

УДК 669.017;539.213

АМОРФТУК ЭРИТМЕЛЕРДИН ТҮЗҮЛҮШҮНДӨГҮ ТУКУМ КУУЧУЛУК КОДУ

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ КОД В СТРУКТУРАХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

GENETIC CODE IN THE STRUCTURES OF AMORPHOUS ALLOYS

Т. Д. Джурсаев, Э. Р. Газизова, М. Т. Тощев
T. J. Juraev, E. R. Gazizova, M. T. Toshev

Аморфтук металл эритмелеринин кеңири колдонулушуна карабастан, катуу заттын аморфтук абалы (КЗАА) азыркы структуралык материал таануу илиминин эң аз изилденген тармагы болуп саналат. КЗАА негизинен суюктуктун структурасын чагылдырат, ошондуктан анын структурасын сыпаттоо тыгыздыктын, жергиликтүү чөйрөнүн жана химиялык курамынын термелүүсүнө негизделиши керек, бул структуранын сүрөттөлүшүнө ыктымалдык жана статистикалык мүнөздү киргизет. Мунун негизинде бул коммуникация органикалык эмес табияттагы тукум куучулуктун кристаллдык химиялык моделинин концепцияларын колдонуу менен аморфтуу металл эритмелеринин түзүлүшүнүн структурасын аныктоонун жыйынтыктарын берет. Металлдык аморфтук (меттуруктуу жана тең салмактуу эмес) эритмелердин түзүлүшүнүн тукум куучулук маалыматынын тукум куучулук коду тукум куучулуктун химиялык структуралык бирдиктери (ТКХСБ) болуп саналган жана тетраэдрдик (ТЭ) же октаэдрдик (ОЕ) формасындагы sp^3 , sd^3 , sp^2d , s^2p^4 , s^2d^4 , spd^4 , sp^3d^2 гибридик орбиталдары бар геометриялык түзүлүштөр төрт жана алты эквиваленттүү байланыштуу, кыска аралыктагы тартиптин ролун ойнойгон конфигурацияларыбар экендиги аныкталган.

Несмотря на широкое применение аморфных металлических сплавов, аморфное состояние твердого тела (АСТТ) является наименее изученной областью современного структурного материаловедения. АСТТ в значительной степени отражает структуру жидкости, поэтому в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава, что вносит в описание структуры вероятностный и статистический характер. Исходя из этого, в данном сообщении приведены результаты по определению строения структуры аморфных металлических сплавов с привлечением представлений кристаллохимической модели наследственности в неорганической природе. Установлено, что генетическим кодом наследственной ин-

формации структуры металлических аморфных (метастабильных и неравновесных) сплавов являются геометрические образования, представляющие собой химико-структурированные единицы наследственности (ХСЕН) и имеющие вид тетраэдрической (ТЭ) или октаэдрической (ОЭ) конфигураций с гибридными орбиталями sp^3 , sd^3 , sp^2d , s^2p^4 , s^2d^4 , spd^4 , sp^3d^2 четырьмя и шестью равноценными связями, выполняющими также роль ближнего порядка в них.

Despite the widespread use of amorphous metal alloys, the amorphous state of a solid (ASS) is the least studied area of modern structural materials science. ASS largely reflects the structure of a liquid, therefore, the description of its structure should be based on fluctuations in density, local environment, and chemical composition, which introduces a probabilistic and statistical character into the description of the structure. Based on this, this communication presents the results of determining the structure of the structure of amorphous metal alloys using the concepts of the crystal chemical model of heredity in inorganic nature. It has been established that the genetic code of the hereditary information of the structure of metallic amorphous (metastable and non-equilibrium) alloys are geometric formations, which are chemically structured units of heredity (CSUH) and have the form of tetrahedral (TH) or octahedral (OH) configurations with hybrid orbitals sp^3 , sd^3 , sp^2d , s^2p^4 , s^2d^4 , spd^4 , sp^3d^2 four and six equivalent bonds, which also play the role of short-range order in them.

Түйүн сөздөр: аморфтук эритмелер, генетикалык коду, түзүлүш, тукум куучулук, химиялык структуралык бирдиктери.

Ключевые слова: аморфные сплавы, генетический код, структура, наследственность, химико-структурированные единицы.

Key words: amorphous alloys, genetic code, structure, heredity, chemically structured units.

