

**В. П. Казимиров, А. С. Роик, В. М. Перевертайло,
О. Б. Логинова, С. А. Лисовенко** (г. Киев)

Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем

С использованием моделей, реконструированных из экспериментальных кривых структурного фактора с помощью методов обратного Монте Карло и Вороного-Делоне, выполнен анализ локальной атомной структуры простых эвтектических систем Sn—Ge, Ag—Ge и Ni—C. Установлено, что характер упорядочения атомов в расплаве обуславливает не только его объемные, но и поверхностные свойства (поверхностное натяжение, смачивание). Формирующиеся в расплавах кластеры из односортовых атомов, энергия связи внутри которых выше энергии связи между атомами растворителя и кластера, проявляют поверхностную активность в расплаве, что объясняет появление экстремумов на изотермах плотности и поверхностного натяжения расплавов. Кластеры с химическим упорядочением атомов по типу электронного соединения Me₃C, обнаруженные в системах Ni—C и Ag—Ge, свидетельствуют о том, что равновесные диаграммы состояния этих систем при высоких давлениях переходят от диаграмм простого эвтектического типа к диаграммам с соединением, т. е. увеличение давления способствует металлизации связей в расплаве.

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

Изучение строения металлических жидкостей важно как в научном плане, так и в прикладном аспекте, так как большинство технологических процессов осуществляется в присутствии жидкой фазы. Основы термодинамической теории поверхностных явлений и фазовых равновесий не могут описать всей совокупности процессов, протекающих на межфазных границах раздела в процессах смачивания и кристаллизации из расплава, так как не учитывают структурное состояние жидкой фазы. Без знания взаимного расположения частиц в жидкой фазе невозможно дальнейшее развитие теории жидкого состояния.

Металлические системы характеризуются различной интенсивностью межчастичного взаимодействия в расплаве, что во многом обуславливает его физико-химические свойства (плотность, вязкость, магнитную восприимчивость, электросопротивление). Очевидно, характер упорядочения в расплаве должен оказывать существенное влияние и на другие структурно-чувствительные физико-химические свойства металлического расплава, такие как поверхностное натяжение. В частности, характер межчастичного взаимодействия в расплаве должен определять тип и степень отклонения от идеальности экспериментальных изотерм поверхностного натяжения сплавов.

Основным методом исследования структуры металлических расплавов является дифракционное рассеяние рентгеновских лучей. Рентгеновское излучение имеет малую длину волны и может рассеиваться на атомных образова-

ниях нанометрического размера (кластерах). В результате получается специфическая дифракционная картина, которая отображает реальное строение рассматриваемого объекта. Дифракционные исследования бинарных металлических расплавов дают возможность получать информацию не только о характере ближней упорядоченности атомов, но и о приоритетности того или иного типа межатомных взаимодействий в расплаве.

О характере упорядочения атомов в расплаве можно судить при наличии парциальных характеристик структуры расплавов в виде парциальных кривых структурного фактора $a_{ij}(S)$ и парного распределения атомов $g_{ij}(R)$, а также парциальных межатомных расстояний $R_1(ij)$ и координационных чисел $Z_1(ij)$. Экспериментальное получение кривых $a_{ij}(S)$ (или $g_{ij}(R)$) предполагает использование для одного состава трех независимых излучений [1], что является достаточно трудоемким и дорогостоящим исследованием и не всегда дает корректные результаты из-за необходимости решать систему трех, плохо определенных уравнений [2—3].

Повышение информативности метода возможно путем увеличения точности экспериментальных кривых структурного фактора (СФ). Различные приближения, используемые для этой цели, как, например, предположение о независимости парциальных структурных факторов от состава или использование эффекта аномального рассеяния рентгеновских лучей вблизи края поглощения, себя не оправдали [2, 4]. Перспективными представляются энергодисперсионный метод и метод упругого рассеяния импульсных нейтронов ($\lambda < 0,5 \text{ \AA}$), позволяющие проводить исследования в угловом интервале $25\text{—}30 \text{ \AA}^{-1}$ и более, что приводит к существенному увеличению разрешающей способности и выявлению на кривых распределения атомов вкладов отдельных атомных координаций [2]. Метод наиболее эффективен при исследовании сплавов с существенной разницей атомных радиусов компонентов (Fe—В, Pd—Si и др.).

Весьма эффективным оказался метод статистического моделирования [3, 5], который генерирует модель структуры в виде массива координат атомов. Корректность полученной модели определяется уровнем соответствия рассчитанных и экспериментальных кривых $g(R)$ или $a(S)$. Применяемые для этой цели методы Монте Карло и молекулярной динамики используют потенциал межчастичного взаимодействия, выбор которого является сложной задачей и осуществляется в большинстве случаев интуитивно или “по аналогии”. Более рациональным является метод обратного Монте Карло (RMC), который реконструирует структурную модель исследуемого объекта из экспериментальной кривой $a^E(S)$ [6—8]. При использовании этого метода определенные сложности возникают при выборе расстояния максимального сближения атомов σ_{ij} , которое по смыслу должно равняться диаметру жесткой сердцевины атома. В связи с этим для бинарного расплава в качестве σ_{ii} и σ_{jj} выбирают точку пересечения левой ветви первого максимума экспериментальной кривой $g(R)$ для чистых компонентов с осью абсцисс, а значения σ_{ij} рассчитывают из соотношения $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$.

Метод RMC был использован для анализа атомной структуры бинарных расплавов (простые эвтектические системы Sn—Ge, Ni—С и Ag—Ge), экспериментальные кривые для которых были получены во всей области составов при температурах вблизи линии ликвидус с использованием монохроматизированного МоК α -излучения. Методика эксперимента и обработки дифракционных кривых описаны в [9]. Интерес к исследованию структуры указанных расплавов объясняется тем, что все они, исходя из диаграмм фазовых равно-

весий, относятся к системам с преимущественным взаимодействием разноразмерных атомов. Представляло интерес найти взаимосвязь между характером упорядочения атомов в расплаве и его физико-химическими свойствами (плотность, поверхностное натяжение, вязкость, электросопротивление, энтальпия смешения). Для более детального анализа локальной структуры расплавов с помощью метода RMC и экспериментальных кривых СФ были реконструированы трехмерные модели исследованных расплавов во всей концентрационной области. В сочетании с методом Вороного-Делоне такая методика анализа экспериментальных данных дает возможность получить достаточно полную информацию о локальной структуре атомов.

Рентгенографическое исследование расплавов Sn—Ge, Ni—C и Ag—Ge проведено при небольших ($\sim 50^\circ$) перегревах выше линии ликвидус. Сопоставление модельных и экспериментальных кривых СФ для расплавов Sn—Ge, чистого никеля и расплава Ni—8 % C* (рис. 1) показывает, что полученные модели адекватно описывают структуру расплавов в пределах экспериментальной погрешности ($\sim 4\%$) [10, 11]. Добавление углерода практически не влияет на положение максимумов и форму кривой СФ жидкого никеля. Основным эффектом проявляется в сглаживании небольшого наплыва на правой ветви второго максимума СФ жидкого никеля.

