

**В. П. Казимиров, А. С. Роик, А. В. Самсонников,
В. А. Шовский, С. Ю. Смык, В. Э. Сокольский,
В. М. Перевертайло, О. Б. Логинова** (г. Киев)

Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства систем с интерметаллическими соединениями

С использованием моделей, реконструированных из экспериментальных кривых структурного фактора с помощью метода обратного Монте Карло и Вороного-Делоне, выполнен анализ локальной атомной структуры Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn расплавов. Установлено, что решающее влияние на формирование структуры ближнего порядка, характер взаимодействия атомов, поверхностные свойства расплавов систем с интерметаллическими соединениями оказывает сохранение интенсивности взаимодействия компонентов и типа химической связи при плавлении интерметаллических фаз, что обуславливает корреляцию между структурой жидкой и твердой фаз. Изменение характера упорядочения атомов в расплавах (усиление взаимодействия между атомами одного сорта на фоне ослабления взаимодействия между атомами разного сорта в ряду Ni—Al→Ni—Ge→Ni—Sn) приводит к изменению термодинамических и поверхностных свойств расплавов.

Ключевые слова: структура расплава, интерметаллические соединения, упорядочение, кластеры, поверхностные свойства.

Большинство технологических процессов осуществляется в присутствии жидкой фазы, поэтому строение расплавов, при всей сложности их экспериментального изучения и нерешенности большинства теоретических вопросов, привлекает все большее внимание исследователей. Физико-химические свойства расплавов в значительной степени определяются структурой ближнего порядка, что позволяет отнести их к категории структурно-чувствительных. Температурно-концентрационные зависимости таких свойств, как плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, теплота смешения и т. д., могут значительно дополнить результаты прямых дифракционных исследований [1]. В частности, характер упорядочения атомов в расплаве должен в значительной степени определять тип и степень отклонения от идеальности экспериментальных изотерм поверхностного натяжения. Поэтому совместное рассмотрение результатов дифракционного эксперимента и поверхностных свойств расплавов позволяет, с одной стороны, делать более аргументированные выводы о характере упорядочения атомов в жидкой фазе, а с другой — предложить описание изотерм поверхностного натяжения, основанное на знании структуры реальных расплавов.

Цель настоящей работы состояла в изучении корреляции между характером упорядочения атомов в металлических расплавах (на примере Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn) и физико-химическими свойствами контактной системы (плотность, поверхностное натяжение, смачивание). Интерес к исследованию

структуры указанных расплавов объясняется тем, что все они, исходя из диаграмм фазовых равновесий, относятся к системам с преимущественным взаимодействием разноразных атомов, хотя интенсивность последних ослабевает в направлении от Ni—Al к Ni—Sn [2].

В системе Ni—Al образуется несколько стабильных интерметаллических соединений с температурой плавления $T_{пл} = 854$ (Al₃Ni), 1133 (Al₃Ni₂), 1638 (NiAl), 1395 (AlNi₃) °С. Эквивалентный интерметаллид NiAl, температура плавления которого выше температуры плавления компонентов, представляет собой конгруэнтно плавящееся соединение, все остальные образуются по перитектической реакции. Диаграмма состояния системы Ni—Ge характеризуется наличием эвтектики со стороны германия при 775 °С и девяти соединений, из которых Ni₃Ge ($T_{пл} = 1132$ °С) и Ni₅Ge₃ ($T_{пл} = 1185$ °С) плавятся конгруэнтно, а наиболее стабильная фаза Ni₅Ge₃ имеет максимальную область гомогенности. В системе Ni—Sn существуют два соединения, плавящиеся конгруэнтно — Ni₃Sn ($T_{пл} = 1174$ °С) и Ni₃Sn₂ ($T_{пл} = 1264$ °С), а Ni₃Sn₄ ($T_{пл} = 794$ °С) образуется по перитектической реакции.

Результаты исследования термодинамических свойств бинарных расплавов Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn показывают, что избыточные парциальные изобарно-изотермические потенциалы компонентов претерпевают четко выраженный перегиб в интервале концентраций, при которых в твердой фазе наблюдается образование наиболее стабильных соединений (NiAl, Ni₅Ge₃ и Ni₃Sn₂), плавящихся конгруэнтно. Вблизи концентраций, отвечающих образованию наиболее стабильных соединений, наблюдаются минимальные значения интегральных избыточных изобарных потенциалов смешения, что указывает на определенное сходство в характере ближней упорядоченности атомов расплава и соответствующей твердой фазы [3, 4].

Высказанное предположение подтверждается также концентрационной зависимостью термодинамической активности компонентов и видом изотерм поверхностного натяжения. Действительно, в расплавах систем Ni—Al и Ni—Ge наблюдаются значительные отрицательные [3, 5], а в системе Ni—Sn — знакопеременные [6] отклонения активности от идеального поведения. Экспериментальные изотермы поверхностного натяжения всех указанных расплавов [7—9] лежат выше рассчитанных для идеальных растворов по уравнениям Жуховицкого и Павлова-Попеля [10—11] (рис. 1).

Расчеты с привлечением критериев поверхностной активности, выполненные в [12], показали, что в расплавах Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn активность должны проявлять алюминий, германий и олово. Согласно классификации расплавов двойных металлических систем, предложенной В. Н. Еременко [13], системы со значительными отрицательными теплотами смешения должны характеризоваться изотермами поверхностного натяжения, которые обнаруживают положительные отклонения от идеальной, либо имеют экстремальные точки и точки перегиба. На изотермах поверхностного натяжения систем Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn наблюдаются точки перегиба, которые несколько смещены от области концентраций, отвечающих образованию наиболее стабильных соединений, в область меньших концентраций алюминия, германия и олова (см. рис. 1).

