

Трансформации границ раздела в наноморфных твердых телах

© А.Л. Колесникова, И.А. Овидько, А.Е. Романов*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1999 г.)

Предложена модель, которая описывает диффузионное расплывание границ раздела различной геометрии в металлических наностеклах. Показано, что расплывание плоских границ раздела протекает быстрее, чем расплывание тройных стыков, которое в свою очередь протекает быстрее, чем расплывание узлов. Это объясняет изменения среднего времени жизни позитронов в металлических наностеклах при термообработке.

Металлические наностекла (наноморфные металлы) представляют собой новый класс наноструктурных твердых тел с уникальными свойствами и структурой [1–5]. Металлические наностекла являются твердыми телами, состоящими из аморфных металлических наночастиц (имеющих размеры ≤ 15 nm) и границ раздела между ними. Границы раздела также имеют аморфную структуру и характеризуются меньшей атомной плотностью, чем наночастицы. Иными словами, металлические наностекла представляют собой стекла с наномасштабными пространственными неоднородностями атомной плотности. С течением времени металлические наностекла трансформируются в обычные металлические стекла с примерно однородным пространственным распределением атомной плотности [1]. Такие трансформации трактуются как трансформации, связанные с диффузионным "расплыванием" границ раздела. Основная цель настоящей работы — построение модели процесса диффузионного расплывания границ раздела, их стыков и узлов в металлических наностеклах, приводящих к трансформации таких стекол в обычные металлические стекла.

В рамках предлагаемой модели металлические наностекла содержат конфигурации границ раздела трех основных типов: границы раздела, их тройные стыки и узлы тройных стыков (области, где соединяются тройные стыки). При этом границы раздела, тройные стыки и узлы моделируются соответственно как плоские области конечной ширины, цилиндрические области и шарообразные области, в которых атомная плотность свободного объема ниже, чем в аморфных наночастицах. Рассматриваемые конфигурации границ раздела имеют существенно различающиеся геометрию, размеры и атомную плотность, что обуславливает существенные различия в особенностях процесса диффузионного расплывания таких конфигураций. Анализ особенностей диффузионного расплывания границ раздела, тройных стыков и узлов проводится далее в соответствующих разделах. В конце статьи дано общее обсуждение полученных результатов и приведено заключение.

1. Диффузионное расплывание границ раздела в металлических наностеклах

В рамках нашей модели основной характеристикой, отражающей наномасштабные пространственные неоднородности структуры металлического наностекла, является атомная плотность $\rho(x, y, z, t)$ (здесь x, y, z — пространственные координаты), эволюционирующая с течением времени t . В силу симметрии распределения атомной плотности ρ вдоль плоскости границы раздела, при рассмотрении особенностей ее диффузионного расплывания ограничимся анализом одномерной картины с функцией $\rho(x, t)$, зависящей только от времени t и пространственной координаты x , которая определена вдоль перпендикуляра к плоскости границы раздела. При этом процесс диффузионного расплывания границы раздела описывается как "сглаживание" изначально пространственно-неоднородной функции $\rho(x, t)$, заданной в начальный момент времени $t = 0$. Таким образом, диффузионное расплывание границы раздела характеризуется следующим уравнением диффузии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где $\rho(x, t) = \rho_b + \Delta\rho(x, t)$, а начальные и граничные условия определены соответственно как

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, 0) &= \Delta\rho_1[H(x+d) - H(x-d)], \\ \Delta\rho|_{x \rightarrow \infty} &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; $\Delta\rho_1 = \rho_1 - \rho_b$, ρ_b — атомная плотность наночастиц, прилегающих к границе раздела; ρ_1 — начальная атомная плотность границы раздела; $H(x) = 0$ при $x < 0$ и $H(x) = 1$ при $x > 0$; интервал $[-d, d]$ соответствует начальной (нерасплывшейся) границе раздела с шириной $2d$. Условия (2) являются приближенными, поскольку реальные наночастицы имеют конечные размеры. Однако выбор начальных и граничных условий в виде (2), с одной стороны, позволяет существенно упростить изложение результатов модели, а, с другой стороны, не влияет

существенным образом не эти результаты.¹ В нашем случае (условия (2)) решение уравнения (1) имеет следующий вид [6]:

$$\Delta\rho(t, x) = \frac{\Delta\rho_1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{d-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{d+x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right), \quad (3)$$

где $\operatorname{erf}(z)$ — стандартная функция ошибок.

Основной параметр процесса диффузионного расплывания границы раздела — это время τ_1 , за которое расплывание происходит. Более точно мы определим τ_1 как временной период, в течение которого минимум профиля $\rho(x, t)$ достигает величины $\rho(0, \tau_1) = \rho_b + 0.2\Delta\rho_1$, где $\Delta\rho_1 < 0$. Для характеристических значений величин $D = 10^{-21} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ (для $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ при температуре $T = 700 \text{ К}$) [7], $d = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $\rho_1 = 0.8\rho_b$, из решения (3) (численно) получаем $\tau_1 \approx 2000 \text{ с}$.