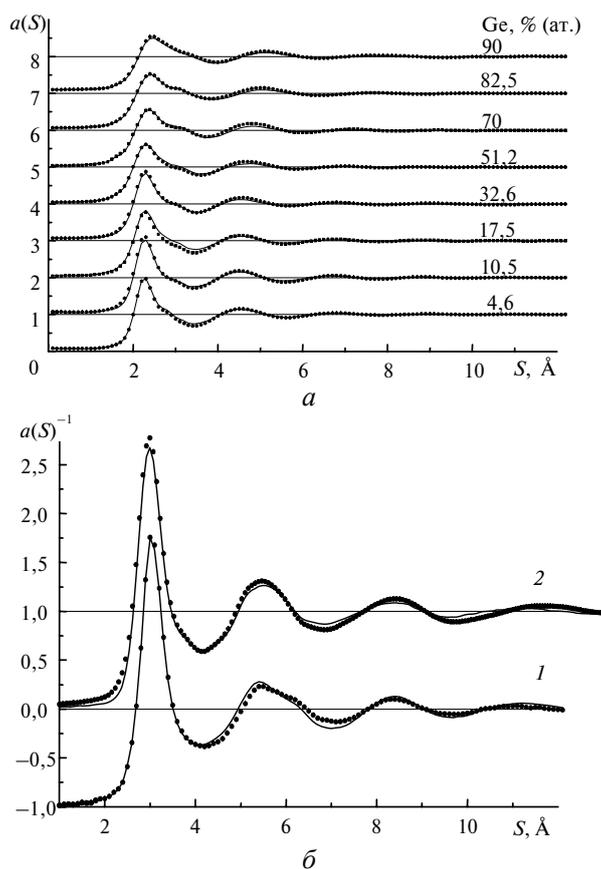


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (.....) и модельных (—) кривых структурного фактора для расплавов: Sn—Ge (a), никеля (1) и Ni—8 % C (2) (б).

* Здесь и далее по тексту концентрация элементов в расплавах приведена в % (ат.).

Для расплавов системы Sn—Ge характерны небольшие положительные отклонения от идеальности (при 1000 °С) активности компонентов, теплоты образования, изобарно-изотермического потенциала и энтропии [12], что указывает на преимущественное, хотя достаточно слабое, взаимодействие между атомами одного сорта, интенсивность которого возрастает по мере приближения к линии ликвидус. Аналогичный вывод следует и из анализа диаграммы состояния системы. Однако на изотермах концентрационной зависимости плотности и поверхностного натяжения Sn—Ge расплавов проявляются экстремумы (рис. 2), которые уменьшаются с ростом температуры [13]. При 1000 °С экстремумы исчезают, плотность и поверхностное натяжение расплавов монотонно изменяются с увеличением концентрации германия. Таким образом, германий, имея более высокое по сравнению с оловом поверхностное натяжение и не образуя с ним интерметаллидов, в определенном температурно-концентрационном интервале проявляет поверхностную активность.

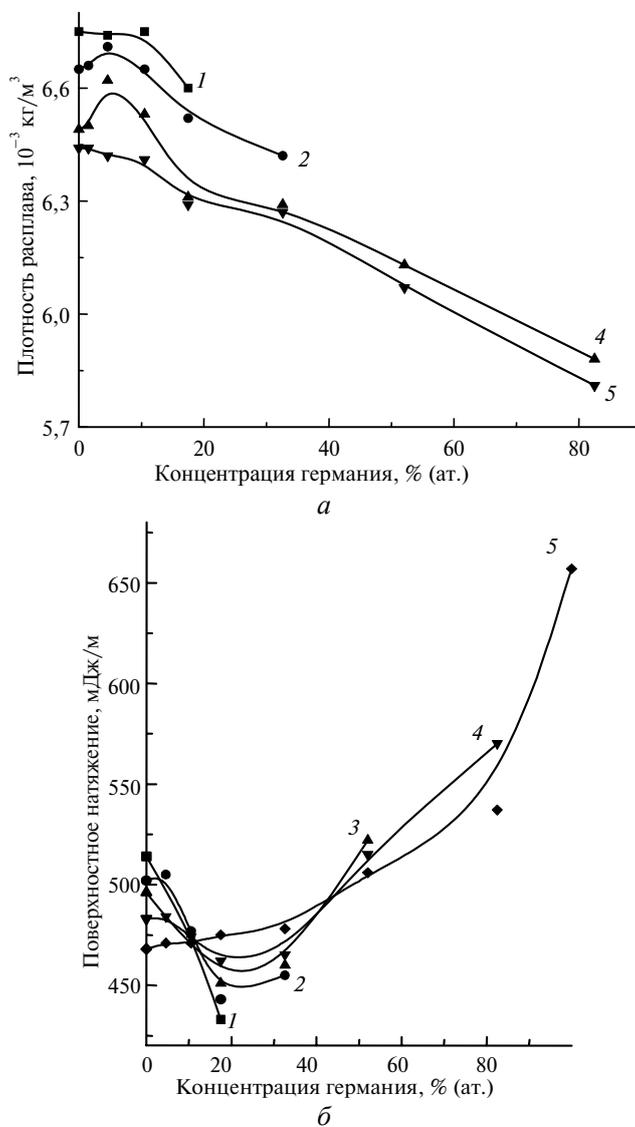


Рис. 2. Изотермы плотности (а) и поверхностного натяжения (б) Sn—Ge расплавов для температур 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1000 (5) °С.

Как следует из результатов структурных исследований Sn—Ge расплавов, всю концентрационную область можно разделить на два интервала: 0—52 и 52—100 % Ge. Структура расплавов в первом из них формируется на основе структуры жидкого олова, во втором — на основе структуры жидкого германия. Такой вывод непосредственно следует из анализа концентрационной зависимости формы первого максимума кривых СФ, структурных параметров S_1 , R_1 и A_1 , которые указывают на положительные отклонения от аддитивной зависимости, что, в целом, согласуется с термодинамическими свойствами расплавов.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости числа атомов германия (в процентах от их общего количества в данном сплаве), которые находятся на расстояниях 2,45—2,6, 2,6—2,9 и 2,9—3,3 Å, (2,45 Å — длина ковалентной связи в твердом германии). Построение такой зависимости обусловлено спецификой структуры жидкого германия, краткий анализ которой необходим для понимания процессов, происходящих при формировании структуры рассматриваемых расплавов. Основные черты структуры жидкого германия определяются характером распределения вокруг атомов ближайших и следующих за ними соседей, что приводит к небольшим размерам области упорядочения, которая реально ограничивается второй координационной сферой. Вследствие этого на кривой $g(R)$ жидкого германия четко выделяются только первый (при 2,69 Å) и небольшой второй (при ~ 3,3 Å) пики.

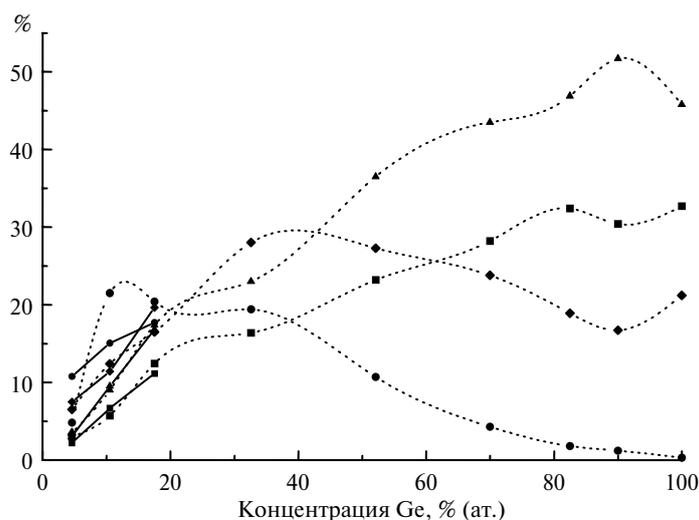


Рис. 3. Количественное соотношение кластеров германия в расплавах олова при температуре ликвидус (-----) и 1000 °С (—); расстояние между атомами — менее 2,45 (1), 2,45—2,6 (2), 2,6—2,9 (3), 2,9—3,3 (4) Å.

Таким образом, в жидком германии и в расплаве Sn—Ge атомы германия находятся преимущественно на расстояниях близких к длине ковалентной связи в твердом германии и образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа. Общее число атомов, образующих подобные фрагменты в жидком германии, составляет около 45 % (см. рис. 3) и играет значительную роль в формировании структуры расплавов системы Sn—Ge.