Некоторые аморфные металлические сплавы уже внедрены в промышленность. Это прежде всего относится к аморфным материалам на основе железа, кобальта и никеля. Неожиданные комбинации свойств аморфных сплавов, невозможные в случае обычных кристаллических материалов, могут приводить к новым и необычным областям применения. Возможность применения аморфных металлических сплавов и материалов основывается на особенностях их структуры и комплекса свойств. Например, аморфные сплавы устойчивы против общей коррозии в различных агрессивных средах, а их механические свойства резко отличаются от таковых кристаллических аналогов из-за особого структурного состояния [1].

Идеальный совершенный монокристалл и аморфный сплав являются двумя предельными случаями состояния металлических материалов [1-3]. В монокристалле вся совокупность атомов, которые периодически правильно расположены в пространстве, отличаются однородностью, трансляционной симметрией и анизотропией. Переход из жидкого состояния в твердое состояние протекает во времени, т.е. для обычной кристаллизации необходимо время. В противоположность кристаллическому твердому телу аморфные сплавы не имеют дальнего порядка в расположении атомов, т.е. в них нет кристаллической решетки, а наблюдается только ближний порядок. Между двумя предельными случаями существуют переходные состояния (в ряде случаев метастабильные состояния). Понятие аморфный металлический сплав появилось лишь сравнительно недавно. Поэтому аморфное состояние твердого тела – одна из наименее изученных областей современной физики и физической химии конденсированного состояния.

Существуют критерии, характеризующие склонность к аморфизации [1]:

- чистые металлы получить в аморфном состоянии практически невозможно;
- возможно получение аморфных сплавов на основе d-переходных металлов (ПМ) с их содержанием до 80% и около 20% – элементов аморфизаторов (бор, алюминий, углерод, кремний, германий, олово, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен и теллур), соответственно;
- в кристаллическом состоянии растворимость элементов аморфизаторов очень мала; обычно в ПМ она составляет при комнатной температуре доли процента, а в аморфных сплавах – целых 20%.

Аморфные сплавы бывают двух типов: сплавы типа металл-металл и металл-неметалл.

1. Сплавы типа металл-металл образуются:

- а) при взаимодействии ПМ с лантаноидами и актиноидами;
- б) при взаимодействии щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с Zn, Al, Ga, In и Tl;

в) при взаимодействии ПМ, далеко расположенных друг от друга в периодической таблице Д. И. Менделеева.

2. Сплавы типа металл - неметалл образуются при взаимодействии ПМ с неметаллами (аморфизаторами).

Установлено, что концентрационный интервал образования аморфных сплавов в системах металл - металл более широк, чем в сплавах металл - неметалл [1].

К настоящему времени вся информация о строении структуры аморфных сплавов получена следующими методами: рассеянием направленных пучков малых частиц и лучей; ядерного магнитного резонанса; месбауэровской спектроскопии локального окружения атомов, а также с помощью представлений, вытекающих из рассмотрения теоретических моделей. Эти модели можно разделить на две большие группы [2,3]: первая основывается на квазизидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотично расположенных плотноупакованных атомов, а вторая группа основывается на описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа. Позднее появились работы [3], где описывают структуру металлических аморфных сплавов, уподобляя их обычным нанокристаллам с одной стороны, и нанокристаллам, расположенным в жидкоподобной аморфной матрице, с другой.

Однако ни одна из известных моделей не дает возможности предсказать тип строения аморфной структуры. Даже компьютерное моделирование не позволило получить структуру той же плотности, что наблюдалась в эксперименте [3]. Таким образом, пока нет еще однозначного ответа на вопрос о возможности образования структурных элементов металлических аморфных сплавов.

Несмотря на это, эквивалентность элементарных структурных единиц аморфных и кристаллических фаз одного и того же химического состава в последнее время подтверждается. Экспериментальные результаты приводят к выводу о существенном сходстве структурных единиц аморфных и кристаллических фаз, называемых структурными элементами. Аморфные металлические сплавы и их

кристаллические аналоги имеют близкие значения плотности и почти одинаковый ближний порядок.

Строение структуры аморфных металлических сплавов может быть также определено привлечением представлений кристаллохимической модели наследственности [4].

