

УДК 539.266

О. С. Роїк, С. О. Лисовенко, В. М. Перевертайло,
В. П. Казіміров, О. Б. Логінова (м. Київ)

Моделювання та аналіз структури розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$

Проведено рентгенодифракційне дослідження розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при 1300, 1400 та 1500 °С. З отриманих експериментальних кривих структурного фактора за допомогою методу RMC реконструйовано структурні моделі розплаву при всіх досліджених температурах. Локальну структуру отриманих моделей досліджували за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне. Здійснено порівняльний аналіз структури розплавів Ni_{92}C_8 , $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ та $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$. Показано, що порівняно з розплавом Ni_{92}C_8 в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ атоми вуглецю мають підвищену рухливість.

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

Вступ. Цінною інформацією для опису процесу кристалізації з розплаву є енергія його зародкоутворення та швидкість дифузії компонента, що кристалізується, до поверхні кристала. Енергія зародкоутворення симбатна поверхневому натягу на межі рідина—тверда фаза, що кристалізується. Швидкість дифузії компонента до поверхні кристала знаходиться в протилежній залежності від енергії його взаємодії з іншими компонентами розчину. Цілком очевидно, що швидкість дифузії компонента до поверхні кристала залежить і від взаємодії між всіма компонентами розчину, оскільки в процесі переміщення часточка дифундуючого компонента змушена розривати всі зв'язки, що трапляються на її шляху. Оскільки структура рідини залежить від міжатомної взаємодії компонентів, то структурні дослідження допомагають в оцінці вищезгаданих факторів кристалізації при відсутності можливості їх прямого експериментального визначення.

Відомо, що ефективним ростовим середовищем для вирощування синтетичних алмазів є бінарний розплав Ni—Mn, для якого оптимальні p , T -умови відповідають співвідношенню Ni:Mn = 38:62 [1]. Раніше нами було проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання розплаву Ni_{92}C_8 [2, 3] та бінарних розплавів системи Ni—Mn [4]. Мета даної роботи полягала у рентгенодифракційному дослідженні, моделюванні та детальному аналізі отриманих структурних моделей розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ (співвідношення Ni:Mn = 38:62). Паралельно проведено порівняльний аналіз локальної структури потрійного розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ і відповідних йому бінарних розплавів Ni_{92}C_8 та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$.

Експеримент та моделювання. Досліджуваний сплав готували з електролітичних Ni (99,95 %), Mn (99,7 %) та графіту (99,99 %) сплавленням компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в мідному водоохолоджуваному тиглі в захиснім середовищі аргону. Густина ρ та поверхневий натяг $\sigma_{\text{пр}}$ розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при темпе-

ратурі 1250 °С вимірювали методом “великої краплі” в тиглях із Al_2O_3 в вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па за допомогою обладнання, описаного в [5].

Рентгенодифракційне дослідження розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ проведено при температурі 1300, 1400 та 1500 °С. Криві інтенсивності розсіяних рентгенівських променів отримано методом “на відбиття” від вільної поверхні розплаву на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 0,071069$ нм), монохроматизованого паром збалансованих диференціальних фільтрів, виготовлених з ZrO_2 та Y_2O_3 та розташованих у дифрагованому пучку, що забезпечувало високий ступінь монохроматизації при мінімальному ослабленні інтенсивності розсіяного випромінювання. Для мінімізації випадкових похибок в експериментальних даних дослідження кожного розплаву проведено не менше трьох раз при однаковій температурі. Схема θ - θ дифрактометра і методика проведення високотемпературного рентгенодифракційного експерименту описані в [6].

При обробці експериментальних кривих враховували поправки на поляризацію рентгенівських променів і кутову залежність некогерентного розсіювання. Нормування до електронних одиниць здійснювали за рівнянням Вайнштейна з використанням атомних факторів та поправок на аномальну дисперсію з [7]. Розрахунок кривих структурного фактора (СФ) $a(S)$ ($S = 4\pi s \sin\theta/\lambda$ — вектор дифракції, θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання) та функцій парного розподілу (ФПР) атомів $g(R)$ проводили згідно методики, описаної у [8]. Експериментальні криві структурного фактора отримані в інтервалі значень вектора дифракції $0,9$ — $12,5 \text{ \AA}^{-1}$.