Полученная конфигурация атомов и связей между ними в структуре чистого германия приведена на рис. 4 [14]. Атомы германия, находящиеся один от другого на расстояниях меньших чем 2,45 Å, образуют ломаные линии,

которые пересекаются между собой. Количество атомов в цепочках достигает четырех-пяти. С повышением температуры количество таких атомов уменьшается с 45,9 % при 960 °С до 44,7 % при 1250 °С. Координационное число атомов, которые объединяются в цепочки, становится в среднем равным 1,3. Существование ковалентных связей между атомами для чистых элементов Si, Ge, Sn и расплава Sn—80 % Ge подтверждено в [15, 16].

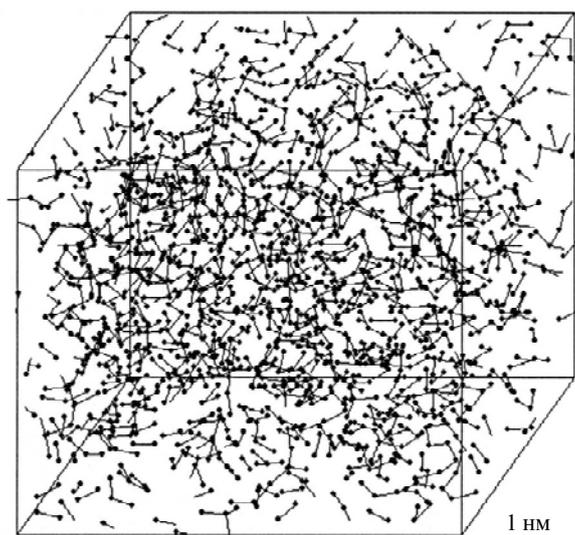


Рис. 4. Модель жидкого германия при 960 °С. Показаны атомы, которые находятся на расстоянии меньшем 0,245 нм, и связь между ними [14].

Анализ локальной атомной структуры в расплаве Sn—Ge показал, что при небольших ($\sim 50^\circ$) перегревах выше линии ликвидус структура расплавов в интервале концентраций 0—52 % Ge формируется на основе структуры жидкого олова, в интервале 52—100 % Ge — жидкого германия, что свидетельствует о тенденции к расслоению в расплавах на наноуровне. Для расплавов, содержащих до 35 % Ge, на фоне присутствия стабильных кластеров, сформированных на основе структуры жидкого олова, идет процесс формирования кластеров германия, относительное содержание которых непрерывно возрастает (см. рис. 3). При этом рост числа атомов германия, участвующих в образовании указанных структурных элементов, заметно опережает рост его содержания в расплавах, что наиболее ярко проявляется вблизи линии ликвидус.

Кластеры германия с расстояниями 2,9—3,3 Å, превышающими длину связи в твердом германии, реально проявляются в расплавах при ~ 5 % Ge и достигают максимума при 10 % Ge, окончательное формирование их завершается при ~ 20 % Ge. Формирование в разбавленных расплавах указанных кластеров можно объяснить большим содержанием олова в расплаве, размеры атомов которого намного больше размеров атомов германия, что не позволяет атомам германия подходить на более близкие расстояния. Их появление в расплаве в этом интервале составов определяет физико-химические свойства расплава, в частности, плотность.

Увеличение температуры до 1000 °С изменяет количественное соотношение кластеров германия в расплаве (см. рис. 3). Количество кластеров с расстояниями 2,9—3,3 Å уменьшается, количество кластеров с расстояниями

близкими к длине ковалентной связи в твердом германии увеличивается. Частично это происходит за счет перераспределения атомов из кластеров с расстояниями 2,9—3,3 и 2,6—2,9 Å. Рекомбинация кластеров германия в расплаве приводит к исчезновению максимума на изотермах плотности Sn—Ge расплавов, проявляющегося в этом интервале концентраций (см. рис. 2).

Изменение объемных свойств расплава (плотности) закономерно приводит к изменению его поверхностных свойств. На изотермах поверхностного натяжения Sn—Ge расплавов тоже проявляются минимумы, глубина которых уменьшается с ростом температуры (см. рис. 2). Таким образом, поверхностную активность в расплаве проявляют кластеры германия, так как энергия связи внутри кластера выше, чем его энергия связи с основным металлом-растворителем (оловом).

В системе Ni—C наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. Более того, имеются указания о существовании метастабильного карбида Ni₃C при высоком давлении. Исходя из полученных моделей, для расплава Ni—8 % C были рассчитаны парциальные кривые парного распределения атомов $g_{ij}(R)$ (рис. 5). Кривая $g_{NiNi}(R)$, описывающая взаимную корреляцию в расположении атомов никеля в расплаве, практически совпадает с соответствующей кривой жидкого никеля за исключением некоторых отличий в области правого склона первого максимума.

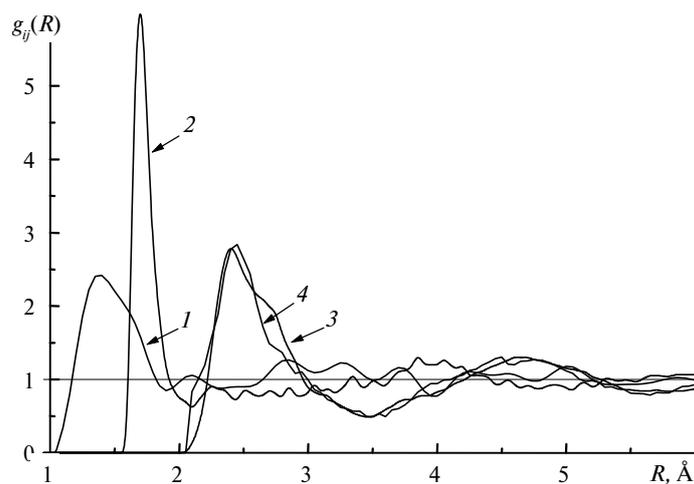


Рис. 5. Парциальные кривые парного распределения атомов для расплава Ni—8 % C: $g_{CC}(R)$ (1), $g_{NiC}(R)$ (2), $g_{NiNi}(R)$ (3) и жидкого никеля (4).

Для выяснения особенностей структурного состояния атомов в расплаве Ni—8 % C из полученных моделей были выделены конфигурации, образованные отдельно атомами углерода и никеля с последующим анализом их локальной структуры. На рис. 6, а представлены конфигурации, образованные атомами углерода (соединенные линиями), которые находятся на расстояниях $\leq 2,0, 2,5$ и $3,0$ Å. Видно, что основными фрагментами структуры являются углеродные цепочки с наиболее характерным значением межатомного угла равным $\sim 120^\circ$, который выявляется на кривых распределения угла $P(\Theta)$ в связях атом—атом—атом для всех конфигураций (рис. 7).

Приоритетными являются также углы при $35, 60$ и 75° , которые, вероятней всего, реализуются в закрытых фрагментах, образованных атомами угле-

