

# Влияние антифазных границ на структурно-энергетические характеристики сплавов системы Cu-Pt

Чаплыгина А.А.<sup>1†</sup>, Старостенков М.Д.<sup>1</sup>, Попова Л.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

<sup>2</sup> Рубцовский индустриальный институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Рубцовск

<sup>†</sup>alesya\_ch@mail.ru

## The effect of antiphase boundaries on structural and energetic characteristics of the Cu-Pt alloys

A.A. Chaplygina<sup>1†</sup>, M.D. Starostenkov<sup>1</sup>, L.A. Popova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Altai State Technical University, Barnaul

<sup>2</sup>Rubtsovsk Industrial Institute (branch) AltNTU, Rubtsovsk

Исследуются эффекты размытия антифазных границ в сплавах CuPt, Cu<sub>3</sub>Pt и CuPt<sub>3</sub> в зависимости от температуры. Компьютерный эксперимент выполнен с использованием метода Монте-Карло. Показаны структурные изменения сплава вблизи антифазных границ с ростом температуры, приводящие к их размытию и фасетированию.

**Ключевые слова:** сверхструктура, система Cu-Pt, антифазная граница, метод Монте-Карло.

The effects of smearing of antiphase boundaries in CuPt, Cu<sub>3</sub>Pt, and CuPt<sub>3</sub> alloys at different temperatures is investigated. Computer simulations are performed by means of the Monte Carlo method. Structural transformations of the alloy in the vicinity of the antiphase boundaries, leading to their smearing and faceting, are described for increasing temperature.

**Key words:** superstructure, CuPt alloys, antiphase boundary, Monte Carlo method.

### 1. Введение

Известно, что основные механизмы структурных превращений в упорядоченных сплавах связаны с самоорганизацией антифазных границ (АФГ). Для целой серии сверхструктур и упорядоченных сплавов имеются сведения о структуре и энергиях АФГ различных типов [1]. В то же время отсутствует достаточно полная информация относительно существования АФГ в упорядоченных сплавах системы Cu-Pt. Данная система является оригинальной, т.к. для неё характерно существование различных типов сверхструктур, формирующихся на базе ГЦК, ГЦТ и ГЦР (гранецентрированная ромбоэдрическая) решеток.

В зависимости от ориентации (выбранного направления) возможно множество вариантов границ. В настоящем исследовании были выбраны АФГ, образуемые в плоскостях типа {100}. В этих плоскостях в сплаве Cu<sub>3</sub>Pt со сверхструктурой L1<sub>2</sub> возможно существование сдвиговых и термических антифазных границ. В сплавах CuPt и CuPt<sub>3</sub> со сверхструктурами L1<sub>1</sub> и L1<sub>3</sub> соответственно, могут образовываться только АФГ сдвигового типа (САФГ) [2,3].

### 2. Методика моделирования

Исследование проводилось с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло [4]. Межатомные взаимодействия задавались с помощью парных потенциалов Морзе, вычисленных для сплава CuPt [5,6]. Размеры модельного кристалла составляли 24×24×24 атомных слоя (55296 атомов). Использовались периодические граничные условия, что эффективно соответствует бесконечной системе. Для активизации процесса диффузии в кристалл случайным образом вводилась одна вакансия, что соответствует концентрации вакансий 1.81×10<sup>-5</sup>. Состояние сплава изменялось в дискретные моменты времени, за одну итерацию принимался один акт самодиффузии, соответствующий перескоку атома в вакантный узел. При каждой итерации рассчитывалась вероятность перескока на место вакансии ближайшего или находящегося во втором соседстве к вакантному узлу атома *i*. Вероятность перескока атома на место вакансии определялась как

$$p_i = A^{-1} \exp(-(E_{\max} - (E_H^i - E_K^i)) / (kT))$$

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

Конфигурационная энергия кристалла рассчитывалась по следующей формуле:

$$E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \phi(r_i - r_j)$$

где  $r_i - r_j$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $N$  – количество атомов в кристалле,  $M$  – количество ближайших соседей.

