

УДК 539.26:669.24'78-154

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. А. БАЗИН, член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД,
Я. И. ДУТЧАК, Е. С. ЛЕВИН, М. С. ПЕТРУШЕВСКИЙ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ С ГЕРМАНИЕМ

В настоящей работе методом рассеяния рентгеновских лучей изучались структуры ближнего порядка жидких сплавов. Съемки проводились в медном излучении ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) в интервале $1,2 \leq s \leq 7,8$ (где $s=4\pi(\sin \theta)/\lambda$, θ — половина угла рассеяния) «по точкам» через $30' - 1^\circ$ в режиме счета импульсов за время 40 сек. При построении интерференционных функций и расчете кривых радиального распределения атомов (к.р.р.) учитывались поправки на поглощение, поляризацию излучения, аномальную дисперсию и некогерентное рассеяние по рекомендациям и данным, приведенным в работах ^(1, 2).

Интерференционные функции $i(s)$ приведены на рис. 1. Как видно из их сопоставления, они весьма отличаются друг от друга по форме первых максимумов. При этом характерным для дифракционных характеристик богатых германием препаратов является расщепление первого пика. Существенны также отличия в форме и в положении вторых интерференционных максимумов. Все эти особенности функций $i(s)$ свидетельствуют о том, что структура ближнего порядка в изученных расплавах существенно меняется с их составом.

Для установления характеристик ближнего порядка по экспериментальным данным о зависимости $i(s)$ методом фурье-анализа рассчитывались на ЭВМ М-222 функции радиального распределения атомов (рис. 2). Наиболее вероятные межатомные расстояния (r_1 , $\text{\AA}$) и площади первых координационных пиков на к.р.р. (A_1 , усл. ед.), найденные экспериментально и вычисленные для нескольких гипотетических структурных моделей расплавов, приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, хаотическое распределение атомов разных сортов в исследованных расплавах не реализуется. Исключением является лишь сплав с $x_{\text{Ge}}=0,8$, для которого рассчитанные параметры A_1 и r_1 близки к экспериментальным. Впрочем, этот расплав достаточно хорошо описывается и моделью сложной квазиэвтектики, элементами которой являются микрообласти Ni_5Ge_3 и группировки атомов германия. Плохо согласуются с экспериментальными данными рассчитанные (по структурным вариантам соседства атомов разного сорта и квазиэвтектики — $\text{Ge}+\text{Ni}$) значения r_1 и A_1 . Модели же структуры ближнего порядка твердых интерметаллических соединений германидов никеля лишь в грубом приближении пригодны для описания строения жидких Ni_5Ge_3 и NiGe . Гораздо лучшее согласие с экспериментальными данными обнаруживается при использовании моделей сложной квазиэвтектики, элементами которой являются микрообласти эквиатомного состава (или Ni_5Ge_3) и группировки атомов чистого компонента (германия или никеля). В частности, вычисленные по структурной модели сложной квазиэвтектики ($\text{NiGe}+\text{Ni}$) значения A_1 и r_1 достаточно хорошо согласуются с экспериментальными для Ni_3Ge и удовлетворительно — для Ni_2Ge и Ni_5Ge_3 . Структурный же вариант ($\text{NiGe}+\text{Ge}$) может быть использован для описания атомного упорядочения в эвтектическом расплаве, содержа-

щем 62,0 ат. % Ge. а лучшей моделью ближнего порядка жидкого Ni_2Ge является квазиэвтектика, состоящая из группировок Ni_2Ge_3 и Ni .