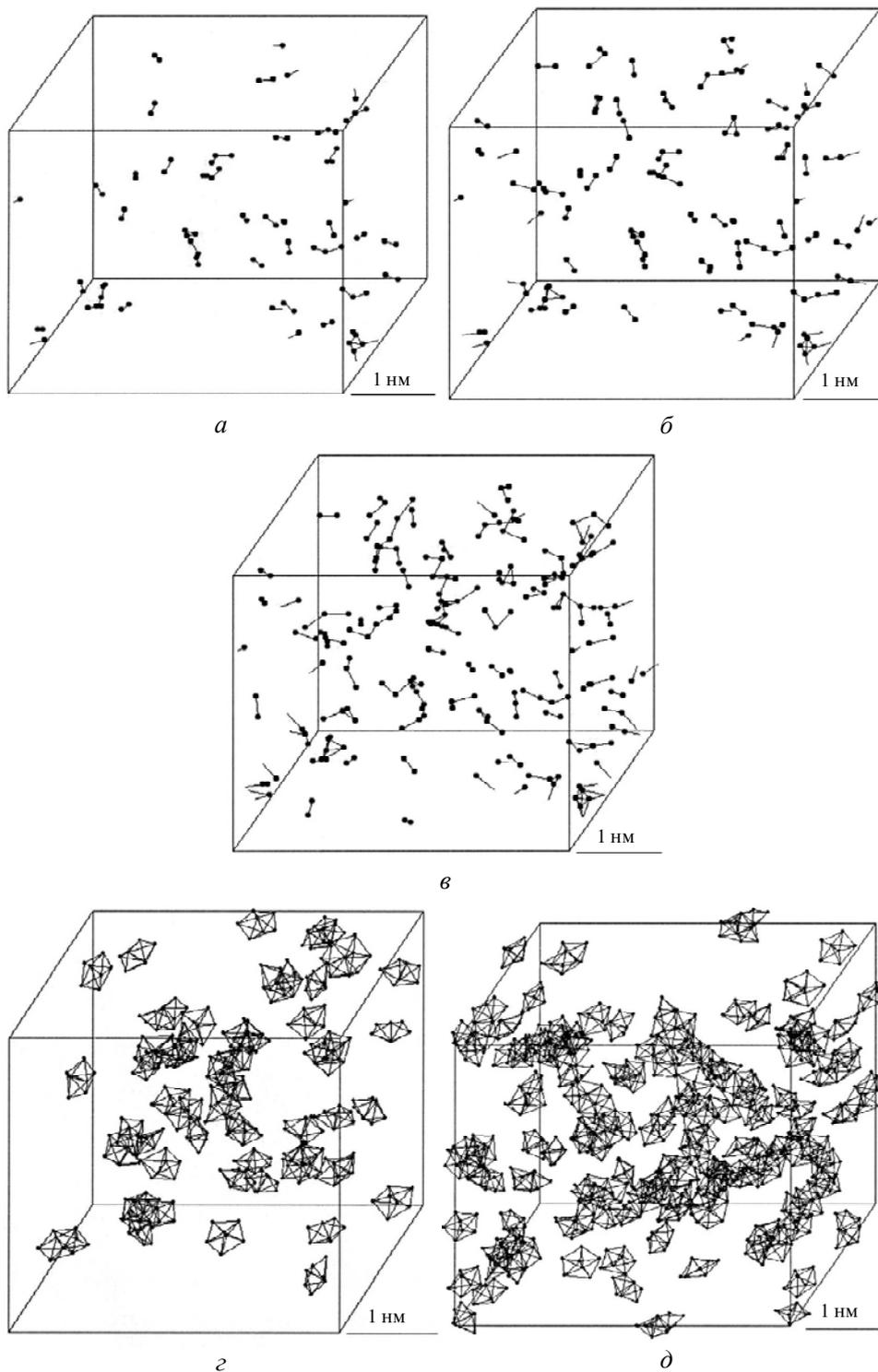


Рис. 6. Конфигурации, образованные атомами углерода, удаленными друг от друга на расстояния ≤ 2 (*a*), 2,5 (*б*), 3 (*в*) Å и кластеры из слабодеформированных тетраэдров, образованных атомами никеля в жидком Ni (*з*) и расплаве Ni—8 % C (*д*).

рода (см. рис. 7). Количество закрытых углеродных фрагментов невелико и, как видно из рис. 7, значение координационного числа для этих конфигураций равно $\sim 1,2$, для последующих — 1,4 и 1,6. Учет более удаленных атомов углерода выявляет удлинение цепочек и увеличение (рост) закрытых фрагментов. Поскольку доля атомов, соединенных в цепочки при этом закономерно возрастает (от 23 до 56,3 %), то можно сделать вывод, что углеродные цепочки разной длины пронизывают никелевую матрицу с равномерным распределением по всему объему расплава. Наиболее вероятное расстояние (1,40 Å, см. рис. 5) между атомами в цепочках близко к соответствующему значению (1,42 Å) в плоских сетках графита, что указывает на частичное сохранение связи ковалентного типа между атомами углерода в расплаве.

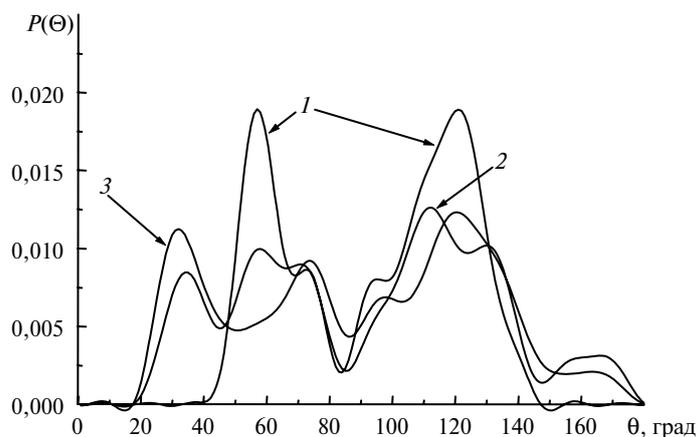


Рис. 7. Распределение угла в связях атом—атом—атом в конфигурациях, образованных атомами углерода, удаленными друг от друга на расстояния ≤ 2 (1), 2,5 (2), 3 (3) Å.

Нескомпенсированные связи обеспечивают определенное взаимодействие между углеродными цепочками и никелевой матрицей, что проявляется на кривой $g_{NiC}(R)$ (см. рис. 5) в виде четкого первого пика, положение которого (1,72 Å) соответствует расстоянию Ni—C. Возможно, что частичная металлизация междуглеродных связей в расплаве ответственна за существование метастабильной фазы Ni₃C на диаграмме состояния системы Ni—C.

Образующиеся в расплаве кластеры углерода в виде закрытых углеродных фрагментов, энергия связи внутри которых выше энергии связи между атомами растворителя (никеля) и кластера, проявляют поверхностную активность. И действительно, определенные по экспериментальным данным значения поверхностного натяжения расплавов Ni—C эвтектического состава (1501 ± 16 мДж/м² при 1390 °С) оказываются значительно более низкими, чем для расплава чистого никеля (1795 ± 20 мДж/м² при 1550 °С) (таблица). Полученные выводы справедливы и для других металлов подгруппы железа.

Следующей особенностью структуры расплава Ni—8 % C является наличие кластеров из слабдеформированных тетраэдров (количественная мера отклонения составляет 0,018), образованных атомами никеля, размеры которых (20—25 Å) существенно больше, чем в жидком никеле (13—15 Å) (см. рис. 6, б). Структурным элементом расплава, как и в чистом никеле, является декаэдр — семивершинник, образованный пятью тетраэдрами, соединенными между собой гранями. Количество атомов, образующих кластеры указанного типа в жидком никеле при 1550 °С равно ~ 10 %, а в расплаве Ni—8 % C

~ 21 % от общего числа атомов никеля. Содержание атомов никеля в кластерах из слабдеформированных октаэдров составляет для жидкого никеля 9 %, для расплава Ni—8 % C ~ 11 %. Наиболее вероятное число атомов никеля в ближайшем окружении атома никеля составляет 13 и близко к соответствующему значению для расплава чистого никеля (13,4). Кластеры указанных типов являются элементами случайной плотной упаковки, которые определяют формирование плотноупакованной ГЦК-структуры при кристаллизации расплавов. Полученные результаты указывают на то, что присутствие углерода в расплаве способствует кластерообразованию атомов никеля на основе слабдеформированных тетраэдров и октаэдров.