2. Диффузионное расплывание тройных стыков границ в металлических наностеклах

В первом приближении мы моделируем тройные стыки границ раздела в металлических наностеклах как цилиндрические области с малой атомной плотностью ρ . С учетом цилиндрической симметрии исследуемого модельного случая ρ эффективно определяется как функция времени t и одной цилиндрической координаты r : $\rho = \rho(r, t)$. При этом диффузионное расплывание тройного стыка описывается как сглаживание изначально пространственно-неоднородной функции $\rho(r, t)$ в радиальном r -направлении. Тогда функция $\rho(r, t)$ подчиняется следующему диффузионному уравнению:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\rho}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где $\rho(r, t) = \rho_b + \Delta\rho(r, t)$, а начальные и граничные условия соответственно заданы как

$$\Delta\rho(r, 0) = \Delta\rho_2 H(r_0 - r), \quad \Delta\rho|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\rho_2 = \rho_2 - \rho_b$ ($\Delta\rho_2 < 0$), r_0 и r_2 — соответственно радиус и начальная атомная плотность тройного стыка. Решением (4), (5) является функция [6]

$$\Delta\rho(r, t) = \frac{\Delta\rho_2}{2Dt} \int_0^{r_0} \exp\left(-\frac{r^2 + \hat{r}^2}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{r\hat{r}}{2Dt}\right) \hat{r} d\hat{r}, \quad (6)$$

где I_0 — модифицированная функция Бесселя.

Основной параметр диффузионного расплывания тройного стыка границ раздела — характеристическое время τ_2 сглаживания начального распределения ρ . Более точно мы определим τ_2 как временной период, в

течение которого минимум профиля $\rho(r, t)$ достигает величины $\rho_b + 0.2\Delta\rho_2$. Для характеристических значений $D = 10^{-21} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $r_0 = 10^{-9} \text{ м}$ и $\rho_2 = 0.5\rho_b$ из решения (6) (численно) получаем $\tau_2 \approx 4000 \text{ с}$.

3. Диффузионное расплывание узлов границ раздела в металлических наностеклах

В первом приближении узлы границ раздела (области, где соединяются тройные стыки границ раздела) моделируются как шарообразные области с малой атомной плотностью. С учетом сферической симметрии рассматриваемого модельного случая ρ эффективно определяется как функция времени t и одной сферической координаты R : $\rho = \rho(R, t)$. Диффузионное расплывание узла описывается как сглаживание изначально пространственно-неоднородной функции $\rho(R, t)$ в радиальном R -направлении. При этом функция $\rho(R, t)$ подчиняется следующему диффузионному уравнению:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial\rho}{\partial R} \right), \quad (7)$$

где $\rho(R, t) = \rho_b + \Delta\rho(R, t)$, а начальные условия соответственно заданы следующим образом:

$$\Delta\rho(R, 0) = \Delta\rho_3 H(R_0 - R), \quad \Delta\rho|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (8)$$

Здесь $\Delta\rho_3 = \rho_3 - \rho_b$ ($\Delta\rho_3 < 0$), R_0 и ρ_3 — соответственно радиус и атомная плотность шарообразного узла. Решением (7), (8) является функция [6]

$$\Delta\rho(R, t) = \frac{\Delta\rho_3}{2\sqrt{\pi Dt} R} \int_0^{R_0} \left(\exp\left(-\frac{(R-\xi)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(R+\xi)^2}{4Dt}\right) \right) \xi d\xi. \quad (9)$$

Основной параметр диффузионного расплывания границ раздела — это характеристическое время сглаживания начального распределения ρ . Более точно мы определим τ_3 как временной период, в течение которого минимум функции $\rho(R, t)$ достигает величины $\rho_b + 0.2\Delta\rho_3$. Для характеристических значений $D = 10^{-21} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $R_0 = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ и $\rho_3 = 0.5\rho_b$ из решения (9) (численно) получаем $\tau_3 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ с}$.

4. Обсуждение результатов

Таким образом, диффузионное расплывание границ раздела, их тройных стыков и узлов характеризуется временами расплывания τ_1 , τ_2 и τ_3 соответственно. Согласно расчетам, проведенным в рамках нашей модели, справедливо следующее неравенство: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$. Это неравенство свидетельствует о том, что границы раздела

¹ Как показывают наши расчеты, численные решения уравнения (1) для условий (2) и более реалистичных условий различаются несущественно.

расплавляются быстрее тройных стыков, которые в свою очередь расплавляются быстрее узлов границ раздела.

