

Упорядоченные фазы в сплавах системы Cu-Pt

Research of the ordered phases in system of Cu-Pt alloys

Чаплыгина А.А.¹, Старостенков М.Д.¹, Дёмина И.А.², Попова Г.В.²

¹Алтайский государственный технический университет им. И.Ползунова, Барнаул, Россия;

²Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск
(E-mail: irdyomina@mail.ru., genphys@mail.ru)

Cu–Pt жүйесінің балкымаларындағы реттелген фазалардың мүмкін болуы компьютер тәжірибесі әдісін қолдану негізінде зерттелген. Компьютер тәжірибесі Монте-Карло әдісі бойынша жүргізілді. Балқыма компонентінің шоғырлануына байланысты L_{12} және L_{13} реттелген асқын құрылымдардың бар болуы анықталды. Реттелмеген ҚЦТ (қырлары центрленген текше) құрылым реттелуі үрдісінде ҚЦТ (қырлары центрленген тетраэдр), сондай-ақ ромбоэдриалық құрылымына ауысады.

The possibility of the existence of the ordered phases in the alloys of the system Cu–Pt was studied by the method of computer experiment. The computer experiment was made using Monte-Carlo method. It was shown that the superstructures L_{12} , L_{13} were realized in the dependence on components concentration at the ordering. In this connection, FCC structure in the disordered state was transformed into FCT structure and even into rhombohedra one.

Введение

Сплавы системы Cu-Pt образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. При определённых условиях отжига в твёрдом состоянии в данной системе может возникать целый спектр упорядоченных сверхструктур в определенных интервалах концентраций при температурах отжига ниже 645 °С и выше 812 °С. Было экспериментально обнаружено, что наибольшая степень упорядочения достигается при концентрациях платины 22,5; 50; 72,5; 86 % (ат.), что соответствует сверхструктурам L_{12} (Cu_3Pt), L_{11} (CuPt), L_{13} (CuPt_3), сверхструктуре состава CuPt_7 [1].

Следует отметить, что сплавы Cu-Pt являются единственной двойной системой, переходящей в упорядоченном состоянии в целый ряд кристаллографических структур из неупорядоченного состояния регулярного раствора на основе ГЦК решётки. Сплав состава CuPt_3 упорядочивается в сверхструктуру L_{12} на основе симметрии ГЦК решётки. Сплав эквиатомного состава при переходе беспорядок-порядок трансформируется из кристаллографии ГЦК решётки в кристаллографию ромбоэдрической решётки, соответствующую сверхструктуре L_{11} , тогда углы α , β , γ отличны от $\pi/2$. Сплав Cu_3Pt упорядочивается в соответствии со сверхструктурой L_{12} на основе ГЦК решётки регулярного твёрдого раствора. Была обнаружена возможность существования наиболее упорядоченной фазы сплава с 20 % Pt, что соответствует фазе Cu_4Pt [2]. Однако тип сверхструктуры не был определен. Кроме того, в области концентрации 12,5 % Pt была предсказана возможность существования упорядоченного соединения Cu_7Pt [3].

Таким образом, сплавы системы Cu-Pt имеют множество реализаций упорядоченных сверхструктур в широком диапазоне концентраций компонент. Следует отметить разнообразие структурных превращений, имеющих место в данной системе при фазовом переходе беспорядок–порядок, таких как ГЦК–ГЦК, ГЦТ–ромбоэдрическая структура. При этом реализуются сверхструктуры L_{12} , L_{10} , L_{11} , L_{13} . Однако до настоящего времени имеется мало информации относительно структурно-фазовых превращений данной системы в зависимости от концентрации компонент. Поэтому исследование возможных типов сверхструктур, реализуемых при упорядочении в зависимости от концентрации компонент сплавов системы Cu-Pt, представляется актуальным.