Физико-химические характеристики расплавов на основе металлов VIII группы

Состав расплава, % (ат.)	Т эксперимента, °С	Эвтектика		Предельная растворимость углерода в твердом состоянии, % (ат.)	Разность содержания углерода в эвтектике и твердом растворе	Угол смачивания, град	Поверхностное натяжение, мДж/м ²
		температура, °С	состав, % (ат.) С				
Fe	1550	1153	17,1	8,79	8,21	17	1850
Fe + 21 C						99	1505
Co	1550	1319	11,9	4,3	7,6	30	1807
Co + 15 C						105	1488
Ni	1550	1314	9,4	3,4	6	48	1797
Ni + 12 C						115	1449
Rh	2000	1694	15,5	3,75	11,75	50	1940
Rh + 17 C						118	1800
Pd	1560	1504	—	—	—	52	1470
Pd + 18 C						121	1295
Pt	1800	1705	16,8	0	16,8	75	1740
Pt + 19 C						139	1590

На наш взгляд, особенности кластерообразования в расплаве объясняют и некоторые особенности смачивания графита углеродсодержащими расплавами металлов VIII группы. На рис. 8 приведены зависимости смачивания графита от содержания углерода в расплавах железа (1550 °С), кобальта (1550 °С), никеля (1550 °С), родия (2000 °С), палладия (1560 °С) и платины (1800 °С) [17]. Как видно из рис. 8, расплавы металлов, не содержащие углерод в своем составе, интенсивно смачивают графит. Предварительное, до контакта с твердой фазой, введение углерода в расплав приводит к ухудшению смачивания в системе.

Хорошее смачивание графита расплавами в этих системах обусловлено разностью химических потенциалов углерода в твердой и жидкой фазах ($\Delta\mu$) и процессом массопереноса (растворения) углерода в жидкой фазе, которому предшествует адсорбция компонентов расплава на границе раздела фаз. По

мере увеличения содержания углерода в расплаве величина $\Delta\sigma$ уменьшается, углы смачивания увеличиваются. Наибольшее увеличение углов смачивания достигается при содержании углерода в расплаве близком к предельной растворимости при данной температуре (см. рис. 8).

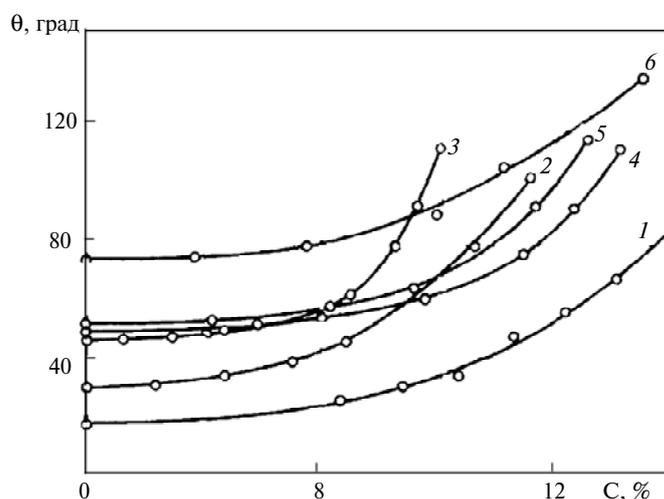


Рис. 8. Смачивание графита углеродсодержащими расплавами металлов VIII группы: Fe (1), Co (2), Ni (3), Pd (4), Rh (5), Pt (6).

В пределах области существования твердых растворов на диаграмме состояния (см. таблицу) углы смачивания графита расплавами практически не изменяются (см. рис. 8). Причиной этого может быть наличие в системе Me—C твердого раствора (своего рода буферного, аккумулирующего углерод), характеризующегося достаточно высокими значениями энергии взаимодействия углерода с атомами растворителя (Me) [18]. По мере приближения состава сплава к эвтектическому отмечается резкое возрастание углов смачивания, максимальные значения которых отвечают концентрации насыщения расплава углеродом при заданной температуре. В ряду Fe—C, Co—C, Ni—C разность между предельным содержанием углерода в твердом растворе и его содержанием в эвтектике уменьшается [19—21] (см. таблицу). Наименьшая разность отмечается в системе Ni—C, в рассматриваемом диапазоне углы смачивания меняются наиболее резко. По мере приближения состава сплава к эвтектическому существенно увеличивается размер и количество кластеров из слабдеформированных тетраэдров, образованных атомами никеля, размеры которых (20—25 Å) больше, чем в жидком чистом никеле (13—15 Å). Вероятно, наряду с уменьшением $\Delta\sigma$ и возрастанием межфазной энергии в системе Me—C укрупнение кластеров никеля в расплаве, состав которого приближается к составу эвтектики, усложняет условия адсорбции никеля на границе с углеродом. Процесс массопереноса углерода через эту границу раздела осложняется и смачивание графита ухудшается.

В противоположность системе Sn—Ge система Ag—Ge относится к типичным эвтектическим системам с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Максимальная растворимость германия в серебре составляет 9,6%. Вместе с тем, в этой системе в жидком состоянии наблюдается аномальная зависимость физико-химических свойств от состава — знакопеременный ход энтальпии смешения, наличие максимума на изотерме электропроводности и минимума на кривой температурного коэффициента элек-

тросопротивления в области составов богатых серебром, *s*-образный вид кривой вязкости, небольшие отрицательные отклонения изотермы молярного объема от аддитивной прямой [22—27]. Хотя эти эффекты сравнительно невелики, однако они определенно указывают на существование химического упорядочения атомов в области составов богатых серебром.

Характер полученных концентрационных зависимостей позволяет говорить о наличии в расплавах двух различных по структуре областей с содержанием менее и более 50 % германия. В области составов богатых серебром наблюдается слабая зависимость R_1 от состава, что может иметь место при образовании однородного раствора с статистическим равномерным распределением атомов германия в матрице серебра. Вид кривых $g(R)$ указывает, что такой тип распределения атомов наиболее приемлем для расплавов с содержанием до 15 % германия, которые сохраняют удивительное сходство с соответствующей кривой для жидкого серебра. Значительное сходство наблюдается и для кривых СФ (рис. 9) [28], где сравнивают структурные факторы расплава серебра, содержащего 5 % Ge и жидкого Ag. Эти данные согласуются с результатами [29] об увеличении растворимости германия в серебре до 13,4 % в закаленных из жидкого состояния образцах.

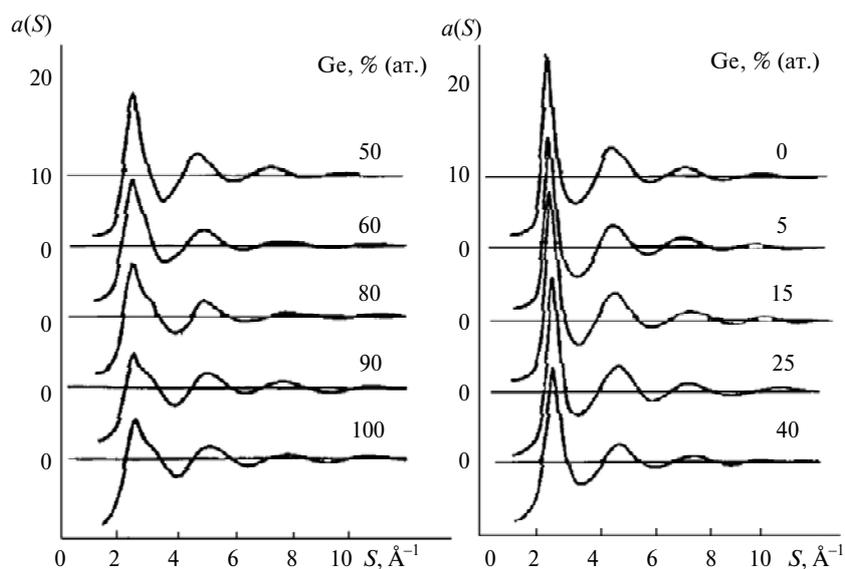


Рис. 9. Кривые структурного фактора для расплавов системы Ag—Ge.

Воспользовавшись параметрами решетки упорядоченной ϵ -фазы (Ag_3Ge), находим, что в случае равномерного распределения атомов радиус первой координационной сферы равен 0,289 нм, что неплохо согласуется со значением R_1 расплава (0,284 нм) [28]. Сделанное допущение, по-видимому, недалеко от истины, поскольку сумма радиусов атомов компонентов дает для длины связи Ag—Ag величину 0,288 нм, а для Ag—Ge — 0,283 нм, которые неплохо согласуются со значением 0,289 нм. Следовательно, полученные экспериментальные результаты не противоречат сделанному предположению о наличии в расплаве с содержанием 25 % германия атомного упорядочения типа Ag_3Ge [28].