Как известно [5], одним из основных признаков наследования в сплавах является структурная характеристика, которая впервые обозначена как элемент структуры расплава (ЭСР). В последующем эксперименты и расчеты наглядно доказали наличие в расплавах, унаследованных ЭСР с размером больше 20 нм, являющихся генами структурной информации, ответственными за её сохранение и передачу.

В работах [6-8] показано, что элементами-создателями наследственных признаков в металлах и сплавах являются атом, молекула, ион, радикал, дефект, зерно, границы зёрен и их группировки, которые приобретают геометрическую форму. Эти геометрические образования, представляющие собой химико-структурированные единицы наследственности (ХСЕН) – гены, имеют вид тетраэдрической (ТЭ) или октаэдрической (ОЭ) конфигурации с гибридными орбиталями sp^3 , sd^3 , sp^2d , s^2p^4 , s^2d^4 , spd^4 , sp^3d^2 четырьмя и шестью равноценными связями (см. табл.), выполняющими роль ближнего порядка – генетического кода в этих веществах и носителей наследственной информации. Приобретение такого геометрического строения вещества связано с гибридным расположением молекулярных орбиталей под углами между ними в 109.5° и 90° соответственно. Всё это является также генетическим кодом наследственной информации металлических аморфных (метастабильных и неравновесных) сплавов.

Так как процесс фазового перехода жидкости в кристаллическое состояние на стадии зародышеобразования характеризуется проявлением множества закономерностей, было интересно разобратся в поведении ХСЕН при расплавлении и затвердевании аморфных сплавов. Для этого, используя метод аналогии, приведенный в работе [9] и произведённый между строением структур жидкой воды и металлического расплава, определили, что закладка ХСЕН в металлических аморфных сплавах осуществляется при

сравнительно высоких температурах. По мере снижения температуры структура претерпевает ряд изменений, связанных с уплотнением и изменением концентрационных кластеров, состоящих из ХСЕН. Они в свою очередь состоят из различных по плотности кластеров, которые способствуют образованию новой фазы – эмбриона в виде молекулы ХСЕН, затем ассоциации молекул – малого кластера, дозародыша – большого кластера, зародыша – гигантского кластера, уже центра кристаллизации – сверхгигантского кластера и, наконец, твердого тела – аморфного металлического сплава.

Таблица 1 – Характеристики генетического кода - носителя наследственной информации в металлических аморфных сплавах

КЧ	Образующая гибридная орбиталь	Геометрическое строение ближнего порядка	Пределы устойчивости ХСЕН(r_a : r_k)
4	sp^3, sd^3, sp^2d	Тетраэдрическая	0.225-0.415
6	$s^2p^4, s^2d^4, spd^4, sp^3d^2$	Октаэдрическая	0.415-0.732
Примечание: КЧ – координационное число; r_a – радиус аниона; r_k – радиус катиона			

Металлические аморфные сплавы могут быть получены быстрой закалкой расплава. При этом возникают напряжения, которые приводят к формированию нестабильных структур по типу твёрдых растворов, а также к возникновению локального упорядочения атомов по типу кристаллических фаз, т.е. метастабильной составляющей. А это является неотъемлемой характеристикой аморфного металлического сплава, которая может изменяться в зависимости от состава и температуры.

На основании имеющейся информации [1, 2] для аморфных металлических сплавов характерно образование твердых растворов внедрения и замещения. Это указывает на то, что мы можем принять широко используемое понятие "реальный совершенный кристалл" условно, так как в реальном кристалле всегда должны содержаться точечные дефекты. Простейшими точечными дефектами являются вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы внедре-

ния и примесные атомы замещения, которые встречаются в структуре аморфных сплавов.

В твёрдых растворах внедрения и замещения со структурами ОЦК, ГЦК и ПУГ «решеток» металлических аморфных сплавов образуются дефекты, имеющие строение ХСЕН с ТЭ и ОЭ конфигурациями (рис. 1) [7,8]. Например, среди твердых растворов внедрения наибольший интерес представляют строения структураустенита и метастабильных фаз мартенсита (рис.2 а) и цементита (рис.2 б). Они образуются в системе Fe-C, в которой атомы углерода закономерно расположены в ОЭ конфигурациях, соответствующих «решеткам» железа (рис. 2 а) [7].