Параметр ближнего порядка на  $i$ -й сфере находится в приближении Каули [7]:  $\sigma_i^{AB} = 1 - P_i^{AB} / C_B$ , где  $C_B$  – концентрация атомов компоненты  $B$ ;  $P_i^{AB}$  – вероятность образования для атома сорта  $A$  связи  $A-B$  на  $i$ -ой координационной сфере. Параметр дальнего порядка рассчитывается в приближении Горского-Брэгга-Вильямса [7]:

$$\eta = (P_A^{(1)} - C_A) / (1 - v), \text{ где } P_A^{(1)} - \text{вероятность заполнения атомами компоненты } A \text{ узлов первого типа; } C_A - \text{концентрация атомов компоненты } A; v - \text{концентрация узлов первого типа.}$$

Конструирование упорядоченного блока кристалла выполнялось по следующей схеме: при высокой температуре задавалась неупорядоченная по заполнению узлов ГЦК решетка, находилось её равновесное состояние по минимуму конфигурационной энергии. Затем через определенный интервал температур (шаг изменения температуры  $\Delta T = 100$  К) выполнялось ступенчатое охлаждение сплава с последующим отжигом в течении  $5 \cdot 10^6$  итераций. По мере охлаждения кристалл упорядочивался в соответствии со сверхструктурным типом характерным для данного сплава.

### 3. Результаты экспериментов

Результаты моделирования для сплавов CuPt и Cu<sub>3</sub>Pt были опубликованы ранее [10,11], поэтому в данной статье мы остановимся подробнее на сплаве CuPt<sub>3</sub>.

Данный сплав в упорядоченном состоянии имеет сверхструктуру L1<sub>3</sub>. На рис. 1 представлено изменение средней конфигурационной энергии кристалла на атом

в сплаве CuPt<sub>3</sub> без АФГ и в сплаве CuPt<sub>3</sub> с антифазными границами в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

Начальное значение конфигурационной энергии кристалла на атом зависит от наличия антифазных границ. В сплаве с антифазными границами значение энергии выше, чем в идеальном кристалле. Значение энергии стабильно до  $T = 500$  К в сплаве с АФГ и до  $T = 700$  К в сплаве без АФГ. Для идеального кристалла значение энергии незначительно увеличивается при повышении температуры до 1000 К. Значение энергии в сплаве с антифазной границей растет быстрее, резкое повышение наблюдается в диапазоне от 900 К до 1200 К. В сплаве с АФГ скачок энергии приходится на температурный диапазон от 1000 К до 1200 К. При 1300 К для всех начальных конфигураций были получены одинаковые значения энергии, т.к. кристалл перешел в полностью разупорядоченное состояние.

Доменная структура сплава изменялась в процессе разупорядочения. Темным цветом обозначены антифазные домены, светлым – неупорядоченные области и границы доменов.

Для кристалла с антифазной границей в направлении  $\langle 100 \rangle$  при 200 К и 300 К никаких структурных изменений не происходит (рис. 2). При 400 К вблизи АФГ начинают появляться неупорядоченные области. Их особенность в том, что на границах образуются мелкоразмерные антифазные домены сверхструктуры L1<sub>3</sub> других направлений. Размеры неупорядоченных областей значительно меньше, чем размеры доменов. В температурном диапазоне от 600 К до 800 К неупорядоченные области появляются по всему кристаллу, размеры неупорядоченных областей вблизи АФГ увеличиваются, растут антифазные домены других ориентаций. При  $T = 900$  К размеры и количество неупорядоченных областей увеличивается. Влияние границ еще заметно при 1000 К, продолжается рост размеров неупорядоченных областей, антифазные домены сверхструктуры L1<sub>3</sub> исчезают, вместо них появляются мелкоразмерные домены сверхструктуры L1<sub>2</sub>. При дальнейшем повышении температуры практически весь кристалл разупорядочен, остаются мелкоразмерные домены сверхструктуры L1<sub>3</sub> и L1<sub>2</sub>.

Размытие АФГ оценивалось путем построения графиков зависимости количества неупорядоченных атомов в плоскостях параллельных АФГ. Количество неупорядоченных атомов в процентном выражении (0% - все атомы слоя упорядочены) на графике откладывалось по оси Y, а по оси X - номера атомных слоев расчетного блока.