1. Модель компьютерного эксперимента

Компьютерный эксперимент проводили по методу Монте-Карло [4]. Стартовая конфигурация представляла собой разупорядоченный твёрдый раствор. Размеры кристалла составляли $24 \times 24 \times 24$ атомных слоёв (55296 атомов). Межатомное взаимодействие задавалось с помощью парных потенциалов Морзе [5–13]. Использовались периодические граничные условия. Для активизации процесса диффузии в кристалл случайным образом вводилась одна вакансия, что соответствовало концентрации, примерно равной $1,81 \cdot 10^{-5}$. Диффузия атомов происходила по вакансионному механизму мето-

дом Монте-Карло. Состояние сплава изменялось в дискретные моменты времени, за одну итерацию принимался один акт самодиффузии, соответствующий перескоку атома в вакантный узел.

Конфигурационная энергия кристалла рассчитывалась по следующей формуле:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \varphi(r_i - r_j), \quad (1)$$

где r_i — r_j — расстояние между атомами i и j ; N — количество атомов в кристалле; M — количество ближайших соседей.

Согласно выбранной модели при каждой итерации рассчитывалась вероятность перескока ближайшего к вакантному узлу атома i , находящегося от него на расстоянии одной-двух координационных сфер, на место этой вакансии по формуле

$$p_i = A^{-1} e^{-\frac{E_{\max} - (E_n^i - E_k^i)}{kT}}, \quad (2)$$

где E_n^i — энергия атома в начальном положении; E_k^i — энергия того же атома после перескока на место вакансии, $E_{\max} = \max_i (E_n^i - E_k^i)$; k — постоянная Больцмана; T — температура, К; A — нормирующий множитель; $1 \leq i \leq M$, M — количество ближайших соседей на двух координационных сферах.

В начале всех экспериментов каждый модельный сплав находился в разупорядоченном состоянии.

Были рассчитаны средняя конфигурационная энергия и значение параметров решётки в зависимости от концентрации атомов меди в системе Cu-Pt. Концентрация атомов Cu в сплаве изменялась от 0 до 100 % с шагом 5 %.

В компьютерных экспериментах рассматривается процесс изменения структуры двух неупорядоченных модельных сплавов системы Cu-Pt в процессе охлаждения. Рассматриваются сплавы состава Cu_3Pt , CuPt_3 . Расчётный блок кристалла задавался путём случайного распределения атомов Cu и Pt по узлам гранецентрированной кубической решётки в соответствии с заданными концентрациями компонент. Элементарные ячейки упорядоченных фаз перечисленных выше составов приведены на рисунке 1. Температура сплава изменялась от 2000 К до 200 К с шагом 100 К.

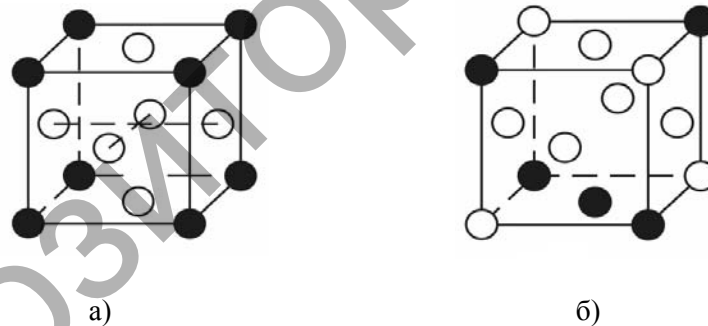


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктур типа: а) L_{12} (Cu_3Pt); б) L_{13} (CuPt_3)

2. Сплав Cu_3Pt

По узлам кристаллической решётки случайным образом распределялись 75 % Cu и 25 % Pt. По значениям средней конфигурационной энергии был построен график зависимости энергии от температуры в процессе охлаждения (рис. 2). В сплаве Cu_3Pt перестройки кубической решётки в ромбоэдрическую не происходит.