Таким образом, сопоставление определенных из к.р.а. и вычисленных по различным гипотетическим моделям жидких Ni , Ge -сплавов значений g_1 и A_1 позволяет сделать вывод о существенной микронеоднородности изученных расплавов и отличия их строения от соответствующего кристаллическим образцам (за исключением, пожалуй, расплава, содержащего

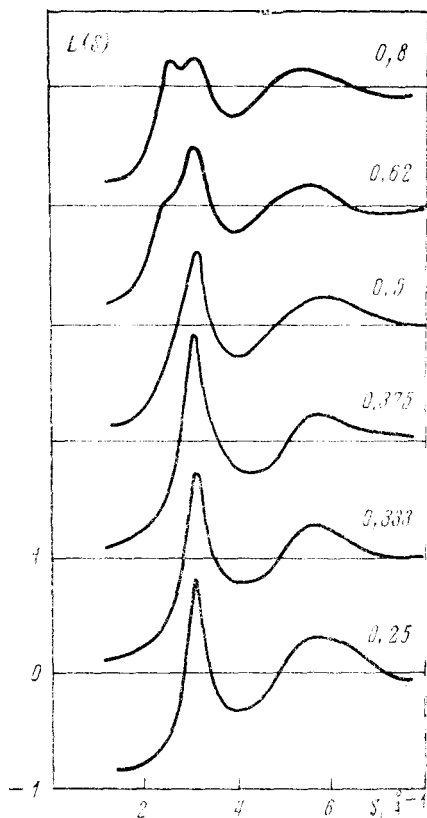


Рис. 1

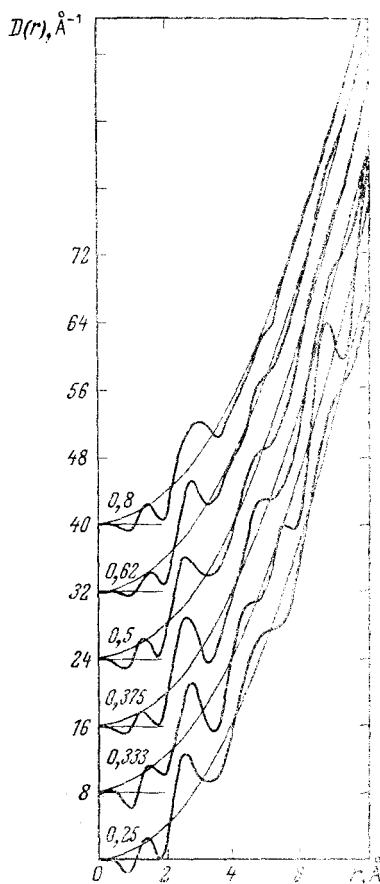


Рис. 2

Рис. 1. Интерференционная функция $i(s) = I_{\text{эл.д.}} / \sum n_i f_i^2 - 1$ для жидких сплавов никеля с германием вблизи точек плавления. Цифры у кривых — атомная доля германия в сплаве. Для удобства сравнения каждая вышележащая кривая сдвинута по отношению к нижележащей на одну единицу

Рис. 2. Функции радиального распределения атомов в жидких Ni , Ge -сплавах. Цифры у кривых — атомная доля германия в расплавах. Каждая вышележащая кривая сдвинута по оси ординат на 8 единиц по отношению к нижележащей

37,5 ат. % Ge, что отвечает наиболее тугоплавкому конгруэнтно плавящемуся германиду Ni_2Ge_3).

Следует отметить, что подобные же заключения были высказаны на основании электронографического изучения ближнего порядка в аморфных Ni , Ge -пленках (3, 4). В частности, анализ к.р.а. и сравнение экспериментальной и теоретических (для различных гипотетических моделей) кривых интенсивности рассеяния электронов показали, что атомные порядки в пленках довольно сложны, не тождественны кристаллическим

Таблица 1

Радиусы первой координационной сферы (r_1 , Å) и площади первого координационного пика (A_1 , усл. ед.), определенные из к.р.а. ■ вычисленные по различным структурным моделям жидких сплавов германия с никелем