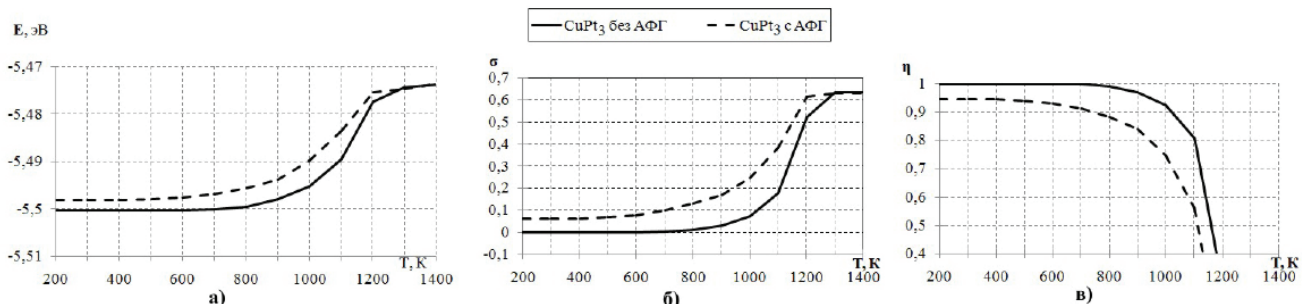


Рис. 1. Температурная зависимость: а) средней конфигурационной энергии; б) параметра ближнего порядка; в) параметра дальнего порядка в сплаве CuPt<sub>3</sub> при различных начальных конфигурациях кристалла.

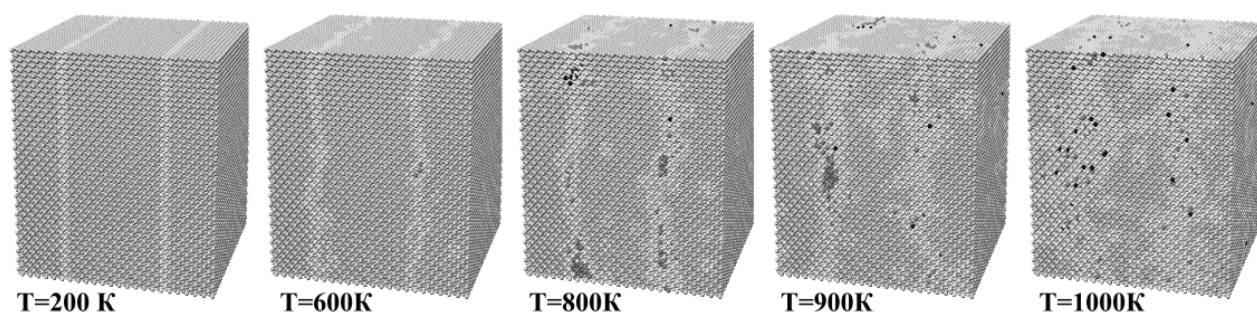


Рис. 2. Картины изменения доменной структуры сплава  $\text{CuPt}_3$  с АФГ в направлении  $\langle 100 \rangle$  в процессе разупорядочения.

При  $T=200$  К график имеет два пика, которые соответствуют слоям с антифазными границами (рис. 3). Повышение температуры до 400 К практически не оказывает влияния на порядок в сплаве. Нагрев до 600 К приводит к размытию границ, порядок нарушен в 4-х слоях. При 800 К неупорядоченные атомы появляются по всему кристаллу. Границы размываются и оказывают влияние на 6 слоев, количество неупорядоченных атомов в этих слоях увеличивается. Более высокая температура (1000 К) приводит к увеличению количества неупорядоченных атомов по всему расчетному блоку, однако влияние границ ещё заметно. При дальнейшем повышении температуры до 1200 К практически весь кристалл переходит в разупорядоченное состояние.

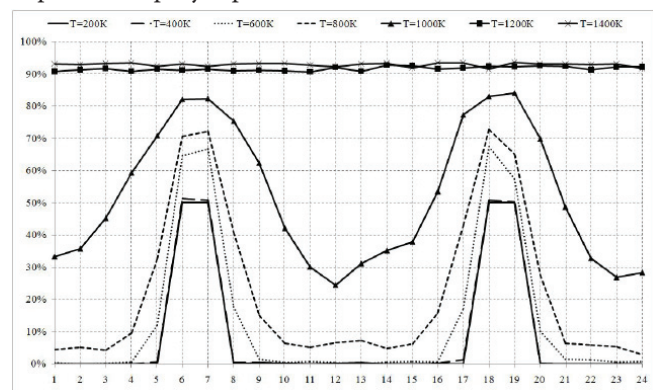


Рис. 3. Температурная зависимость количества неупорядоченных атомов в слоях, параллельных антифазным границам, в сплаве  $\text{CuPt}_3$ .