Структурні моделі розплавів при різних температурах було реконструйовано з експериментальних кривих структурного фактора за допомогою методу оберненого Монте Карло [9], який відомий у літературі під назвою Reverse Monte Carlo method (RMC). Вихідну конфігурацію задавали випадковим чином, вона містила 10000 атомів в основній комірці у стехіометричному співвідношенні, що відповідає складу розплаву. При цьому розміри модельного куба узгоджували з густиною розплаву при температурі дослідження, котра становила $0,07523$ атом/ Å^3 при 1300 °С, $0,07409$ атом/ Å^3 при 1400 °С та $0,07295$ атом/ Å^3 при 1500 °С. Як фактор обмеження в моделюванні застосовували відстані максимального зближення атомів σ , які становили 2,1 (Ni—Ni), 2,15 (Ni—Mn), 1,65 (Ni—C), 2,2 (Mn—Mn), 1,7 (Mn—C) та 1,2 (C—C) Å . Наведені значення для атомів одного сорту визначали з відповідних експериментальних кривих $g(R)$ чистих компонентів, для пар з різносортних (i - j) атомів використовували адитивне наближення, згідно якого $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$.

Первинний аналіз отриманих моделей полягав у розрахунку парціальних структурних характеристик атомного впорядкування: функцій парного розподілу атомів $g_{ij}(R)$, кривих структурних факторів $a_{ij}(s)$, найбільш імовірних міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ та кривих розподілу кута у зв'язках атом—атом для локального оточення атомів у розплаві. Більш детальний модельний аналіз локальної структури розплавів був реалізований за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне [10]. Згідно з цим методом, конфігураційний простір моделі розбивають на поліедри Вороного (ПВ) з подальшим розрахунком їх метричних та топологічних характеристик. Оскільки ПВ, який побудований навколо будь-якого атома структурної моделі, є геометричним відображенням його локального оточення, то розподіл характеристик ПВ кількісно характеризує локальний атомний порядок досліджуваного розплаву.

Результати та обговорення. На рис. 1 наведено СФ (рис. 1, *a*) та ФПР атомів (рис. 1, *б*) для розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при температурах 1300, 1400 та 1500 °С у порівнянні з дифракційними даними, отриманими для бінарних розплавів Ni_{92}C_8 [2] та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ [4]. Як видно з рис. 1, криві СФ та ФПР виявляють більшу схожість у випадку розплавів, що містять вуглець – $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ і Ni_{92}C_8 , ніж у випадку $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. Це може свідчити про суттєвий вплив вуглецю на формування локальної структури розплавів, а також на подібність локального порядку розплавів, що містять вуглець. Тут же наведено модельні криві СФ, котрі узгоджуються з експериментальними в межах похибки експерименту, що вказує на адекватність реконструйованих структурних моделей реальній структурі досліджуваних розплавів.

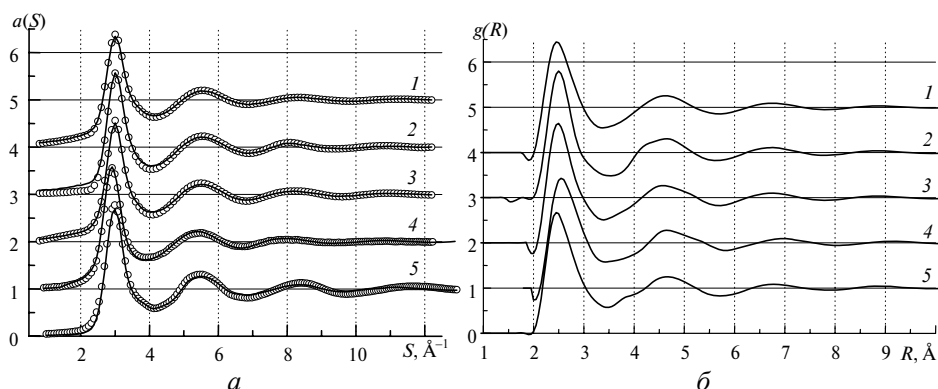


Рис. 1. Експериментальні (точки) і модельні (лінії) криві структурного фактора $a(S)$ (*a*) та функцій парного розподілу атомів $g(R)$ (*б*) для потрійного розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при температурах 1500 (1), 1400 (2) 1300 (3) °С та бінарних розплавів $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ при 1068 °С (4) і Ni_{92}C_8 при 1390 °С (5).

