ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 1 (1998) с. 54–61

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No 1 (1998) p. 54–61

СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Co–Sn

М. С. Комарницький, С. І. Мудрий, В. П. Гальчак
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра рентґенометалофізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, UA–290005, Україна
(Отримано 25 березня 1996, в остаточному вигляді — 18 квітня 1997)

Рентґенографічним методом досліджено структуру розплавів системи Co-Sn. Виявлені особливості атомного розподілу в ближній координації розплавів системи Co-Sn в широкому температурному та концентраційному інтервалах. На підставі аналізу структурних параметрів визначено, що досліджувані розплави структурно мікронеоднорідні, причому домінуючу роль відіграють атомні угрупування різносортних атомів. Показано, що між структурою розплаву і кристала поблизу лінії ліквідус є генетичний зв'язок. На основі рівнянь Зоммера розраховані модельні структурні фактори розплавів системи Co-Sn. Доведено, що модельні та експериментальні структурні фактори добре узгоджуються.
Ключові слова: структурний фактор, ближній порядок, розплави, асоціяти.

PACS number(s): 61.25.Mv

Система Co-Sn належить до типу подвійних сплавів, які утворюють хемічні сполуки. Максимум на лінії ліквідус є пологим і не перевищує температуру плавлення компонент, що свідчить про можливість існування хемічного ближнього порядку в рідкому стані. З іншого боку, структурні фактори (СФ) чистих компонент значною мірою відрізняються як за положенням основних максимумів ($S_1^{\mathrm{Sn}} = 2.21$ Å^{-1}, $S_1^{\mathrm{Co}} = 3.0$ Å^{-1}), так і за їхньою формою. Перший пік СФ кобальту є симетричним, а олова — характеризується побічним напливом на правому схилі. Ці факти свідчать про те, що можна очікувати мікронеоднорідностей у структурі ближнього порядку, оскільки значні відмінності в структурі компонент утруднюють процеси перемішування атомів різного сорту.

Структуру рідких сплавів досліджували рентґенографічним методом. Знімання проводили від вільної поверхні зразка з фокусуванням променя за Бреггом–Брентано. Для монохроматизації дифрагованого рентґенівського пучка використовували монокристал пірографіту. Криві інтенсивности розсіяного рентґенівського випромінювання одержані у FeK$_\alpha$–випромінюванні та виправлені на поляризацію, поглинання, некогерентне розсіяння, а в атомному факторі робили поправки на аномальну дисперсію. Використання FeK$_\alpha$–випромінювання хоч і не давало змоги досягнути великих значень $S_{\max}$, що необхідно для Фур'є-перетворення, все-таки давало змогу виявити всі тонкощі профілю дифракційного максимуму. Крок сканування становив $5'$ в області першого дифракційного максимуму і 15–$30'$ — для великих кутів розсіяння.

Рідкі сплави системи Co-Sn досліджували при таких співвідношеннях компонент: 20.5; 33.3; 40; 50; 66.7; 77; 90 ат. % Sn. Склад розплавів перевіряли прецезійним зважуванням їх до і після експерименту, а також контролем рівня за катетометром. Для зменшення випаровування в камері забезпечували надлишковий тиск гелію (~ 0.3 атм.). Температури досліджень та основні структурні параметри наведені в таблиці. Якщо порівнювати експериментальні структурні фактори зі структурними факторами $a(s)$ чистих компонентів, то видно, що жоден з компонентів не є визначальним з погляду структури: спостерігаються суттєві відмінності між ними. Наприклад, для розплаву з вмістом 20.5 ат. % Sn (рис. 1, а), незважаючи на те, що положення першого максимуму близьке до S_1 кобальту, в околі 2.20 Å^{-1} простежується наплив, який є відображенням першого максимуму розплавленого олова.

Крім того, трансформований і другий максимум. Підвищення температури до 1473 К не призводить до суттєвого зсуву першого максимуму. Наплив, характерний для олова, зберігається, трансформується другий максимум: збільшується його ширина і виявляються два підмаксимуми. Складна форма другого максимуму в області 5.50 Å^{-1} зумовлена насамперед тим, що тут локалізований другий максимум СФ кобальту та мінімум олова.

Враховуючи те, що атоми сплавів на основі кобальту мають дуже низьку дифузійну рухливість [1], ми сподівались на існування гістерезисних ефектів. Зокрема, розплав, нагрітий до 1473 К, витримували 1 год. при цій температурі, після цього охолоджували і знову витримували протягом того ж часу. Структуру досліджували знову при тій самій температурі, що й на початку експерименту — 1423 К. Як видно з рис. 1, а, основні структурні параметри — положення першого максимуму і його висота — практично не змінюються. Менше виявляється наплив, який є відображенням першого максимуму олова, трансформується і другий максимум: його форма стає такою, яка є характерною для простих рідин. Тобто відбувається структурна стабілізація розплаву, у результаті якої він стає більш структурно однорідним. Причому спостерігається домінуючий вплив кобальту на структурний стан розплаву.

