

В.В. Савін, Е.Ю. Костенко, О.Б. Коновалов

## Формування аморфного стану впорядкуванням конгруентно сполучених кластерів у сплавах системи Ni-Nb-(Ta, V)

Запорізький Національний університет, фізичний факультет,  
вулиця Жуковського 66, 69063, Запоріжжя, Україна. E-mail: [eko@zsu.zp.ua](mailto:eko@zsu.zp.ua)

У цій роботі ми досліджували особливості ближнього порядку аморфних стрічок, виготовлених загартуванням з рідкого стану сплавів системи Ni-Nb-(Ta, V). Дослідження проводилися на основі даних отриманих при дифузному розсіюванні Mo-K $\alpha$ , Co-K $\alpha$  й Fe-K $\alpha$  рентгенівського випромінювання і їхнього аналізу з використанням системи комп'ютерної алгебри GAP - The GAP Group, GAP - Groups, Algorithms and Programming, Version 4.4; 2005. (<http://www.gap-system.org>). Отримані результати ми пояснювали на основі гіпотези про існування в досліджених зразках об'ємів з локальним упорядкованим у розподілі атомів, ближній порядок яких відповідає ближньому порядку фаз M $_2$ C і NiNb $_5$ , що належать до структурного типу E9 $_3$ .

**Ключові слова:** сплави системи Ni-Nb-(Ta, V), аморфний стан, кластер, система комп'ютерної алгебри GAP.

*Стаття поступила до редакції 18.04.2006; прийнята до друку 15.09.2006.*

### Вступ

До теперішнього часу залишається дискусійним питання про застосовність термодинамічних понять фазового стану до аморфних сплавів [1]. Проте, автори робіт [2] допускають використання поняття "фаза" стосовно до матеріалів з аморфною структурою. У цьому випадку зазначене поняття доцільно віднести до результатів усереднення по ансамблі сукупності малих обсягів з однаковими характеристиками структури ближнього порядку. Необхідність розвитку зазначених подань стає більше актуальним при наявності в неупорядкованому середовищі кластерів - двовимірних або квазидвовимірних утворень із "кристалоподібним" упакуванням атомів, що володіють не тільки ближнім але й "проміжним" порядком.

Аналогічні припущення зроблені й у роботі автора [3]. У ній автор деталізує подання про "еквівалентності" структури деяких стекол (Ni-B) і відповідних їм по складу кристалічних аналогів. Показано, що у вивчених сплавах виникнення локального впорядкування є наслідком наявності певного впорядкування на відстанях істотно перевищуючих міжатомні відстані - "середній порядок". Саме в таких випадках ближній порядок ніяк не пов'язаний з винятковою стабільністю "квазімолекулярних" одиниць, а є наслідком атомного впорядкування, що включає кілька десятків

"локальних структурних одиниць" з характерними розмірами порядку 1-2 нм.

У роботі авторів [4] одержали подальший розвиток подання про закономірності формування кластерів у різних об'єктах (міжкристалітних перехідних зонах, твердих розчинах евтектичних систем, аморфних металевих і напівпровідникових матеріалів, кристалітах зі складно структурою при іонних заміщеннях у катіонній або аніонній підрешітках, високотемпературній надпровідній кераміці та ін.). Показано, що формування квазірівноважних утворень "мезоскопічних" розмірів з відмінними від матриці складом, атомною й електронною структурами, характером сил міжатомного взаємодії впливають на фізичні властивості матеріалів.

