

З.М. Олійник, А.В. Королишин, С.І. Мудрий

Хімічне впорядкування в розплаві $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, м. Львів, 79005,
andrykorol@gmail.com

Методом X-променевої дифрактометрії досліджено структуру ближнього порядку розплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ за температури 1235; 1260 і 1335 К. Проаналізовані експериментальні структурні фактори та функція радіального розподілу атомів. Показано, що структура розплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ є мікронеоднорідною, основними структурними одиницями якої є хімічно упорядковані кластери та самоасоційовані групи атомів In.

Ключові слова: розплави, ближній порядок, кластер, сплави на основі нікелю.

Стаття постуила до редакції 04.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

Вступ

Сплави In-Ni привертають увагу дослідників завдяки їх сучасному та потенційному застосуванню в електроніці. Фазова діаграма системи In-Ni містить декілька інтерметалевих фаз, більшість з яких - стехіометричні (Ni_3In , Ni_2In , NiIn , Ni_2In_3 і Ni_3In_7). Високотемпературні форми Ni_2In і NiIn , а також Ni_3In_9 нестехіометричні. Проміжні ϵ - та β -фази володіють максимумами на кривій ліквідус, і вони формуються з рідкого стану. ϵ -фаза - це розчин на основі Ni_2In , а також має гексагональну структуру, тоді як β -фаза володіє структурою типу CsCl [1]. Як видно з фазової діаграми, ці дві фази утворюються з рідкого стану і мають найбільш широкі області однорідності. Тому при охолодженні від рідкого стану до температури, що відповідає твердому стану, відбувається утворення різних фаз з хімічним упорядкуванням атомів. Слід зазначити, що в цій системі існує гексагональна структура типу Ni_2In , яка є характерною для багатьох сплавів (AgAsBa, LiBC, Fe_2Sn , $\text{MnNiGe}_{1,05}$ і більше). Наприклад, подібний вид структури мають сполуки, що володіють барокалоричним ефектом, великим негативним коефіцієнтом теплового розширення і проявляють магнітокалоричні властивості [2, 3]. Цей вид структури може формуватися не лише при рівноважних термодинамічних умовах, але й при одержанні полікристалічних стрічок шляхом гартування за допомогою технології швидкого охолодження розплаву на диску, що обертається [4]. Враховуючи ці особливості, цікаво вивчити, як

перетворюється ближній порядок такого роду структури в рідкому стані, коли температура знижується до точки кристалізації. Крім того, існує загальний інтерес з точки зору структури розплавів інтерметалічних фаз, розуміння структури яких ще далеке до завершення та чіткості.

Обидва складові елементи сплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ - Ni та In демонструють істотно різні структурні фактори (СФ). Положення головного максимуму СФ для In - $2,30 \text{ \AA}^{-1}$, тоді як для Ni він рівний $3,10 \text{ \AA}^{-1}$. Тому можна припустити, що при формуванні структури сплаву атомне оточення кожного елемента зазнає значної трансформації при сплавленні не тільки в твердому стані, як це видно з фазової діаграми, але і в рідкому стані ще до кристалізації. Таке припущення було підтверджено результатами дослідження загартованих з рідкого стану сплавів, яке показало утворення ϵ і β - метастабільних фаз [5].

I. Експеримент

Зразки для експериментального дослідження методом X-променевої дифракції були отримані з Ni і In з чистотою 99,99%. Кварцові капсули з відповідною кількістю елементів були очищені, промиті аргоном і герметично закриті. Після цього вони були розплавлені та гомогенізовані.

Дифракційні вимірювання проводилися в режимі відбивання. Для отримання монохроматичного X-променевого випромінювання ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) використовувався графітовий монохроматор. Всі вимірювання проводилися під тиском 50 мбар гелію,

щоб зменшити випаровування розплавів та уникнути їх окислення. Загальна інтенсивність розсіювання реєструвалася в діапазоні $5^\circ < \Theta < 90^\circ$ зі змінним кроком. Відносна статистична похибка вимірюваних точок становить менше 2 %.

II. Результати та дискусія

Профіль СФ для розплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ при трьох температурах істотно відрізняється від аналогічних кривих для рідких чистих елементів - індію та нікелю (рис. 1). Вони мають помітно меншу висоту і значно більшу ширину. Ці особливості існують при трьох різних температурах і вказують на високу стійкість такого ближнього порядку до зміни температури. Як видно з рис. 1 і таблиці 1, основне положення піку СФ для розплаву лежить між відповідними значеннями рідкого нікелю та індію, що вказує на відсутність структури, подібної до структури будь-якого з чистих елементів. Якщо порівнювати СФ, який розрахований згідно моделі про переважаюче

розташування односортних атомів з експериментальними, то не спостерігається узгодження між ними. Інша модель, яка припускає статистичний розподіл атомів, також не здатна проінтерпретувати експериментальні дані. Більше того, якщо такий розподіл дійсно існує, відповідно можна спостерігати топологічне розупорядкування при нагріванні або упорядкування при охолодженні. Експериментальні СФ не проявляють значної температурної залежності, що дозволяє припустити, що хімічне впорядкування зменшує ефект температурного розупорядкування атомного розташування.