ат. % Sn	$T,\ K$	S_1, Å^{-1}	r_1, Å	r_2, Å	$Z_{\text{сим}}$	$Z_{\min}$
20.5	1473	2.94	2.66	4.62	10.6	12.2
20.5	1423	2.94	2.66	4.70	10.8	12.2
20.5 нагр.	1423	2.94	2.66	4.45	11.0	12.1
33.3	1673	2.86	2.79	4.85	10.0	11.1
33.3	1573	2.90	2.67	4.70	8.4	9.5
33.3	1473	2.92	2.74	4.85	9.4	10.1
40	1453	2.90	2.60	4.80	11.0	10.0
40	1473	2.85	2.71	4.80	10.2	13.0
40 нагр.	1473	2.85	2.72	4.80	9.6	13.6
50	1473	2.93	2.83	4.93	10.8	12.5
66.7	1473	2.19	3.26	4.85	13.6	12.6
66.7	1373	2.18	3.26	4.90	13.2	12.4
66.7	1323	2.86	3.19	4.95	12.2	11.9
77.7	1373	2.30	3.13	5.40	10.0	10.4
77.7	1323	2.24	3.20	5.25	11.0	11.3
77.7	1273	2.22	3.17	4.90	10.8	11.4
77.7	1213	2.24	3.21	5.70	9.8	9.4
90	1423	2.23	3.18	5.65	9.4	9.5
90	1273	2.23	3.23	4.95	10.6	10.5

Таблиця. Структурні характеристики розплавів системи Co-Sn.

Рентґенографування розплаву з вмістом 33.3 ат. % Sn виконували при 1573 і 1673 K, при першій температурі двічі: один раз під час нагрівання й тривалого витримування, а другий — після охолодження до кімнатної температури й повторного плавлення (рис. 1, б). Якщо порівнювати СФ цього розплаву з евтектичним, то видно, що положення першого максимуму дещо зсувається ліворуч, а висота його зменшується. Наплив на правій вітці є на всіх кривих. Також є наплив і на лівій вітці основного максимуму. Другий максимум хоча й широкий, зате більш симетричний. Положення його хоч і ближче до відповідної величини чистого кобальту, але має свої індивідуальні особливості, які не зводяться лише до цих компонентів системи. Підвищення температури до 1673 K призводить до суттєвих змін. Перший максимум збільшує висоту, його права вітка стає крутішою, а побічний максимум на ній — ледь помітним. Також значних змін зазнає і другий максимум. Його положення зсувається ліворуч, і чітко виділяється третій максимум. Побічний максимум на лівій вітці не зникає. Після охолодження до кімнатної температури, повторного плавлення й рентґенографування при 1573 K структурний фактор знову набуває попередньої форми, за винятком того, що трохи трансформується наплив на правому схилі головного піка. Він зміщується до менших значень хвильового вектора. Отже, розплав цієї концентрації має специфічну температурну залежність ближнього порядку. Наплив на правому схилі головного максимуму є відображенням наявности певної кількости залишкових ковалентних зв'язків, які можуть призводити до формування асоційованих груп атомів.

Додавання олова до концентрації 40 ат. % Sn дуже мало змінює положення основного максимуму, але зменшує його висоту (рис. 1, в). Дуже слабко виявляється наплив, який відповідає основному максимуму Sn. З іншого боку, другий максимум зсувається ближче до положення максимуму чистого олова.

Підвищення температури до 1473 K також не призводить до зміни положення основного максимуму, а лише до збільшення його висоти. Наплив на лівій вітці, що відповідає чистому олову, стає досить чітким і практично перероджується в побічний максимум. Після нагрівання до вищої температури і охолодження до 1473 K загальні особливості зберігаються, лише трохи зменшується висота головного максимуму. Отже, при підвищенні температури відбувається структурна перебудова, яка може бути пов'язана з дисоціяцією частини асоційованих груп атомів.

