

О. С. Роїк, С. О. Лисовенко, В. М. Перевертайло,
Т. В. Гомеляко (м. Київ)

Рентгенографічне дослідження розплавів системи Ni—Mn

Наведено результати рентгенографічного дослідження розплавів системи Ni—Mn в широкому концентраційному інтервалі при температурах поблизу лінії ліквідус. Встановлено, що концентраційна залежність усереднених параметрів локальної структури атомів та мольного об'єму характеризується невеликими додатними відхиленнями від адитивності.

Ключові слова: розплав Ni—Mn, рентгенодифракційне дослідження, локальний порядок, функція парного розподілу.

Вступ. Основним методом отримання кристалів алмазу є його ріст з метал-вуглецевих розплавів за умов високого тиску та температури [1]. Найбільш ефективним ростовим середовищем є розплави металів VIII групи, які добре змочують вуглецеві матеріали і розчиняють вуглець в значній кількості (3—6 % (за масою)). У порівнянні з іншими бінарними ростовими середовищами температура T та тиск p , при яких вирощують алмази з метал-вуглецевих розплавів металів VIII групи, є найбільш низькими (6—7 ГПа, 1300—1400 °С). Домішки до складу ростового середовища таких хімічних елементів, як манган (Mn) або хром (Cr) дозволяють знизити тиск і температуру утворення кристалів. Найбільша кількість вітчизняних публікацій по вирощуванню синтетичних алмазів припадає на систему Ni—Mn—C, де мінімальні значення p і T відповідають складу сплаву 60 % (ат.) Ni і 40 % (ат.) Mn.

На даний час одним із найменш висвітлених питань залишається вплив структури металічного розплаву на процес кристалізації алмазів. Тому метою даної роботи було рентгенодифракційне дослідження розплавів системи Ni—Mn в широкому концентраційному інтервалі та розрахунок параметрів локального впорядкування атомів. Це дозволило оцінити характер взаємодії у найближчому оточенні атомів та проаналізувати взаємне розташування атомів в розплаві при відсутності взаємодії з вуглецем.

Методи дослідження. Зразки для дослідження готували з електролітичного Ni (99,95 % (за масою)) та Mn (99,7 % (за масою)) шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в мідному водоохолоджуваному тиглі в середовищі аргону. Зміна маси зразків в процесі виплавки не перевищувала 0,35 %.

Рентгенодифракційне дослідження рідких сплавів системи Ni—Mn проводили на θ - θ -дифрактометрі в середовищі гелію високої чистоти з використанням МоК α -випромінювання. Монохроматизацію здійснювали за допомогою диференціальних збалансованих Zr—Y-фільтрів, які розташовували у дифрагованому пучку. Криві інтенсивності розсіяних променів було отримано в інтервалі кутів розсіювання 6—90° з кроком 0,25 градусів в інтервалі 6—50° та 0,5 градуса — в інтервалі 50—90° з реєстрацією випромінювання скінтіляційним лічильником. Бінарні Ni—Mn-розплави зі вмістом 33, 50, 62, 66,6 та

75 % (ат.) Mn було досліджено при температурах на ~ 50 градусів вище лінії ліквідус. Метою дослідження було встановлення концентраційної залежності параметрів локальної структури, тому для всіх розплавів вибирали однакову ступінь перегріву. З метою мінімізації випадкової похибки експериментальних даних кожний бінарний розплав досліджували не менше, ніж три рази при одній і тій же температурі.

