

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 61.46.Hk, 81.07.Bc

## Структура ступу $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ в аморфному та нанокристалічному станах

О. Б. Мельник, Ю. А. Куницький\*, А. Б. Шевченко, М. Ю. Барабаш\*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна,  
\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

Гартуванням з розтопу одержано масивні аморфні та нанокристалічні зразки ступу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ . Оберненою методом Монте-Карло виконано реконструкцію атомарної будови аморфного  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  на основі експериментальних дифракційних даних. За допомогою аналізу координаційних многогранників встановлено, що аморфний стан характеризується мікронеоднорідною будовою, яка обумовлена наявністю різних типів атомового упорядкування; серед них виявлено кластери з близьким порядком, подібним до кристалічних  $Zr_2Ni$  та  $Zr_2Cu$ . Аналогічні типи нанокристалів ( $Zr_2Ni$  з розмірами 6,83 нм,  $Zr_2Cu$  — 4,31 нм) ідентифіковано в нанокристалічному стані Рітвелдовою методом, що свідчить про спадковість аморфного і нанокристалічного станів.

Bulk amorphous and nanocrystalline samples of the  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  alloy are fabricated by quenching from the melt. Reconstruction of the atomic structure of amorphous  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  is carried out on the basis of the experimental diffraction data by reverse Monte Carlo method. The amorphous state is characterized by microheterogeneous structure, which is caused by the presence of different types of atomic ordering. Clusters with short-range order similar to crystalline  $Zr_2Ni$  and  $Zr_2Cu$  are revealed by analyzing of the coordination polyhedra. Similar types of nanocrystals (of  $Zr_2Ni$  with sizes of 6.83 nm, of  $Zr_2Cu$  with sizes of 4.31 nm) are identified in the nanocrystalline state by the Rietveld method. This fact testifies the heredity of amorphous and nanocrystalline states.

Закалкой из расплава получены массивные аморфные и нанокристаллические образцы сплава  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ . Обратным методом Монте-Карло выполнена реконструкция атомного строения аморфного  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  на основе экспериментальных дифракционных данных. С помощью ана-

лиза координационных многогранников установлено, что аморфное состояние характеризуется микронеоднородным строением, которое обусловлено существованием различных типов упорядочения; среди них выявлены кластеры с ближним порядком, подобным кристаллическим  $Zr_2Ni$  и  $Zr_2Cu$ . Аналогичные типы нанокристаллов ( $Zr_2Ni$  с размерами 6,83 нм,  $Zr_2Cu$  — 4,31 нм) идентифицированы в нанокристаллическом состоянии методом Ритвелда, что свидетельствует о наследственности аморфного и нанокристаллического состояний.

**Ключові слова:** аморфний стан, близький порядок, обернена метода Монте-Карло, многогранники Вороного, кластер.

*(Одержано 5 березня 2010 р.)*

## 1. ВСТУП

Особливості структурного стану аморфних стопів (наявність лише близького порядку та відсутність дисльокацій) обумовлюють суттєве підвищення механічних та антикорозійних властивостей цих матеріалів у порівнянні з їх кристалічними аналогами. Для досягнення аморфного стану часто використовують методу швидкого гартування з розтопу. Таким чином одержано аморфні плівки для тисяч різноманітних металічних систем. Головним недоліком плівкових об'єктів є складність формування із них масивних матеріалів. Дана проблема вирішується у випадку складів з підвищеною склоутворювальною здатністю, для яких легко одержувати об'ємні аморфні стопи (ОАС) при невеликих швидкостях охолодження. Серед ОАС важливе місце займають стопи на основі цирконію. Багатокomпонентні цирконійові ОАС значно переважають криці та найкращі кристалічні титанові стопи по відношенню межі міцності до ваги матеріалу, а також характеризуються стійкістю до корозії і високою межею пружних деформацій [1–4]. Недоліком ОАС є низька пластичність. Ця характеристика може бути покращена шляхом їх переведення з аморфного стану в аморфно-кристалічний. Матеріал, який складається з аморфної матриці та нанокристалів в ній, як правило, зберігає міцність вихідного аморфного стопу та має підвищену пластичність [5, 6]. Аморфно-кристалічного стану можна досягти при відпалі базового АС, або шляхом гартування з невисокою швидкістю охолодження, яка не дає змоги одержати повністю аморфний стоп. Важливим моментом синтезу аморфних та нанокристалічних матеріалів з заданими властивостями є відпрацювання режимів одержання з паралельним контролем їх структурного стану.

