АНАЛІЗ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe–Sn З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ RMCA

В. П. Казіміров, С. Ю. Смик
Київський університет імені Тараса Шевченка, хемічний факультет,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

(Отримано 24 вересня 1999 р.; в остаточному вигляді — 9 грудня 1999 р.)

Рентґенографічним методом отримані криві структурного фактора та парного розподілу атомів для рідких сплавів системи Fe–Sn з умістом 0, 10, 26, 30.3, 39, 66.7, 80, 90 та 100 ат.% Sn. Експериментальні результати проаналізовано з використанням кривих парціяльних структурних факторів та парного розподілу атомів, отриманих для всіх сплавів за допомогою методу RMCA. Показано, що концентраційна область існування рідких сплавів може бути розділена на три відмінних у структурному плані інтервали: 0–10 ат.% Sn — структурнооднорідний розчин на основі заліза, 10–39 ат.% Sn та 66.7–100 ат.% Sn мікронеоднорідний розчин, компонентами якого є мікроугруповання з атомів заліза й олова з хемічною взаємодією між ними та мікроугруповання атомів олова з структурою, характерною для рідкого олова. Ближній порядок у другому концентраційному інтервалі характеризується як такий, що зберігає подібність до рідкого заліза, у третьому — до рідкого олова.

Ключові слова: структура, структурний фактор, парціяльні криві розподілу атомів, розплав, моделювання.

PACS number(s): 61.25.Mv

I. ВСТУП

Одним із методів аналізу структури багатокомпонентних невпорядкованих систем є метод парціяльних функцій, в основі якого лежить використання парціальних функцій розподілу атомів $g_{ij}(R)$ та парціяльних структурних факторів $a_{ij}(s)$.

Для найпростішого випадку двокомпонентного металічного розплаву опис структури досягається за допомогою трьох парціяльних функцій $g_{ij}(R)$ або $a_{ij}(s)$. При дифракційному експерименті отримують загальний структурний фактор (СФ) $a(s)$, що задається через лінійну комбінацію $a_{ij}(s)$ з відповідними коефіцієнтами:

$$\begin{aligned} a(s)-1 &= \frac{n_1^2 f_1^2(s)}{F^2(s)}\left[a_{11}(s)-1\right] \\ &+ \frac{2n_1 n_2 f_1(s) f_2(s)}{F^2(s)}\left[a_{12}(s)-1\right] \qquad (1) \\ &+ \frac{n_2^2 f_2^2(s)}{F^2(s)}\left[a_{22}(s)-1\right], \end{aligned}$$

де n_i, f_i^2 — мольна доля та атомний фактор i–го компонента у сплаві відповідно, $F_2 = n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2$ — усереднений за складом атомний фактор сплаву.

З (1) випливає, що для знаходження $a_{ij}(s)$ необхідно мати систему з трьох незалежних рівнянь. В [1] було показано, що для цього необхідно провести для розплаву заданого складу три незалежних дифракційних експерименти з використанням рентґенівських променів, електронів та нейтронів або ж рентґенівських променів та нейтронів для розплаву з різним ізотопним складом. Ідея полягає в тому, що три експериментальні криві СФ будуть відрізнятися, згідно з (1), коефіцієнтами перед $a_{ij}(s)$ за рахунок використання випромінювання різної природи. Таким чином, принципово досягнути поставленої мети можна, однак практична реалізація такого підходу зіткнулася зі значними труднощами [2–4], що, передусім, зумовлено недостатньою точністю експериментальних даних та математичними труднощами при розв'язку системи рівнянь типу (1).

Різні варіянти експериментального визначення парціяльних функцій, як то: незалежність їх від концентрації, що дозволяє використовувати один вид випромінювання, але для трьох сплавів різного складу [5,6], або ж використання аномального розсіювання рентґенівських променів поблизу краю поглинання [7] — також мають украй обмежене застосування [3,4]. Фактично, надійно вдається визначити парціяльні СФ лише в області першого максимуму, усі подальші максимуми визначаються з такою похибкою, яка робить недоцільним розрахунок функцій $g_{ij}(R)$ через неможливість їх кількісної інтерпретації. Якщо ж до цього додати ще значні часові та матеріяльні затрати, то стає зрозумілим, чому останніми роками експериментальний підхід до визначення парціяльних функцій у зазначених вище варіянтах перестали застосовувати при дослідженнях бінарних розплавів.