При обробці експериментальних кривих враховували поправки на поляризацію рентгенівських променів і кутову залежність некогерентного розсіювання [2]. Нормування до електронних одиниць здійснювали за рівнянням Вайнштейна з використанням атомних факторів та поправок на аномальну дисперсію [3] з подальшим розрахунком кривих структурного фактора $a(S)$. Розрахунок кривих радіального розподілу атомів проводили за рівнянням

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 + \frac{2R}{\pi} \int_{S_1}^{S_2} S [a(S) - 1] \sin(SR) dS, \quad (1)$$

де S — вектор дифракції; R — відстань від центрального атома $\rho(R) = \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j \rho_{ij}(R)$ — загальна функція радіального розподілу

атомної густини; n_i — атомна частка i -го компонента; $K_i^2 = \frac{f_i^2}{\sum_i n_i f_i^2}$ —

відносна розсіююча здатність атомів i -го компонента, усереднена по кутах розсіювання та концентрації; $\rho_{ij}(R)$ — функція розподілу атомів j -го сорту навколо i -го атома; ρ_0 — середня атомна густина розплаву при температурі дослідження. Розрахунок загальної функції парного розподілу атомів $g(R)$ здійснювали за співвідношенням

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\rho^2 R \rho_0} \int_{S_1}^{S_2} S [a(S) - 1] \sin(SR) dS. \quad (2)$$

Необхідні для розрахунку $g(R)$ значення густини розплаву ρ_0 було отримано експериментально за методом великої краплі в тиглях спеціальної конструкції з оксиду алюмінію в вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па на описаному в [4] обладнанні.

Результати та обговорення. Для порівняльного аналізу отриманих дифракційних даних авторами були використані наявні в літературі результати рентгеноструктурних досліджень рідкого мангану при температурі 1260 °C [5] та рідкого нікелю при 1550 °C [6].

Експериментальні структурні фактори (СФ) та функції парного розподілу (ФПР) атомів для рідких металів та бінарних розплавів наведено на рис. 1, 2 відповідно. Аналіз положення першого піку S_1 кривих $a(S)$ та першого максимуму R_1 кривих $g(R)$, що задає найбільш ймовірну відстань між атомами, вказує на їх близьку до адитивної залежність від концентрації (таблиця). Схожим чином змінюється і положення інших максимумів ФПР (див. рис. 2), що є проявом поступової зміни щільності пакування в залежності від вмісту компонентів і вказує на близький до ідеального характер впорядкування атомів в розплавах. Однак зміна форми кривих СФ та ФПР є більш помітна у

випадку переходу від рідкого нікелю до розплаву складу 66Ni33Mn, ніж при переході від рідкого мангану, наприклад, до розплаву 33Ni66Mn.

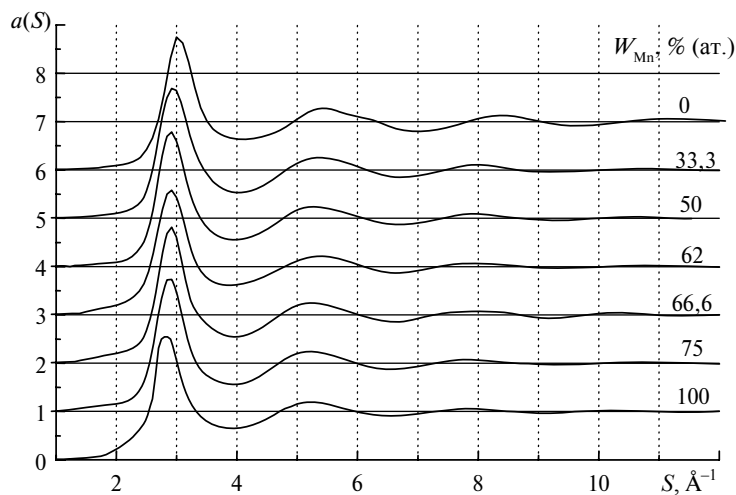


Рис. 1. Експериментальні структурні фактори розплавів Ni—Mn.

