

УДК 539.23

© 1992

ДИНАМИКА СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОИДА

С. В. Должигов, В. С. Плотников

С использованием методов электронной микроскопии и статистической обработки изображений структуры проведены исследования влияния концентрации металлоида в сплаве на динамику крупномасштабных неоднородностей. Определен аналитический вид эмпирических функций распределения по размерам неоднородностей в зависимости от содержания металлоида в сплаве. Выявлено наличие корреляционных взаимодействий в сплавах, которые в аморфном состоянии носят цепочечный характер. Прослежено изменение среднего размера неоднородности в зависимости от концентрации металлоида.

Сплавы переходный металл—металлоид (ПМ—М) достаточно технологичны и являются весьма удобным объектом для исследования динамики структурных особенностей при изменении концентрации металлоида в сплаве. Нами в качестве объекта исследования были выбраны сплавы Co—P, на которых хорошо визуализируются крупномасштабные неоднородности. Сплавы Co—P с концентрацией P от 1.5 до 13 ат. % и толщиной до 10 мкм были получены химическим восстановлением. По данным [1], чистый Co имеет две полиморфные модификации; стабильную при низких температурах — гексагональную и стабильную при высоких температурах — кубическую. Для твердого раствора фосфора в Co наблюдается переход от гексагональной к кубической при концентрации в районе 5 ат. % P. Дальнейшее увеличение содержания фосфора в сплаве вызывает переход в аморфное состояние (концентрации более 9 ат. % P).

Электронно-микроскопическое и электронно-графическое исследование позволили проследить за изменением структуры сплавов при увеличении концентрации металлоида в сплаве. На электронно-микроскопических изображениях (рис. 1) хорошо видна структура сплавов, которая визуализируется в виде крупномасштабных неоднородностей (сетки размером 10—100 нм). В работах [2,3] предложена математическая модель описания такого типа сеточных структур аморфных сплавов в приближении случайных потоков. Крупномасштабные неоднородности в приближении теории случайных потоков описываются потоком пересечений границ дефектов структуры сплавов. Сеточные структуры являются стохастическими образованиями, которые характеризуются функциями распределения по размерам ячеек сеток, корреляционными функциями того или иного вида. Количественные оценки динамики крупномасштабных неоднородностей можно получить из анализа функций распределения по размерам, рассматривая поведение моментов функций распределения, изменения в корреляционных полях. Электронные изображения структуры сплавов сканировались на автоматизированном микрофотомере [2], и поток отсчетов вводился в память ЭВМ.

На рис. 2 приведены эмпирические функции распределения по размерам неоднородностей. Анализ моментов функций распределения, соответствующих

сплавам с различной концентрацией металлоида, позволил выявить, что mod распределений (первый нечетный момент) испытывает незначительное смещение в область более мелких дефектов при изменении концентрации металлоида