ХСЕН с ТЭ конфигурациями присутствуют в сплавах систем ЩМ (ЩЗМ) – аморфизатор (Si,Ge,Sn,Al,Ga,In и Tl), соответственно в структурах NaSi, BaSi₂, KGe и KSn. В структуре Na₂Tl установлено [12] наличие ХСЕН с ТЭ конфигурацией группы Tl₄, являющейся частью координационного окружения атома Tl в виде малого кластера – икосаэдра, что подтверждает наши выводы в работах [6-11].

В металлических аморфных сплавах ПМ с аморфизаторами (Al, B, C, P, N, O и S) могут образовываться метастабильные составляющие – химические соединения, например, алюминиды MeAl₃ структурного типа TiAl₃ с ТЭ конфигурацией генетического кода (КГК) ближнего порядка; монокарбиды MeC типа NaCl с ОЭ КГК; дибориды MeB₂ типа AlB₂ с ОЭ КГК; монофосфиды MeP типа сфалерита ZnS с ТЭ КГК и типа NaCl с ОЭ КГК; мононитриды MeN типа вюрцита ZnS с ТЭ КГК и типа NaCl с ОЭ КГК; монооксиды MeO типа NaCl с ОЭ КГК; моносulfиды MeS типа NaCl с ОЭ КГК и ряд сверхструктурных фаз Fe_xS_y, Fe_xB_y с ТЭ и ОЭ КГК, а также фаз Лавеса со структурными типами MgCu₂, MgZn₂ и MgNi₂ с ТЭ КГК .

Вышеуказанные составы аморфных сплавов широко используются как легирующие, модифицирующие и упрочняющие фазы при получении и разработке высокопрочных и износостойких сплавов чёрных и цветных металлов, которые рентгенографически изучены [12]. В них установлено строение дальнего и ближнего порядков, последние из которых соответствуют ХСЕН с ТЭ или ОЭ конфигурациям генетического кода [6-11].

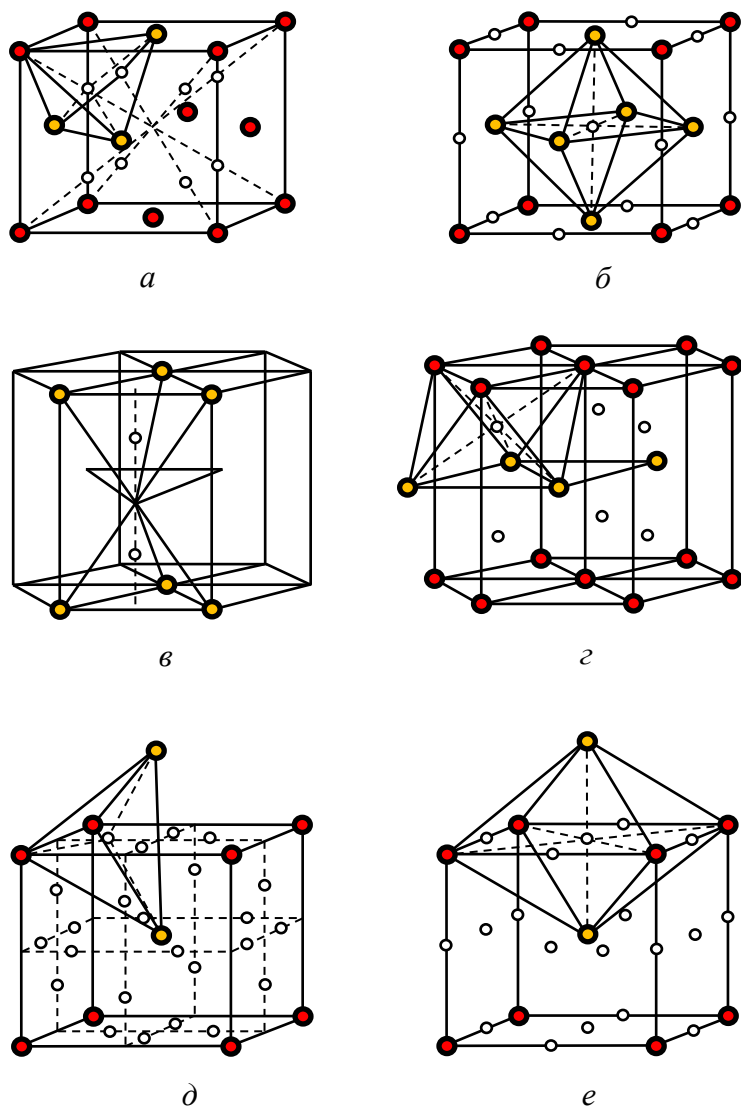


Рисунок 1 – Ближний порядок в аморфных сплавах – ХСЕН с ТЭ и ОЭ конфигурациями в условных пространственных решетках ГЦК (а, б); ПУГ (в, г) и ОЦК (д, е)