Структура расплава с 40 % Ge наиболее удовлетворительно описывается моделью сложной квазиэвтектики, предполагающей наличие микрогруппи-

ровок расплава с содержанием 25 и 50 % Ge. Расчет кривых СФ для расплавов с содержанием 80 и 90 % Ge в предположении микронеоднородного строения их показывает, что в качестве модели целесообразно выбрать микрогруппировки, структура и состав которых соответствуют расплаву с 60 % Ge и чистого германия. Приведенные на рис. 9 сравнения рассчитанных и экспериментальных кривых СФ подтверждают справедливость выбранной модели. На рассчитанных кривых воспроизводятся наиболее отличительные особенности: побочный максимум (90 % Ge) и асимметрия первого максимума СФ (80 % Ge). Содержание микрогруппировок жидкого германия в расплавах с 90 и 80 % Ge составило 75 и 25 % соответственно.

Итак, в расплавах серебра с германием выделяются три структурные области: 0—15, 15—50 и 60—100 % Ge. Можно констатировать, что структура расплавов не коррелирует с видом диаграммы состояния, особенно в области составов богатых серебром. Она характеризуется повышенной растворимостью Ge в Ag и наличием микрогруппировок с химическим упорядочением атомов по типу электронного соединения. Попытаемся проанализировать причины наблюдаемого явления.

Поскольку сплавы системы Ag—Ge относятся к эвтектическим системам, то анализ необходимо начинать с рассмотрения особенностей плавления Ag и Ge. Серебро — типичный плотноупакованный металл, при плавлении которого не происходит каких-либо серьезных изменений типа упаковки и межатомной связи; имеет место корреляция структур жидкой и твердой фаз. При плавлении полупроводникового германия изменяется как характер связи, так и тип упаковки атомов. Жидкий германий ведет себя как типичный поливалентный металл. Следовательно, металлизация германия при плавлении является естественной причиной изменения структуры и характера межчастичного взаимодействия в расплавах серебра с германием [28].

Помимо рассмотренного, имеется иной путь осуществления металлизации германия, минуя стадию плавления, который приводит к аналогичным результатам для твердых сплавов. Этот путь предполагает воздействие высокого давления. При этом, как известно, германий переходит в металлическую структуру типа β -Sn. Это дает основание ожидать, что метастабильные фазы Юм-Розери в системах благородный металл—германий можно получать не только путем закалки из жидкого состояния, но и обработкой высоким давлением твердых образцов.

Такой путь был реализован в [30], где авторы, подвергая термобарической обработке образцы твердых сплавов Ag—Ge ($T = 803$ К, $p = 70$ кбар) и Au—Ge ($T = 553$ К, $p = 70$ кбар), зафиксировали образование ϵ -фазы с ГПУ решеткой типа Mg. Исследование сплава Ag—25 % Ge под давлением показало, что при твердофазной реакции $\lambda(\text{ГЦК}) + \text{Ge} \rightarrow \epsilon(\text{ГПУ})$, где $\lambda(\text{ГЦК})$ — равновесный твердый раствор германия в серебре, происходит увеличение электросопротивления на ~ 20 %. Как указывалось выше, в расплаве этого состава электросопротивление также достигает максимального значения, что указывает на общность структуры и механизма рассеяния электронов. Полученные данные свидетельствуют о том, что равновесная диаграмма состояния Ag—Ge при высоких давлениях переходит от диаграммы простого эвтектического типа к диаграмме с одной промежуточной фазой, что иллюстрирует рис. 10. Отметим, что предлагаемая диаграмма сходна с диаграммой состояния системы Ag—Sn, где имеется фаза Ag_3Sn с ГПУ решеткой.

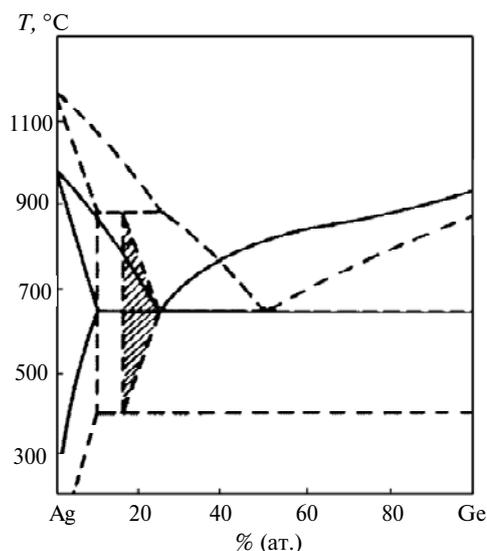


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Ag—Ge: при атмосферном давлении (—) и при 40 кбар (---) [30].

Таким образом, два независимых подхода подтверждают тот факт, что основной причиной аномального поведения расплава Ag—Sn является металлизация германия при плавлении. В противоположность твердому, в жидком состоянии взаимодействуют два разновалентных металла, что при определенной концентрации расплава приводит к появлению атомного упорядочения типа электронного соединения Юм-Розери. Как и для жидкого германия, в расплавах рассмотренных бинарных систем ближний порядок устанавливается на базе размытой решетки фазы устойчивой при высоком давлении.

Дополнительное подтверждение сделанному заключению было получено из парциальных кривых

парного распределения атомов, рассчитанных из структурных моделей, полученных методом RMC для расплавов богатых серебром. Для этого была построена концентрационная зависимость ближайших межатомных расстояний (рис. 11), из которой видно, что в области составов 0—20 % Ge наблюдается сокращение расстояний в координациях Ag—Ge по сравнению с аддитивным на фоне постоянства межатомных расстояний в координациях Ag—Ag и Ge—Ge. Этот эффект указывает на усиление взаимодействия между разнородными атомами, что проявляется в аномалиях на концентрационной зависимости физико-химических свойств расплавов, на что было указано выше.

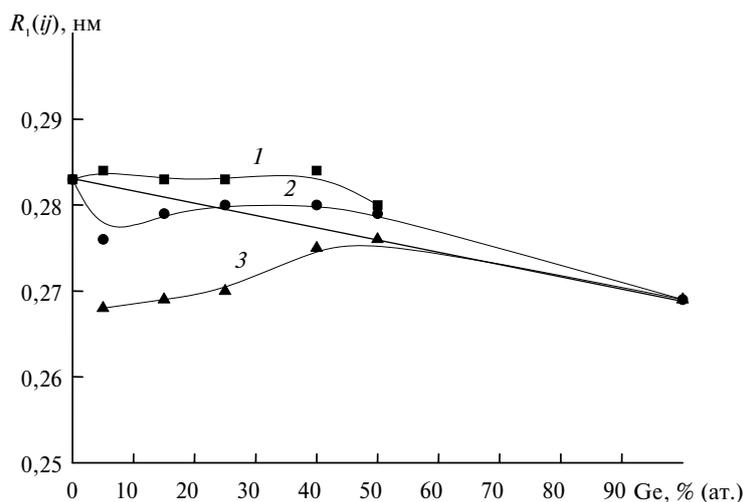


Рис. 11. Концентрационные зависимости ближайших межатомных расстояний в расплавах Ag—Ge вблизи температуры ликвидус: $R_1(\text{AgAg})$ (1), $R_1(\text{AgGe})$ (2), $R_1(\text{GeGe})$ (3).