Дану роботу присвячено одержанню багатокomпонентного цирконійового стопу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  в аморфному та аморфно-кристалічному станах та дослідженню їх атомової структури.

## 2. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

Вихідний кристалічний стоп готувався з високо чистих компонент за допомогою дугового топлення з наступним перетопленням для досягнення однорідності. Далі зливки вагою 100 г розтоплювали методом індукційного нагрівання. При відключенні індуктора розтоп під дією сили тяжіння падав у форму і заповнював її. Для регулювання швидкості охолодження були виготовлені форми з міді та графіту з діаметрами 4 та 10 мм відповідно. На рисунках 1, 2 наведено циліндричні зливки стопу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  одержані гартуванням у мідну та графітову форми. Вплив матеріялу форми на структурний стан одержаних зразків ідентифікувався рентгенографічно. Загальний вигляд дифрактограм свідчить, що при гартуванні у мідну форму одержано аморфний (рис. 3, а) стрижень діаметром 4 мм, а за допомогою гартування у графітову форму виготовлено аморфно-нанокристалічний (рис. 3, б) зразок діаметром 10 мм.

## 3. ДОСЛІДЖЕННЯ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ В $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$

Найбільший об'єм інформації про атомову будову неупорядкованих систем несуть дифракційні дані. Звичайні методики аналізу результатів дифракційного експерименту дозволяють одержати усереднену по компонентах і напрямкам структурну інформацію у вигляді повних функцій радіального розподілу атомів (ФРРА) і структурних факторів (СФ). Для більш детального вивчення близького порядку необхідно виконувати модельну реконструкцію на базі експериментальних даних. Найкращим способом вирішення цієї задачі є використання оберненої методи Монте-Карло (ОМК) [7], що за експериментальними ФРРА і СФ дозволяє побудувати тривимірну картину розташування атомів. У даному дослідженні ОМК використовувався при реконструкції й аналізі атомарної будови ОАС  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ .



Рис. 1. Аморфний стрижень  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  ( $d = 4$  мм).



Рис. 2. Нанокристалічний стрижень  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  ( $d = 10$  мм).

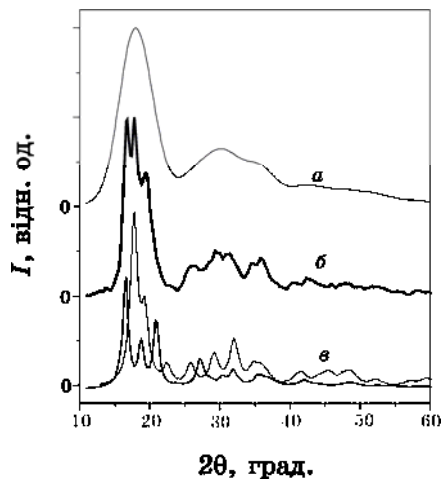


Рис. 3. Дифрактограми від ступу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  в аморфному (а) і нанокристалічному (б) станах та профілі розсіяння від нанокристалів  $\gamma_2Cu$ ,  $Zr_2Ni$  (в).

Структура аморфного ступу була досліджена рентгенографічно. Зразки ступу знімалися на Рентгеновій установі ДРОН-3 ( $MoK_{\alpha}$ -випромінювання) у режимі покрокового сканування. Монохроматизація здійснювалася за допомогою графітового кристала-монохроматора, встановленого на первинному жмуті. Дифракційні криві нормувалися і по них обчислювалися структурні фактори (СФ)  $a^e(S)$  в інтервалі абсолютних величин векторів розсіяння  $16 \text{ nm}^{-1} < S < 120 \text{ nm}^{-1}$  відповідно до стандартної методики. На основі  $a^e(S)$  розраховувались експериментальні ФРРА  $G^e(R)$  за допомогою Фур'є-перетвору.