Как видно из рисунка 2, при температуре выше 1800 К сплав разупорядочен. При дальнейшем понижении температуры значение энергии уменьшается, что говорит о перестройке к более выгодной структуре. Энергия стабилизируется при $T = 1000$ К.

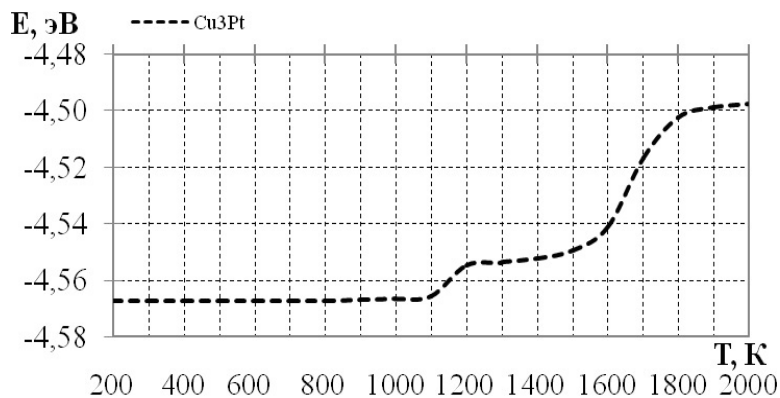


Рис. 2. Температурная зависимость средней конфигурационной энергии в объёме кристалла на атом в сплаве Cu_3Pt

Изменение атомной структуры сплава представлено на рисунке 3. Тёмным цветом обозначены атомы Pt, светлым — Cu.

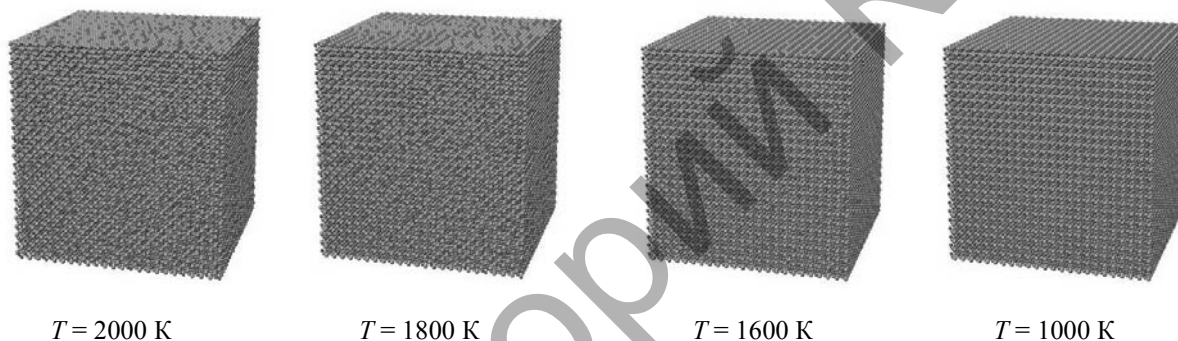


Рис. 3. Атомная структура сплава Cu_3Pt в зависимости от температуры

При $T = 2000 \text{ K}$ сплав полностью разупорядочен. При $T = 1600 \text{ K}$ заметны области, упорядоченные в соответствии со сверхструктурой $L1_2$. При $T = 1000 \text{ K}$ практически весь кристалл упорядочен, сверхструктура — $L1_2$. При дальнейшем понижении температуры сверхструктура сохраняется.

На рисунке 4 представлено изменение доменной структуры сплава в зависимости от температуры. При $T = 2000 \text{ K}$ сплав разупорядочен, наблюдаются зародыши антифазных доменов, соответствующие сверхструктуре $L1_2$. При понижении температуры до 1600 K формируется один домен со сверхструктурой $L1_2$. При дальнейшем понижении температуры этот домен сохраняется.

