ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 277-279

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 277-279

УДК 539.266+669018

ISSN 1729-4428

М.М. Клим, С.І. Мудрий, І.І. Штаблавий

Структура сплавів системи мідь-марганець

Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, м. Львів, 79005, Україна
E-mail: shtihor@rambler.ru

Рентгенографічним методом досліджена структура ближнього порядку розплавів Cu-Mn в концентраційному інтервалі 5÷70 ат % Mn. Проаналізовано структурні фактори і функції радіального розподілу з використанням структурних моделей. Структурний стан збагачених міддю розплавів Cu-Mn визначається самоасоційованими угрупуваннями атомів компонент системи. В розплавах з вмістом 5; 10 і 36,5 ат % Mn формується атомарний розчин, для якого характерне заміщення атомів міді атомами марганцю.

Ключові слова: ближній порядок, структурний фактор, функція радіального розподілу.

Стаття поступила до редакції 07.02.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

Мідь і марганець є представниками ряду 3d-перехідних елементів і характеризуються повністю заповненою 3d-оболонкою. Кристалічна структура марганцю описується ОЦК-граткою, а структура міді є щільноупакованою на основі ГЦК-гратки. Головний максимум структурних факторів (СФ) рідких Cu і Mn є симетричний і за формою подібний до першого максимума СФ рідких щільноупакованих металів. На кривій структурного фактора a(k) перший максимум рідкої міді розміщений при $k_1 = 3{,}00$ Å^{-1}, а рідкого Mn при 2,83 Å^{-1}. Положення другого максимуму СФ марганцю зміщене в малокутову область (5,19 Å^{-1}) у порівнянні із значенням $k_2 = 5{,}46$ Å^{-1}, що відповідає положенню другого максимуму кривої a(k) міді при температурі 1423 К. Відношення k_2/k_1 для рідких Cu і Mn відповідно дорівнюють 1,82 і 1,83. Незначні відмінності мають також значення параметрів ближнього порядку рідких міді та марганцю, які обчислені за функціями радіального розподілу атомів (ФРРА). Середні міжатомні віддалі r_1(Cu) = 2,57 Å і r_1(Mn) = 2,67 Å, а координаційні числа Z(Cu) = 11,3 і Z(Mn) = 10,9. Структура ближнього порядку рідких Cu і Mn добре описується моделлю рідини твердих кульок із значенням коефіцієнта упаковки η = 0,468 [1]. Обчислене в рамках цієї моделі координаційне число (Zтеор = 10,5) близьке до експериментальних значень Z рідких міді та марганцю.

Подібність структури і фізичних властивостей марганцю і міді відображує фазова діаграма стану подвійної системи мідь-марганець [2]. Лінії ліквідус і солідус розміщені близько одна одної і утворюють мінімум, якому відповідає сплав з вмістом ≈ 37 ат.% Mn при температурі 1143 К. Таким чином, діаграма стану системи Cu-Mn поєднує особливості двох типів діаграм: евтектик і систем з неперервним рядом твердих розчинів.

Методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії досліджена структура ближнього порядку розплавів Cu-Mn з вмістом 5; 10; 36,5; 50; і 70 ат.% Mn при температурах, які на 5 К вищі за лінію ліквідус. За кривими інтенсивності когерентного розсіяння досліджуваними розплавами, які отримані в мідному K_α випромінюванні, побудовані структурні фактори (рис.). СФ розплаву Cu-Mn (5 ат.% Mn) за загальним виглядом, профілем основного інтерференційного максимуму та його положенням є близький до структурного фактора чистої міді. Головний максимум кривої a(k) розміщений при 2,97 Å^{-1}, тобто незначно зсунутий в бік значення k_1 чистого марганцю. Додавання марганцю до 10,0 ат.% призводить до подальшого зміщення положення першого максимуму СФ в малокутову область і збільшення його півширини. Одночасно зміщується в сторону малих значень k положення другого максимуму кривої a(k). З аналізу структурних факторів випливає, що структурні зміни в ближній координації атомів не впливають на топологію ближнього порядку, а лише призводять до формування середньостатистичного атомного розчину, для якого характерне заміщення атомів міді атомами марганцю.

В розплавах з вмістом 36,5 і 50 ат.% Mn пологість лівої вітки головного максимуму СФ, яка властива першому максимуму кривої a(k) рідкої міді, проявляється в меншій мірі. Положення головного і другого максимумів структурного фактора наближаються до значень k_1 і k_2, при яких фіксуються максимуми кривої СФ рідкого марганцю. Ближній порядок таких розплавів при температурах