Рентгенодифракционное исследование Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn расплавов было проведено на автоматическом θ - θ дифрактометре с использованием монохроматизированного MoK α -излучения при температурах на ~ 50 °С выше

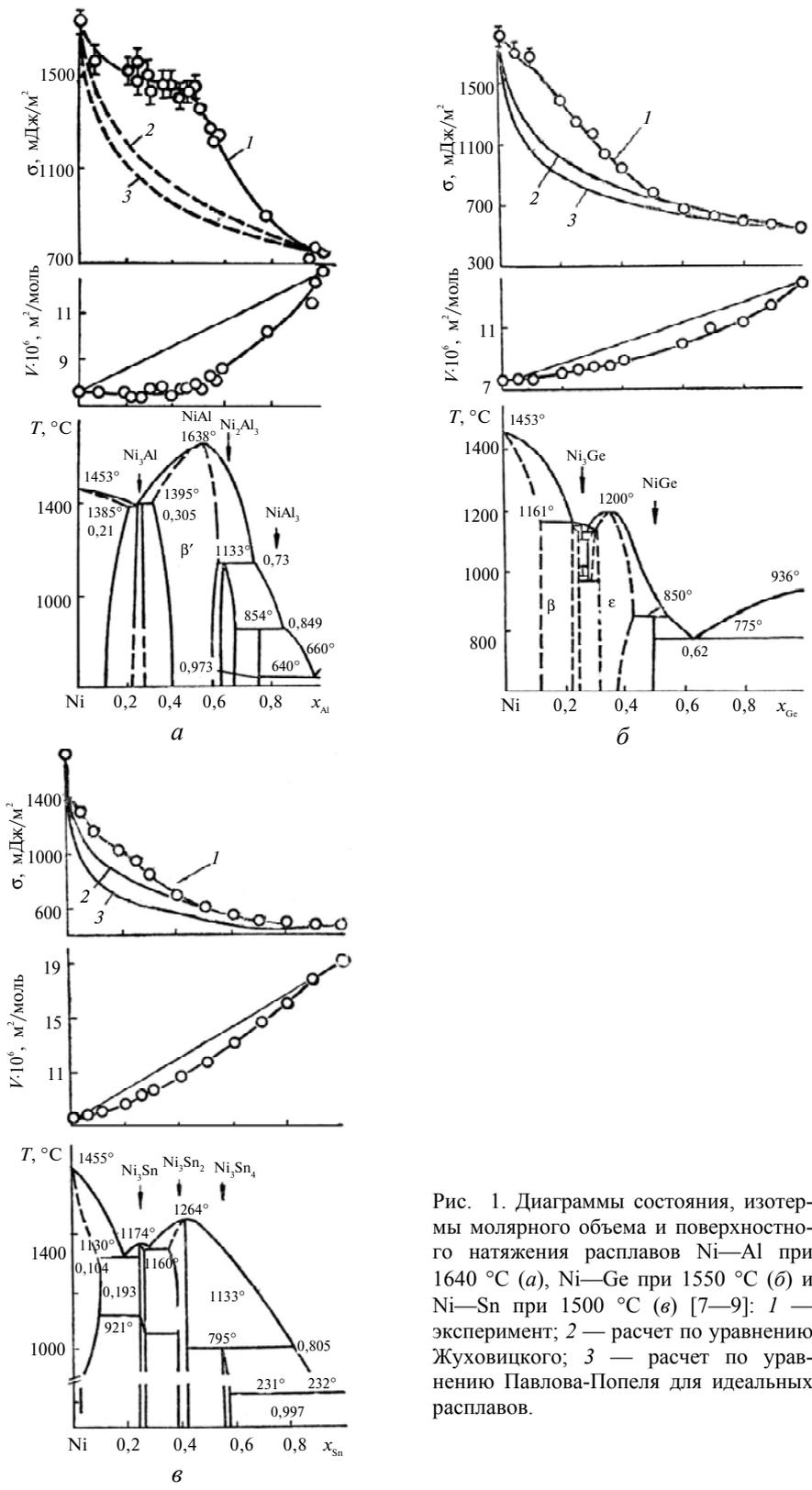


Рис. 1. Диаграммы состояния, изотермы молярного объема и поверхностного натяжения расплавов Ni—Al при 1640 °C (а), Ni—Ge при 1550 °C (б) и Ni—Sn при 1500 °C (в) [7—9]: 1 — эксперимент; 2 — расчет по уравнению Жуховицкого; 3 — расчет по уравнению Павлова-Попеля для идеальных расплавов.

температуры линии ликвидус во всей области составов. Анализ локальной структуры атомов проводили с использованием парциальных кривых структурного фактора (СФ) — $a_{ij}(S)$, радиального распределения атомов — $g_{ij}(R)$ и наиболее вероятных ближайших межатомных расстояний — $R_1(i-j)$, рассчитанных из структурных моделей расплавов, реконструированных из экспериментальных кривых СФ методом обратного Монте Карло, известного в литературе как Reverse Monte Carlo method (RMC) [14]. Анализ характера упорядочения атомов в расплавах проводили методом Вороного-Делоне, который позволяет на количественном уровне описать как локальную структуру атомов, так и исследовать их топологию на более далеких расстояниях [15].

Система Ni—Al. В системе Ni—Al наиболее заметные изменения кривых СФ и $g(R)$ наблюдаются при переходе от чистого алюминия к расплаву с $x_{Ni} = 10\%$ (ат.), что свидетельствует о заметном влиянии небольших добавок никеля на структуру расплавленного алюминия (рис. 2, 3) [16]. Напротив, кривые СФ и $g(R)$ при переходе от чистого никеля к расплаву с $x_{Ni} = 90\%$ (ат.) практически не изменяются. Концентрационные зависимости R_1 (наиболее вероятное ближайшее расстояние между атомами) и S_1 (положение первого максимума кривой СФ) существенно отличаются от аддитивных зависимостей, достигая максимального отклонения вблизи состава 40% (ат.) Ni, что указывает на приоритетность взаимодействия в расплаве атомов разного сорта.

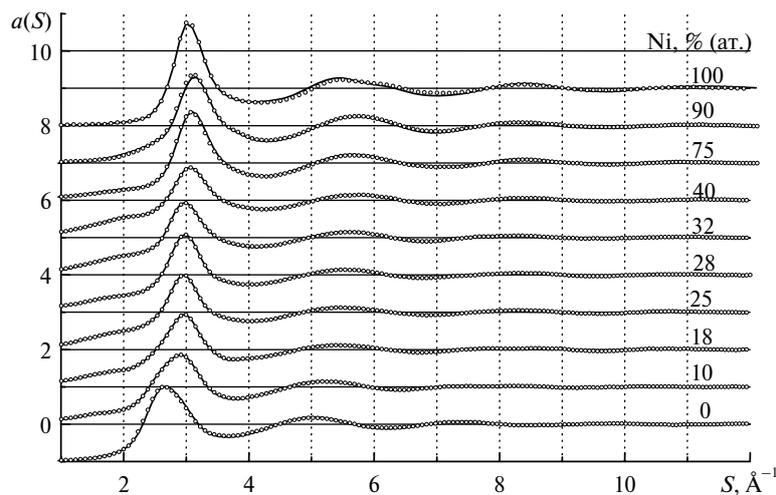


Рис. 2. Экспериментальные (—) и модельные (····) кривые СФ для расплавов системы Ni—Al [16].