При небольших отклонениях системы от состояния равновесия в условиях термодинамического равновесия структура расплава обуславливает также

закономерности смачивания в контактных системах. Исследование смачивания германия расплавами Sn—Ge и Ag—Ge представлено на рис. 12 [31]. Как видно из рисунка, наблюдается неполное смачивание монокристалла германия собственным расплавом при температуре близкой к температуре плавления. На кривых смачивания разных граней монокристалла германия собственным расплавом и расплавами Sn—Ge и Ag—Ge наблюдается анизотропия смачивания, связанная с особенностями кристаллографической структуры разных граней германия [32]. Хуже смачиваются наиболее плотноупакованные грани (111), по которым проявляется совершенная спайность кристаллов. Межплоскостные расстояния между такими плоскостями наибольшие, силы связи между ними ослаблены и представленные результаты демонстрируют влияние кристаллографической ориентации грани на процессы смачивания монокристаллического германия в зависимости от температуры и состава раствора, определяемого линией ликвидус диаграмм состояния [32].

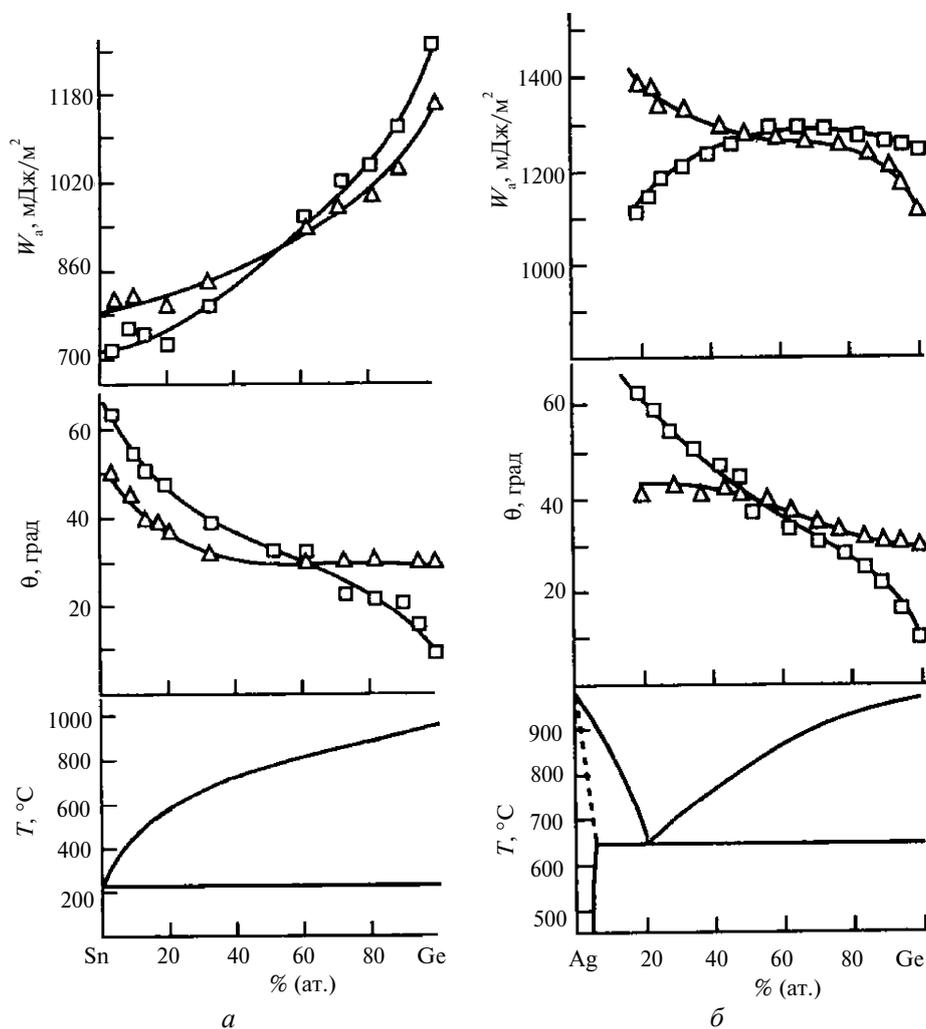


Рис. 12. Капиллярные характеристики границы раздела кристалл германия—расплав: Sn—Ge (а), Ag—Ge (б), для граней (111) (Δ) и (100) (\square).

При увеличении содержания олова (свыше 40 %) и серебра (свыше 60 %) в расплаве германия грань куба начинает смачиваться хуже, чем грань октаэдра. Работа адгезии, определяемая как энергетический параметр взаимодействия между атомами жидкости и твердого тела, также претерпевает инверсию [31], приобретая более высокие значения для грани октаэдра (см. рис. 12). Отметим, что для обеих систем положение точки инверсии краевого угла для граней (111) и (100) монокристалла германия отмечается при тех концентрациях германия в расплаве (52 % для расплавов Ag—Ge и 62 % Ge для расплавов Sn—Ge), при которых структура расплава претерпевает качественную перестройку. Это обстоятельство указывает на приоритетную роль структуры жидкой фазы в определении поверхностных свойств исследованных расплавов (см. рис. 12, 13).

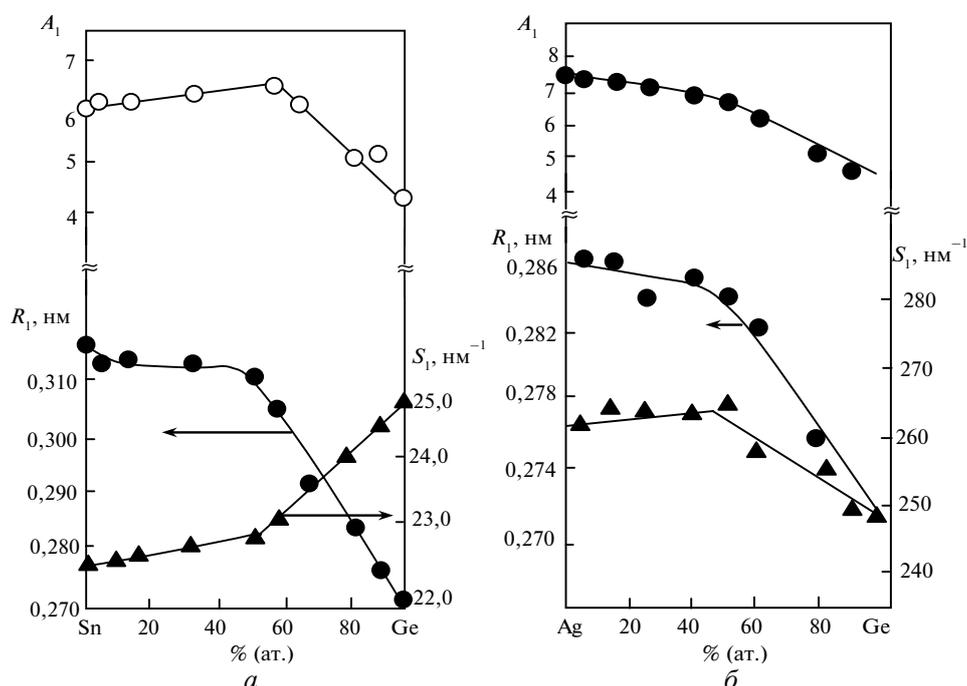


Рис. 13. Концентрационные зависимости структурных параметров для расплавов системы Sn—Ge (а) и Ag—Ge (б): S_1 — положение первого максимума кривых структурного фактора $a(S)$; R_1 — положение первого максимума радиального распределения атомов $g(R)$; A_1 — площадь первого максимума радиального распределения атомов $g(R)$.

Так, в концентрационных областях 100—62 % Ge для расплавов Ag—Ge и 100—52 % Ge для расплавов Sn—Ge богатые германием расплавы характеризуются линейным увеличением значений S_1 , R_1 и A_1 (см. рис. 13). Расплавы в этой области концентраций микронеоднородны и характеризуются наличием микрообластей на основе структуры жидкого германия. На кривых смачивания этими расплавами поверхности монокристалла германия для грани (111) не наблюдается изменение углов смачивания, в то время как для грани (100) отмечается монотонное увеличение углов смачивания (см. рис. 13, а), при этом происходит постепенное сближение значений краевых углов для обеих граней. Сближение значений краевых углов для обеих систем имеет место вплоть до составов, при которых происходит качественная перестройка структуры жидкого расплава.