У якості моделю розглядалася система з  $N = 2000$  атомів, що знаходилися в кубічній комірці, на яку накладалися періодичні граничні умови. Розміри комірки обиралися таким чином, щоб густина модельної системи дорівнювала експериментальній густині аморфного ступу. Реконструкція полягала у визначенні координат атомів.

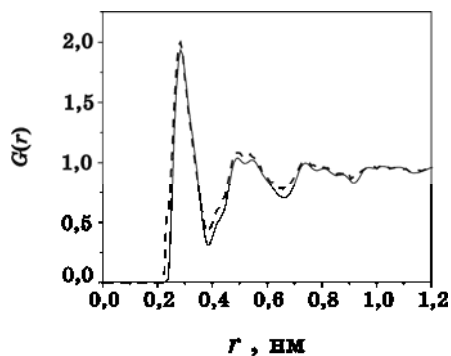


Рис. 4. Експериментальна ( — ) і модельна ( - - - ) ФРРА аморфного ступу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ .

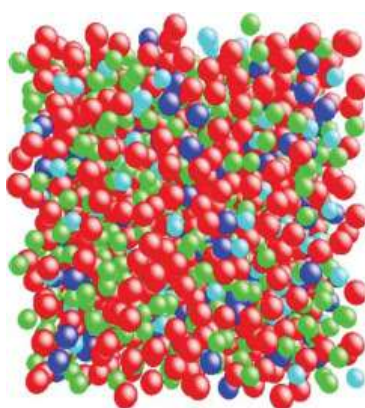


Рис. 5. Фрагмент структури аморфного  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ , одержаний в результаті реконструкції за дифракційними даними.

Для цього використовувалася обернена методика Монте-Карло. Моделювання зводилося до мінімізації функції  $\lambda(X_n)$  по параметрах  $X_n$  ( $n = 1, \dots, 3N$ ), що означають координати атомів в основній комірці:

$$\lambda(X_n) = \sum_{k=1}^K \frac{[G^e(S_k) - G^c(R_k, X_n)]^2}{\sigma^2(S_k)}, \quad (1)$$

де  $R_k$  ( $k = 1, \dots, K$ ) — точки в яких протабульовано експериментальну ФРРА —  $G^e(R_k)$ .  $G^c(R_k, X_n)$  — ФРРА модельної системи розраховувалася в інтервалі  $0,005 \text{ нм} < R_k < 1,25 \text{ нм}$  із кроком  $0,005 \text{ нм}$ . При мінімізації функції  $\lambda(X_n)$  задавалися наступні мінімальні віддалі між атомами:  $r_{ZrZr} = 0,26 \text{ нм}$ ;  $r_{ZrCu} = 0,238 \text{ нм}$ ;  $r_{ZrAl} = 0,253 \text{ нм}$ ;  $r_{ZrNi} = 0,234 \text{ нм}$ ;  $r_{CuCu} = 0,216 \text{ нм}$ ;  $r_{CuAl} = 0,231 \text{ нм}$ ;  $r_{CuNi} = 0,212 \text{ нм}$ ;  $r_{AlAl} = 0,246 \text{ нм}$ ;  $r_{AlNi} = 0,227 \text{ нм}$ ;  $r_{NiNi} = 0,208 \text{ нм}$ . На рисунку 4 наведені експе-

риментальна і модельна  $G(R)$ . Між ними спостерігається відповідність. Фрагмент атомарної структури для  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ , одержаної в результаті реконструкції, зображено на рис. 5.

Характер атомового порядку в моделях досліджувався шляхом побудови многогранників Вороного (МВ) для багатокомпонентних систем (бралися наступні радіуси атомів:  $r_{Zr} = 0,150$  нм,  $r_{Cu} = 0,128$  нм,  $r_{Al} = 0,143$  нм,  $r_{Ni} = 0,124$  нм) [8]. Кожен многогранник описується числами ( $n_3, n_4, n_5, \dots$ ), що відповідають числу трикутних, чотирикутних і т.д. граней. По статистиці МВ можна судити про типи впорядкування існуючі у системі. Якщо розглядати оточення атомів Cu, то можна стверджувати, що переважно вони знаходяться усередині МВ-(0,6,0,8) чи конфігурацій, які можна одержати із них незначними спотвореннями. Це свідчить про те, що оточення Cu є, у значній мірі, хемічно впорядкованим за типом кристалічного  $Zr_2Cu$ . Серед многогранників, побудованих на атомах Ni, переважають МВ-(0,4,4,6), які характерні для  $Zr_2Ni$ . В областях, де атоми Cu та Ni відсутні, ідентифіковані структури з ікосаедричним упорядкуванням МВ-(0,0,12). Таким чином, ОАС  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  характеризуються мікрогетерогенною будовою, що утворена з кластерами з різним льокальним порядком.