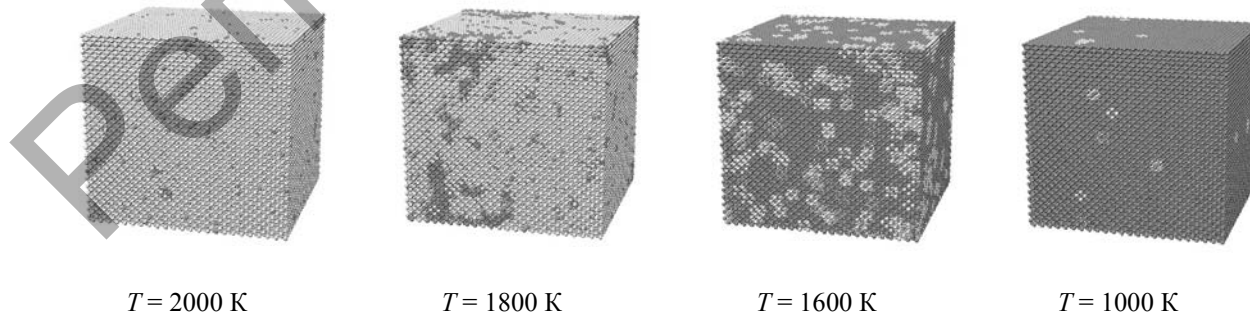


Рис. 4. Картина распределения атомов по упорядоченным и неупорядоченным фазам в сплаве Cu_3Pt в процессе охлаждения

3. Сплав CuPt_3

По узлам кристаллической решётки случайным образом распределялись 25 % Cu и 75 % Pt. По значениям средней конфигурационной энергии был построен график зависимости энергии от температуры в процессе охлаждения (рис. 5). В сплаве CuPt_3 перестройки кубической решетки в ромбоэдрическую не происходит.

Из графика видно, что до $T = 1800$ К сплав находится в разупорядоченном состоянии, но при понижении температуры до 1600 К наблюдается снижение значения энергии, что говорит о частичном упорядочении структуры. Энергия стабильна до $T = 1200$ К, затем наблюдается резкое снижение, что говорит о перестройке к более энергетически выгодной структуре. Энергия стабилизируется при $T = 800$ К.

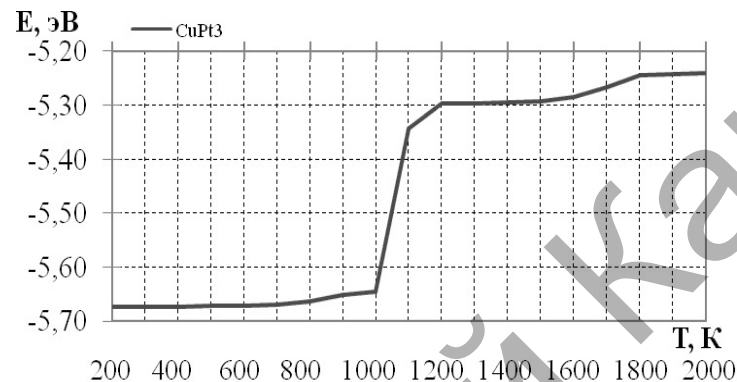


Рис. 5. Температурная зависимость средней конфигурационной энергии в объеме кристалла на атом в сплаве CuPt_3

На рисунке 6 представлено изменение атомной структуры сплава в зависимости от температуры. При $T = 2000$ К сплав находится в разупорядоченном состоянии. При понижении температуры до 1600 К наблюдается упорядочение в соответствии со сверхструктурой $L1_2$. При $T = 1000$ К сплав снова приходит в разупорядоченное состояние и начинается перестройка в соответствии со сверхструктурой $L1_3$. При $T = 800$ К хорошо видны области, упорядоченные в соответствии со сверхструктурой $L1_3$. При дальнейшем понижении температуры весь кристалл упорядочивается в соответствии со сверхструктурой $L1_3$.