### I. Матеріали та методи дослідження

У цій роботі нами вивчені особливості ближнього порядку в аморфних стрічках, виготовлених загартуванням з рідкого стану (ЗРС) у сплавах системи Ni-Nb-(Ta, V). Склад досліджених сплавів варіювався в діапазоні Ni $_{58}$ (Nb $_{1-x}$ Ta $_x$ ) $_{42}$ , Ni $_{58}$ (Nb $_{1-y}$ V $_y$ ) $_{42}$  й Ni $_{58-x}$ Nb $_{42+x}$  і відповідав принципу ізоморфного заміщення [1]. Дана система ПМ-ПМ у широкому концентраційному інтервалі ставиться до систем із проміжними й складновпорядкованими фазами, що дозволяє розглядати наведені сплави в

рамках підходів вищевказаних авторів. Аналіз проводився на основі раніше отриманих даних про дифузійне розсіювання Mo-K $\alpha$ , Co-K $\alpha$  й Fe-K $\alpha$  рентгенівського випромінювання. Дифузійне рентгенівське розсіювання вивчалось на стрічкових зразках з товщиною (40 $\pm$ 5) мкм і сумарною поверхнею, що розсіює (20x50) мм. Використалося Mo-K $\alpha$  випромінювання, первинний графітовий монохроматор й алюмінієвий фільтр перед лічильником. Зйомка велася в діапазоні Бреговских кутів  $2\theta = 4...154^\circ$ .

Структурний фактор A(S) розраховувався з урахуванням виправлень на поглинання й поляризацію, на несучільність зразка, на комптоновське розсіювання [1].

Середньозважена парна кореляційна функція радіального розподілу атомів  $\langle G(r) \rangle$  обчислювалася через A(S) за допомогою Фур'є-перетворення. З урахуванням статистичної помилки дифракційного експерименту ( $\leq 1\%$ ) точність розрахунків становила:  $A(S) \leq 1\%...5\%$ , перше координаційне число  $N_1 \leq 4\%$ .

З метою локалізації дифракційного аналізу вивчене дифузійне розсіювання Fe-K $\alpha$  й Co-K $\alpha$  рентгенівського випромінювання вільної й контактної поверхні швидко загартованих стрічок [5].

Моделльні криві  $\langle G(r) \rangle$  розраховувалися через розмиття кристалічних ґрат конкретних фаз. Вид розмиття задавався функцією:

$$F(x) = \exp\left\{-\left(2A/C\right) \cdot \left[\left(e^{-Cx} - C \cdot e^{-x}\right) / (C-1)\right] - B \cdot x^2\right\}$$

Константи A, B, C визначаються з експериментальної кривої. Для аморфного сплаву Ni<sub>58</sub>Nb<sub>42</sub> вони відповідно рівні 0,8, 0,2, 1,2 [6].

## II. Результати

За результатами рентгеноструктурного аналізу досліджуваних сплавів в аморфному стані й розрахунку середньозважених парних кореляційних функцій, у тому числі й парціальних [7], були виявлені області локального впорядкування зі структурою характерної для досліджених сплавів у кристалічному стані.

На підставі цього нами була висунута модель конгруентно сполучених кластерів. Кластерний підхід до опису структури даних матеріалів припускає існування в них тополого-концентраційних неоднорідностей (ТКН) з елементами ближнього порядку, характерними для конкретних (рівноважних, метастабільних) проміжних фаз. Утворення таких ТКН у вивчених сплавах кінетично може бути полегшено, якщо переохолоджений розплав буде розпадатися на ТКН двох типів, подібно механізму евтектичного перетворення.

Якщо прототипами таких ТКН для певної системи можуть бути покладені конкретні фази, то сплави такої системи повинні легко аморфізуватися. Розміри кластерів для досліджених сплавів,

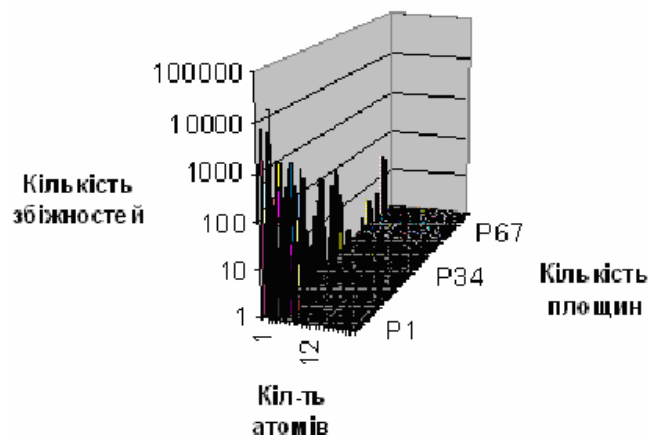
відповідно до оцінок авторів [2, 3, 4], були обрані порядку 2 нм.