Аналіз кривих СФ та ФПР полягав у розрахунку положення їх перших максимумів s_1 та R_1 (табл. 1), де R_1 характеризує найбільш ймовірну відстань в локальному оточенні атомів розплаву. Слід зазначити, що значення s_1 та R_1 для потрійного розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ ближчі до відповідних параметрів бінарного розплаву Ni_{92}C_8 , ніж до параметрів бінарного розплаву $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$, та слабо залежать від температури, що може вказувати на певну стабільність локального оточення атомів. Разом з тим, форма кривих СФ та ФПР помітно змінюється з підвищенням температури, що є свідченням зміни локальної структури розплавів. Для з'ясування цього питання було використано результати моделювання структури потрійного розплаву при різних температурах методом RMC.

Був проведений порівняльний аналіз парціальних кривих $a_{ij}(s)$ та $g_{ij}(R)$ (рис. 2), розрахованих із RMC-моделей потрійного розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ та бінарних розплавів Ni_{92}C_8 , $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. Отримані з $g_{ij}(R)$ значення парціальних міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ наведено у табл. 1.

Як видно з табл. 1, з ростом температури значення $R_1(\text{Ni—Ni})$ та $R_1(\text{Mn—Mn})$ залишаються практично незмінними, а $R_1(\text{Ni—Mn})$ виявляє тенденцію до незначного скорочення. Підвищення температури слабо впливає на форму та положення максимумів кривих $g_{\text{NiNi}}(R)$, $g_{\text{NiMn}}(R)$ та $g_{\text{MnMn}}(R)$ (рис. 2, *a*, *б*, *г*). Отримані результати вказують на незначні зміни структури матриці з 3d-металу з підвищенням температури розплаву. З іншого боку, при підвищенні температури відбуваються зміни в локальному оточенні атомів вуглецю, про

що свідчать суттєві збільшення міжатомних відстаней $R_1(\text{Ni—C})$, $R_1(\text{Mn—C})$ і $R_1(\text{C—C})$ та зміна форми і положення максимумів на відповідних кривих $g_{ij}(R)$. Потрібно зазначити, що кореляція в парах C—C обмежується, в основному, першою координаційною сферою (див. рис. 2, д), оскільки $g_{CC}(R) \approx 1$ при $R > 4 \text{ \AA}$. З підвищенням температури до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ висота першого максимуму функції $g_{CC}(R)$ значно зменшується з одночасним зсувом його положення в напрямку більших значень R . Це, на нашу думку, свідчить про більш однорідний розподіл атомів вуглецю в матриці $3d$ -металу при значному перегріві над лінією ліквідус.

Таблиця 1. Параметри локального впорядкування розплавів $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$, Ni_{92}C_8 та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$s_1, \text{ \AA}^{-1}$	$R_1, \text{ \AA}$						
		загальна	парціальні					
			Ni—Ni	Ni—Mn	Ni—C	Mn—Mn	Mn—C	C—C
$\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$								
1300	3,01	2,51	2,54	2,53	1,85	2,53	1,89	1,45
1400	3,02	2,52	2,53	2,51	1,90	2,54	1,93	1,51
1500	3,02	2,51	2,53	2,51	1,94	2,54	1,98	1,65
Ni_{92}C_8 [2]								
1390	2,99	2,48	2,49	—	1,75	—	—	1,43
$\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ [4]								
1068	2,93	2,59	2,61	2,58	—	2,56	—	—