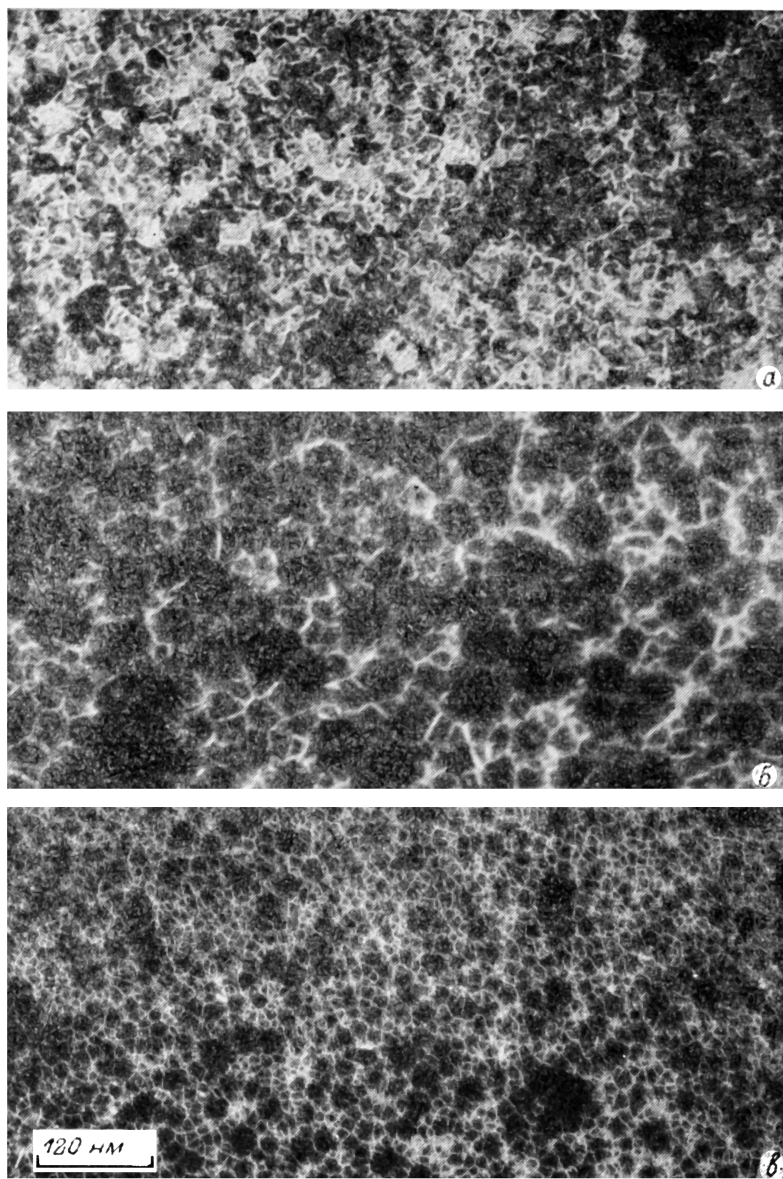


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения сплавов с различной концентрацией металлоида (ат.% Р): *a* — 1.5, *б* — 6.3, *в* — 13.

в сплаве (область концентраций до 8 ат.% Р). Фактически увеличение концентрации металлоида в сплавах не приводит к изменению размеров ячеек дефектной структуры в кристаллическом состоянии (область концентраций до 9 ат.% Р). Все эмпирические функции распределения, соответствующие кристаллическому состоянию сплавов в окрестности mod , достаточно симметричны, что подтверждается слабой зависимостью третьего момента — асимметрии. Слабой зависи-

мостью от изменения концентрации металлоида в сплаве характеризуется и поведение дисперсии. Таким образом, в кристаллическом состоянии (концентрации до 9 ат. % Р) не происходит существенных изменений в размерах неоднородностей. Полиморфный переход из одной кристаллической модификации сплава в другую [1, 4], характеризующийся изменениями на атомарном уровне, не оказывает существенного влияния на крупномасштабную дефектную структуру. Однако необходимо отметить незначительное уменьшение размеров при концентрации 8.5 ат. % Р. По данным работы [4], магнитные характеристики сплавов до концентрации ~8 ат. % Р меняются слабо.

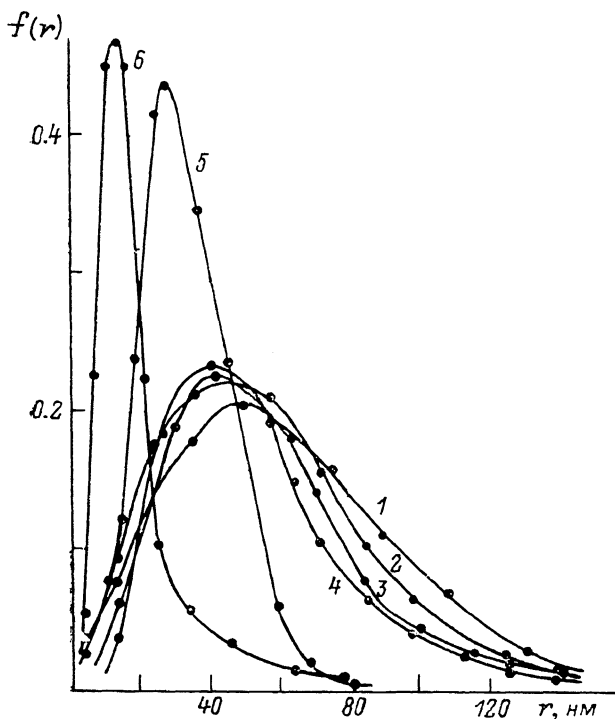


Рис. 2. Эмпирические функции распределения по размерам неоднородностей при различных концентрациях металлоида (ат. % Р): 1 — 1.5, 2 — 5, 3 — 6.3, 4 — 8, 5 — 9.3, 6 — 13.