В области богатых алюминием (60—90% (ат.)) составов характерной особенностью кривых СФ является наличие предпика в интервале $1,5—2,3\text{ \AA}^{-1}$ (см. рис. 2). Такой эффект наблюдается на кривых СФ расплавов систем с сильно взаимодействующими разноименными компонентами, что обычно связывают с существованием атомных кластеров по типу интерметаллических соединений Al_3Ni [17, 18].

Проведенное комплексное исследование структуры расплавов системы Ni—Al с привлечением моделей, реконструированных из экспериментальных кривых СФ, и их детальный статистически-геометрический анализ показали, что появление предпика в расплавах обусловлено наличием корреляции в расположении атомов никеля на расстояниях близких к $0,43\text{ нм}$ в составе

политетраэдрических кластеров. Атомы никеля преимущественно располагаются в составе пентагональных колец, чередуясь с атомами алюминия. Параллельно происходит уменьшение ближайшего расстояния между атомами никеля и алюминия от 0,25 (AlNi) до 0,2417 (Al₃Ni) нм, что может быть связано с усилением ковалентной составляющей в химической связи.

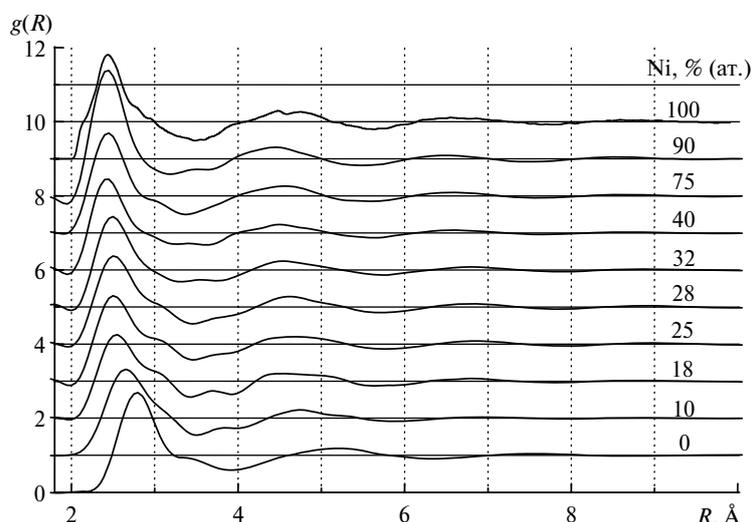


Рис. 3. Кривые парного распределения атомов для расплавов Ni—Al [16].

Одной из причин подобного явления может быть приоритетность взаимодействия между атомами алюминия и никеля, которая приводит к упорядоченному расположению разноразных атомов в расплавах богатых алюминием. Так, результаты исследования электронной структуры показывают, что с увеличением концентрации алюминия увеличивается доля ковалентности связи в алюминиде никеля, что обусловлено перетеканием части заряда алюминия в *d*-зону никеля, заполнение которой происходит при содержании 55 % (ат.) алюминия [19, 20]. Параллельно происходит понижение симметрии кристаллической решетки алюминидов никеля от кубической (AlNi) до гексагональной (Al₃Ni₂) и орторомбической (Al₃Ni) [21].

Итак, увеличение содержания алюминия приводит к появлению в расплаве структурных элементов, которые при быстрой закалке образуют квазикристаллические фазы. В концентрационном интервале 60—90 % (ат.) алюминия в никеле декаэдры объединяются и, входя один в другой, образуют кластеры нанометрического размера. Кластеры из слабдеформированных тетраэдров в расплаве разграничиваются областями с другой, менее плотной упаковкой атомов. Наиболее характерные атомные кластеры для расплавов Al—Ni приведены на рис. 4. Это дает возможность говорить о близости композиционного ближнего порядка расплавов и квазикристаллических фаз, обусловленной явно интерметаллидным характером взаимодействия между разноразными атомами.

Структурная неоднородность и явно интерметаллидный характер взаимодействия между разноразными атомами расплавов системы Ni—Al являются определяющими факторами в формировании физико-химических свойств расплавов. Образование расплавов системы Ni—Al сопровождается выделением тепла ($\Delta H = 12,5$ ккал/моль), компрессия молярного объема достигает 20 % и максимум ее приходится на область существования интерметаллида

NiAl, температура плавления которого выше температуры плавления чистых компонентов. Области существования моноалюминида никеля отвечает максимальное значение вязкости [23], электросопротивления [24] и поверхностного натяжения на соответствующих изотермах [7]. Изотерма поверхностного натяжения системы Ni—Al во всей области составов лежит выше рассчитанной для идеальных растворов по уравнениям Жуховицкого и Павлова-Попеля. При 1640 °С она представлена двумя ветками с точкой близкой к угловой, вблизи состава интерметаллического соединения NiAl. Согласно классификации Н. А. Трифонова [25], структурные элементы жидкости, отвечающие составу интерметаллического соединения, очевидно, проявляют поверхностную активность по отношению к никелю и поверхностно инактивны к алюминию.

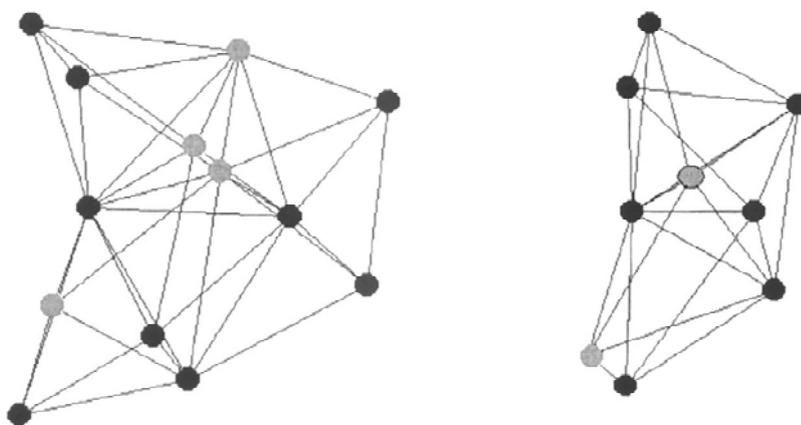


Рис. 4. Наиболее характерные кластеры для расплавов системы Ni—Al; серым обозначены атомы никеля, черным — алюминия [16].