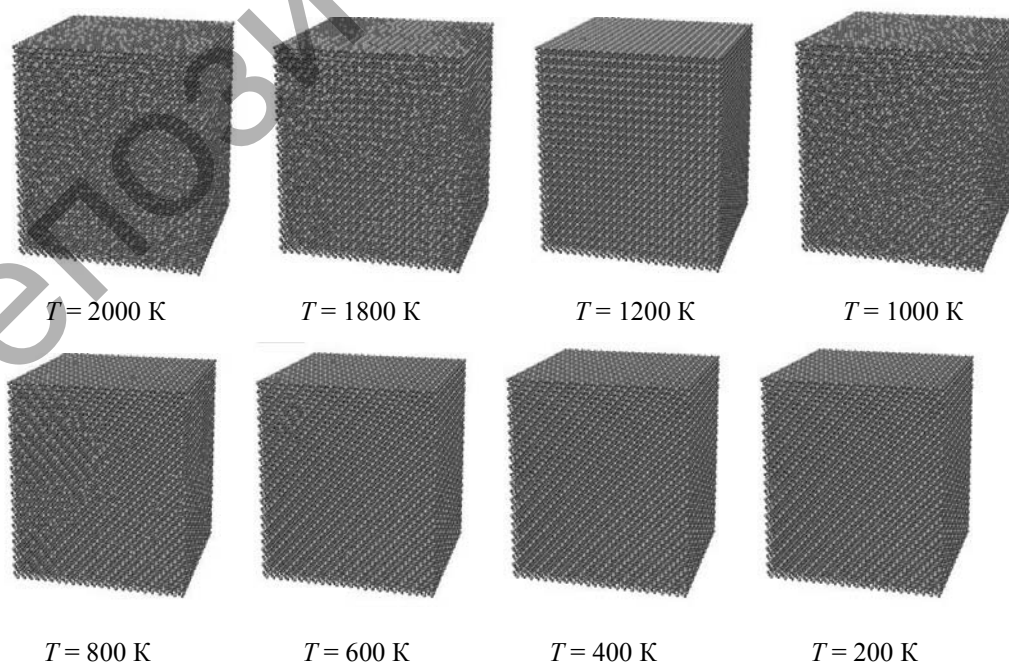


Рис. 6. Атомная структура сплава CuPt_3 в зависимости от температуры

На рисунке 7 представлено изменение доменной структуры сплава в зависимости от температуры. Для сверхструктуры $L1_3$ существует три типа антифазных домена в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. На рисунке светлым цветом изображены неупорядоченные области темным — домены соответствующие сверхструктуре $L1_2$, антифазные домены, соответствующие сверхструктуре $L1_3$.