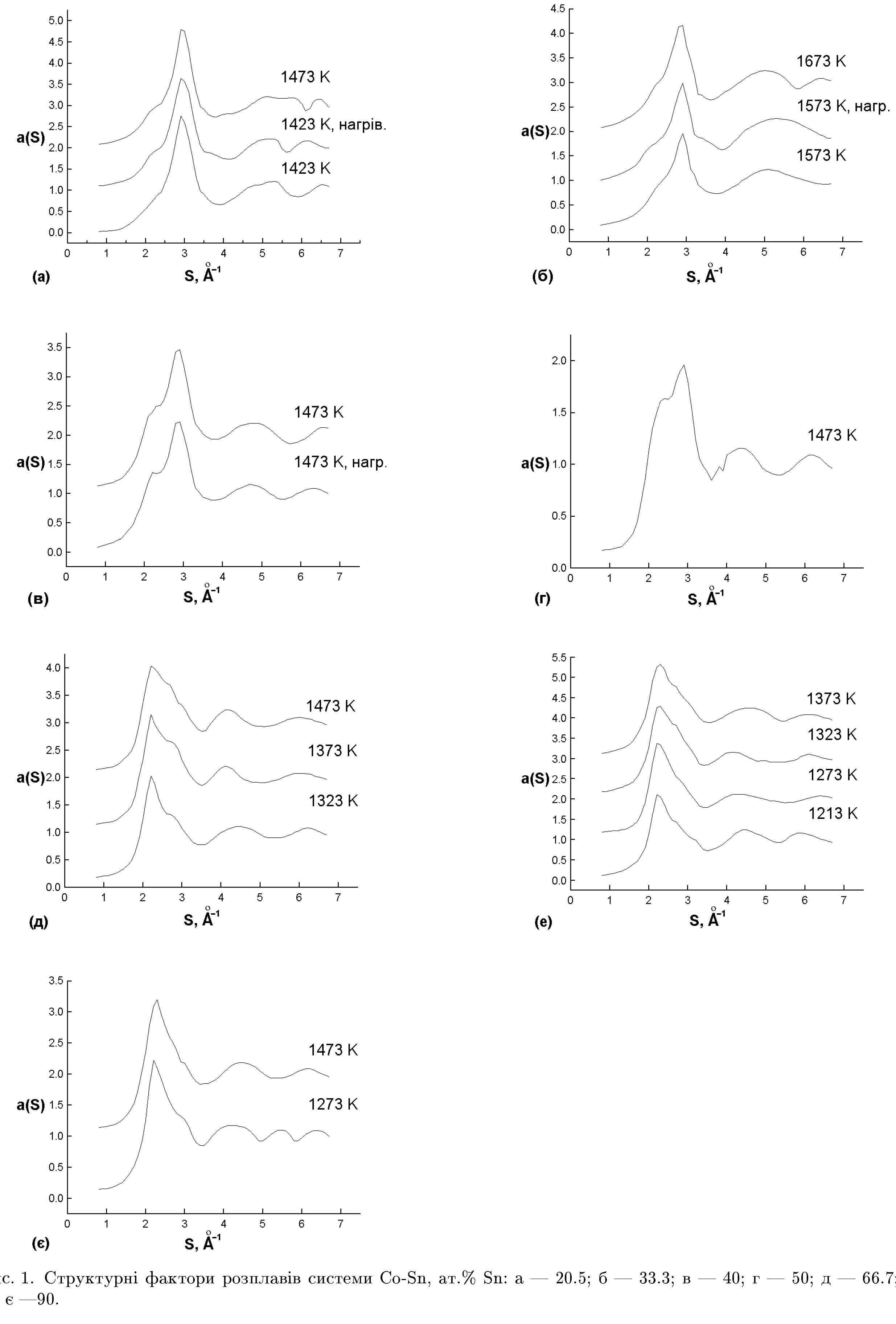

Рис. 1. Структурні фактори розплавів системи Co-Sn, ат.% Sn: а — 20.5; б — 33.3; в — 40; г — 50; д — 66.7; е — 77.7, є —90.

Еквіатомний розплав досліджувався при 1473 K (рис. 1, г). Порівняно з розплавом концентрації 40 ат.% Sn СФ цього розплаву має набагато ширший перший максимум. Видно, що на дифракційну картину значно впливають мікрообласті чистого олова. Однак під час кристалізації перший максимум починає трансформуватись. Зокрема, підмаксимум, що відповідає чистому олову, стає більшим, а головний пік кобальту перетворюється в наплив. Згідно з діяграмою стану, при 1373 K з рідини починають виділятися кристаліти γ-фази і рідина збіднюється кобальтом. У зв'язку з цим перший максимум стає подібним до відповідної кривої олова.

Унаслідок додавання олова до 66.7 ат. % Sn структурний фактор стає ще більше подібним до СФ олова (рис. 1, д). На правому схилі виявляється наплив, який є відображенням як напливу чистого олова, так і основного максимуму кобальту. Другий максимум набуває положення, характерного для олова, а другий пік кобальту виявляється у вигляді невеликого напливу. Підвищення температури до 1373 K робить основний максимум більшим, дещо ліпше розділяється головний пік кобальту, чіткішим стає також і другий максимум, а на формі третього добре виявляється суперпозиція "задніх" максимумів і мінімумів компонентів. Підвищення температури ще на 100 K призводить до зменшення висоти головного максимуму, положення якого відповідає положенню чистого олова й трансформації напливу, який стає менш вираженим. Положення другого максимуму є таким, як у розплавленого олова. Ще більше "оловоподібною" стає структура рідкого сплаву з вмістом 77.7 ат. % Sn. Ця концентрація відповідає розплаву, який разом із Co_3Sn_2 вступає в перитектичну реакцію, у результаті якої утворюється хемічна сполука CoSn. Побічний максимум виражений несильно. Але наявність мікроугруповань на основі кобальту на СФ все-таки відчувається (рис. 1, е). Положення другого максимуму відповідає положенню чистого олова, а третій сформований другим максимумом розплавленого кобальту.