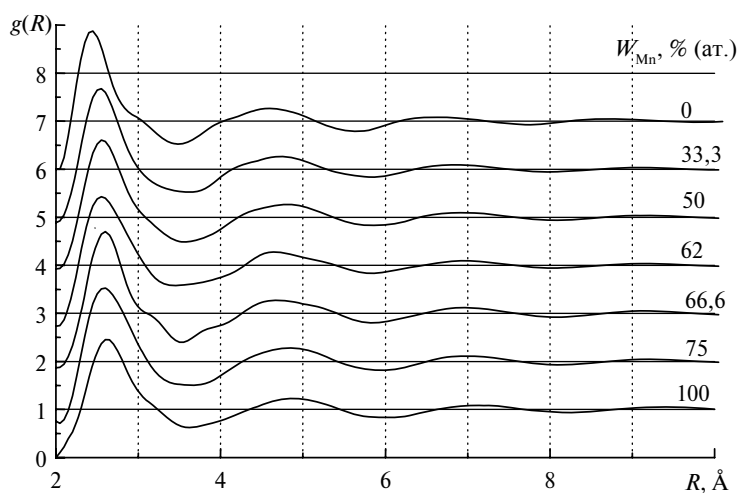


Рис. 2. Експериментальні функції парного розподілу атомів розплавів Ni—Mn.

Структурні параметри розплавів Ni—Mn

| $W_{\text{Mn}}, \% \text{ (ат.)}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $S_1, \text{Å}^{-1}$ | $R_1, \text{Å}$ | $A^{\text{сим}}$ | $A^{\text{мін}}$ | $A^{\text{асим}}$ | $A^{\text{сер}}$ |
|-----------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| 0 | 1550 | 3,04 | 2,48 | 7,2 | 14,2 | 10,1 | 10,5 |
| 33 | 1233 | 2,96 | 2,56 | 9,3 | 11,9 | 10,8 | 10,7 |
| 50 | 1106 | 2,93 | 2,58 | 8,3 | 13 | 11 | 10,8 |
| 62 | 1068 | 2,93 | 2,59 | 7,6 | 11,3 | 11,8 | 10,2 |
| 66 | 1082 | 2,92 | 2,61 | 8,7 | 12,1 | 9,6 | 10,2 |
| 75 | 1124 | 2,9 | 2,63 | 8,3 | 11,8 | 11,5 | 10,5 |
| 100 | 1260 | 2,83 | 2,65 | 7,8 | 12,8 | 12,3 | 11 |

Це свідчить про більш значний вплив домішок Mn на локальну структуру рідкого нікелю, ніж домішок Ni на структуру Mn.

Для більш детального аналізу локальної структури розплавів та її залежності від концентрації було розраховано, окрім зазначених вище, значення площі першого максимуму A_1 кривих $g(R)$ (див. таблицю), які залежать від локальної координації атомів. Зважаючи на те, що максимум не ізольований, розрахунок A_1 проводили з використанням трьох методів апроксимації форми максимуму — симетричним ($A_1^{\text{сим}}$), асиметричним ($A_1^{\text{асим}}$) та за положенням першого мінімуму ($A_1^{\text{мін}}$) кривої $g(R)$ [7]. Через таку невизначеність отримані значення A_1 помітно відрізняються між собою, в зв'язку з чим при аналізі використовують середнє значення $A_1^{\text{сеп}}$. Концентраційна залежність R_1 вказує на невеликі додатні відхилення від адитивності за виключенням розплаву з вмістом 62 % (ат.) Mn, який відповідає мінімуму на лінії ліквідус діаграми стану системи Ni—Mn [8]. Така особливість може свідчити про незначне посилення взаємодії між різносортними атомами у вказаному розплаві. Значення $A_1^{\text{сеп}}$ в межах експериментальної похибки лінійно залежать від концентрації.

З експериментальних значень густини досліджуваних розплавів, які були отримані при температурах на 50 градусів вище лінії ліквідус, розраховували молярні об'єми сплавів, концентраційна залежність яких має невелике додатне відхилення від адитивності в усій області складу (рис. 3), що корелює з концентраційною залежністю R_1 (рис. 4).