Для фазової аналізи нанокристалічного стопу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  застосовувалася повнопрофільна метода Рітвелда [9]. Розгляд виконувався на основі дифракційної картини від зразка діаметром 10 мм, яку одержано в  $MoK_{\alpha}$ -випромінненні (рис. 3, б). Ідентифіковано відбивання від кристалітів  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Ni$ . Профілі відбивань від кристалів апроксимувались за допомогою функцій псевдо-Войта. Для них кутова залежність ширини на напіввисоті ( $B$ ) була задана відповідно до виразу Кагліотті:

$$B^2 = w + v \tan \theta + u \tan^2 \theta. \quad (2)$$

Тут величини  $w, v, u$  розглядаються як підгінні параметри у методі Рітвелда. На рисунку 3, б наведено експериментальний і розрахований профілі інтенсивності, що добре узгоджуються. Розрахований профіль складається з профілів від фаз  $Zr_2Cu$  та  $Zr_2Ni$ , які зображено на рис. 3, в.

Розмір кристалітів ( $D$ ) та їх деформація ( $\epsilon$ ) оцінювались на основі аналізу ширини відбивань ( $B$ ), одержаних в результаті застосування методу Рітвелда. Використовувався формалізм Вільямсона-Холла, що описує кутову залежність цих величин:

$$B^2 \cos^2 \theta = (\lambda / D)^2 + \epsilon \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Встановлено, що нанокристали  $Zr_2Cu$  мають середній розмір  $D = 4,31$  нм, а  $Zr_2Ni$  —  $D = 6,83$  нм.

#### 4. ВИСНОВКИ

Розвинуто методику одержання об'ємних аморфних та нанокристалічних металічних стопів шляхом гартування з різними швидкостями охолодження, що досягається вибором матеріялу форм. Для стопу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  одержано об'ємний аморфний ( $d = 4$  нм) та нанокристалічний ( $d = 10$  нм) стани.

Оберненою методою Монте-Карло за експериментальними рентгенодифракційними даними виконано реконструкцію структури аморфного стопу  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ . Аналіза розташування атомів за допомогою формалізму многогранників Вороного показав, що стоп характеризується мікронеоднорідною будовою. Виявлено кластери з  $Zr_2Ni$  та  $Zr_2Cu$  типами впорядкування.

В нанокристалічному  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  методою Рітвельда ідентифіковано кристаліти  $Zr_2Cu$ , які мають середній розмір  $d = 4,31$  нм та  $Zr_2Ni$  з середнім розміром  $d = 6,83$  нм.

Існування неоднорідностей з подібним близьким порядком в аморфному та нанокристалічному  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  свідчить про тісний взаємозв'язок цих станів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Z. Zhang, F. Wu, G. He, and J. Eckert, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**: 747 (2007).
2. H. Kato, T. Hirano, A. Matsuo, Y. Kawamura, and A. Inoue, *Scripta Mater.* **43**, No. 6: 503 (2000).
3. L. C. Damonte, L. A. Mendoza-Zelis, S. Deledda, and J. Eckert, *Materials Science and Engineering*, **343**: 194 (2003).
4. J. Shen, J. Zou, L. Ye, Z. P. Lu, D. W. Xing, M. Yan, and J. F. Sun, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**: 2519 (2005).
5. J. Lee, Y. Kim, J. Ahn et al., *Acta Materialia*, **52**: 1525 (2004).
6. G. He, J. Eckert, W. Loser et al., *Acta Materialia*, **52**: 3035 (2004).
7. R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simulation*, **1**: 359 (1988).
8. R. E. Watson and L. H. Bennett, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11642 (1991).
9. R. A. Young, *The Rietveld Method* (Oxford University Press: 1993).