Інша особливість експериментальних СФ це наявність малого напливу на лівій гілці основного максимуму, положення якого близьке до основного максимуму СФ для рідкого In. Тому можна припустити що структура розплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ є неоднорідною і складається щонайменше з двох видів структурних одиниць, одна з яких це кластери чистого In. Для припущення цього припущення ми провели інтерпретацію профілю головного

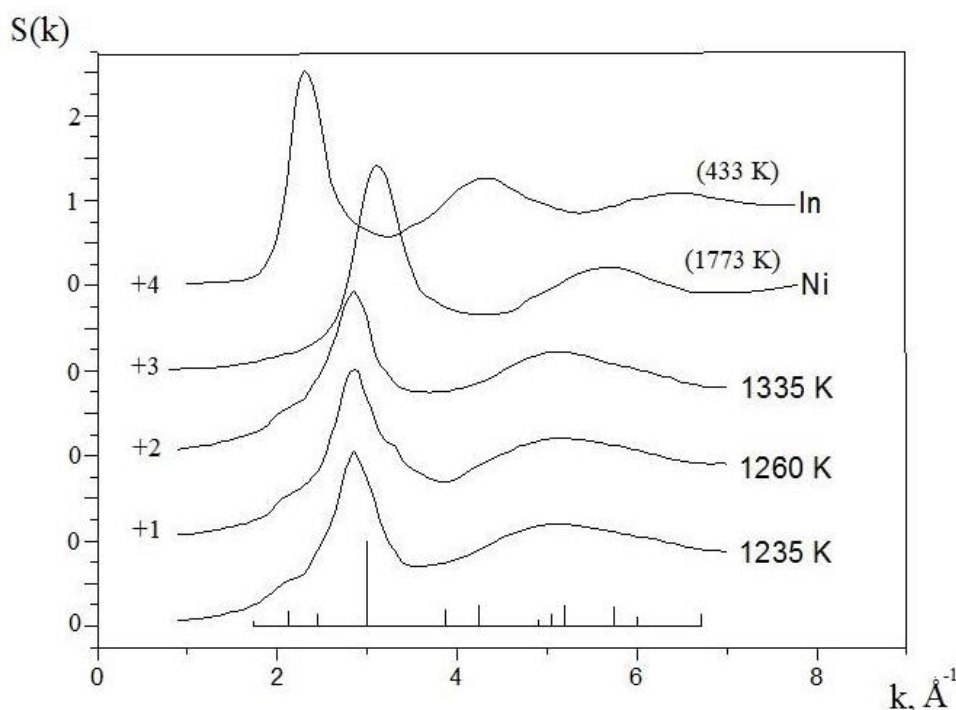


Рис. 1. Структурні фактори розплаву та дифракційні рефлекси сполуки Ni_2In .

Таблиця 1

Структурні параметри розплавів $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$, In і Ni

Розплави	T, K	$k_1, \text{Å}^{-1}$	$k_2, \text{Å}^{-1}$	k_2/k_1	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	r_2/r_1	Z_{\min}	Z_{sym}
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1235	2,85	5,15	1,81	2,69	4,72	1,75	12,1	10,4
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1260	2,84	5,15	1,81	2,66	4,66	1,75	11,2	10,2
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1335	2,85	5,15	1,81	2,69	4,72	1,75	10,2	9,7
Ni	1773	3,10	5,70	1,54	2,53	4,70	1,86	11,6	
In	433	2,30	4,32	1,88	3,23	6,10	1,89	11,6	

k_1, k_2 - положення першого та другого піків СФ;
 r_1, r_2 - радіуси першої та другої координаційних сфер;
 Z - координаційне число.