Наличие структурных элементов жидкости из атомов разного сорта по типу интерметаллических соединений начинается в расплаве Ni—Al уже при 10 % (ат.) алюминия. Температурные зависимости структурных характеристик Ni—Al расплавов свидетельствуют о том, что, благодаря наличию в расплаве сильного взаимодействия разноименных атомов, структура расплава с увеличением температуры не претерпевает существенных изменений. Возрастание температуры приводит лишь к уменьшению размера структурных элементов жидкости из разноименных атомов [22]. Тот факт, что их образование в расплаве начинается при 10 % (ат.) алюминия, определяет характер поведения экспериментальной изотермы поверхностного натяжения в этой области концентраций (наблюдаемое смещение угловой точки на изотерме поверхностного натяжения в область меньших составов относительно стехиометрического состава интерметаллического соединения NiAl).

Увеличение содержания алюминия приводит к изменению характера упорядочения атомов в расплавах, что связано с усилением ковалентной составляющей в химической связи. При содержании алюминия свыше 60 % (ат.) в структуре расплава превалируют структурные элементы, которым в твердом состоянии отвечает область существования квазикристаллов. При этом атомы никеля преимущественно располагаются в составе пентагональных колец, которые чередуются с кольцами алюминия. Очевидно, взаимодействие между атомами разного сорта в области существования квазикристаллов меньше, чем в области существования структурных элементов по типу интерметалли-

ческих соединений. Ослабление взаимодействия между разнородными атомами приводит к уменьшению компрессии в расплаве и меньшим отклонениям экспериментальной изотермы от рассчитанной для идеальных растворов по уравнениям Жуховицкого и Павлова-Попеля. В целом, в этой системе набор структурных элементов жидкости в поверхностном слое и в объеме, очевидно, качественно идентичен. Полученное заключение согласуется с данными работы [26], авторы которой предположили, что для систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля характерна минимальная толщина поверхностного слоя равная одному атому, а также более отрицательные отклонения поверхностного слоя от идеальности по сравнению с объемом.

Система Ni—Ge. Кривые структурного фактора, радиального распределения атомов и концентрационная зависимость структурных параметров системы Ni—Ge приведены на рис. 5—7 [27—28]. Согласно полученным данным, область богатых никелем составов формируется на основе структуры жидкого никеля, в которой распределены атомы германия. Области составов 37,5 % (ат.) германия отвечает конгруэнтно плавящийся германид Ni_5Ge_3 , в расплаве которого сохраняется, в основном, ближнее упорядочение атомов, свойственное кристаллическому состоянию.

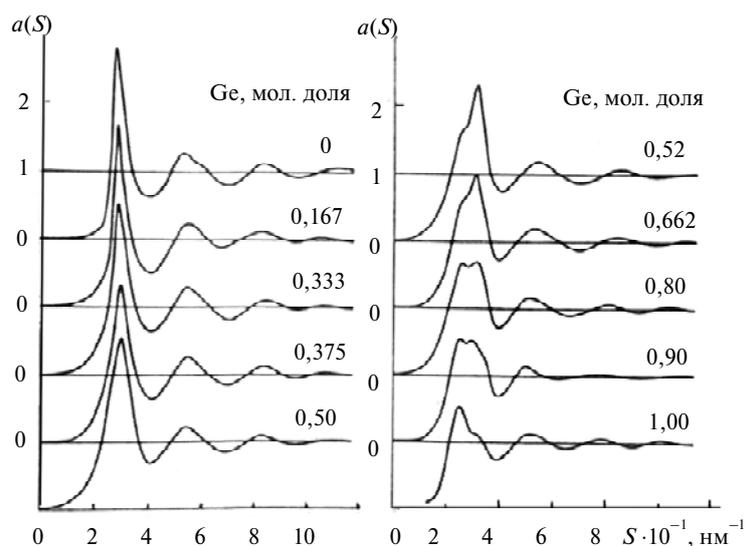


Рис. 5. Экспериментальные кривые СФ для расплавов системы Ni—Ge.

Как следует из рис. 7, в области богатых никелем составов имеет место линейная зависимость R_1 и A_1 (площадь первого максимума кривой радиального распределения атомов) от концентрации, а полуширина первого максимума СФ монотонно уменьшается, что связано с увеличением областей упорядочения, образованием плотных упаковок атомов по мере увеличения содержания никеля. Экспериментальные кривые СФ в указанной концентрационной области наиболее удовлетворительно описываются моделью, предполагающей наличие в расплавах кластеров со структурой расплава с содержанием 37,5 % (ат.) германия и чистого никеля. В средней области составов (50 % (ат.) германия) происходит наиболее сильное уменьшение R_1 , которое может быть обусловлено усилением взаимодействия между разнородными атомами. По всей вероятности, расплав с содержанием 50 % (ат.) германия

характеризуется собственной структурой ближнего порядка. Не исключено, что в пределах ближней упорядоченности атомов особенность структуры расплава в этой области обусловлена инконгруэнтно плавящимся моногерманидом NiGe.

Ближайшее окружение атомов в расплаве NiGe состоит из атомов противоположного сорта. Низкие значения координационных чисел указывают на преобладание направленного взаимодействия между этими атомами. В ближайшем окружении атомов германида NiGe четко выделяются три группы координации атомов: 0,2329—0,2487 нм, которые отвечают расстояниям Ni—Ge; 0,2779—0,2821 нм, которые отвечают расстояниям Ni—Ni и Ge—Ge; 0,3317—0,3427 нм, которые отвечают расстояниям Ge—Ge. Расстояния Ni—Ni и Ge—Ge заметно превышают сумму металлических радиусов атомов никеля и германия, в связи с чем взаимодействие между атомами одного сорта можно считать достаточно слабым.