Порівнюючи парціальні міжатомні відстані потрійного розплаву при температурі $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ з відповідними значеннями міжатомних відстаней у бінарних розплавах (табл. 1), можна зазначити ряд особливостей. Всі парціальні R_1 у розплаві $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ більші, ніж у розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$, особливо у випадку $R_1(\text{Ni—Ni})$ та $R_1(\text{Ni—Mn})$, тобто, додавання вуглецю досить сильно змінює локальне оточення атомів Ni та Mn порівняно з бінарним розплавом $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. З іншого боку, значення $R_1(\text{Ni—Ni})$ і $R_1(\text{Ni—C})$ для бінарного розплаву Ni_{92}C_8 помітно менші, особливо $R_1(\text{Ni—C})$. Порівняння з $R_1(\text{C—C})$ показує, що інтенсивність міжатомної взаємодії між атомами вуглецю практично не змінюється при переході від бінарного до потрійного розплаву. Таким чином, додавання мангану послаблює взаємодію між атомами Ni—Ni і Ni—C в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ порівняно з бінарним розплавом, тоді як інтенсивність взаємодії в парах C—C залишається сталою.

Локальний порядок атомів у структурних моделях потрійного розплаву також досліджували за допомогою методу Вороного-Делоне. В табл. 2 представлені дані для математичного сподівання $[K_{\text{сф}}]$ та його середньоквадратичного відхилення σ кривих розподілу коефіцієнта сферичності поліедрів Вороного $K_{\text{сф}}$ розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при різних температурах та розплавів Ni_{92}C_8 , $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. Видно, що з підвищенням температури $[K_{\text{сф}}]$ для ПВ, що побудовані навколо атомів Ni та Mn, зменшується, особливо при переході від 1400 до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, тоді як значення σ збільшується. Така поведінка $[K_{\text{сф}}]$ та σ свідчить про те, що щільне пакування атомів навколо Ni та Mn з ростом температури зменшується внаслідок інтенсифікації теплового руху атомів розплаву [11]. Більш цікавим є зростання $[K_{\text{сф}}]$ з одночасним зменшенням σ для ПВ, які побудовані навколо атомів вуглецю, що свідчить про зростання щіль-

ності пакування атомів у локальному оточенні атомів вуглецю в розплаві. Така поведінка метричних характеристик ПВ говорить про те, що з ростом температури вуглець більш рівномірно розподіляється в матриці $3d$ -металів, що корелює з поведінкою кривої $g_{CC}(R)$. Таким чином, якщо при температурах поблизу лінії ліквідус у металічних розплавах вуглець схильний утворювати ланцюжки [2], то з підвищенням температури такі конфігурації атомів поступово розпадаються.