Якщо порівнювати другий і третій максимуми експериментального структурного фактора зі СФ чистих компонентів, то видно, що в першому випадку вони менше розділяються. Підвищення температури до 1273 K призводить до того, що висота першого максимуму не зменшується, як це повинно бути в більшості випадків, а навпаки, дещо збільшується. Це свідчить про те, що в межах заданого температурного інтервалу на процес підведення теплоти передусім реагують мікрообласті більш значних розмірів, ніж групи атомів, обмежених першою координаційною сферою. Зменшення величини цих мікрообластей призводить до деякого збільшення ступеня впорядкованости і, як наслідок, маємо збільшення висоти першого максимуму, причому починає ліпше виділятися наплив на правому схилі другого максимуму, який при температурі 1213 K слабко виражений.

При 1323 K висота основного максимуму несильно зменшується порівняно з попереднім розплавом і в загальному СФ стає трохи ширшим. Наплив на правому схилі головного максимуму структурного фактора виражений слабко, третій максимум ближчий за положенням до чистого олова, ніж до кобальту, але вплив останнього все ж відчувається. Підвищення температури до 1373 K призводить до розширення головного максимуму і незначного зменшення висоти. Другий максимум стає досить широким і ніби сформований з двох підмаксимумів. Положення основного максимуму трохи зміщується праворуч, а побічний наплив зберігається такою самою мірою, як і при попередній температурі.

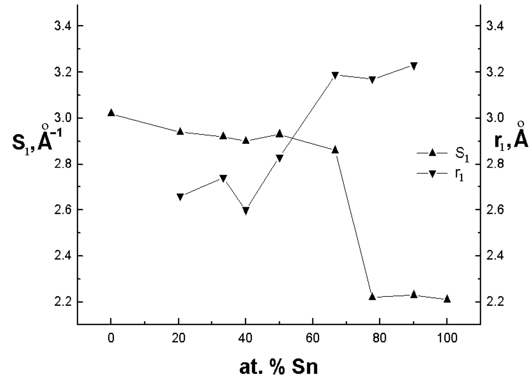

Рис. 2. Концентраційна залежність S_1 і r_1 для розплавів системи Co-Sn при $T = T_{\text{пл}} + 10^0$.

Найбільш збагачений оловом з досліджуваних нами розплавів (90 ат.% Sn) виявляє структурний фактор, який має з $a(s)$ чистого Sn як спільні риси, так і деякі відмінності (рис. 1, є). Наприклад, СФ за загальним виглядом, положенням першого максимуму і його висотою добре узгоджується з $a(s)$ олова. Аналогічно можна описати положення другого і третього максимумів. Водночас у досліджуваному розплаві є більшою півширина першого максимуму СФ, яка зумовлена накладанням головного максимуму $a(s)$ кобальту, а меншою — висота другого максимуму, внаслідок того, що сюди потрапляє мінімум $a(s)$ кобальту. Крім того, між другим і третім максимумами $a(s)$ розплаву з'являється наплив, положення якого збігається з другим максимумом Co. При температурі 1423 K СФ набуває дещо іншої форми. Меншим стає наплив, симетризується другий максимум і зникає мінімум між другим і третім максимумами. У цьому випадку ще досить значною є півширина головного максимуму. Зокрема, при температурі 1273 K $\Delta s = 1.20$ Å^{-1}, а при T=1423 K $\Delta s = 1.15$ Å^{-1}, тоді як для чистого олова при температурі, близькій до температури плавлення, вона дорівнює всього 0.60 Å^{-1}, а для кобальту — 0.70 Å^{-1}. Отже, маємо дуже велике збільшення півширини, яке можна