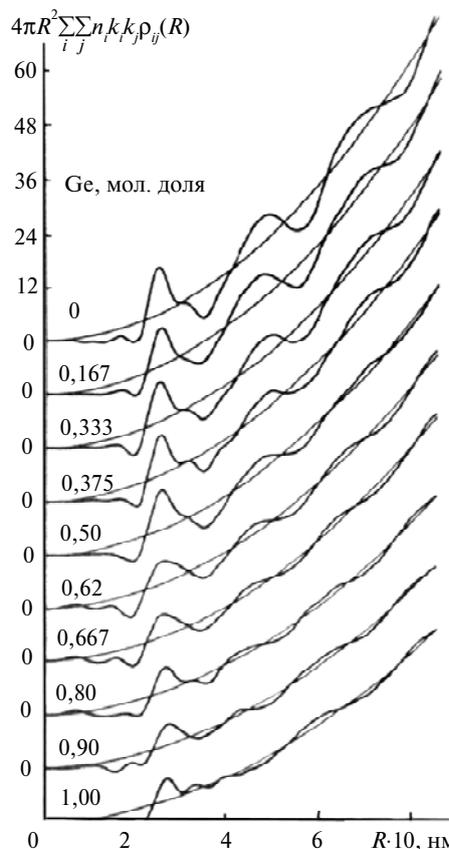


Рис. 6. Кривые парного распределения атомов для расплавов Ni—Ge.

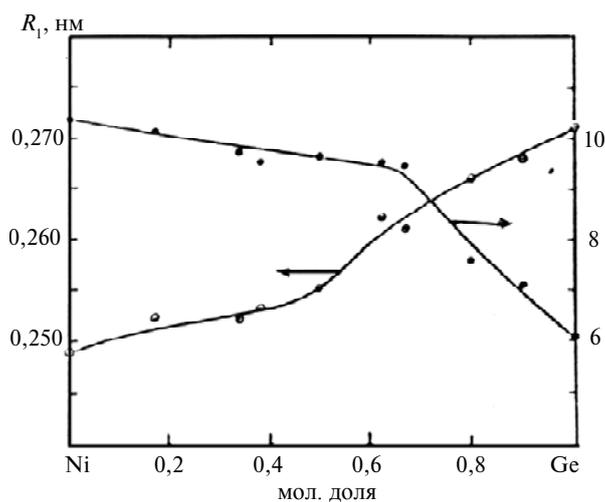


Рис. 7. Концентрационная зависимость структурных параметров для расплавов системы Ni—Ge [27].

В области богатых германием (80 и 90 % (ат.)) составов наблюдается расщепление первого максимума кривых СФ на два пика, которые при дальнейшем увеличении содержания никеля в расплаве проявляются менее заметно, сохраняясь в виде побочного максимума (наплыва) на малоугловой ветви максимума (62 и 66,7 % (ат.) германия). Положение малоуглового пика хорошо согласуется с положением первого максимума СФ жидкого германия, из чего следует, что в рассматриваемом концентрационном интервале в расплавах содержатся кластеры со структурой жидкого германия. Можно предположить, что в этих кластерах, как и в расплаве чистого германия [29], присутствуют цепочки атомов со связью ковалентного типа. Следовательно, как в области составов богатых германием, так и в области составов богатых никелем расплавы являются структурно неоднородными.

Экспериментальная изотерма поверхностного натяжения расплавов системы Ni—Ge лежит выше идеальной. Характерно, что в области концентраций свыше 60 % (ат.) германия она совпадает с расчетными значениями для идеальных растворов, что может свидетельствовать об изменении характера упорядочения атомов в этом концентрационном интервале. Изменение характера упорядочения атомов в этом концентрационном интервале подтверждается также температурными зависимостями плотности расплавов (рис. 8). Для расплавов, содержащих 60 и 70 % (ат.) германия, политермы плотности состоят из двух линейных участков. Резкое увеличение (по абсолютной величине) температурного коэффициента плотности этих расплавов происходит при 1250 °С. Для других расплавов политермы плотности остаются прямолинейными во всем исследованном интервале температур.

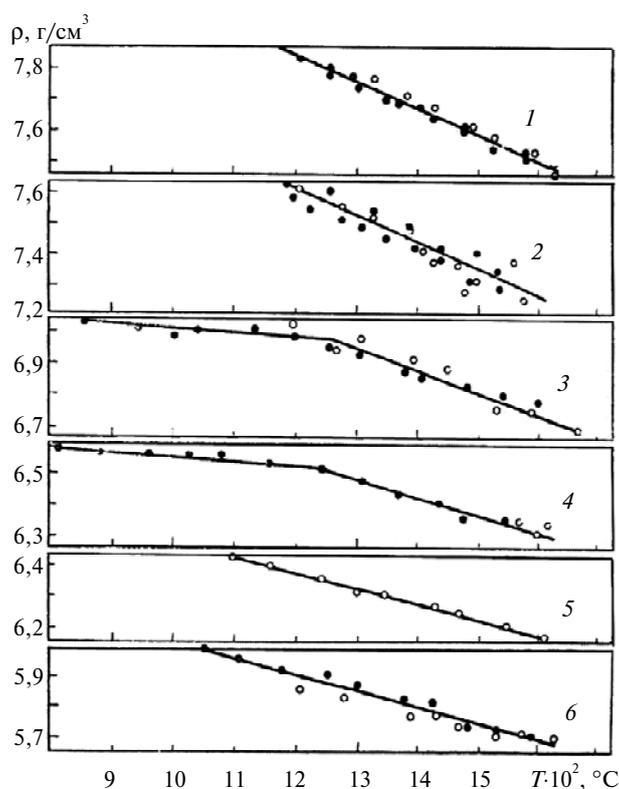


Рис. 8. Политермы плотности жидких расплавов системы Ni—Ge (кривые 1—6 соответствуют сплавам 35, 40, 60, 70, 80 и 90 % (ат.) Ge) [8].

Система Ni—Sn. Кривые СФ (рис. 9) и значения структурных параметров указывают на то, что добавление олова к никелю практически не изменяет форму соответствующей кривой и значений структурных параметров жидкого никеля в области концентраций 0—30 % (ат.) Sn [30]. Несколько увеличивается R_1 и уменьшается $a(S_1)$ (высота первого максимума СФ) в расплаве с содержанием 10 % (ат.) Sn. Однако при последующем увеличении олова до 30 % (ат.) значения R_1 и $a(S_1)$ сохраняются постоянными. Если предположить образование структурно однородного раствора олова в никеле по типу твердого раствора замещения, то становится понятным характер концентрационной зависимости кривых СФ, а также отмеченное увеличение R_1 при содержании 10 % (ат.) Sn, поскольку атомный радиус последнего больше, чем у никеля.