Поряд з цим значного поширення набули енерґодисперсійний метод та метод з використанням дифракції нейтронів високих енерґій, які дозволяють отримувати СФ до $s_{\max} > 30.0$ Å, а отже, і функцію розподілу атомів, з великою роздільною здатністю [8] в області першого координаційного максимуму. Метод дає хороші результати для аморфних сплавів зі значною різницею атомних радіусів компонентів, наприклад Fe–B, Pd–Si, дозволяючи визначати безпосередньо з функції розподілу парціяльні відстані R_1(Fe–Fe) (R_1(Pd–Pd)) та R_1(Fe–B) (R_1(Pd–Si)) та відповідні парціяльні координаційні числа. Однак і ці методи не дають змоги отримувати криві $a_{ij}(s)$, а отже, і $g_{ij}(R)$, у широкому інтервалі кутів розсіювання з метою їх подальшого використання для розрахунку фізико–хемічних властивостей рідких сплавів у рамках існуючих теоретичних наближень.

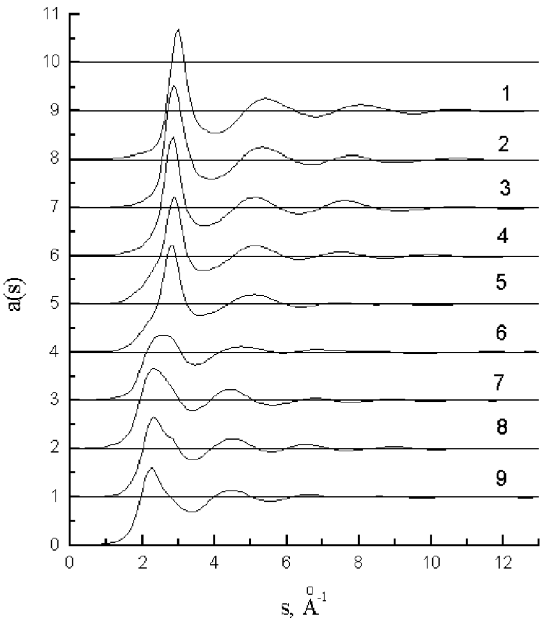

Рис. 1. Експериментальні криві структурного фактора $a(s)$ для розплавів системи залізо–олово: 1 — 0.0, 2 — 10.0, 3 — 26.0, 4 — 30.3, 5 — 39.0, 6 — 66.7, 7 — 80.0, 8 — 90.0, 9 — 100 ат.% Sn.

Із модельних підходів слід указати на модель твердих сфер [9], яка дозволяє в межах заданого потенціялу отримати точні аналітичні вирази для розрахунку $a_{ij}(s)$. Статистичні методи — Монте–Карло та молекулярної динаміки — в принципі можуть бути використані для розв'язання цього питання, однак вони потребують знання потенціялу взаємодії, який для конденсованного стану, власне кажучи, невідомий.

Останніми роками інтенсивного розвитку набув метод RMCA (Revers Monte–Carlo approximation) — обернений метод Монте–Карло [10], який для знаходження рівноважної конфіґурації атомів використовує мінімізацію за експериментальним СФ із застосуванням класичного алґоритму методу Монте–Карло. Для отриманої конфіґурації, яка найліпше описує експериментальний СФ, можна розрахувати $g_{ij}(R)$ та $a_{ij}(s)$ і провести їх детальний аналіз. Точність отриманих функцій визначена точністю експериментальної кривої СФ. Такий підхід ми використали для аналізу структури розплавів системи залізо–олово.