Полученный результат служит эффективным объяснением экспериментальных данных [1] по измерению времени жизни позитронов в металлических наностеклах. Действительно, эксперименты [1] показали следующее.

1) Металлические наностекла имеют два характеристических средних времени жизни позитронов: $t_1 = 196$ и $t_2 = 489$ ps, которые соответствуют захвату позитронов в вакансионно-подобных свободных объемах и в больших свободных объемах. t_1 такое же, как и в обычных (однородных) металлических стеклах, что позволяет связать t_1 с захватом позитронов в вакансионно-подобных свободных объемах внутри аморфных наночастиц (имеющих такую же атомную плотность, как и обычные металлические стекла), а t_2 — с захватом позитронов в больших свободных объемах, присутствующих в границах раздела, их стыках и узлах.

2) При термообработке в металлических наностеклах t_2 -компонента трансформируется в так называемую t_2 -компоненту времени жизни позитронов, где $t_3 > t_2$. Интенсивность t_3 -компоненты уменьшается при увеличении времени термообработки, в то время как средняя величина t_3 увеличивается. С ростом температуры термообработки скорость уменьшения интенсивности t_3 -компоненты увеличивается.

В рамках предлагаемой модели переход от t_2 -компоненты к t_3 -компоненте и уменьшение интенсивности t_3 -компоненты связано с (быстрым) диффузионным расплыванием границ раздела. При этом средняя величина t_3 увеличивается с течением времени термообработки, поскольку: сравнительно малые области (границы раздела, тройные стыки) с низким значением атомной плотности расплавляются быстрее больших областей (узлов границ раздела), чей относительный вклад в захват и аннигиляцию позитронов поэтому увеличивается; большие области с малой атомной плотностью характеризуются большими временами жизни позитронов. Эффект влияния температуры термообработки на скорость изменения интенсивности t_3 -компоненты (см. экспериментальный факт 2)) естественным образом объясняется как эффект, связанный с контролируемым температурой диффузионным расплыванием границ раздела, их стыков и узлов.

Таким образом, предложенная в работе модель описывает трансформации структуры металлических наностекел как связанные с диффузионным расплыванием границ раздела, их тройных стыков и узлов. Показано, что для характеристических значений параметров металлических наностекел диффузионное расплывание границ раздела протекает быстрее, чем расплывание их тройных стыков, которое в свою очередь протекает быстрее, чем расплывание узлов границ раздела. Предложенная модель объясняет тенденции эволюции среднего времени жизни позитронов в металлических наностеклах при термообработке.

Необходимо отметить, что данная модель основывается на достаточно грубых приближениях (границы раздела моделируются как плоские области, тройные стыки — как цилиндрообразные области, узлы — как шарообразные области). Однако приближения модели являются реальными для наших целей, а именно для выявления основных тенденций эволюции структуры металлических наностекел с учетом экспериментальных данных [1]. Дело в том, что экспериментальные результаты [1] не позволяют определить детали эволюции структуры металлических наностекел. Эти данные получены при измерении среднего времени жизни позитронов, которое характеризует изменения структуры только косвенным образом и, следовательно, характеризует тенденции (а не детали) эволюции структуры. Принимая во внимание косвенный характер экспериментальных данных [1], в настоящей работе предложена несколько грубая модель, которая, однако, может служить эффективной основой для дальнейшего, детального теоретического описания трансформации структуры металлических наностекел.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16075), Офиса Морских Исследований США (проект "The Fundamentals of Nanostructured Interfaces of Hybrid Multilayer Coatings") и Научного совета "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 97-3006).

Список литературы

- [1] R. Wurschum, M. Rollinger, H. Kisker, A. Rauchle, B. Damson, H.-E. Schaefer. *Nanostruct. Mater.* **6**, 377 (1995).
- [2] J. Jing, A. Kramer, R. Birringer, H. Gleiter, U. Gonser. *J. Non-Cryst. Sol.* **113**, 167 (1989).
- [3] J. Weissmuller, R. Birringer, H. Gleiter. *Phys. Lett.* **A145**, 133 (1990).
- [4] R.S. Averback, H. Hahn, H.J. Hofer, J.C. Logas. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1745 (1990).
- [5] R. Wurschum, W. Greiner, R.Z. Valiev, M. Rapp, W. Sigle, O. Schneeweiss, H.-E. Schaefer. *Scripta Metall. Mater.* **25**, 2451 (1991).
- [6] В.Ф. Зайцев, А.Д. Полянин. *Справочник. Дифференциальные уравнения с частными производными: Точные решения.* М. (1996). 469 с.
- [7] H. Kronmuller, W. Frank, A. Horner. *Mat. Sci. Eng.* **A133**, 410 (1991).