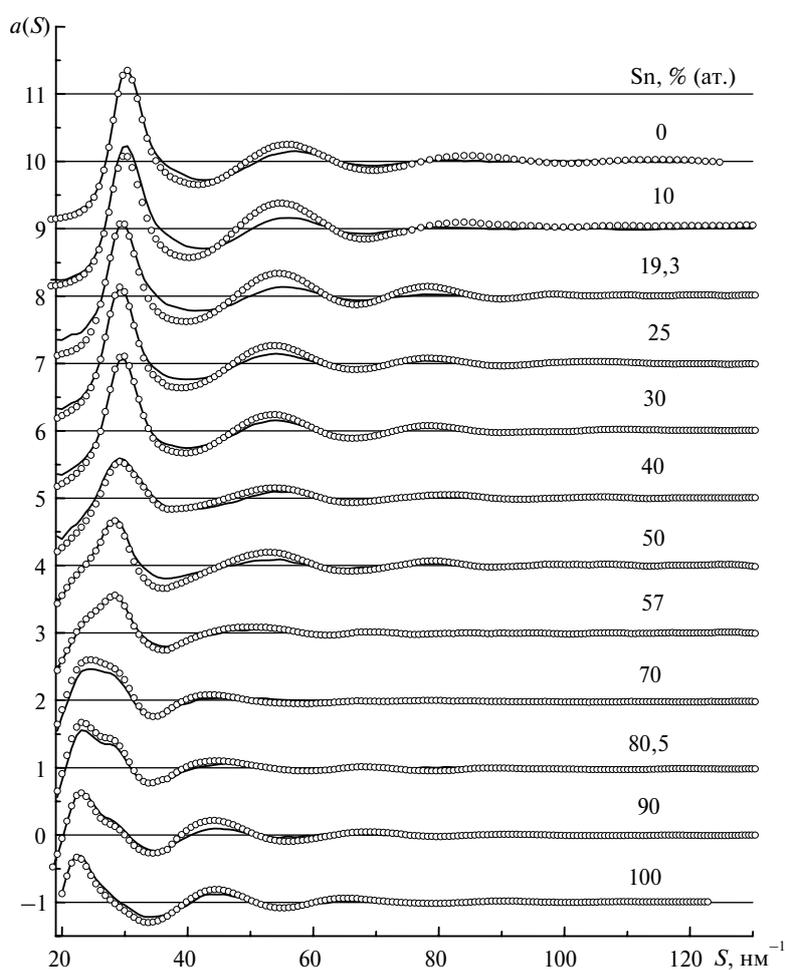


Рис. 9. Экспериментальные (····) и рассчитанные (—) по методу RMC кривые СФ для расплавов Ni—Sn.

Последующее увеличение содержания олова приводит к значительным изменениям кривых СФ (см. рис. 9), особенно в области первого максимума, высота которого заметно уменьшается, а на левом склоне появляется наплыв при $S \approx 23,0 \text{ nm}^{-1}$. Отмеченные тенденции трансформации кривых СФ становятся более существенными при содержании 50 и 57 % (ат.) Sn, которые про-

являются и на значениях структурных параметров — уменьшении S_1 и увеличении R_1 . Наплыв на левом склоне первого максимума СФ в расплаве с 57 % (ат.) Sn проявляется уже в виде побочного максимума при $23,2 \text{ нм}^{-1}$, а сама кривая заметно сдвигается в сторону меньших углов рассеяния.

Уменьшение S_1 и увеличение R_1 в указанных расплавах наряду с наблюдаемыми изменениями кривых СФ свидетельствуют о появлении кластеров со структурой жидкого олова, которые начинают заметно влиять на структуру расплавов. Достаточно заметное расщепление первого максимума СФ для расплава с 80,5 % (ат.) Sn ($S_1' = 23,1 \text{ нм}^{-1}$, $S_1'' = 29,1 \text{ нм}^{-1}$) указывает на его неоднородную структуру, компонентами которой, наиболее вероятно, являются кластеры из области 0—40 % (ат.) Sn и жидкого олова с преимущественным содержанием последних.

Исходя из полученных результатов, расплавы никеля с оловом можно разделить на три концентрационные области: 0—30 % (ат.) Sn, 30—70 % (ат.) Sn и > 70 % (ат.) Sn. Для первой и третьей областей характерна стабильность формы кривых $a(S)$ и $g(R)$, приблизительное равенство значений структурных параметров и их слабая концентрационная зависимость. Сложная форма кривых и существенное изменение структурных параметров в промежуточной области указывает на неоднородную структуру расплавов, что является результатом перехода от одной структурной области (расплавы богатые никелем) к другой — расплавы богатые оловом. Отличие структуры расплавов этих областей определяет существенную концентрационную зависимость кривых $a(S)$, $g(R)$ и структурных параметров расплавов в промежуточной области составов. Анализ парциальных кривых парного распределения атомов, рассчитанных из структурных моделей, показал, что при концентрациях более 30 % (ат.) олова в исследованных расплавах оно существует в двух структурных состояниях — в составе кластеров со структурой жидкого олова и в кластерах с никелем, в которых реализуется химическое взаимодействие между разнородными атомами, находящимися на достаточно коротких расстояниях.

Изменение характера упорядочения атомов в расплавах Ni—Sn в средней области составов (30—70 % (ат.) Sn) подтверждается данными температурных зависимостей плотности расплавов. Все политермы плотности расплавов передаются прямолинейными зависимостями с отрицательными температурными коэффициентами. Абсолютная величина $d\rho/dT$ для расплавов меньше, чем для чистых олова и никеля. Исключение составляет температурный коэффициент расплава, отвечающего составу интерметаллида Ni_3Sn , температурный коэффициент поверхностного натяжения которого близок к температурному коэффициенту чистого олова. Экспериментальная изотерма поверхностного натяжения расплавов системы Ni—Sn лежит выше идеальной. Характерно, что в области концентраций свыше 40 % (ат.) олова она совпадает с расчетными значениями для идеальных растворов. Как и в случае с системой Ni—Ge, это может свидетельствовать об изменении характера упорядочения атомов в расплаве в этом концентрационном интервале.