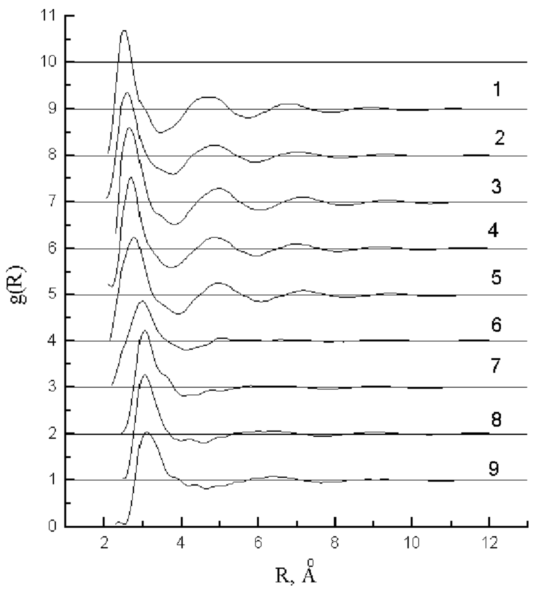

Рис. 2. Криві парного розподілу атомів $g(R)$ для розплавів системи залізо–олово: 1 — 0.0, 2 — 10.0, 3 — 26.0, 4 — 30.3, 5 — 39.0, 6 — 66.7, 7 — 80.0, 8 — 90.0, 9 — 100 ат.% Sn.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Криві інтенсивности розсіяного випромінювання були отримані від вільної поверхні рідкого зразка з використанням MoK_α–випромінювання, монохроматизованого парою збалансованих диференціяльних Zr–Y фільтрів, виготовлених з оксидів відповідних металів, що має певні переваги перед металічними фільтрами [11]. Досліджено сплави з умістом 0, 10, 26, 30.3, 39, 66.7, 80, 90 та 100 ат.% Sn як при температурах поблизу лінії ліквідус, так і при вищих (табл. 1). Криві структурного фактора та парного розподілу атомів, отриманих при температурах поблизу лінії ліквідус, наведені на рис. 1–2 відповідно, значення структурних параметрів — у таблиці 1, де s_1 — положення першого максимуму кривих $a(s)$, R_1 та A_1 — положення та значення площі першого максимуму кривих радіяльного розподілу. В останньому випадку розрахунок проводили при симетричному розділенні максимуму ($A_1^{\text{сим}}$) та інтеґруванні до першого мінімуму ($A_1^{\min}$). Характер отриманих кривих дає змогу виділити дві концентраційні області — 0–39 ат.% Sn та 66.7–100 ат.% Sn, причому в першій із них форма кривих слабо залежить від зміни складу сплавів і зберігає подібність до відповідних кривих чистого заліза, тоді як у другій спостерігаємо значну трансформацію із зміною концентрації. Добавка заліза до олова приводить до значного зменшення кореляції в положенні атомів розплаву, обмежуючи розмір області впорядкування першою координаційною сферою (розплави з умістом 80 та 66.7 ат.% Sn). Не виключено, що такий характер ближнього порядку зумовлений формуванням у розплаві мікроугруповань із структурою сплаву з умістом 66.7 ат.% Sn, якому відповідає інтерметалід $FeSn_2$ [12].

Sn, ат.%	T,K	ρ, Å^{-3}	S_1, Å^{-1}	R_1, Å	$A_1^{\text{сим}}$	$A_1^{\min}$
0	1883	0.07503	2.96	2.56	8.2	12.6
10	1713	0.06924	2.86	2.65	7.7	14.0
	1923	0.06772	2.91	2.67	8.3	12.4
26	1513	0.06150	2.83	2.72	5.9	11.1
	1913	0.05886	2.81	2.68	5.0	9.7
30.3	1433	0.05970	2.87	2.73	5.5	9.5
	1513	0.05919	2.85	2.71	5.0	10.6
	1773	0.05752	2.85	2.73	5.4	8.0
39	1763	0.05295	2.80	2.85	7.1	10.3
66.7	1513	0.04220	2.58	3.07	6.5	7.5
80	1373	0.03817	2.31	3.08	5.3	9.1
	1773	0.03644	2.38	3.08	5.7	10.1
90	1333	0.03522	2.31	3.11	4.7	7.4
	1513	0.03452	2.34	3.14	5.0	6.6
100	1373	0.03263	2.25	3.16	4.9	7.7

Таблиця 1. Структурні параметри розплавів заліза з оловом.