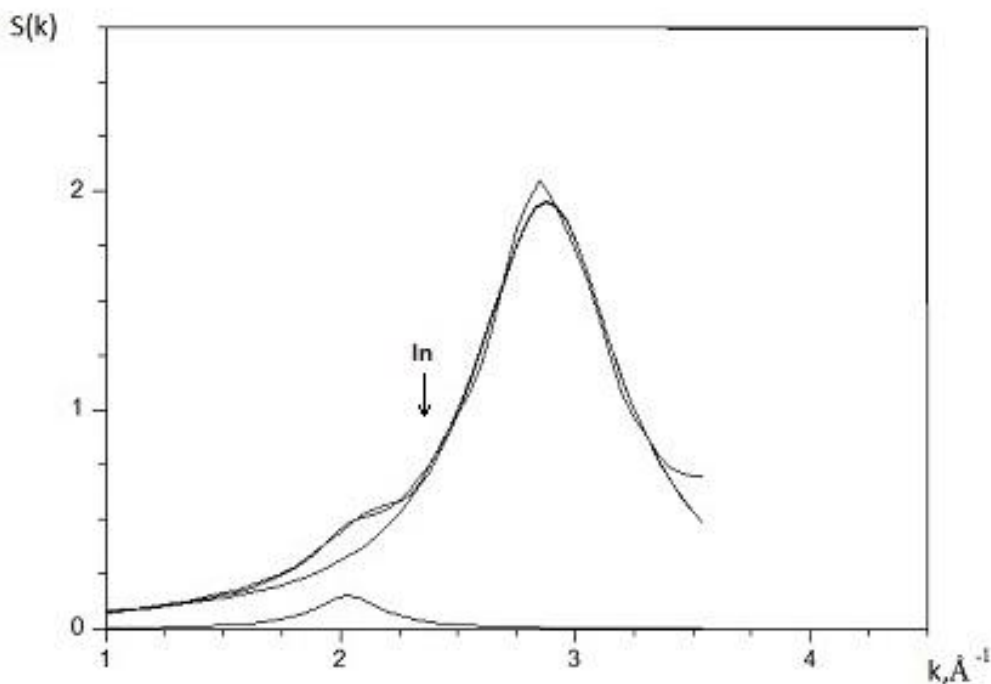


Рис. 2. Інтерпретація головного максимуму СФ розплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ за 1235 К як адитивної суми двох кривих Гауса.

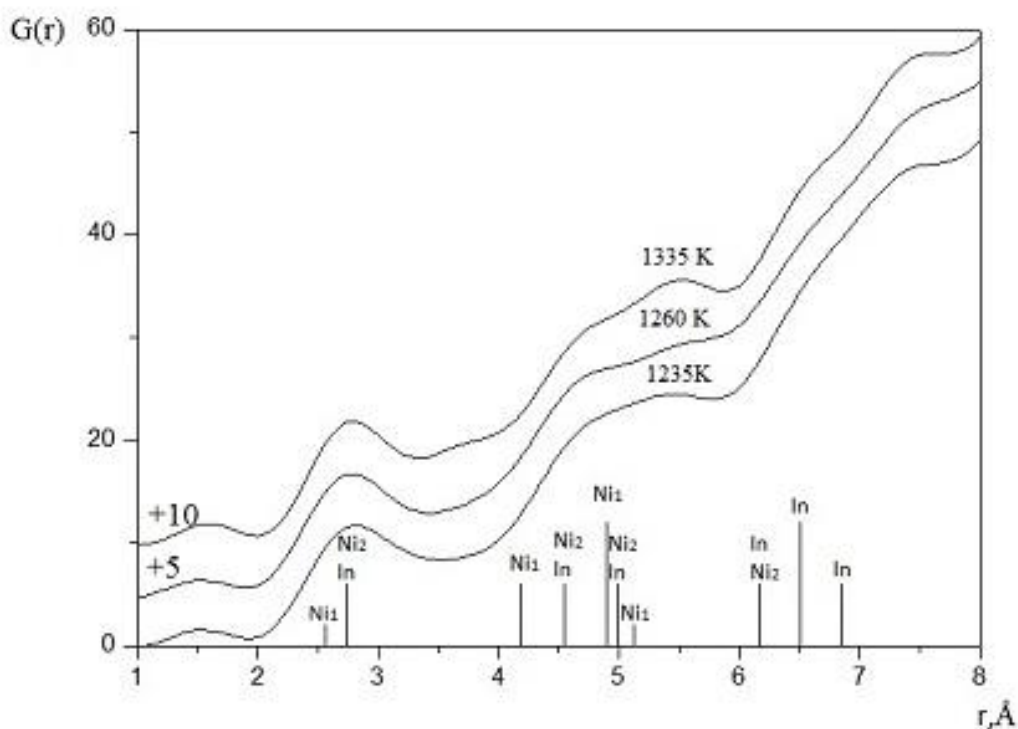


Рис. 3. Положення максимумів в експериментальних функцій радіального розподілу в порівнянні з віддальми до найближчих атомів в кристалічному Ni_2In .