Розрахунок площин сполучень для кластерів фаз двох типів (NiNb<sub>5</sub> і Ni<sub>6+ $\alpha$</sub> Nb<sub>6- $\alpha$</sub> C), що ставляться до структур типу E9<sub>3</sub>, які виявляються в сплавах системи Ni-Nb-(Ta, V), проводився з використанням системи комп'ютерної алгебри The GAP Group, GAP - Groups, Algorithms, and Programming, Version 4.4; 2005. (<http://www.gap-system.org>). Основою розрахунку служили кристалографічні координати базисів, що відповідають передбачуваним фазам. На підставі цих координат ідентифікувалися всі площини перетину в обраному обсязі кристалічних ґраток (який відповідає розміру кластера), а потім розраховувалися відстані між атомами, що перебувають у знайдених площинах і будувалися площинний "візерунок" з векторів, що з'єднують атоми. Для виявлення варіантів сполучення "візерунків" з n атомів розглядалися орбіти, на які розбивається безліч квадратних матриць порядку n, елементами яких є квадрати відстаней між відповідними атомами, щодо перетворень цих матриць, індукованих елементами симетричної групи підстановок S<sub>n</sub>.

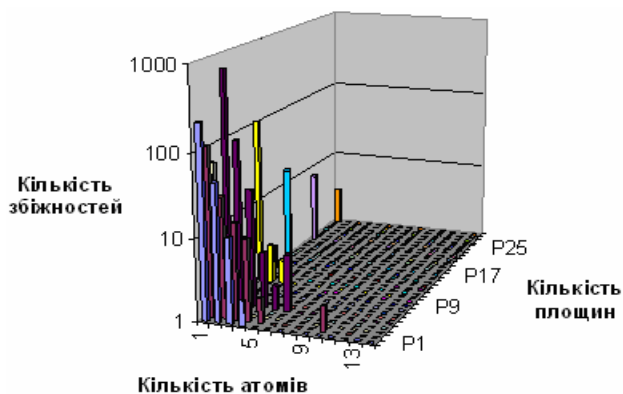
Таким чином, запропонований метод дозволяє перевести структурну інформацію, що втримується в масиві координат атомів у терміни геометричних образів. Це дозволило виявити характерні риси "мезоструктури" досліджених сплавів і з роль фактора впорядкування для аморфізації зазначених сплавів при ЗЖС.

На діаграмах 1 й 2 представлені результати обчислень – по вертикальній осі відкладена кількість співпадаючих візерунків, по осі x - кількість атомів у цих візерунках й по осі y – кількість площин у які певні візерунки (рівні по кількості й взаємному розташуванні крапок) збігаються. Аналіз отриманих подібним теоретичним розрахунком даних, цілком підтверджує висунуту в роботі гіпотезу.

Порівняння діаграм 1 й 2 показує, що для фаз Ni<sub>3</sub>Nb (тип  $\beta'$ -TiCu<sub>3</sub>) і „Ni<sub>2</sub>Nb” (тип MgCu<sub>2</sub>) такої ж стехіометрії як й NiNb<sub>5</sub> і Ni<sub>6+ $\alpha$</sub> Nb<sub>6- $\alpha$</sub> C кількість площин зі співпадаючими "візерунками" менше на



Діаграма 1. Результати розрахунку міжкластерних сполучень структур NiNb<sub>5</sub> (тип Ti<sub>2</sub>Ni) і Ni<sub>6+ $\alpha$</sub> Nb<sub>6- $\alpha$</sub> C (тип Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C).



**Діаграма 2.** Результати розрахунку міжкластерних сполучень структури  $Ni_3Nb$  (тип  $\beta'$  -  $TiCu_3$ ) і „ $Ni_2Nb$ ” (тип  $MgCu_2$ ).