#### 4. Заключение

Наличие антифазной границы влияет на стабильность сплава при нагревании. Сплав без нарушений сверхструктурного распределения более стабилен, чем сплав с АФГ в направлении  $\langle 100 \rangle$ . При наличии в сплаве АФГ первые неупорядоченные области всегда появляются вблизи границ. Вклад АФГ в процесс разупорядочения существенен до температуры фазового перехода порядок-беспорядок.

В сплаве  $\text{CuPt}_3$  с САФГ первые изменения структуры кристалла появляются уже при 300 К и сопровождается образованием мелкоразмерных антифазных доменов сверхструктуры  $L1_3$ . В диапазоне от 1000 К до 1100 К в сплаве образуются мелкоразмерные домены сверхструктуры  $L1_2$ , которые равномерно распределены по всему расчетному блоку.

В сплаве  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  с термической АФГ первые изменения структуры кристалла появляются уже при 200 К и всегда вблизи моноатомной границы. Для термических границ наблюдается фасетирование в температурном диапазоне от 300 К до 800 К, для сдвиговых границ – в диапазоне от 400 К до 800 К.

В сплаве  $\text{CuPt}$  с САФГ первые изменения структуры кристалла появляются при 500 К и сопровождаются процессом фасетирования. Образуются мелкоразмерные антифазные домены сверхструктуры  $L1_1$ . В температурном диапазоне от 600 К до 900 К антифазные границы размываются и сдвигаются на несколько слоев относительно своего начального положения. Сдвиг центра симметрии границ связан с последовательной трансформацией сверхструктуры  $L1_1$  (на основе ГЦР решетки) в структуру неупорядоченного сплава на основе ГЦК решетки.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 12-02-31135 мол\_а.

#### Литература

1. Н.М.Матвеева, Э.В.Козлов; Отв. ред. Ю.К. Ковнеристый; Упорядоченные фазы в металлических системах: монография. АН СССР. Ин-т металлургии им. А.А.Байкова. М.: Наука, 1989, 347 с.
2. Старостенков М.Д. Кристаллометрическое описание планарных дефектов в сверхструктурах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Барнаул, 1994.
3. Старостенков М.Д., Дмитриев С.В., Бакалдин А.В. Энергии образования антифазных границ в сверхструктурах  $L10$  и  $L11$ . Известия высших учебных заведений, Физика, 1993, № 3, С. 68.
4. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике: Пер. с англ., под ред. С.А. Ахманова. М.: Наука, 1990, 176 с.
5. Starostenkov M.D., Bakaldin A.V., Tseyzer A.B., Evstigneev V.V. Atom displacement peculiarities in new phase formation zones for  $B2 \leftrightarrow D03$  systems. Conference on electronic materials. abst. Novosibirsk. 1992. P. 258-259.
6. Starostenkov M.D., Bakaldin A.V., Pivenj V.V. Defects in alloys of  $L11$ ,  $L10$  superstructures and their influence on plastic deformation and phase transformations. Book of abstracts. Materials week' 93 TMS, USA, Pittsburgh, PA. October 17-21, 1993. P. 163.

7. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теории упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958, 388 с.
8. Бакалдин А.В. Планарные дефекты в сверхструктуре L11. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.наук. – Барнаул. АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 1994. 177с.
9. Старостенков М.Д., Бакалдин А.В. Атомная конфигурация АФГ в сплаве CuPt. Материалы I Международного семинара «Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах»: сб. докл. – Барнаул: Б.и., 1992. – с. 74-75.
10. Старостенков М.Д., Чаплыгина А.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В., Попова Л.А. Влияние антифазных границ на структурно-энергетические характеристики сплава CuPt при фазовом переходе порядок-беспорядок. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9, № 4, С. 503-509.
11. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Чаплыгина А.А., Попова Л.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.А. Структурно-фазовые превращения в сплаве Cu<sub>3</sub>Pt при атомном упорядочении. Изв. вузов. Физика, 2012, Т. 55, №11, С. 7-16.