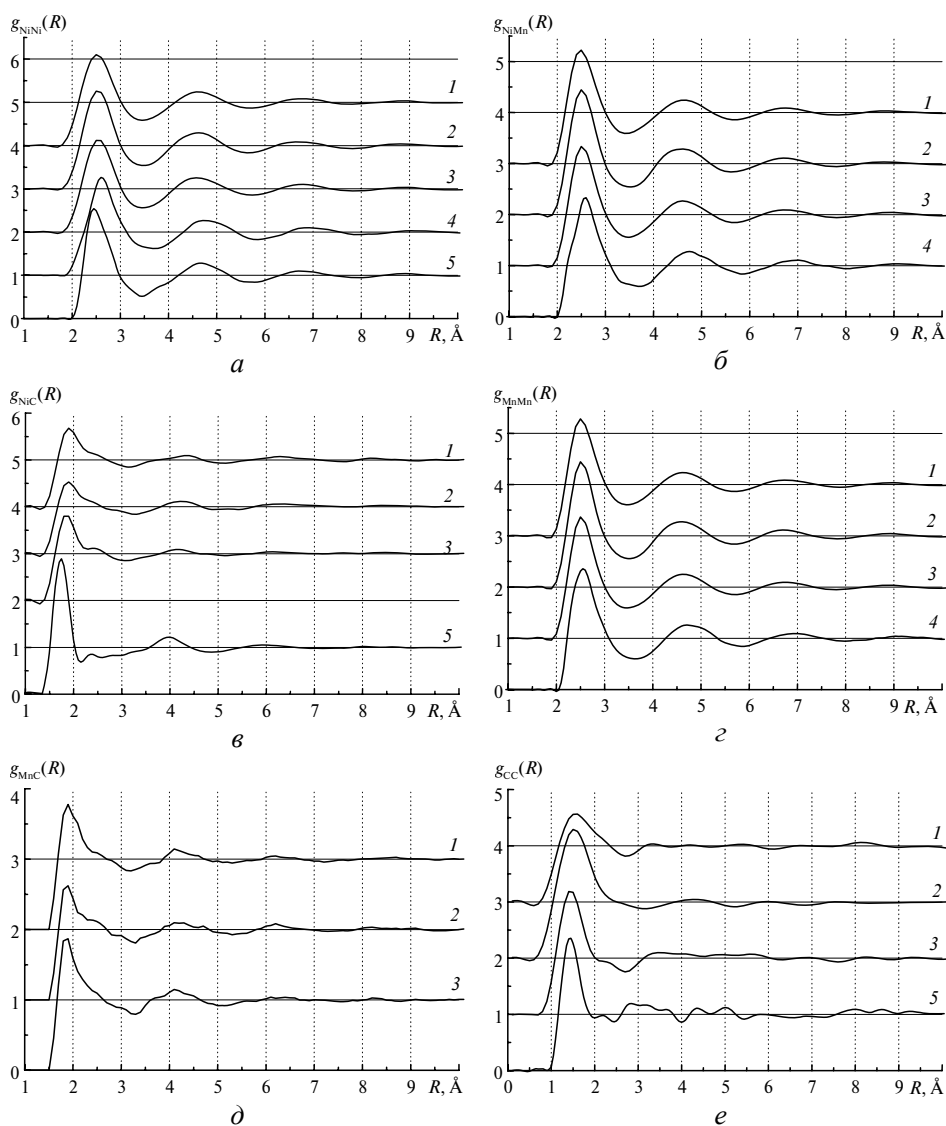


Рис. 2. Криві функцій парного розподілу атомів $g_{ij}(R)$ для потрійного розплаву $Ni_{35}Mn_{57}C_8$ (g_{NiNi} (а), g_{NiMn} (б), g_{NiC} (в), g_{MnMn} (з), g_{MnC} (д), g_{CC} (е)) при температурах 1500 (1), 1400 (2) 1300 (3) °C та бінарних розплавів $Ni_{38}Mn_{62}$ (а, б, з) при 1068 °C (4) і $Ni_{92}C_8$ (а, в, е) при 1390 °C (5).

Для оцінки величини відносної сили міжатомної взаємодії було використано просторовий кут грані поліедра Вороного. Ця величина є площею проєкції грані на одиничну сферу з центром на атомі, навколо якого побудований поліедр. Просторовий кут грані можна інтерпретувати як частку електронів

атома, розділених з сусіднім атомом, з яким утворена дана грань. Згідно алгоритму побудови ПВ [10] кожній грані поліедра відповідає зв'язок атом— атом, таким чином величина просторового кута грані характеризує міжатомний зв'язок.

Таблиця 2. Математичне сподівання $[K_{\text{сф}}]$ та його середньоквадратичне відхилення σ кривих розподілу коефіцієнта сферичності ПВ для розплавів $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$, Ni_{92}C_8 та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$

$T, ^\circ\text{C}$	Ni		Mn		C	
	$[K_{\text{сф}}]$	$\sigma, \%$	$[K_{\text{сф}}]$	$\sigma, \%$	$[K_{\text{сф}}]$	$\sigma, \%$
	$\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$					
1300	0,690±0,001	4,05±0,05	0,695	3,77	0,555	10,4
1400	0,692	4,51	0,694	4,55	0,566	10,1
1500	0,680	4,48	0,686	4,23	0,563	9,7
	Ni_{92}C_8 [2]					
1390	0,708	3,0	—	—	0,503	8,8
	$\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ [9]					
1070	0,696	3,63	0,699	3,46	—	—

У [12] була введена величина валентного зусилля s , яке визначається з рівняння

$$s = \frac{\Omega \xi}{4\pi},$$

де ξ — ступінь окиснення центрального атома; Ω — просторовий кут в стерadianах.