Таким образом, при формировании структуры и свойств расплавов Ni—Al, Ni—Ge и Ni—Sn в области богатых никелем составов ключевую роль играют структурные элементы расплава, образующиеся благодаря взаимодействию между атомами разного сорта, расстояния между которыми близки к соответствующим значениям в твердых интерметаллических соединениях. В этой области составов физико-химические свойства расплавов определяются взаимодействием в парах атомов Ni—Ni и Ni—Me (Me— Al, Ge, Sn). При

увеличении содержания алюминия свыше 60 % (ат.) в расплавах системы Ni—Al определяющее значение начинают играть квазикристаллические кластеры на основе никеля и алюминия. Изменение структуры расплава приводит к ослаблению взаимодействия между разнородными атомами, к уменьшению компрессии в расплаве и меньшим отклонениям экспериментальной изотермы от рассчитанной для идеальных растворов по уравнениям Жуховицкого и Павлова-Попеля. Однако фактор сильного взаимодействия между атомами разного сорта в системе Ni—Al является преобладающим во всей области концентраций, поэтому экспериментальная изотерма лежит выше идеальной также во всей области концентраций.

По сравнению с системой Ni—Al, образование расплавов систем Ni—Ge и Ni—Sn сопровождается меньшим выделением тепла ($\Delta H = 4$ ккал/моль для Ni—Sn) [31], максимальная компрессия меньше и при 1500 °C достигает для олова 16 % [9]. Этот факт свидетельствует об ослаблении взаимодействия между разнородными атомами в ряду от Ni—Al к Ni—Sn. По мере ослабления взаимодействия между атомами разного сорта усиливается взаимодействие между атомами одного сорта (Ge—Ge и Sn—Sn), термодинамическая активность меняется с отрицательной в системе никель—германий до знакопеременной в системе никель—олово. Изменяется и структура расплава, возрастает роль второго компонента в формировании физико-химических свойств расплавов.

В отличие от богатых алюминием Ni—Al расплавов, в богатых германием (оловом) Ni—Ge и Ni—Sn расплавах существенная роль в формировании структуры принадлежит структурным элементам жидкости, характерной чертой которых является наличие цепочек между атомами германия (олова) со связью ковалентного типа. Формирование кластеров на основе структуры жидкого германия начинается в расплаве Ni—Ge при содержании германия ~ 70 % (ат.), а в расплаве Ni—Sn на основе жидкого олова — при ~ 40 % (ат.) олова. Наличие таких структурных элементов обусловлено как термической диссоциацией интерметаллидов при плавлении, так и присутствием их в качестве структурных составляющих. Изменение характера упорядочения атомов в расплавах Ni—Ge, Ni—Sn в этой области концентраций (существенное ослабление взаимодействия между атомами разного сорта и усиление взаимодействия между атомами одного сорта) делает расплавы более идеальными. В этом интервале концентраций поверхностную активность, очевидно, начинают проявлять структурные элементы жидкости на основе одного сорта атомов (германия или олова), поэтому в указанном диапазоне концентраций экспериментальные изотермы совпадают с расчетными значениями для идеальных растворов.

Структура расплава определяет не только поверхностные свойства, но капиллярные характеристики расплава. На рис. 10 приведены концентрационные зависимости смачивания графита расплавами никеля с добавками Al, Ge и Sn. Поскольку использованные добавки уменьшают растворимость углерода в жидком никеле, увеличение содержания их в расплаве приводит к увеличению контактного угла, несмотря на то, что алюминий, в отличие от германия и олова, имеет высокое химическое сродство к углероду. Аналогичный результат получен при смачивании графита расплавами железо—алюминий [32].

Таким образом, смачивание графита расплавами Ni—Al определяется совокупностью нескольких факторов. Фактор значительного взаимодействия между никелем (железом) и алюминием оказывает решающее влияние на ход

изотерм смачивания в области концентраций до ~ 40 % (ат.) алюминия. Действительно, теплота образования интерметаллических соединений NiAl и Fe₂Al₅ сопоставима с теплотой образования карбида алюминия [33]. Согласно данным [32], в области концентраций от 40 до 70 % (ат.) алюминия в расплаве железа контактные углы смачивания мало зависят от его концентрации в расплаве в результате конкурирующего действия двух факторов — образования интерметаллических соединений в объеме расплава и карбида алюминия на границе раздела с твердой фазой. В области богатой алюминием решающее действие оказывает влияние фактора образования карбида алюминия на границе раздела с твердой фазой. При содержании 75—100 % (ат.) алюминия в расплаве железа контактный угол резко уменьшается от 80° до нуля [32].

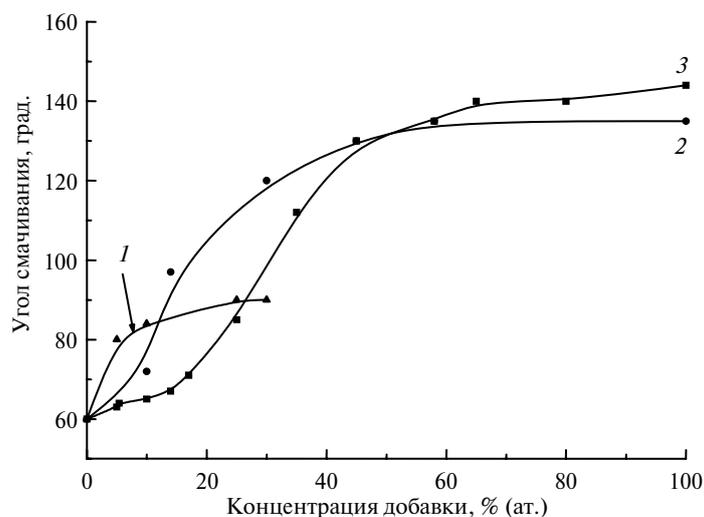


Рис. 10. Смачивание графита расплавами Ni—Al (1), Ni—Ge (2) и Ni—Sn (3) при 1500 °C.

Выводы

Решающее влияние на формирование структуры ближнего порядка, характер взаимодействия атомов, поверхностные свойства Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn расплавов оказывает сохранение интенсивности взаимодействия компонентов и типа химической связи при плавлении интерметаллических фаз, что обуславливает корреляцию между структурой жидкой и твердой фаз.

Состав поверхностного слоя Ni—Al и богатых никелем Ni—Ge, Ni—Sn расплавов качественно не отличается от состава объема, так как содержит структурные элементы расплава, в которых взаимодействие между составляющими соизмеримо с их взаимодействием с никелем, поэтому экспериментальные значения поверхностного натяжения расплавов лежат выше рассчитанных для идеальных растворов по уравнениям Жуховицкого и Павлова-Попеля. В Ni—Ge и Ni—Sn расплавах в области составов богатых германием (свыше 70 % (ат.)) или оловом (свыше 40 % (ат.)) поверхностную активность проявляют, очевидно, структурные элементы жидкости на основе одного сорта атомов (германия или олова), поэтому в указанном диапазоне концентраций экспериментальные изотермы этих систем совпадают с расчетными значениями для идеальных растворов.