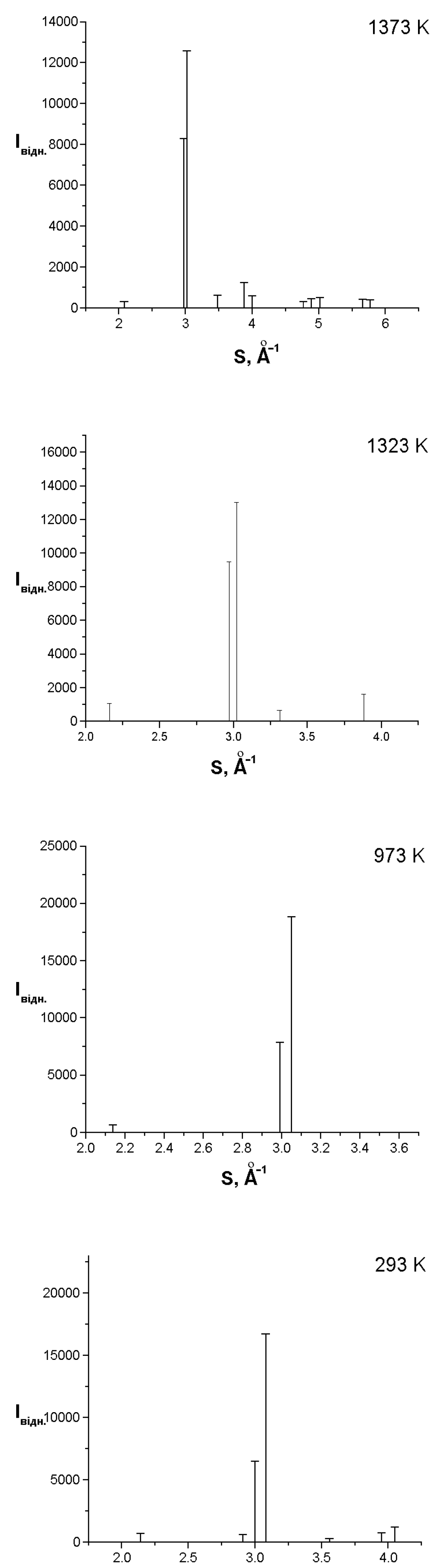

Рис. 3. Інтенсивність основних максимумів дифрактограм для евтектики Co+Co_3Sn_2.

пояснити не зменшенням розмірів упорядкованих мікрообластей, а адитивним накладанням піків. Такі зміни СФ дають змогу стверджувати, що є мікрообласті на основі чистих олова і кобальту навіть в області концентрацій з боку чистого олова і при значному перегріванні щодо ліквідусу. Підвищення температури призводить до часткового руйнування цих мікрообластей, деякого перемішування атомів і формування структурних угруповань на основі "оловоподібної" структури.

Отже, аналіз температурної залежности структурних параметрів розплавів системи Co-Sn свідчить (див. таблицю), що під час нагрівання розплавів відбуваються зміни, пов'язані як з частковою дисоціяцією хемічно впорядкованих структурних комплексів, так і ущільненням ближнього порядку в одній зі структурних одиниць розплаву — в чистому олові. Саме тому температурна залежність структурних параметрів є складнішою, ніж у простих розплавах.

Концентраційна залежність основного структурного параметра — положення першого максимуму S_1 структурного фактора досліджуваних розплавів — S-подібна і відхиляється від прямої лінії в позитивний бік в області концентрацій, збагачених кобальтом, і в негативний, якщо вміст олова перевищує 60 ат.% (рис. 2). Видно, що максимальне позитивне відхилення від ідеальної структури спостерігається в межах 30–50 ат.% Sn, а негативне — в інтервалі 65-80 ат.% Sn. Положення першого максимуму різко змінюється при 60 ат.% Sn, що свідчить про трансформацію типу ближнього порядку. Таку значну зміну не можна пояснити лише існуванням мікрообластей зі структурою атомів одного сорту. Цілком імовірно, що в цьому випадку суттєву роль відіграє хемічний ближній порядок, який і змінює топологію атомного розміщення.

На рис. 2 зображена також концентраційна залежність величини r_1 для заданої системи. Як видно з рисунка, є знакозмінне відхилення від ідеальности. В межах 0–50 ат.% Sn простежується від'ємне відхилення, що свідчить про зменшення відстаней між атомами, зумовлене переважаючою взаємодією між кобальтом і оловом. Для розплавів, збагачених оловом, середні міжатомні відстані відхиляються в додатний бік і вказують на переважну тенденцію у взаємодії Sn-Sn, Co-Co.

Отже, в області концентрацій, збагачених кобальтом, маємо переважну взаємодію атомів різного сорту, яка призводить до формування асоційованих груп атомів, топологія розміщення яких може нагадувати кристалічну сполуку наявних на діяграмі хемічних сполук Co_3Sn_2, CoSn або гіпотетичної сполуки Co_2Sn, псевдомолекули якої формуються тільки в рідкому стані, а під час кристалізації розпадаються на більш термодинамічно стійку фазу (Co_3Sn_2). У зв'язку з цим ми порівнювали профіль структурних факторів з рефлексами від полікристалічних хемічних сполук. Оскільки положення ліній на дифрактограмах від цих сполук відповідають кімнатним температурам, а нас цікавить порівняння на границі розплав – високотемпературна кристалічна фаза, то додатково ми рентґенографічно досліджували ці сплави відразу ж після кристалізації.