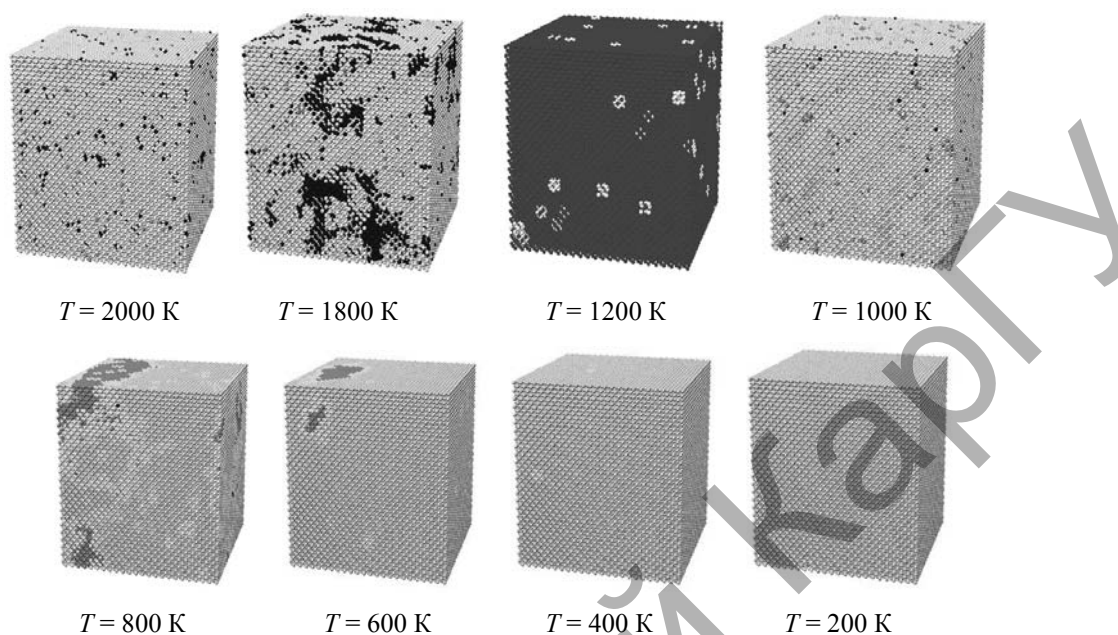


Рис. 7. Картина распределения атомов по упорядоченным и неупорядоченным фазам в сплаве CuPt_3 в процессе охлаждения

При $T = 2000 \text{ K}$ сплав разупорядочен, наблюдаются мелкоразмерные домены и кластеры, соответствующие сверхструктурам $L1_2$ и $L1_3$. При понижении температуры до 1800 K становится заметным преобладание домена, соответствующего сверхструктуре $L1_2$. При понижении температуры до 1200 K весь кристалл упорядочивается в соответствии со сверхструктурой $L1_2$. При $T = 1000 \text{ K}$ кристалл переходит в разупорядоченное состояние с формированием зародышей антифазных доменов сверхструктуры $L1_3$, т.е. происходит сверхструктурная перестройка из $L1_2$ в $L1_3$. С понижением температуры до 800 K количество неупорядоченных областей сокращается, наблюдаются все три типа антифазных домена сверхструктуры $L1_3$. При дальнейшем понижении температуры весь кристалл переходит к домену одного типа.

References

1. Diagrams of a condition of double metal systems: Д44 the Directory: In 3 v. — Vol. 1 / Under N.P.Ljakisheva's general edition. — M.: Mechanical engineering, 1996. — 992 p.
2. Kozlov E.V., Demytyev V.M. et al. Structure and stability of the ordered phases. — Tomsk: TomskSU Publishing house, 1994. — 248 p.
3. Gejchenko V.V., Buzzard A.K. Theory of streamlining of alloys of type Cu-Pt // Successes of Physical Sciences. — 1976. — Vol. 21. — № 10. — P. 1648–1653.
4. Heerman D.V. Method of computer experiment in the theoretical physics: the Lane with English / Under the editorship of S.A.Ahmanova. — M.: Nauka, 1990. — 176 p.
5. Gorlov N.V. Computer modeling of flat defects in the ordered alloys of type A3B. The dissertation on competition of a scientific degree. — Tomsk: TSU, 1987. — 214 p.
6. Bakaldin A.V. Planar defects in superstructure $L1_1$: The dissertation... Barnaul: Alt.STU named after I.Polzunov, 1994. — 177 p.
7. Starostenkov M.D. The Crystal-geometrical description of planar defects in superstructures: The dissertation author's abstract ... Barnaul: Alt.STU named after I.Polzunov, 1994. — 86 c.
8. Kozlov E.V., Priests L.E., Starostenkov M.D. Calculation of potentials of Morza for firm gold // News of higher educational institutions. Physics. — 1972. — № 3. — P.107–108.
9. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Distribution of spatial polyhedrons on coordination spheres in the OTSK-LATTICE // Magazine of structural chemistry. — 1993. — Vol. 34. — № 4. — P. 107–111.