Усиление взаимодействия между атомами одного сорта на фоне ослабления взаимодействия между атомами разного сорта в расплавах Ni—Al, Ni—Ge, Ni—Sn приводит к изменению термодинамических и поверхностных

свойств расплавов (в ряду Ni—Al→Ni—Sn уменьшается активность алюминия, германия и олова в расплаве и степень отклонения изотерм поверхностного натяжения от идеального поведения).

Структура расплава определяет не только поверхностные свойства, но капиллярные характеристики расплава. При наличии сильного взаимодействия между компонентами расплава смачивание твердой фазы может не наступить, даже если расплав содержит компонент, имеющий высокое химическое сродство к компонентам твердой фазы (активный к поверхности твердой фазы компонент остается в объеме расплава).

1. Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Казимиров В. П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. — М.: Металлургия. — 1983. — 160 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Т. 1 // Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.
3. Петрушевский М. С., Гельд П. В. Термодинамические характеристики бинарных металлических расплавов и их связь со структурой ближнего порядка / Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. — Киев: Наук. думка, 1976. — С. 49—60.
4. Еременко В. Н., Лукашенко Г. М., Березуцкий В. В., Притула В. Л. Термодинамические свойства и ближний порядок в некоторых расплавах железа, кобальта, никеля и марганца // Докл. АН УССР. Сер. А. — 1976. — № 3. — С. 271—274.
5. Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов никеля с германием // Там же. — 1977. — № 2. — С. 123—126.
6. Еременко В. Н., Лукашенко Г. М., Притула В. Л. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Ni—Sn // Укр. хим. журнал. — 1973. — № 3. — С. 82—86.
7. Еременко В. Н., Ниженко В. И., Леви Н. И., Богатыренко Б. Б. Поверхностное натяжение жидких сплавов двойных металлических систем с максимумом на кривых ликвидуса // Там же. — 1962. — **28**, № 4. — С. 500—505.
8. Ниженко В. И., Флока Л. И. Плотность и поверхностное натяжение жидких сплавов системы никель—германий // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1977. — № 2. — С. 27—30.
9. Еременко В. Н., Ниженко В. И. Поверхностное натяжение жидких сплавов на основе никеля. 1. Система Ni—Sn—Al₂O₃ // Укр. хим. журнал. — 1964. — **30**, № 2. — С. 125—132.
10. Жуховицкий А. А. Поверхностное натяжение растворов / Журнал физ. химии. — 1944. — **18**, № 5/6. — С. 214—233.
11. Попель С. И., Павлов В. В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное из-во, 1965. — С. 46—60.
12. Физическая химия неорганических материалов: В 3 т. / Под ред. В. Н. Еременко. — Киев: Наук. думка, 1988. — Т. 2. — 191 с.
13. Еременко В. Н., Василю М. И. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения // Укр. хим. журнал. — 1972. — **18**, № 2. — С. 118—125.
14. MacGreevy R. L. Reverse Monte-Carlo modeling // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — **13**, N 46. — P. R 877—913.
15. Медведев Н. Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — 214 с.
16. Роик А. С., Самсонников А. В., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al—Ni // Металлы. — 2006. — № 3. — С. 24—31.
17. Поляков А. А., Керн Э. М., Ватолин Н. А. Строение расплава алюминий—никель // Расплавы. — 1996. — № 1. — С. 16—24.
18. Maret M., Pomme T., Pasturel A. Structure of liquid Al₈₀Ni₂₀ alloys // Phys. Rev. B. — 1990. — **42**, N 3. — P. 1598—1604.
19. Хомутова З. В., Слуховский О. И., Романова А. В. Строение расплавов алюминий—железо // Укр. хим. журнал. — 1986. — **31**, № 7. — С. 1045—1051.
20. Ланда А. И., Юрьев А. А., Романкевич М. В. и др. Расчет термодинамических и кинетических характеристик расплавов переходного металла с простым методом

- нелокального модельного псевдопотенциала. Применение к системе Ni—Al // Расплавы. — 1991. — № 2. — С. 20—39.
21. Дзениладзе Ж. И., Есенбеков В. С., Шевакин А. Ф. Исследование электронной структуры алюминидов никеля методом ядерного магнитного резонанса // Порошковая металлургия. — М.: Металлургия, 1981. — С. 58—60.
 22. Поляков А. А., Керн Э. М., Ватолин Н. А. Температурные зависимости структуры расплава Ni—Al с долей никеля 0, 10, 20 и 32 ат. % // Расплавы. — 1996. — № 1. — С. 25—29.
 23. Левин Е. С., Аюшина Г. Д. Исследование некоторых физико-химических свойств расплавов Ni—Al // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — № 1. — С. 227—229.
 24. Левин Е. С., Аюшина Г. Д. Электропроводность сплавов Ni—Al // Там же. — 1972. — № 5. — С. 143—146.
 25. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. — М.: Металлургиздат, 1955. — 304 с.
 26. Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П. Термодинамические свойства поверхностного слоя расплавов систем железо—алюминий, железо—германий и никель—германий // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1991. — № 26. — С. 13—17.
 27. Шовский В. А., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. и др. Рентгенографическое исследование расплавов системы никель—германий // Укр. физ. журнал. — 1982. — 27, № 10. — С. 1545—1550.
 28. Казимиров В. П. Структура и физико-химические свойства металлических расплавов на основе германия. — Дис. ... док. хим. наук. — Киев, 1991. — 371 с.
 29. Роїк О. С. Експериментальне дослідження та аналіз структури металічних розплавів методами оберненого Монте Карло та Вороного-Делоне. — Авторефер. дис. ... канд. хім. наук — Київ, 2003. — 18 с.
 30. Казимиров В. П., Смык С. Ю., Сокольский В. Э. Рентгенографическое исследование и анализ локальной структуры расплавов системы Ni—Sn методом РМС // Труды X Российской конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. — Т. 2. — С. 190—194.
 31. Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства и особенности электронного строения некоторых сплавов переходных металлов // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 155—161.
 32. Ниженко В. И., Флока Л. И. Контактное взаимодействие графита с жидким железом и расплавами на его основе // Порошк. металлургия. — 1974. — № 6. — С. 64—70.
 33. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — 240 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Киевский национальный ун-т
им. Тараса Шевченко

Поступила 17.02.09