максимуму, як адитивну суму двох кривих Гауса. Одна з них розташована в області менших значень хвильового вектора має положення більше $2,0 \text{ \AA}^{-1}$ що значно менше, ніж для рідкого In (рис. 2). Тому припущення про існування малих кластерів чистого In не підтверджується. Враховуючи тенденцію до хімічного впорядкування завдяки переважаючій взаємодії різносортих атомів, що впливає з термодинамічних вимірювань, згідно яких

інтегральна ентальпія змішування показує велике негативне значення [4], ми порівняли положення дифракційних піків і їх відносну інтенсивність для структури типу Ni_2In з положеннями СФ рідкого сплаву $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ (рис. 1). Спостерігається добре узгодження між ними.

Також ми провели порівняння положень максимумів експериментальних функцій радіального розподілу атомів з міжатомними віддальми в

кристали Ni_2In (рис. 3). Легко бачити добру кореляцію між ними. Тому, міжатомні відстані Ni-Ni і Ni-In є найбільш виражені в функції атомного розподілу, порашованій з експериментального СФ. Інший сорт відстаней In-In не відповідають максимумам експериментальної функції атомного розподілу.

Ми також оцінили різницю атомних радіусів складових елементів. Для індію значення атомного, ковалентного та іонного радіусів відповідно (0,166; 0,144 і 0,081 нм) переважають відповідні величини для нікелю (0,124; 0,115; 0,069 нм). Тому відношення $r_{\text{In}}/r_{\text{Ni}}$ є більше 1,3, але беручи до уваги, що рідкий сплав $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ проявляє металічну поведінку [4], таке співвідношення буде більш коректним у нашому випадку, якщо використати величину металічних радіусів. Ці параметри ми визначали, як половину радіуса першої координаційної сфери r_1 , яка оцінювалась з парної кореляційної функції. Тому величина відношення металічних радіусів була визначена 1,28 і є майже однаковою з відношеннями інших видів радіусів, визначених в твердому стані. Різниця електронегативностей для подвійної системи In-Ni є малою і рівна 0,1. Такі величини цих параметрів дозволяє зробити припущення, що існують умови для формування гетеро координаційного ближнього порядку з щільним атомним розподілом.

Такі особливості а також існування широкої області гомогенності для ϵ -фази на фазовій діаграмі дозволяє зробити припущення, що перед

кристалізацією рідкий сплав намагається створити перед-кристалізаційні умови формування цієї фази, в якій при кристалізації вміст індію трохи більший, ніж в кристалічній гексагональній структурі Ni_2In . З цієї причини неоднорідна структура розплаву трансформує свій атомний розподіл безпосередньо перед перетворенням в твердий стан, що призводить до утворення незначного відхилення складу в кластері, ніж у структурних одиницях Ni_2In . Можна також зробити висновок, що широка область неоднорідності β -фази пов'язана з вищезазначеними особливостями структури ближнього порядку в рідкому стані.

Висновки

Рідкий сплав $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ має атомний розподіл, основною ознакою якого є наявність хімічного упорядкування атомів, які володіють високою термічною стійкістю структури. Ближній порядок в рідкому стані має подібні параметри до кристалічної комірки Ni_2In . Атомний розподіл в розплаві $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ припускає незначне його перетворення при кристалізації, коли відбувається формування ϵ -фази.

Олійник З.М. - аспірант кафедри фізики металів;
Королюшин А.В. - доцент, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів;
Мудрий С.І. - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagram (Metals Park, OH: ASM. 1990).
- [2] Rong-Rong Wu , et. al. Scientific Reports volume 5, 18027 (2015) (doi:10.1038/srep18027).
- [3] Gerardo Daniel-Pérez, et. al. Journal of Applied Physics 115, 17A920 (2014) (doi:10.1063/1.4864435).
- [4] J. Schmid, Zeitschrift fur Metallkunde 86(12), 877-881, (1995).
- [5] A. Rhazi, J. Auchet and J. G. Gasser, J. Phys: Condens. Matter 9, 10115-10120 (1997) (doi:10.1088/0953-8984/9/46/009).
- [6] R.C. Ruhl, B.C. Giessen, M. Cohen, N. J. Grant, Mat.Sci. Eng. 2(6) 314 (1968) (doi:10.1016/0025-5416(68)90050-5).

Z.M. Oliinyk, A.V. Korolyshyn, S.I. Mudry

Chemical Ordering in $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ Liquid Alloy

Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, 79005, Ukraine, andrykorol@gmail.com

Short range order structure of liquid $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ alloy has been studied by means of X-ray diffraction method at temperatures 1235; 1260 and 1335 K. Experimental structure factors and radial atomic distribution function are analyzed. It is shown that structure of $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ in liquid state reveals chemical ordering, like to Ni_2In type structure.

Key words: molten alloys , structure of melts, cluster, Ni-based alloys.