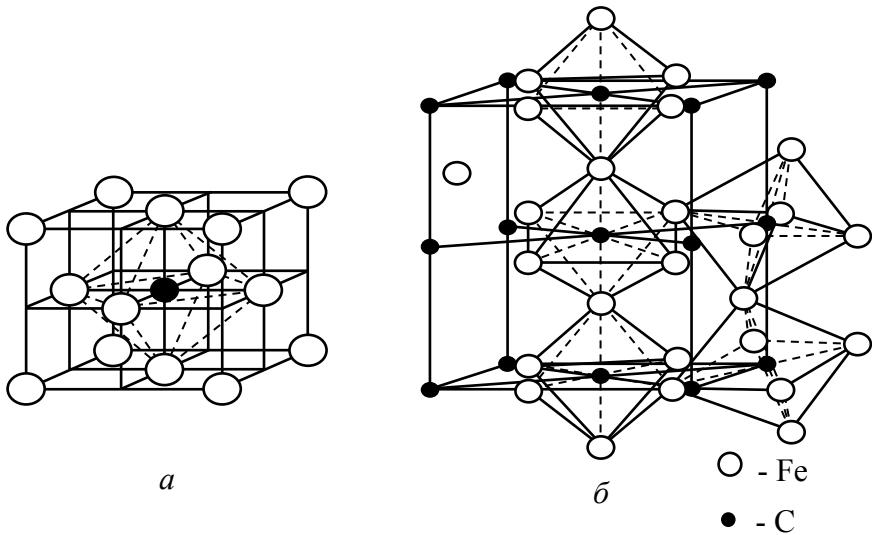


Рисунок 2 – Строение ближнего порядка аустенита и мартенсита (а) и цементита (б) с внедренными атомами углерода

Литература

1. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы. – М. Металлургия, 1988. – 384 с.
2. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977. – 256 с.
3. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различие, взаимные переходы. – Рос. хим. ж. –2002. – Т.56. – С.57–63.
4. Джураев Т. Д., Газизова Э. Р., Хакдодов М. М. Физико-химические основы наследственности в неорганической природе. – Германия: LAPLAMBERT Academic Publishing GmbH & CoKG, 2011, 128 с.
5. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. – М.: Машиностроение, 1,2005. – 476 с.
6. Джураев Т. Д. О химико-структурированных единицах, выполняющих роль элементов структуры расплава / Т. Д. Джураев Э. Р. Газизова, М. Т. Тошев // Металлургия машиностроения. –2012. – № 5. – С. 24–27.

7. Джураев Т. Д. Дефекты кристаллов твёрдых тел как создатели и носители генетической информации / Т. Д. Джураев, Э. Р. Газизова, М. Т. Тошев // Вестник ТТУ. – 2014. – № 1. – С. 76.
8. Джураев Т. Д., Газизова Э. Р., Тошев М. Т., Хакдод М. М. Элементы-создатели наследственных признаков и их влияние на свойства металлов и сплавов. – Душанбе: ОП ТТУ, 2020. – 132 с.
9. Джураев Т. Д. К проблеме кластерного строения элементов структуры расплава / Т. Д. Джураев, Э. Р. Газизова, М. Т. Тошев, Г. К. Ходжиев // Труды VIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Наследственность в литейно-металлургических процессах». – Самара: СамГТУ, 2018. – С. 167–173.
10. Джураев Т. Д. Мелкокристаллическая лигатура как матрица генома при модифицировании алюминиевых сплавов / Т. Д. Джураев, Э. Р. Газизова, М. М. Хакдодов, Ф. К. Рахимов // Metallurgy машиностроения. – М.: Литейное производство, – 2020. – № 3. – С. 15–22.
11. Джураев Т. Д. О методах выделения химико-структурированных единиц наследственности // Т. Д. Джураев, Э. Р. Газизова, Г. К. Ходжиев, М. Т. Тошев // Материалы V Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии». – Душанбе: ДМТ, 2021. – С. 174–177.
12. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987. – Т.1. – 408с.