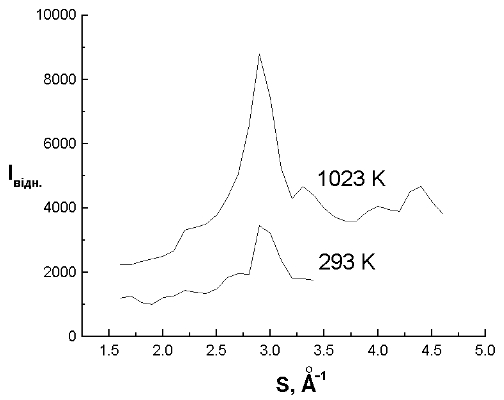

Рис. 4. Криві інтенсивности розсіяного рентґенівського випромінювання сплаву Co_3Sn_2.

Інтенсивність розсіяного рентґенівського випромінювання від полікристалічного сплаву евтектичного складу, закристалізованого під час охолодження, показана на рис. 3. Згідно з діяграмою стану евтектичний розплав повинен кристалізуватися в суміш із кристаликів α–Co і сполуки Co_3Sn_2. При 1373 K простежуються лінії, одні з яких близькі до α–Co, а решту ми відносимо до фази Co_3Sn_2. В область існування першого максимуму потрапляють основні максимуми кобальту і Co_3Sn_2, тобто особливої трансформації розплаву під час кристалізації не спостерігається. Тільки в область мінімуму СФ розплаву потрапляють дві доволі інтенсивні лінії фази Co_3Sn_2, які є єдиним фактором, що суперечить сумісності структур у твердому й рідкому станах. При T=973 K лінія кобальту зсувається праворуч на $\Delta s = 0.30$ Å^{-1}, а для Co_3Sn_2 — на $\Delta s = 0.20$ Å^{-1}. На стільки ж зсуваються й інші дифракційні лінії, що свідчить про майже однаковий коефіцієнт термічного розширення двох складових евтектики: α-кобальту і Co_3Sn_2. При кімнатній температурі дифракційна картина дещо ускладнилась, оскільки при низьких температурах α-Co переходить у β-модифікацію [2] і у зв'язку з цим з'являються нові лінії. Тобто в досліджуваному інтервалі температур положення дифракційних ліній фази Co_3Sn_2 змінюється несуттєво, що свідчить про невеликий коефіцієнт термічного розширення і термічну стабільність цієї сполуки.

Чисту Co_3Sn_2-фазу також досліджували після кристалізації з розплаву (рис. 4). Характерною особливістю кривої інтенсивности, отриманої при 1023 K, є те, що майже всі основні параметри першого максимуму зберігаються, простежується наплив на правому схилі головного максимуму при 3.30 Å^{-1}, який, по суті, можна вважати окремою дифракційною лінією. Достатньо інтенсивні рефлекси також потрапляють в область існування другого інтерференційного максимуму. Якщо в рідкому стані на лівій вітці побічний максимум при 2.20 Å^{-1} був ледь помітним при незначних перегрівах, то в кристалічному стані він ліпше виділяється. Це може свідчить про те, що розплав Co_3Sn_2 під час охолодження, крім γ-фази, складається з незначної кількости олова, оскільки область гомогенности Co_3Sn_2 трансформується, а сполука CoSn може не формуватися внаслідок нетривалого часу витримки, що є характерним для перитектичних реакцій [3]. При кімнатній температурі основний максимум є таким самим лише з тією різницею, що ліворуч від нього з'являються додаткові рефлекси, які можна пов'язати з переходом γ-Co_3Sn_2 у γ'-Co_3Sn_2.

Розплав еквіатомного складу при T=1073 K дає на дифрактограмі найбільш інтенсивну лінію при s=3.10 Å^{-1}, а дещо слабші лінії відповідають 2.37 і 2.77 Å^{-1}. Це свідчить про те, що структури розплаву і закристалізованого зразка є значною мірою когерентними. При 293 K максимуми перерозподіляються, що пов'язане з формуванням хемічної сполуки CoSn згідно з перитектичною реакцією. Якщо порівняти табличні дані ASTM для цієї сполуки з нашими даними, то спостерігається задовільне узгодження.

Розплав $CoSn_2$ після кристалізації виявляє інтенсивні рефлекси, положення яких також корелює з основним максимумом розплаву. Така ж тенденція простежується і для інших сплавів з більшим вмістом олова. Тобто можна стверджувати, що між структурою розплаву і кристала поблизу температури ліквідус є генетичний зв'язок. З боку чистого кобальту розплави кристалізуються з виділенням кристаликів кобальту і фази Co_3Sn_2. Ця фаза виявляється і під час кристалізації розплавів, збагачених оловом.

Отже, в рідкому стані, як засвідчили результати наших досліджень, асоційовані групи атомів впливають на структурний стан після кристалізації, і для до- сягнення рівноважного стану необхідні значне переохолодження і тривалий час.