три порядки. Максимальна кількість атомів в "візерунку" 82 для структур типу  $E9_3$  й 28 для типу  $\beta'$ - $TiCu_3$ , що дозволяє затверджувати про застосовність обраної моделі й прийнятих допущень.

## Висновки

На основі вищевикладеного були зроблені

наступні висновки:

1. Кластери в досліджених аморфних сплавах можуть бути побудовані на основі ближнього порядку різних фаз  $NiNb_5$  и  $Ni_{6+\alpha}Nb_{6-\alpha}C$  одного структурного типу  $E9_3$ .
2. Імовірність взаємного сполучення кластерів на основі різних фаз одного структурного типу  $E9_3$  істотно вище імовірнісних сполучень кластерів на основі другої рівноважної фази ( $Ni_3Nb$ , тип  $\beta'$ - $TiCu_3$ ) вивчених сплавів.
3. Правомірно при аналізі схильності сплавів до аморфізації у вивчених системах, використати імовірнісні показники сполучень, такі як кількість співпадаючих візерунків у різних перетинах кластера. У такий спосіб виявляються напрямки по яких може йти перехід з малими змінами міжатомних відстаней, що повинне сприяти формуванню аморфного стану в сильно переохолоджених сплавах.

**Савін В.В.** – к.ф.-м.н., кафедра матеріалознавства;  
**Костенко Е.Ю.** – кафедра твердотільної електроніки і мікроелектроніки;  
**Коновалов О.Б.** – к.ф.-м.н., кафедра алгебри і геометрії.

- [1] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов.* М., Атомиздат, 486 с., (1987).
- [2] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. *Фазовые превращения в аморфных материалах и сплавах.* К., сс. 66-67, (2000).
- [3] П.Г. Гаскел. *Является ли локальная структура аморфных сплавов следствием «среднего» порядка в системе?: Быстрозакаленные металлические сплавы /* Под ред. Штиба С., Варлимонта Г. Пер. с англ. Под. Ред. Ковнеристого Ю.К. М., Металлургия, сс. 113-123, (1989).
- [4] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, З.А. Самойленко. *Самоорганизация структуры в материалах различной природы.* К.: Академперіодика, 167 с., (2002).
- [5] V.V. Savin. Peculiarities of macro- and microstructure in melt-quenched  $Ni_{58}[Nb_{1-x}V_x]_{42}$  alloys. // *Material Science Forum.* **166-169**, pp. 393-400, (1994).
- [6] V.V. Savin. The structure of  $E9_3$ -type phases in Ni-Nb system. // *Material Science Forum.* **133-136**, pp. 493-500, (1993).
- [7] В.В. Савін, Е.Ю. Костенко. *Кристаллохимия промежуточных фаз и аморфных сплавов на основе переходных металлов.* Запорожье: ЗНУ ЛВТКГ, 346 с., (2005).

V.V. Savin, E.Yu. Kostenko, A.B. Konovalov

## Formation of the Amorphous State by Used of Congruentially Adjoint Clusters Model on Ni-Nb-(Ta-V) System Alloys

Zaporozhye National University, ul. Zhukovskogo 66, Zaporozhye, 69063, Ukraine

In this paper we investigate specific features of the amorphous state of materials based on Ni-Nb-(Ta-V) system alloys. In our practical studies we used the X-ray diffraction methods (including Mo- $K_{\alpha}$ , Co- $K_{\alpha}$  and Fe- $K_{\alpha}$  also emissions). The computational algebra system GAP (Groups, Algorithms, and Programming) was used for the analysis of the collected data. Obtained result were explained on the basis of the hypothesis about the existence of several structure state in the amorphous condition of the solid state. It may be assumed that two of the mentioned above types of structures correspond to certain crystalline phases (like  $\eta$ - $NiNb_5$  and  $\eta'$ - $Ni_6(Nb_{1-x}Ni_x)(O,C,N,H)_{1-\alpha}$ ).