Подальший аналіз проведено шляхом застосування методу RMCA до отриманих результатів з метою розрахунку парціяльних кривих $a_{ij}(s)$ та $g_{ij}(R)$, що дасть змогу ґрунтовніше дослідити вплив компонентів на структуру розплаву. Мінімальне зближення атомів обмежено величинами 2.05Å для $\sigma_{\mathrm{Fe-Fe}}$, 2.40Å для $\sigma_{\mathrm{Sn-Sn}}$ та 2.20Å для $\sigma_{\mathrm{Fe-Sn}}$, причому в перших двох випадках значення взято із кривих $g(R)$ чистих компонентів. Вихідну конфіґурацію атомів задано випадковим чином, число атомів в основній комірці дорівнювало 5000. Отримані криві $g_{ij}(R)$ та $a_{ij}(s)$ наведені на рис. 3–4. Проаналізуємо отримані результати. Видно, що в сплаві з 10 ат.% Sn криві $g\mathrm{Fe-Fe}(R)$ та $g_{\mathrm{Fe-Sn}}(R)$ повністю збігаються між собою та з відповідною кривою для рідкого заліза, однак положення першого максимуму (R_1(Fe–Fe)=R_1(Fe–Sn)=2.60Å> R_1(Fe)= 2.56Å) дещо зсувається в бік більших значень. Це можливо, якщо атоми олова займають положення атомів заліза, утворюючи структуру за типом твердого розчину заміщення. Зважаючи на те, що атомний радіус олова значно більший, ніж для заліза, слід чекати збільшення R_1(Fe–Fe) у сплаві порівняно з чистим залізом. З іншого боку, враховуючи рівність R_1(Fe–Fe)=R_1(Fe–Sn), можна говорити про наявність хемічної взаємодії між атомами заліза та олова, що своєю чергою пояснює характер кривої $g_{\mathrm{Sn-Sn}}(R)$. Подальше збільшення вмісту олова (криві 3–5 на рис. 4) приводить до поступового розмивання першого максимуму кривих $g_{\mathrm{Fe-Fe}}(R)$ та $g_{\mathrm{Fe-Sn}}(R)$ з невизначеністю його положення в сплаві з умістом 39ат.% Sn. Аналогічних змін зазнають відповідні криві $a_{ij}(s)$ (рис. 3). Водночас крива $a_{\mathrm{Sn-Sn}}(s)$ зсувається в бік менших значень s, характерних для кривої $a(s)$ чистого олова. Як результат указаних трансформацій слід розглядати розщеплення першого максимуму кривої $g_{\mathrm{Sn-Sn}}(R)$ на два піки при вмісті 39 ат.% Sn (крива 5, рис. 4), перший з яких знаходиться на 2.50–2.60Å, а другий — на 2.85Å, що вказує на поступове формування в розплавах мікрообластей зі структурою чистого олова. На підставі отриманих результатів можна говорити, що цей процес починається, коли вміст олова перевищує 10 ат.% (крива 3 на рис. 3).