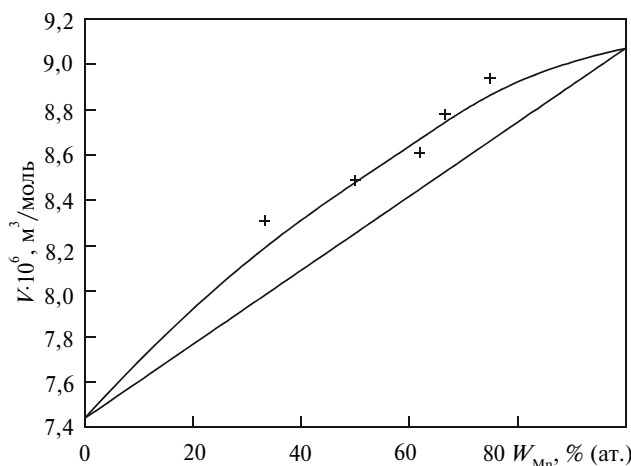


Рис. 3. Концентраційна залежність молярного об'єму розплавів системи Ni—Mn при температурах на 50 градусів вище лінії ліквідус.

Діаграма стану системи Ni—Mn вказує на наявність широкої області твердих розчинів з мінімумом температури плавлення при 1290 К. У літературі зустрічається мало даних по дослідженню фізико-хімічних властивостей цієї системи в рідкому стані. Наприклад, у [9] дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів Ni—Mn проведено методом “потоків” та високотемпературної калориметрії при 1300 К в усьому концентраційному інтервалі. Отримані термодинамічні функції змішування — ентальпія ΔH , енергія Гіббса ΔG — характеризуються від’ємними відхиленнями від ідеальності, що свідчить про пріоритетність взаємодії між різносортними атомами в розплавах (рис. 5). Від’ємні значення надлишкової ентропії також

вказують на існування в розплавах більшої, ніж в ідеальних розчинах, впорядкованості атомів [7].

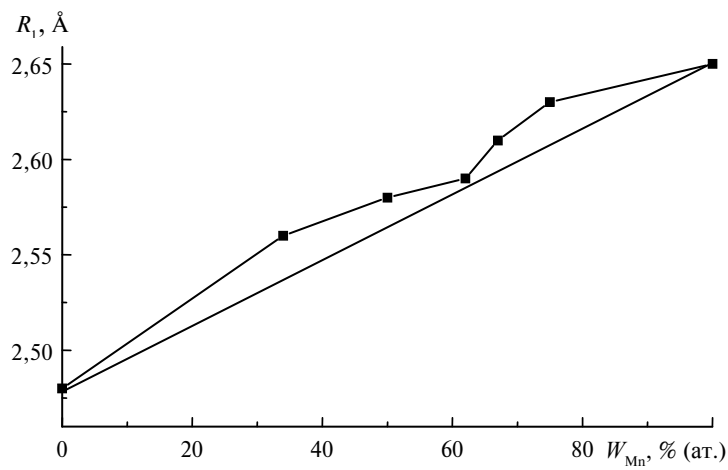


Рис. 4. Концентраційна залежність положення першого максимуму ФПР.

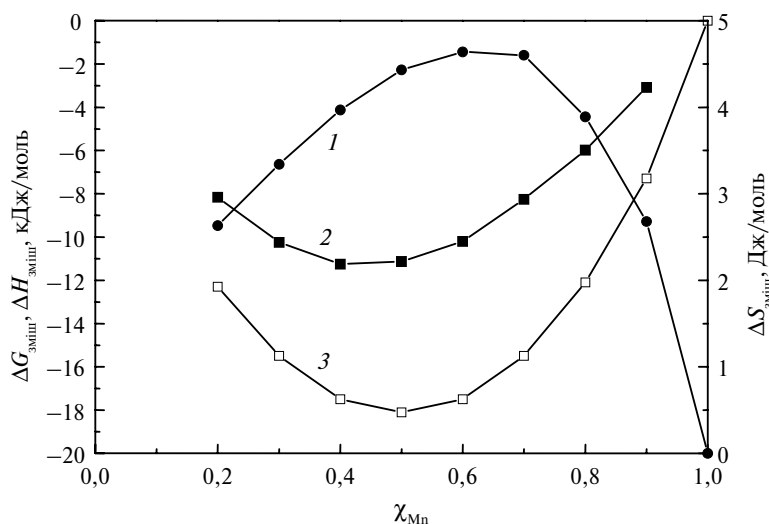


Рис. 5. Термодинамічні функції змішування для розплавів Ni—Mn при 1300 К: ΔS (1), ΔH (2), ΔG (3) [9].