В концентрационных областях 0—48 % Ge для расплавов Ag—Ge и 0—38 % Ge для расплавов Sn—Ge, полученные значения S_1 , R_1 и A_1 сохраняются практически постоянными и кривые сходны с соответствующими кривыми для жидких серебра и олова (см. рис. 13). В этой концентрационной области структура расплавов Ag—Ge и Sn—Ge формируется соответственно на основе структуры жидкого серебра или олова с хаотическим распределением атомов германия по всему объему. Для обеих граней монокристалла германия наблюдается возрастание углов смачивания, при этом адгезия расплавов на основе структуры “чужеродного” для германия расплава выше для грани (100), что связано с особенностями кристаллографической ориентации грани [32].

Выводы

Анализ локальной атомной структуры, проведенный с использованием моделей, реконструированных из экспериментальных кривых структурного фактора с помощью методов обратного Монте Карло и Вороного-Делоне, позволил установить, что в простых эвтектических системах в жидком состоянии наблюдаются процессы расслоения на наноуровне. При этом атомы d -металлов формируют кластеры из слабдеформированных тетраэдров, а p -элементы (углерод, а также его структурные аналоги — германий, например) — цепочки с межатомным расстоянием близким длине ковалентной связи в твердом состоянии.

Для простых эвтектических систем Sn—Ge, Ag—Ge и Ni—C характер упорядочения атомов в расплаве обуславливает не только его объемные (плотность, вязкость, электросопротивление, магнитную восприимчивость), но и поверхностные (натяжение, смачивание) свойства. В условиях термодинамического равновесия и при небольших отклонениях системы от состояния равновесия структура расплава обуславливает закономерности смачивания в контактных системах. Формирующиеся в расплавах кластеры из односортовых атомов, энергия связи внутри которых выше энергии связи между атомами растворителя и кластера, проявляют поверхностную активность в расплаве, что объясняет появление экстремумов на изотермах плотности и поверхностного натяжения расплавов.

Кластеры с химическим упорядочением атомов по типу электронного соединения Me_3C , обнаруженные в системах Ni—C и Ag—Ge, свидетельствуют о том, что равновесные диаграммы состояния этих систем при высоких давлениях переходят от диаграмм простого эвтектического типа к диаграммам с соединением, т. е. увеличение давления способствует металлизации связей в расплаве.

1. Keating D. T. Interpretation of the neutron or X-ray scattering from a liquid-like binary // J. Appl. Phys. — 1963. — 34, N 4. — P. 923—925.
2. Waseda Y. The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors // Progr. Mater. Sci. — 1981. — 26, N 1. — P. 1—122.
3. Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
4. Немошкालенко В. В., Романова А. В., Ильинский А. Г. и др. Аморфные металлические сплавы. — Киев: Наук. думка, 1987. — 248 с.
5. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. — М.: Наука, 1985. — 288 с.
6. McGreevy R. L., Pusztai L. Reverse Monte-Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures // Mol. Simulation. — 1988. — N 1. — P. 359—367.
7. Роик А. С., Сокольский В. Э., Казимиров В. П. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Co—Si // Расплавы. — 2003. — N 6. — С. 69—74.
8. Роик А. С., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. Моделирование и анализ структуры жидких металлов методами обратного Монте Карло и Вороного-Делоне // Журн. структ. химии. — 2004. — 43, № 4. — С. 683—691.
9. Казимиров В. П., Смык С. Ю., Сокольский В. Э. и др. К методике рентгенографического исследования расплавов // Расплавы. — 1996. — № 5. — С. 85—90.

10. *Перевертайло В. М., Казимиров В. П., Роук А. С., Логинова О. Б.* Структура никель—углеродного расплава состава Ni₉₂C₈ // *Сверхтв. материалы.* — 2004. — № 6. — С. 46—53.
11. *Роук А. С., Казимиров В. П., Перевертайло В. М., Логинова О. Б.* Структура и поверхностные свойства расплавов Sn—Ge // *Там же.* — 2005. — № 5. — С. 26—31.
12. *Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Стукало В. А., Судацова В. С.* Термодинамические свойства жидких растворов системы германий—олово // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* — 1971. — 7, № 2. — С. 202—205.
13. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Журавлев В. С.* Исследование поверхностного натяжения и плотности олово-германиевых расплавов // *Журн. физ. химии.* — 1971. — 45, № 4. — С. 991.
14. *Казимиров В. П., Сокольский В. Э., Шовский В. А., Смык С. Ю.* Структура жидкого германия // *Металлы.* — 1996. — № 6. — С. 97—103.
15. *Tsuji K., Hattori T., Mori T. et al.* Pressure dependence of the structure of liquid group 14 elements // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2004. — N 16. — P. 989—996.
16. *Goto R., Shimojo F., Nunejiri S., Hoshino K.* Structural and electronic properties of liquid Ge—Sn alloys: ab initio molecular-dynamic simulation // *J. Phys. Soc. Japan.* — 2004. — 73, N 10. — P. 2746—2752.
17. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б.* Адгезия и смачиваемость графита металлами VIII группы // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1979. — № 4. — С. 37—41.
18. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical properties of inorganic substances. — Berlin: Springer Verlag, 1991. — 298 p.
19. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1, 2. — 1488 с.
20. *Холлек Х.* Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. — М.: Металлургия, 1988. — 319 с.
21. *Барабаш О. М., Коваль Ю. Н.* Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1986. — 598 с.
22. *Uemura O., Ikeda S.* Electrical resistivity, magnetic susceptibility and heat of mixing of liquid silver-germanium alloys // *Trans. Japan Inst. Metals.* — 1973. — 14, N 5. — P. 351—354.
23. *Ватолин Н. А., Ухов В. Ф., Ченцов В. П.* Исследование свободной поверхности энергии бинарных эвтектических расплавов на основе серебра // *Физическая химия металлургических расплавов. Труды института металлургии УНЦ АН СССР.* — Свердловск, 1972. — Вып. 24, Ч. IV. — С. 86—91.
24. *Martin-Garin L., Gomez M., Bedon P., Desre P.* Masses volumiques de l'argent, du germanium et des alliages Ag—Ge a l'etat liquide // *J. Less-Common Metals.* — 1975. — 41, N 1. — P. 65—76.
25. *Еременко В. Н., Лукашенко Г. М., Притула В. Л.* Термодинамические свойства жидких растворов системы Ag—Ge // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* — 1967. — 3, N 9. — С. 1584—1590.
26. *Duwez P., Willens R. H., Klimen W.* Metastable electron compound in Ag—Ge alloys // *J. Appl. Phys.* — 1960. — 31, N 6. — P. 25—31.
27. *Klement W.* Lattice parameters of the metastable close-packed structures in silver-germanium alloys // *J. Inst. Metals.* — 1961. — 90, N 9. — P. 27—30.
28. *Казимиров В. П., Шовский В. А., Сокольский В. Э., Баталин Г. И.* О характере межчастичного взаимодействия в расплавах эвтектических систем благородный металл—Ge(Si) // *Расплавы.* — 1988. — 2, № 2. — С. 106—109.
29. *Bellissent-Funel M. C., Roth M., Desre P.* Small angle neutron scattering on liquid Ag—Ge alloys // *J. Phys. F: Metal Phys.* — 1979. — 9, N 6. — P. 987—998.
30. *Чипенко Г. В., Дегтярева В. Ф.* Образование фаз Юм-Розери в сплавах Ag—Ge и Au—Ge при высоких давлениях // *Физика твердого тела.* — 1984. — 26, № 4. — С. 1210—1212.
31. *Перевертайло В. М., Засимчук И. К., Островская Л. Ю., Логинова О. Б.* Кристаллизация германия из раствора-расплава // *Кристаллография.* — 1995. — 40, № 5. — С. 924—928.
32. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф.* Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. — Киев: Наук. думка, 1983. — 102 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 21.12.07