Вариант структуры	25,0 ат.% Ge Ni ₃ Ge		33,3 ат.% Ge Ni ₂ Ge		37,5 ат.% Ge Ni ₅ Ge ₃		50,0 ат.% Ge NiGe		62,0 ат.% Ge —		80,0 ат.% Ge	
	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1
Экспериментальные данные	2,4–2,5	9,3	2,64–2,72	12,65	2,52–2,60	12,08	2,5	8,96	2,64–2,72	10,8	2,7–3,0	16,9
Хаотическое распределение атомов разных сортов (при $z=12$)	2,55	13,5	2,56	13,9	2,56	14,2	2,6	15,05	2,63	15,9	2,66	17,0
Интерметаллическое соединение	2,52	15,75	2,28–2,61	8,49	2,25–2,57	8,0–11,4	2,31	10,98	—	—	—	—
Соседство атомов разного сорта ($z_{\text{Ge-Ni}}=8$)	2,25–2,61	7,44	2,25–2,61	5,0	2,25–2,61	4,65	2,25–2,61	7,44	2,25–2,61	12,3 *	2,25–2,61	15,9 *
Квазиэвтектика (Ge+Ni)	2,5–2,7	10,57	2,5–2,7	10,75	2,5–2,7	10,86	2,5–2,7	11,14	2,5–2,7	11,42	2,5–2,7	11,82
Сложная квазиэвтектика (NiGe+Ni)	2,3–2,5	9,25	2,3–2,5	10,6–14,2	2,3–2,5	10,7–13,5	—	—	—	—	—	—
Сложная квазиэвтектика (NiGe+Ge)	—	—	—	—	—	—	—	—	2,31–2,70	9,8–12,4	2,31–2,70	14,7
Сложная квазиэвтектика (Ni ₅ Ge ₃ +Ni)	2,25–2,57	14,68	2,25–2,57	12,50	—	—	—	—	—	—	—	—
Сложная квазиэвтектика (Ni ₅ Ge ₃ +Ge)	—	—	—	—	—	—	—	—	2,25–2,70	15,0	2,25–2,70	17,6

* Значения для сплавов, содержащих 62,0 и 80,0 ат.% Ge получены при использовании координационного числа 8 ($z_{\text{Ge-Ni}}=8$).

структурам и могут быть описаны суперпозицией различных моделей. Важно подчеркнуть, что модели, расчеты по которым лучше других согласуются с опытом, оказываются одинаковыми для соответствующих сплавов как при рентгенографическом изучении их в жидком состоянии, так и при электронографическом — в аморфном. Это обстоятельство, по-видимому, говорит с возможности использования аморфных пленок в качестве структурных аналогов жидкой фазы. Интересно отметить, что значения r_1 , установленные рентгено- и электронографическими методами, как правило, близки друг к другу, в то время как отличия в площадях под первым пиком к.р.р.а. — более значительны. Возможно, это связано с различными пределами исследований области обратного пространства, методиками учета некогерентного рассеяния электронов, способами выделения A_1 и некоторыми другими обстоятельствами ⁽⁵⁾.

Представляет интерес использование экспериментальных данных для оценки параметра ближнего порядка (η), характеризующего отклонение в распределении частиц от хаотического. Как известно ^(6, 7), это можно осуществить с помощью выражений ⁽⁷⁾:

$$\eta = \frac{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{эксп}}}{x_1 z_{\text{ст}} (K_1 - K_2)^2} \quad (1)$$

$$\eta = \eta' \frac{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{эксп}}}{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{расч}}}, \quad (2)$$

в которых $z_{\text{ст}} \approx z$ — координационное число; K_i — эффективная рассеивающая способность атомов i сорта; η' — параметр ближнего порядка для варианта структуры, по модели которой рассчитывается $A_1^{\text{расч}}$.

В том случае, когда значение $A_1^{\text{эксп}}$ близко к величине $A_1^{\text{расч}}$, соответствующей модели сложной квазиэвтектики (интерметаллическое соединение + чистый компонент), параметр η' характеризует свойство жидкого интерметаллида, а

$$\eta = \eta' x_{\text{инт}}, \quad (3)$$

где $x_{\text{инт}}$ — атомная доля кластеров, по составу отвечающих интерметаллиду.