При концентрациях металлоида более 9 ат. % Р сплав переходит в аморфное состояние. Мод функций распределения уменьшается в два раза; так, в кристаллическом состоянии (концентрация 8.5 ат. % Р) наиболее вероятный размер неоднородности ~40 нм, для аморфного сплава (концентрация 13 ат. % Р) характерный размер неоднородности ~15 нм. Таким образом, переход сплава из кристаллического в аморфное состояние сопровождается существенным измельчением крупномасштабных образований, происходит процесс «дробления» крупных ячеек на более мелкие.

Аналитическая аппроксимация эмпирических функций распределения по размерам ячеек сетки проводилась в двумоментном приближении с использованием критерия Колмогорова—Смирнова [5]. Для эмпирических функций распределения, соответствующих кристаллическому состоянию сплавов Со—Р (концентрации до 9 ат. % Р), установлена принадлежность аналитик к вейбуловскому типу статистик, которые имеют вид

$$W(c, \alpha, r) = c\alpha r^{\alpha-1} \exp(-cr^\alpha). \quad (1)$$

Для сплавов, находящихся в кристаллическом состоянии, существенных изменений параметров распределений при изменении концентрации металлоида не происходит. Статистическую проверку гипотез для аналитик эмпирических функций распределения по размерам ячеек сетки, соответствующих аморфному состоянию сплавов (концентрации более 9 ат. % Р), удалось решить в пользу β -статистик. В нашем случае аналитика имеет вид

$$\beta(p, q, r) = r^{p-1} / (B(p, q)(1+r)^{p+q-2}). \quad (2)$$

Анализ асимптотик функций распределения (закон распределения ячеек больших размеров) позволил получить следующие соотношения: для аморфного состояния $\beta(p, q, r \rightarrow \infty) \sim 1/r^{q+1}$, для кристаллического состояния $W(c, a, r \rightarrow \infty) \sim 1/r^{a-1}$. У обоих типов распределений асимптотика отвечает гиперболическому классу статистик. Предположим, что выполняется принцип соответствия асимптотик функций распределения, т. е. $\beta(q, r \rightarrow \infty) \sim W(a, r \rightarrow \infty)$. Получим $1/r^{q+1} \sim 1/r^{a-1}$, откуда находим соотношение $a = q + 2$, которое является аналогом выражения для «критических» индексов функций распределения по размерам ячеек сетки. Переход из кристаллической в аморфную фазу характеризуется сменой типа статистик эмпирических функций распределения, причем параметры распределений подчиняются условию связи.

Простейшие исследования парных корреляций в потоке пересечений границ сетки состоят в построении корреляционного поля (r_{i+1}, r_i) [5]. Анизотропия в распределении фазовых точек в поле характеризует наличие корреляций между ячейками сетками. Более изотропное корреляционное поле (r_{i+1}, r_i) (равномерное распределение фазовых точек в поле) соответствует более случайному (некоррелированному) потоку пересечений границ сетки. Используя эти корреляционные поля в матричном виде, можно дать количественную параметризацию степени корреляционных связей в сетке. На рис. 3 приведены вероятностные матрицы корреляционных полей (в %), которые позволяют детально проследить динамику корреляционных связей в структуре при изменении концентрации металлоида в сплаве. Для сплавов, которые находятся в кристаллическом состоянии (до 9 ат. % Р), получаем: 1) $P(b/m) = P(m/b) = \text{const}$ для всех концентраций металлоида; 2) $P(b/b)$ — уменьшается при повышении содержания Р в сплаве от 17.7 до 13.3; 3) $P(m/m)$ — увеличивается незначительно; 4) $P(b^2)$ — увеличивается от 5.3 до 8.7, что указывает на появление очень больших по размеру ячеек.

В качестве меры расхожимости, отличия от равновероятной матрицы корреляционного поля (в подматрицах содержится равное количество фазовых точек), можно использовать оценку Liv , определяемую выражением [6]

$$Liv(P_{ik}/\bar{P}) = \frac{1}{\bar{P}} \sum_{i,k} |\Delta P_{ik}| \quad (3)$$

$(\Delta P_{ik} = P_{ik} - \bar{P})$, учитывая, что $\bar{P} = 0.2$ и $i, k = 1, 2$. Оценка Liv , являющаяся мерой отличия от равновероятного распределения фазовых точек в корреляционном поле, указывает на анизотропию в распределении фазовых точек. При повышении концентрации металлоида в сплаве уже в кристаллическом состоянии наблюдается появление межячеечных корреляционных взаимодействий в сетке. Это указывает на то, что уже в кристаллической фазе начинается упорядочение в распределении крупномасштабных элементов структуры.