За результатами аналізу структурних факторів можна зробити висновок про те, що розплави системи Co-Sn характеризуються тенденцією до формування асоційованих груп атомів. Про це свідчать і розраховані в наближенні Бхатіа–Торнтона парціяльні СФ $S_{cc}(0)$ [4]. Обчислення $S_{cc}(0)$, виконані за експериментальними даними, взятими з [5], довели, що максимальне значення $S_{cc}(0)$ спостерігається при 40 ат.% Sn. Наявність асоційованих мікрообластей типу Co_3Sn_2 підтверджується результатами вимірювання інтеґральної ентальпії змішування, виконаної в [6], хоч у праці [7] за результатами таких самих термодинамічних досліджень зроблено висновок про домінуючий вплив на структуру асоціятів зі стехіометрією Co_2Sn. Існування в рідкому стані асоційованих груп Co_3Sn_2 підтверджують не тільки розрахункові дані про густину електронних станів [8], а й експериментальні дослідження електроопору [9]. Наведена нами концентраційна залежність цієї структурночутливої характеристики дає максимум при концентрації 40 ат.% Sn. У зв'язку з цим ми припускали, що частина комплексів Co_3Sn_2 у дещо топологічно трансформованому вигляді існує і в рідкому стані. Решта атомів у випадку незначного перегрівання буде формувати мікрообласті з власною структурою. З підвищенням температури розпочнеться інтенсивніше перемішування і поряд з дисоціяцією псевдомолекул руйнуватимуться мікрообласті з власною структурою чистих компонентів.

Гіпотеза про існування суміші $A_xB_y + A + B$ дала змогу записати рівняння для модельного структурного фактора:

$$a_{\text{мод}}(s) = C_A \frac{f_A^2(s)}{F^2(s)} a_A(s) + C_B \frac{f_B^2(s)}{F^2(s)} a_B(s) + C_{A_xB_y} \frac{f_{A_xB_y}^2(s)}{F^2(s)} a_{A_xB_y}(s),$$

де $C_{A_xB_y}$, C_A, C_B — частки асоціятів і чистих компонентів у розплаві. Вважаючи, що $a_A(s)$ $a_B(s)$ є такими, як для чистих компонентів, можемо відшукати $a_{A_xB_y}(s)$. Для цього необхідно розрахувати $C_{A_xB_y}$, C_A і C_B, а також визначити $a_{A_xB_y}(s)$. Частки кожної зі структурних одиниць оцінювали з термодинамічних даних на основі рівнянь Зоммера [10]. Отримане з термодинамічних даних максимальне значення відносної кількости асоціятів для системи Co-Sn дорівнює 0.25 при 40 ат.% Sn. Для кожної конкретної концентрації перераховували концентрації асоціятів і чистих компонентів. Для розрахунку $a_{A_xB_y}(s)$ ми використали наведене нижче рівняння, в якому замість $a_{\text{мод}}(s)$ було взято експериментальний структурний фактор розплаву тієї стехіометрії, в якій передбачається максимальна кількість асоціятів, тобто $a_{Co_3Sn_2}(s)$. На рис. 5 зображено розраховані й експериментальні структурні фактори розплавів системи Co-Sn. Видно, що узгодження між ними непогане, особливо в області головного максимуму. Наприклад, для розплаву з вмістом 66.7 ат.% Sn модельно розраховане значення структурного фактора відтворює всі особливості експериментального $a(s)$. Відмінності полягають лише в деякій різниці між висотами.

Якщо розглядати еквіатомний розплав, у якому перший максимум порівняно з іншими є найбільш розширеним, то узгодження є також задовільним. Лише підмаксимум, що відповідає чистому олову має трохи меншу висоту, ніж на експериментальному $a(s)$.

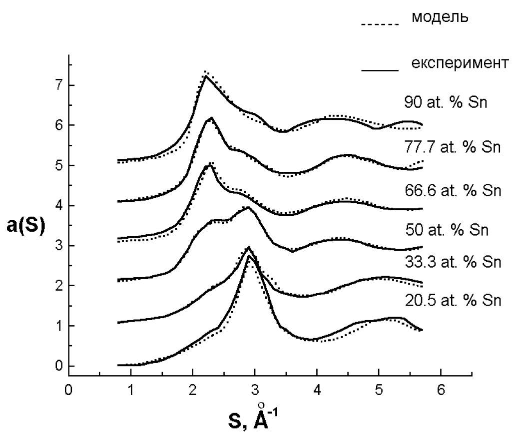

Рис. 5. Структурні фактори розплавів системи Co-Sn: суцільна лінія — експериментальні дані; пунктирна — модельні.

Для розплаву з вмістом 33.3 ат.% Sn добре відтворюється профіль напливу на лівій вітці, положення головного максимуму і його висота. Гіршою є кореляція між другими максимумами. Отже, непогане узгодження між модельними та експериментальними значеннями спостерігається в області пологої частини ліквідусу, тобто ця модель ліпше описує структуру досліджуваних розплавів у середній частині діяграми стану.