Как следует из данных, приведенных в таблице, для жидкого Ni_5Ge_3 достаточно хорошее согласие с опытом дает модель, предусматривающая сохранение в расплаве структуры ближнего порядка твердого интерметаллида, в связи с чем параметр η при этом близок к $\eta' = x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0,6$. Для оценки параметра ближнего порядка при $x_{\text{Ni}} = x_{\text{Ge}} = 0,5$ воспользуемся формулой (1). Согласно данным о концентрационной зависимости среднего координационного числа жидких сплавов никеля с германием ⁽⁸⁾, для эквивалентного сплава $z_{\text{ст}} = z_{\text{ср}} = 7,2$. Учитывая, что $K_{\text{Ni}} = 1$, и $K_{\text{Ge}} = 1,24$, а $A_1^{\text{хаот}} = (x_{\text{Ni}} K_{\text{Ni}} + x_{\text{Ge}} K_{\text{Ge}})^2 z_{\text{ср}}$ из выражения (1) имеем $\eta_{0,5} = 0,63$.

Для жидкого сплава с $x_{\text{Ge}} = 0,333$ (Ni_5Ge) лучшее согласие с опытом дает модель сложной квазиэвтектики ($\text{Ni}_5\text{Ge} + \text{Ni}$), а для расплава, содержащего 80,0 ат. % Ge — ($\text{Ni}_5\text{Ge}_3 + \text{Ge}$). Результаты оценки η с помощью соотношения (3), в котором $\eta' = 0,6$, приводят к значениям $\eta_{0,333} = 0,5$ и

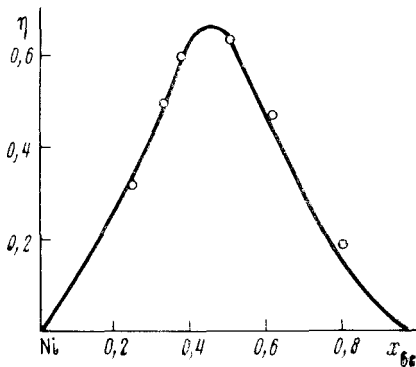


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра ближнего порядка в жидких сплавах никеля с германием. Точки — результат расчетов по формулам (1) и (3), кривая — данные ⁽⁹⁾

$\eta_{0,8}=0,19$. В расплавах же с 25 и 62 ат. % Ge, судя по данным табл. 1, образуются сложные квазиэвтектики (NiGe+Ni) и (NiGe+Ge) соответственно. Расчет η по формуле (3) при $\eta'=0,63$ приводит к величинам $\eta_{0,25}=0,315$ и $\eta_{0,62}=0,48$. Установленные таким образом с использованием результатов рентгенографических исследований параметры ближнего порядка жидких Ni, Ge-сплавов показаны на рис. 3 точками. Они достаточно хорошо согласуются с результатами расчетов ⁽³⁾ (кривая), выполненных на основе обработки экспериментальных данных об энтальпиях образования расплавов никеля с германием при 1500° С.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск
Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
7 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. T. Cromer, J. T. Waber, Acta crystallogr., v. 18, 17, 104. (1965); J. Chem. Phys. v. 50, № 11, 4857 (1969). ² Б. К. Вайнштейн, Кристаллография, т. 2, № 1, 29 (1957). ³ Е. С. Левин, И. А. Паварс и др., В сб. Строение и свойства металлических и плаковых расплавов, Свердловск, Изд-во УНЦ АН СССР, 1974, стр. 91. ⁴ Е. С. Левин, П. В. Гельд и др., Кристаллография, т. 20, № 1, 121 (1975). ⁵ Д. К. Белащенко, Е. З. Спектор, Теория металлургических процессов, т. 3, Итоги науки и техники, М., ВИНТИ, 1973, стр. 5. ⁶ Ю. Г. Полтавцев, Укр. физ. журн., т. 16, № 2, 322 (1971). ⁷ П. В. Гельд, М. С. Петрушевский, Е. С. Левин, ДАН, т. 220, № 3, 627 (1975). ⁸ М. С. Петрушевский, Термодинамические и другие физико-химические свойства жидких сплавов на основе 3d-переходных металлов. Докт. дисс., Свердловск, 1973. ⁹ Ю. О. Есин, В. К. Завьялов и др. В сб. Теория и технология металлотермических процессов, Новороссийск, «Наука», 1974, стр. 96.