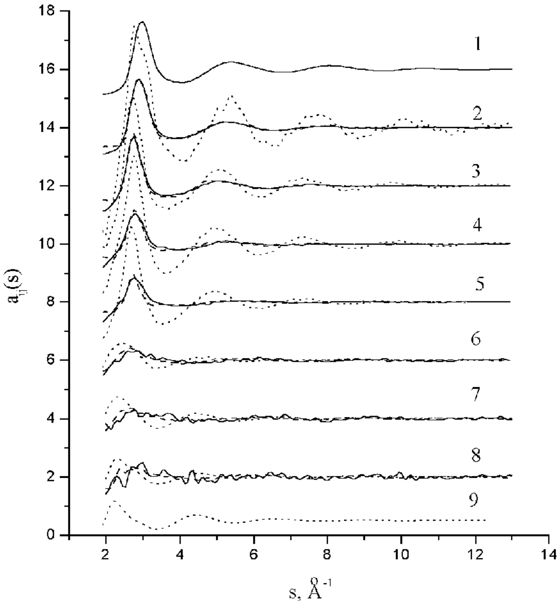

Рис. 3. Криві парціяльних (— Fe–Fe, - - - Fe–Sn, ··· Sn–Sn) структурних факторів $a_{ij}(s)$ для розплавів системи залізо–олово, отримані методом RMCA: 1 — 0.0, 2 — 10.0, 3 — 26.0, 4 — 30.3, 5 — 39.0, 6 — 66.7, 7 — 80.0, 8 — 90.0, 9 — 100 ат.% Sn.

Процес деґрадації кривих $a_{\mathrm{Fe-Fe}}(s)$, $a_{\mathrm{Fe-Sn}}(s)$ та $g_{Fe-Fe}(R)$, $g_{Fe-Sn}(R)$ продовжується при збільшенні вмісту олова до 66,7 ат.% і далі до 90 ат.% (криві 6–8 на рис. 3–4). Відповідні криві $a_{\mathrm{Sn-Sn}}(s)$ та $g_{\mathrm{Sn-Sn}}(R)$ усе більше набувають вигляду, характерного для чистого олова, однак форма першого максимуму кривої $g_{\mathrm{Sn-Sn}}(R)$ при вмісті 66.7 та 80 ат.% Sn вказує на наявність коротких відстаней в області 2.5–2.6Å, що відповідають взаємодії між атомами заліза та олова. У розплавах з умістом 80 та 90 ат.% Sn атоми заліза, як видно з рис. 3–4, розподілені в об'ємі рідкого зразка випадковим чином.

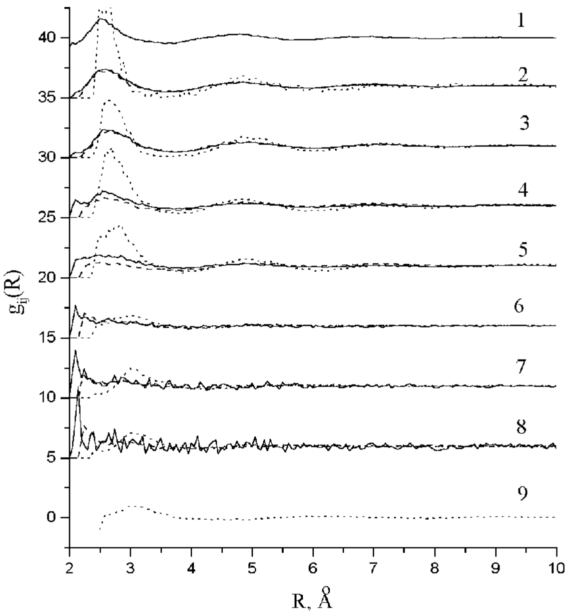

Рис. 4. Криві парціяльних (— Fe–Fe, - - - Fe–Sn, ··· Sn–Sn) функцій парного розподілу $g_{ij}(R)$ для розплавів системи залізо–олово: 1 — 0.0, 2 — 10.0, 3 — 26.0, 4 — 30.3, 5 — 39.0, 6 — 66.7, 7 — 80.0, 8 — 90.0, 9 — 100 ат.% Sn.