Для розплавів з переважним вмістом Co дещо занижена задня частина модельно розрахованого структурного фактора, а в розплавах, збагачених оловом, трохи більше відрізняються півширини основних піків. Ця розбіжність зумовлена деякою розчинністю, а в моделі вважається, що існують мікрообласті на основі чистих компонентів і асоціяти.

Отже, ближній порядок розплавів системи Co-Sn значною мірою відхиляється від наближення ідеального атомного розчину: простежується хемічний ближній порядок, який трансформується залежно від концентрації компонентів і температури.

[1] М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов* (Металлургиздат, Москва, 1962).

[2] *Binary alloys phase diagrams*, edited by Massalsky T. (Ohio: Amer. Soc. for Metalls: Metals Park, 1988).

[3] *Физическое металловедение, Т3*, под. ред. Р. Кана (Мир, Москва, 1988).

[4] М. С. Комарницький, *Структура розплавів 3d-перехідних елементів з напівметалами* (Дис. кан. фіз.-мат. наук., Львів, 1995, 188 с.).

[5] R. Hultgren, Pr. D. Desai, D. J. Hawkins, *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys* (Ohio: Amer. Soc. for Metalls: Metals Park, 1973).

[6] В. И. Еременко, Г. М. Лукашенко, В. Л. Притула, Журн. физ. химии, **45**, 1993 (1971)

[7] M. Ivanov, Z. Metallkunde **82**, 53 (1991).
[8] В. Я. Асанович, В. Д. Насейкин, Металлы **3**, 173 (1988).
[9] K. Hirata, Y. Waseda, A. Jain, R. J. Srivastava, J. Phys. F. **7**, 419 (1977).
[10] F. Z. Sommer, Metallkunde **73**, 72 (1982).

THE STRUCTURE OF LIQUID Co–Sn ALLOYS

M. S. Komarnytsky, S. I. Mudry, V. P. Halchak
Ivan Franko Lviv State University, Chair of Physics of Metals
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

Liquid alloys which contain transition metals and semimetals such as Sn, Ga are interesting both from a theoretical and a practical point of view. Liquid $3d$-transition metals have a structure with a close packed short range order and liquid semimetals with a looser atomic arrangement. On the other hand, these kinds of liquid metals also show specific features in electronic structure. Incomplete d-shell is the property of liquid $3d$-transition metals, while the existense of covalent bondings is a major characteristic of liquid semimetals.

One can observe structural distinctions on the structure factors which have significantly different maximum positions. For liquid $3d$-transition elements they are about 3 Å^{-1}, and for liquid semimetals this value is near $S = 2$ Å^{-1}. Hence, the mixing of $3d$-elements with semimetals suggests these interesting changes of structure after alloying.

The structure of liquid Co-Sn alloys has been studied by means of the X-ray diffraction method. This structural investigation was carried out by using the Θ–Θ difractometer. The X-ray scattered intensity from the open surface of the melt was measured in helium atmosphere at different temperatures. The FeK_{α}–radiation was used which provided a high resolution in the Ds range 1 to 8 Å^{-1}. A graphite monochromator was placed in a diffracted beam. The intensity observation was done by the constant s step equal to 0.01 Å^{-1}. The scattered intensity was measured with a fixed count method to insure a constant statistical error. The measured intensities were corrected for the background scattering, absorption and polaryzation. The corrected intensities were scaled to the coherent scattering intensity in electron units by considering the Compton scattering.

Special attention has been paid to the concentration dependence of the structure factors. Liquid alloys containing 20.5; 33.3; 40; 50; 66.7; 77.7 and 90 at.% Sn were investigated. Fig. 1 shows the obtained experimental structure factors $a(s)$ at different temperatures above the liquidus curve. The analysis of the concentration dependences of main structural parameters has shown that complexes of Co_3Sn_2 represent the main structural units in the structure of Co-Sn liquid alloys. A model of associates was used for the interpretation of the X-ray data.

Equation (1) may be used for the calculation of $a_{A_xB_y}(s)$ which describes the structure of the associated groups of atoms. However, we must take into account that a part of associates is decomposed upon melting and heating. Thus, a fraction of associates will decrease with the rise of temperature. For the quantative estimation of the fraction of associates we used thermodynamic data for the investigated melts [5]. Using for molten alloy entalpy and entropy of mixing we have estimated the fraction of associates in melt of stoichiometric concentration. Having determined this value one may calculate the fraction of associates at other concentrations. Fig. 5 shows a comparision of experimental structure factors with the calculated ones using the associated solution model. As can be seen from fig. 5, the experimental and calculated data are in agreement.

Thus, the X-ray investigation of liquid Co-Sn alloys shows that their atomic arrangement is determined by a tendency to associated groups of atoms located between indentical atoms. A $3d$-transition metal like structure dominantly determines the atomic arrangement in a wide concentration range.