У випадку металічного розплаву, якщо виходити з припущення, що міжатомний простір рівномірно заповнюється електронним газом, доцільно розглядати лише просторовий кут безвідносно до ступеня окиснення центрального атома. На рис. 3 наведено криві розподілу просторових кутів $P(\Omega)$. Приклад розподілу просторових кутів для розплаву, який відповідає температурі 1300 °C, показано на рис. 3, а. Видно, що криві розподілу для зв'язків Ni—Ni, Ni—Mn, Mn—Mn лежать досить близько одна до однієї, вказуючи на незначну різницю у величині міжатомної взаємодії. Те саме стосується і кривих розподілу просторових кутів для зв'язків Ni—C та Mn—C.

На рис. 3, б наведено розподіл просторових кутів для зв'язків Ni—C в розплавах $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ та Ni_{92}C_8 . Для розплаву Ni_{92}C_8 була використана модель, часточки якої задані у вигляді жорстких сфер, що не взаємодіють між собою. Як видно з рис. 3, б, розподіл просторових кутів у зв'язках Ni—C для цієї моделі та для моделі розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$, отриманої на основі експериментального структурного фактора, подібні. Це означає, що в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ нікель слабо зв'язаний з атомами вуглецю. Зважаючи на подібність розподілів просторових кутів для зв'язків Ni—C та Mn—C в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$, можна також зробити висновок і про слабкість зв'язків Mn—C.

У [3] було показано, що в системі Ni—C зв'язок між атомом нікелю та вуглецю має деяку направленість, що підтверджується наявністю двох максимумів на кривій розподілу просторових кутів для зв'язків Ni—C (див. рис. 3, б). Отже, в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ зникає направленість зв'язку Ni—C, що може бути обумовлено появою конкурентної взаємодії між атомами Ni та Mn. Оскільки має місце ослаблення взаємодії атомів вуглецю з атомами

нікелю та мангану, то для розриву старих зв'язків (чим супроводжується рух атома в рідині) потрібна мала енергія. Іншими словами, в потрібному розплаві енергія активації переходу атома вуглецю від однієї групи атомів до іншої менша, ніж у бінарному розплаві Ni_{92}C_8 . Це узгоджується зі збільшенням відстаней $R_1(\text{Ni}-\text{C})$ у локальному оточенні атомів потрібного розплаву.

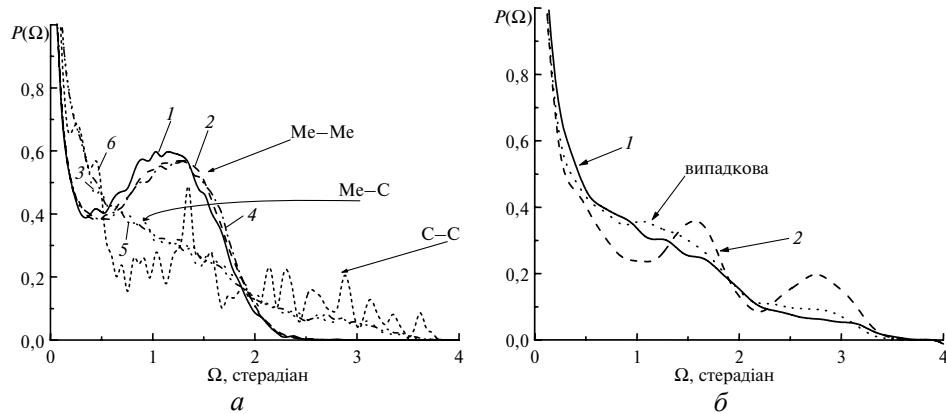


Рис. 3. Розподіл просторових кутів Ω для розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ ($\text{Ni}-\text{Ni}$ (1), $\text{Ni}-\text{Mn}$ (2), $\text{Ni}-\text{C}$ (3), $\text{Mn}-\text{Mn}$ (4), $\text{Mn}-\text{C}$ (5), $\text{C}-\text{C}$ (6)) при температурі 1300 °C (а), та розподіл просторових кутів для зв'язків $\text{Me}-\text{C}$ в розплавах $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при 1300 °C (1), Ni_{92}C_8 при 1390 °C (2) (б).