10. *Rakitin R.Ju., Poletaev G.M. et al.* Research of mechanisms of diffusion on borders of grains of an inclination in GCK metals // *Fundamental problems of modern materials technology.* — 2005. — Vol. 2. — № 2. — P. 124–129.
11. *Poletaev G.M., Starostenkov M.D., Patseva Ju.V.* Research of the mechanism of self-diffusion in two-dimensional metals // *Fundamental problems of modern materials technology.* — 2004. — Vol. 1. — № 1. — P. 147–151.
12. *Starostenkov M.D., Dem'yanov B.F. et al.* Computer modeling of grain boundaries in Ni₃Al // *Computational Materials Science.* — 1999. — Vol. 14. — № 1–4. — P. 146–151.
13. *Dem'yanov B.F., Kustov S.L., Starostenkov M.D.* Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries // *Materials Science and Engineering.* — Almaty, 2004. — Vol. 387–389. — P. 738–742.

УДК 538.95.405

Поверхностное натяжение ионно-плазменных покрытий

Superficial tension of ionic-plasma coverings

Юров В.М., Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н., Гученко С.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Мақалада иондық-плазмалық әдіспен болат төсеніштердің бетіне буландырылатын нитрид және композициялық қабыршақ жабулардың қалыңдығынан электр өткізгіштіктің және микроқаттылықтың тәуелділігін өлшеу арқылы беттік керілуді анықтау мүмкіндіктері қарастырылған. Қабыршақ жабулардың беттік керілуіне төсеніш температурасының, жұмыс камерасындағы газ қысымының, катодтық тоқтың әсері зерттелген. Жұмыс камерасындағы газ қысымының әсері басым екені көрсетілген. Қабыршақ жабулар жасау жолындағы тиімді технологиялық параметрлер анықталды. Зерттеу барысында алынған нәтижелер өңделетін беттердің беттік керілуін анықтауға қатысты авторлардың ұсынатын әдістерін, заттардың қасиеттерін бақылау үшін аналитикалық әдістер ретінде және оларды алудың технологиялық параметрлері ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

In work possibilities of methods of definition of a superficial tension of besieged coverings on measurement of dependence of microhardness or electric conductivity from a thickness of a besieged covering — nitride and the composite coverings put on steel substrates by an ionic-plasma method are considered. Influence of temperature of a substrate, pressure of gas in the working chamber, a cathodic current on a superficial tension of coverings is investigated. It is shown, that the greatest influence puts pressure of gas in the working chamber. Optimum technological parameters of drawing of coverings are defined. The results resulted in work allow to offer the methods of definition of a superficial tension of besieged coverings developed by authors as an analytical quality monitoring of their properties and technological parameters of reception.

Введение

Первые режущие пластины с покрытием появились на зарубежном рынке в 1968 г., когда шведской фирмой «Сандвик Коромант» был разработан и внедрен в производство метод осаждения карбида титана на твердосплавный инструмент. В 1971 г. фирмой Teledyne Firth Sterlig (США) были получены покрытия из нитрида титана. В Московском институте стали и сплавов в 1971 г. был разработан метод осаждения покрытия из карбида ниобия.

В последующие годы исследователями многих стран (США, Франции, Японии, Великобритании, ФРГ и др.) разрабатывались технологии нанесения различных покрытий разнообразного назначения. Однако технологии не раскрывались и в открытой печати не публиковались. Большинство зарубежных фирм пошло по пути оказания услуг по нанесению покрытий без продажи технологий.

Среди методов нанесения защитных покрытий, основанных на воздействии на поверхность детали потоков частиц и квантов с высокой энергией, большое внимание привлекают вакуумные ионно-плазменные методы. Характерной их чертой является прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия, основанную на структурно-фазовых превращениях в осажденном на поверхности конденсате или в самом поверхностном слое детали, помещенной в вакуумную камеру [1–2].

Основным достоинством данных методов является возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, нанесения плотных