, что доли фаз с ближним порядком и дальним порядком в двухфазной системе выравниваются. Повышение температуры приводит к еще большему измельчению доменной структуры рассматриваемого твердого раствора. Доли атомов, локализованных вблизи АФГ (отношение числа атомов, локализованных на АФГ, к общему числу атомов в блоке периодичности) и внутри доменов упорядоченной фазы, убывают, асимптотически приближаясь к нулю при температурах порядка $0.9T_c$.

На рис. 8 даны зависимости среднего размера микродоменов: внутри крупных доменов (кривая 1), на АФГ (кривая 2) и в фазе с ближним порядком (кривая 3). Кривые 1–3 имеют максимумы при температурах, равных 0.41 , 0.48 и $0.66T_c$ соответственно. Смещение кривых и их пиков относительно друг друга вдоль температурной оси иллюстрирует вклад различных механизмов разупорядочения.

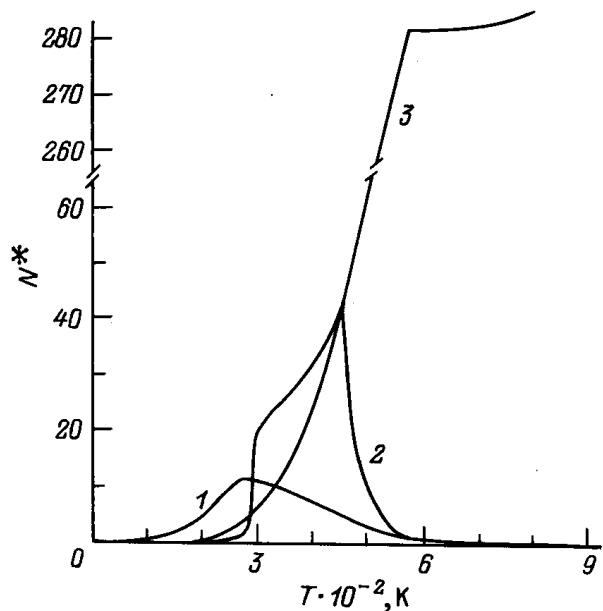


Рис. 7. Зависимость среднего числа микродоменов N^* от температуры: внутри упорядоченной фазы (1), на АФГ (2) и в фазе с ближним порядком (3).

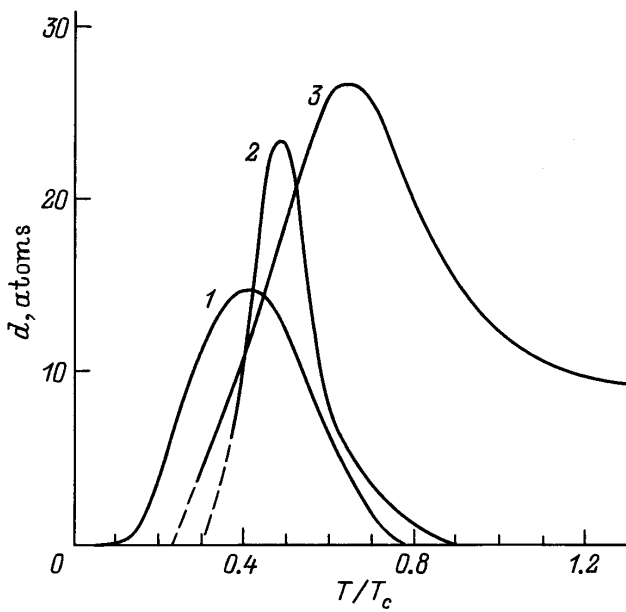


Рис. 8. Зависимость среднего размера микродоменов d от температуры: внутри крупных доменов (1), на АФГ (2) и в фазе с ближним порядком (3).

порядочения в формирование равновесной структуры сплава. Обращают на себя внимание различные ширины кривых.

Следует отметить, что если при низких температурах неупорядоченная фаза с ближним порядком локализована в домене, то теперь она формируется на АФГ. Это приводит в дальнейшем к исчезновению последних и появлению исключительно межфазных границ (асимптотическое убывание среднего размера микродоменов на АФГ до нуля при $0.9T_c$). Наличие максимума у третьей кривой свидетельствует о чувствительности фазы с ближним порядком к температуре.

Касаясь разногласий между статистической теорией разупорядочения, рассматривающей средние интегральные параметры, и микродоменными моделями, необходимо отметить следующее.

Статистические теории, учитывающие по крайней мере парные корреляции, дают значение параметра порядка в частично разупорядоченном сплаве всегда больше нуля [5]. Такой эффект возникает лишь при образовании кластеров из дефектов замещения, расположенных в антифазном положении. По-видимому, микродомены — единственный путь реализации такой конфигурации.

Необходимо отметить, что важная роль микродоменов в понижении дальнего порядка установлена в настоящей работе впервые.

Список литературы

- [1] Дж. Фурнэ. В кн.: Устойчивость фаз в металлических системах. Мир, М. (1970). С. 270–291.
- [2] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [3] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. Наука, М. (1958). 388 с.
- [4] М.Д. Старостенков. Докт. дис. Барнаул (1994).
- [5] Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. Наука, М. (1989). 247 с.
- [6] В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. Ближний порядок в твердых растворах. Наука, М. (1977). 253 с.
- [7] P.R. Okamoto, G. Thomas. *Acta Met.* **9**, 8, 825 (1977).
- [8] С.Ф. Киселева, Г.В. Пушкарева, Н.А. Конева, Э.В. Козлов. *ФММ* **63**, 1, 137 (1987).
- [9] Б.А. Гринберг, В.И. Сюткина. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. *Металлургия*, М. (1985). 173 с.
- [10] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Упорядочение и деформация сплавов железа. *Металлургия*, М. (1984). 168 с.
- [11] M.D. Starostenkov, S.V. Dmitriev, O.V. Andruhova, A.A. Ovcharov. Simulation of alloy ordering process. *ISMST*, Harbin, P.R. China (1995). 8 p.