Додавання вуглецю в розплав $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ призводить до збільшення величин поверхневого натягу: для розплаву $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ вона становить 1053 ± 11 мДж/м² (при 1250 °C), для розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ — 1452 ± 18 мДж/м² (при 1250 °C). Отже, зміна поверхневого натягу розплаву також свідчить про зміну характеру упорядкування атомів у розплаві. Для з'ясування отриманого результату розглянемо локальне оточення в розплавах $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ та $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$.

Візьмемо довільний атом A в розчині, знайдемо просторові кути для кожного атома, що є його найближчими сусідами. Суму просторових кутів для певного типу атомів в оточенні атома A назвемо часткою цього типу в оточенні атома A . Можна знайти математичне сподівання величини частки кожного типу в оточенні різних типів атомів. Очевидно, що для ідеального розчину оточення атома визначається співвідношенням компонентів розчину і не залежить від типу атома, тобто для кожного типу атома відношення математичних сподівань часток Ni до Mn в координаційній сфері повинно складати $\sim 0,61$ (відношення мольної частки Ni до мольної частки Mn в розчині).

У табл. 3 наведено відношення математичних сподівань часток Ni до Mn в оточенні атомів різних типів у розплавах $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. З наведених цифр можна побачити, що, відносно співвідношення різних атомів в ідеальному розчині, в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ атоми Mn оточені як в ідеальному розчині, тоді як атоми Ni більше оточені атомами свого сорту, а в оточенні атомів вуглецю переважає Mn . В розплаві $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ в оточенні атомів обох типів переважають атоми протилежного типу, що свідчить про певне розшарування в даному розплаві. Тобто, додавання вуглецю призводить до зміни локального оточення атомів в розплаві — значення відстаней між атомами $\text{Ni}-\text{Ni}$, $\text{Mn}-\text{Mn}$ і $\text{Ni}-\text{Mn}$ у розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ більш близькі між собою, ніж в розплаві $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$. Незначна різниця у величинах міжатомної взаємодії

між атомами розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ (структура розплаву більш ідеальна) пояснює збільшення поверхневого натягу розплаву при додаванні вуглецю в розплав $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$.

Таблиця 3. Відношення математичних сподівань часток Ni до Mn в оточенні атомів різних типів

$T, ^\circ\text{C}$	Ni	Mn	C
		$\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$	
1300	0,62	0,61	0,59
1400	0,63	0,61	0,58
1500	0,62	0,61	0,61
		$\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$	
1070	0,6	0,62	—

Аналогічним чином розглянемо локальне оточення атомів вуглецю в розплавах $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ та $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$. В табл. 4 наведено частку атомів вуглецю (у відсотках), що мають сусідами певну кількість атомів свого типу. В даному разі сусідніми вважали атоми, що мають між собою спільну грань ПВ, і пряма, проведена між цими атомами, перетинає дану грань (основна грань [10]). Очевидно, що зі збільшенням кількості атомів, які мають два і більше сусідніх атомів вуглецю, росте частка атомів вуглецю, що знаходяться в ланцюжках, адже якщо атом вуглецю має хоча б два сусіди — він знаходиться в ланцюжку, який складається мінімум з трьох атомів. Отже, з наведеної табл. 4 можна зробити висновок, що в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ зі зростанням температури зменшується частка атомів вуглецю в ланцюжках, в той час, як в розплаві Ni_{92}C_8 частка атомів вуглецю в ланцюжках значно менша, ніж в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$.