Сплавы в аморфном состоянии (концентрации более 9 ат. % Р) характеризуются высокими значениями $Liv \sim 1.7-1.8$, это указывает на значительно анизотропное распределение фазовых точек в корреляционном поле. Возрастает вероятность (частота следования) $P(b/m) = P(m/b)$, что говорит о появлении в аморфном состоянии сплава волны пространственной корреляции, которая охватывает несколько ячеек сетки. Заметно уменьшаются вероятности типа

P (б/б) и P (б²), которые связаны со значительным уменьшением размеров ячеек при переходе сплава в аморфное состояние. Аморфная фаза характеризуется анизотропным распределением фазовых точек в корреляционном поле, наличием волны пространственной корреляции, охватывающей 2—3 ячейки. Велика вероятность следования за «малой» ячейкой «большой» ячейки, и наоборот, т. е. в аморфной фазе преобладают корреляционные связи типа «малая»—«большая» ячейка.

Проведенные исследования позволили установить, что увеличение концентрации металлоида в сплаве Co—P приводит к появлению парной корреляции между ячейками сетки, возникновению волны пространственной корреляции, охватывающей несколько ближайших ячеек. Аморфное состояние на уровне межъячеечных корреляций характеризуется значительным взаимодействием ячеек, что приводит к анизотропной конфигурации корреляционного поля. «Дальнодействие» достигается цепочечным характером сеточной корреляции. Ячейки

a	<table border="1"><tr><td>21</td><td>17.7</td></tr><tr><td>35</td><td>21</td></tr></table>	21	17.7	35	21	b	<table border="1"><tr><td>21</td><td>16</td></tr><tr><td>35</td><td>21</td></tr></table>	21	16	35	21
21	17.7										
35	21										
21	16										
35	21										
b	<table border="1"><tr><td>21</td><td>13.8</td></tr><tr><td>36</td><td>21</td></tr></table>	21	13.8	36	21	z	<table border="1"><tr><td>21</td><td>13.3</td></tr><tr><td>36</td><td>21</td></tr></table>	21	13.3	36	21
21	13.8										
36	21										
21	13.3										
36	21										
		d	<table border="1"><tr><td>25</td><td>10.4</td></tr><tr><td>36</td><td>25</td></tr></table>	25	10.4	36	25				
25	10.4										
36	25										
		e	<table border="1"><tr><td>25</td><td>10</td></tr><tr><td>36</td><td>26</td></tr></table>	25	10	36	26				
25	10										
36	26										

Рис. 3. Вероятностные характеристики распределения фазовых точек в корреляционных полях.

a — 1.5 ат. % P, Liv=0.965, P (б²)=5.3; б — 5, 1.05, 7; в — 6.3, 1.21, 8.2; z — 8, 1.235, 8.7; d — 9.3, 1.78, 3.6; e — 13, 1.85, 3.

взаимодействуют друг с другом через ближайшее окружение. Кристаллическая фаза характеризуется отсутствием анизотропии в распределении фазовых точек в корреляционном поле, т. е. низкой корреляционной зависимостью между крупномасштабными неоднородностями. Увеличение концентрации металлоида в кристаллических сплавах не оказывает существенного влияния на корреляционную зависимость.

Авторы выражают благодарность Р. С. Исхакову за обсуждение результатов и Л. А. Чекановой за предоставленные образцы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Исхаков Р. С., Хлебопрор Р. Г. // Препринт ИФСО-133Ф. Красноярск, 1980. 61 с.
- [2] Грудин Б. Н., Должиков С. В., Юдин В. В. Радиооптические методы анализа изображений и случайных процессов. Владивосток, 1983. 186 с.
- [3] Юдин В. В., Должиков С. В. // Тез. докл. IV Всес. семинара по аморфному магнетизму. Красноярск, 1986. С. 37.
- [4] Игначенко В. А., Исхаков Р. С., Попов Г. В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1518—1531.
- [5] Коке Д., Льюис П. Статистический анализ последовательностей событий. М.: Мир, 1969. 312 с.
- [6] Кандель А., Байатт У. Дж. // ТИИЭР. 1978. Т. 66. № 12. С. 37—60.

Научно-исследовательский
физико-технический институт

при Дальневосточном государственном университете
Владивосток

Поступило в Редакцию
21 мая 1991 г.