III. ВИСНОВКИ

Проведене дослідження дає підстави говорити про наявність хемічної взаємодії між атомами заліза та олова в рідких сплавах в усій концентраційній області. При вмісті олова до 10 ат.% утворюється структурно однорідний розчин на основі заліза з однаковими відстаннями між атомами різних компонентів. На кривих $a_{ij}(s)$ та $g_{ij}(R)$ відсутні докази існування мікроугруповань з іншим типом упорядкування атомів. Отриманий результат узгоджується з діяграмою стану досліджуваної системи, згідно з якою максимальна розчинність олова в залізі складає 9.8 ат.% [12]. Подальше збільшення вмісту олова приводить до формування в розплавах мікроугруповань атомів олова з власною структурою ближнього порядку та міжатомною відстанню близько 3.1Å. Таким чином, у розплавах при $n_{\mathrm{Sn}} > 10$ ат.% співіснують мікроугруповання атомів різного сорту з хемічною взаємодією між ними та структурою ближнього порядку на основі рідкого заліза і мікроугруповання атомів олова. Наявність мікроугруповань першого типу в усій концентраційній області створює передумови для кристалізації цілої низки інтерметалідів при охолодженні рідких сплавів [12]. Ми не знайшли підтверджень існування в розплавах атомних мікроугруповань зі структурою ближнього порядку за типом інтерметалідів Fe_3Sn та $FeSn_2$, однак слід зауважити, що для структури Fe_3Sn $R_1^{\text{сер}}$(Fe-Fe)=$R_1^{\text{сер}}$(Fe-Sn)=2,55Å, які збігаються з отриманими значеннями для вказаних відстаней у мікроугрупованнях різносортних атомів. Однак для цієї ж фази R_1(Sn-Sn)=3.83Å, яке не має аналога в розплаві. Отже, можна говорити про наявність хемічного впорядкування в розплавах заліза з оловом, однак в іншому розумінні, ніж у праці [13]. Ураховуючи сказане, слід зауважити, що таке визначення характеру атомного впорядкування для дослідженої системи є неповним.

Зважаючи на структурну мікронеоднорідність розплавів, у цілому зазначимо, що ближній порядок у концентраційній області 0–39 ат.% Sn може бути охарактеризований як такий, що зберігає подібність до структури рідкого заліза; ближній порядок розплавів у концентраційній області 66.7–100 ат.% Sn значною мірою подібний до рідкого олова. На підставі цього можна вважати, що саме така суттєва відмінність у структурі розплавів указаних концентраційних областей, можливо, є причиною розшарування в рідкому стані [12].

[1] D. T. Keating, J. Appl. Phys. **34**, 923 (1963).
[2] P. Andonov, M.–C. Bellisent–Funel, R. Bellisent, G. Tourand, J. Phys. F **12**, 2757 (1982).
[3] Д. К. Белащенко, *Структура жидких и аморфных металлов* (Металлургия, Москва, 1985).
[4] В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский и др., *Аморфные металлические сплавы* (Наукова думка, Київ, 1987).
[5] N. C. Halder, C. N. G. Wagner, J. Chem. Phys. **47**, 4385 (1967).
[6] H. F. Buhner, S. Steeb, Z. Naturforsch. **25a**, 1862 (1970).
[7] Y. Waseda, S. Tamaki, Philos. Mag. **32**, 851 (1975).
[8] Y. Waseda, Progr. Mater. Science **26**, 1 (1981).
[9] Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В.Е. Федоров, *Физика жидких металлов* (Вища школа, Київ, 1979).
[10] R. L. McGreevy, L. Pusztai, Molecular Simulation **1**, 359 (1988).
[11] W. Bol, J. Sci. Imstrum. **44**, 736 (1967).
[12] О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Наукова думка, Київ, 1986).
[13] С. И. Мудрый, М. С. Комарницкий, В. П. Гальчак, Расплавы № 1, 84 (1992).

ANALYSIS OF STRUCTURE OF MOLTEN Fe–Sn ALLOYS WITH RMCA METHOD APPLICATION

V. P. Kazimirov, S. Yu. Smyk
Kyiv Taras Shevchenko University, Chemical Department,
60 Volodymyrska Str., Kyiv, UA–01033, Ukraine
E–mail: smyk@akcecc.kiev.ua

Experimental structure factors and radial distribution functions have been obtained by using of X–ray diffraction for liquid binary Fe–Sn alloys with 10.0, 26.0, 30.3, 39.0, 66.7, 80.0 and 90.0 at.% Sn at above liquidus temperatures. Partial structure factors and partial radial distribution functions have been obtained by RMCA simulation of the structure of liquid alloys. The analysis of the received results shows the structures of liquid alloys respond to regions 0–10 at.% Sn, 10–39 at.% Sn and 66.7–100 at.% Sn with different atomic arrangement.