Таблиця 4. Частка атомів вуглецю (%) з відповідною кількістю сусідів свого типу

$T, ^\circ\text{C}$	Кількість сусідніх атомів C				
	0	1	2	3	4
	$\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ (модель, отримана на основі експериментальних даних)				
1300	53,625	33,625	9,375	2,75	0,5
1400	50,125	33,625	10,5	4,25	0,75
1500	55,875	34,25	8,625	1,25	0
	Ni_{92}C_8 (модель, отримана на основі експериментальних даних)				
1390	71,5	22	5,25	1	0,25
	Ni_{92}C_8 (модель жорстких сфер)				
1390	59	33,25	6,5	1,25	0

З табл. 4 видно, що оточення атомів вуглецю атомами свого сорту для моделей розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ більш подібне до такого, як в моделі жорстких сфер системи Ni_{92}C_8 , ніж для моделі розплаву Ni_{92}C_8 , отриманої на основі експериментальних даних (у зв'язку з подібністю оточення C атомами свого сорту в моделях жорстких сфер систем Ni_{92}C_8 та $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ дані для моделі жорстких сфер системи $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ не наведено). Дана обставина підтверд-

жує раніше зроблений висновок про те, що в потрійному розплаві атоми вуглецю слабше зв'язані з атомами металу, ніж в бінарному. Таким чином, геометрично незалежні характеристики (розподіл просторових кутів та локальне оточення атомів вуглецю атомами його ж сорту), які отримані з використанням моделі на основі експериментальних дифракційних даних, свідчать про зменшення сили взаємодії атомів метал—вуглець в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$. Цей висновок, в свою чергу, підтверджує адекватність використаної моделі, яка отримана на основі експериментальних дифракційних даних, для опису реальної структури розплаву.

Висновки

Вперше здійснено рентгенодифракційне дослідження розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при 1300, 1400 та 1500 °С. На основі дифракційних даних отримано структурні моделі розплаву з використанням методу RMC. Отримані моделі також проаналізовано за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне.

Порівняння параметрів локальної структури потрійного розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ з даними для бінарних розплавів Ni_{92}C_8 та $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$ показало, що добавка вуглецю суттєво впливає на локальну структуру розплаву. Порівняно з розплавом $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{62}$, структура розплаву $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ більш ідеальна, що призводить до збільшення поверхневого натягу розплаву.

Порівняно з розплавом Ni_{92}C_8 , атоми вуглецю в розплаві $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ слабше взаємодіють з атомами нікелю та мангану, що сприяє підвищенню їх рухливості. З підвищенням температури ланцюжки вуглецю в металічній матриці руйнуються і спостерігається його більш однорідний розподіл в об'ємі розплаву.

1. *Синтетические сверхтвердые материалы*: В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Под общ. ред. Н. В. Новикова. — Киев: Наук. думка, 1986. — 280 с.
2. Казимиров В. П., Роик А. С., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Структура никель-углеродного расплава состава Ni_{92}C_8 // Сверхтв. материалы. — 2004. — № 6. — С. 46—53.
3. Лисовенко С. О. Аналіз RMC-моделі розплаву системи Ni—C // Там же. — 2006. — № 3. — С. 30—35.
4. Роик О. С., Лисовенко С. О., Перевертайло В. М. та ін. Моделирование та аналіз структури бінарних розплавів системи Ni—Mn // Там же. — 2009. — № 2. — С. 43—48.
5. Перевертайло В. М., Золотухин А. В., Логинова О. Б. и др. Установка для изучения характеристик металлических расплавов // Там же.— 1994. — № 2. — С. 7—12.
6. Шпак А. П., Сокольский В. Э., Казимиров В. П. и др. Структурные особенности расплавов оксидных систем. — Киев: Академперіодика, 2003. — 137 с.
7. 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.
8. Казимиров В. П., Смык С. Ю., Сокольский В. Э. и др. К методике рентгенографического исследования расплавов // Расплавы. — 1996. — № 5. — С. 85—90.
9. McGreevy R. L. Reverse Monte-Carlo modeling // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — 13, N 46. — P. R877—913.
10. Медведев Н. Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — 214 с.
11. Роик А. С., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. Моделирование и анализ структуры жидких металлов методами обратного Монте-Карло и Вороного-Делоне // Журнал структурной химии. — 2004. — 45, № 4. — С. 683—691.
12. Балатов В. А., Серезжин Н. В. Координационные числа атомов // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 91—97.