Ізотерми активності компонентів в системі Ni—Mn, отримані при 1573 К [9] та 1683 К [10], вказують на суттєві від'ємні відхилення від закону Рауля. Такий характер міжатомної взаємодії часто проявляється у вигляді від'ємних відхилень від адитивності отриманих значень R_1 , однак для розплавів Ni—Mn, навпаки, мають місце невеликі додатні відхилення (див. рис. 4). Схожа ситуація характерна і для розплавів Co—Si, де, незважаючи на значні від'ємні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності, спостерігається лінійна залежність R_1 від концентрації [11]. Лише детальний аналіз парціальних структурних характеристик локального впорядкування атомів, отриманих із моделей, реконструйованих з експериментальних кривих СФ методом оберненого Монте-Карло, дозволив пояснити це наявністю коротких відстаней Co—Si і, особливо, Si—Si та значно більшими відстанями

Co—Co. В зв'язку з цим, подальше дослідження передбачає синтез та аналіз структурних моделей розплавів, побудованих за методом оберненого Монте-Карло з експериментальних даних, наведених вище.

Висновки

Концентраційні залежності міжатомної відстані та молярного об'єму розплавів Ni—Mn мають невелике додатне відхилення від адитивності, що не узгоджується з термодинамічними властивостями, для яких спостерігаються від'ємні відхилення. За результатами рентгенографічних досліджень певні особливості мають місце для розплаву з вмістом 62 % (ат.) Mn. Для пояснення причин вказаних невідповідностей необхідно, по аналогії з розплавами системи Co—Si, провести детальний аналіз локальної структури розплавів з використанням парціальних параметрів, отриманих із структурних моделей, реконструйованих з експериментальних кривих структурного фактора.

1. *Синтетические* сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новиков (отв. ред.) и др. — Киев: Наук. думка, 1986. — 280 с.
2. *Bol W.* The use of balanced filters in X-ray diffraction // *J. Sci. Instr.* — 1967. — **44**, N 9. — P. 736—739.
3. *Авдюхина В. М., Батсурь Д., Зубенко В. В. и др.* Рентгенография. Спецпрактикум / Под общ. ред. А. А. Кацнельсона. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 240 с.
4. *Перевертайло В. М., Золотухин А. В., Логинова О. В. и др.* Установка для изучения характеристик металлических расплавов // *Сверхтв. материалы.* — 1994. — № 2. — С. 7—12.
5. *Гельчинский Б. Р., Анчарова Л. П., Анчаров А. И., Шатманов Т. Ш.* Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. — Фрунзе: Илим, 1987. — 221 с.
6. *Казимиров В. П., Рева В. М., Шовский В. А. и др.* О строении расплавов железа, кобальта и никеля // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1986. — № 3. — С. 32—34.
7. *Физика простых жидкостей* / Под ред. Г. Темперли, Д. Роулинсона, Д. Рашбрука. — М.: Мир, 1973. — 400 с.
8. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ.: В 3 т. Т. 3. Кн. 1. — М.: Машиностроение, 2001. — 872 с.
9. *Баталин Г. И., Стукало В. А., Нецименко Н. Я., Пацелий Н. В.* Термодинамические свойства двойных жидких сплавов Mn—Ni // *Журн. физ. химии.* — 1981. — **55**, № 10. — С. 2469—2471.
10. *Jacob K. T.* Activity of manganese in liquid Ni-Mn alloys // *Metall. Trans. B.* — 1982. — **13**. — P. 283—285.
11. *Роук А. С., Казимиров В. П., Сокольский В. Э.* Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Co—Si // *Расплавы.* — 2003. — № 6. — С. 69—74.

Київський національний ун-т
ім. Тараса Шевченка
Ин-т надтвердых матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 07.02.08