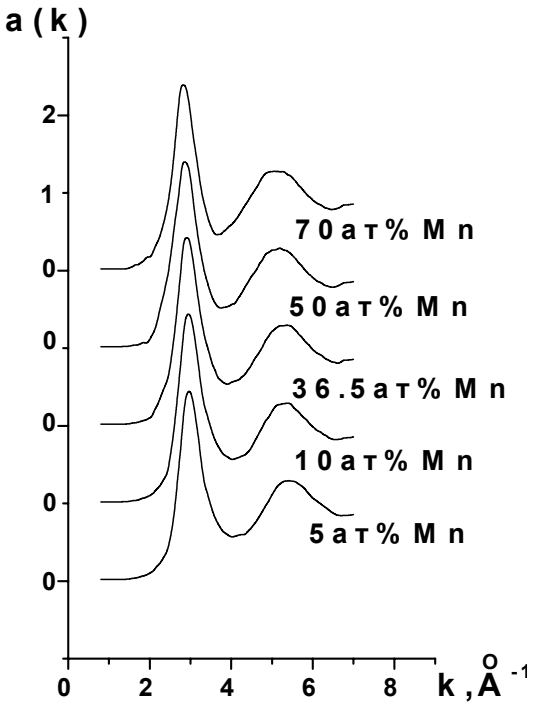

Рис. Структурні фактори розплавів мідь-марганець при температурах Тпл.+5 К.

Тпл+5 К трансформується за типом характерним розплавленому марганцю.

Головний максимум структурного фактора розплаву з концентрацією 70 ат.% Мп розміщений при $k_1 = 2{,}85$ Å^{-1}, а другий максимум при $k_2 = 5{,}15$ Å^{-1} є значно розмитий у порівнянні з таким максимумом кривої а(к) інших досліджуваних рідких сплавів Cu-Mn. Для розплавів з 36,5, 50 і 70 ат.% Mn відхилення k_1 від значень, які передбачає адитивна залежність, є від'ємною і дорівнює $-\Delta k = 0{,}03$ Å^{-1} Для рідких сплавів з вмістом 5 і 10 ат.% Mn аналогічна різниця є дещо меншою. Такі особливості структурного фактора розплавів Cu-Mn з різним вмістом атомів Mn зумовлені характером структурної кореляції в ближній координації атомів.

Додаткова інформація про ближній порядок розплавів Cu-Mn отримувалась шляхом аналізу функцій радіального розподілу атомів, які розраховувались Фур'є-перетворенням експериментальних структурних факторів. Найбільш імовірна міжатомна віддаль r_1 при додаванні атомів марганцю до міді зростає від 2,60 Å до 2,66 Å. Максимальне значення r_1 є майже таким як найближча міжатомна віддаль чистого марганцю. Така віддаль встановлюється між атомами в розплаві Cu-Mn еквіатомного складу та в рідкому сплаві з вмістом 70 ат.% Mn. Зростання радіуса першої координаційної сфери в збагачених марганцем розплавах Cu-Mn зумовлене сегрегацією атомів компонент системи в окремі структурні одиниці, поряд з якими існують мікроугрупування з іншим характером атомного розподілу.

Для підтвердження висновку про мікронеоднорідну будову рідких сплавів Cu-Mn, яка призводить відхилення структурного стану розплавів від структури середньостатистичного атомного розчину, проводилась модельна інтерпретація ФРРА. В рамках моделі з „квазіевтектичним" розподілом мікрообластей на основі чистих компонент системи та структурної моделі рідини з статистичним розподілом атомів Cu і Mn обчислена площа під першим координаційним максимумом ФРРА. Результати модельного аналізу та параметри експериментальних СФ і ФРРА наведені в табл.

Модельні значення площ Zевт. і Zст. є близькими, що зумовлено незначною різницею в розсіюючих здатностях компонент системи. З результатів модельного аналізу випливає, що ближній порядок розплавів Cu-Mn не має однієї тенденції відхилення від ідеального термодинамічного стану. Однак з врахуванням особливостей структурних факторів, профілю та положень їх максимумів можна стверджувати, що в розплавах Cu-Mn збагачених міддю найбільш імовірним є середньостатистичний розподіл атомів Cu і Mn, а в розплавах, в яких переважає вміст марганцю, можуть утворюватися „квазіевтектичні" угрупування атомів компонент системи. Утворення самоасоційованих мікрообластей типу Cu-Mn зумовлене особливостями електронної будови марганцю, внаслідок чого заповнені його 34-оболонки намагаються мінімізувати свій енергетичний стан шляхом формування ковалентного характеру хімічного зв'язку

Результати структурних досліджень розплавів мідь-марганець узгоджуються з експериментальними даними вимірювання теплот змішування [3]. Ця величина є від'ємною в інтервалі 0-25 ат.% Mn, а при інших концентраціях стає додатною. Абсолютні

Таблиця

Результати модельного аналізу та параметри експериментальних СФ і ФРРА

ат.% Мп	T, K	k_1, Å^{-1}	Δk_1, Å^{-1}	R_1, Å	r_2, Å	Zевт.	Zст.
5	1355	2,97	-0,01	2,58	11,2	10,9	11,3
10	1185	2,96	-0,02	2,60	11,1	10,8	11,2
36,5	1153	2,90	-0,03	2,64	11,0	10,7	11,0
50	1295	2,86	-0,03	2,65	11,0	10,6	10,9
70	1295	2,85	-0,03	2,66	10,8	10,5	10,7

значення ентальпії змішування є невеликими, що вказує на незначне відхилення розплавів Cu-Mn від атомарних розчинів.

[1] Е.Л. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров. *Физика жидких металлов*. Вища школа, К. 248 с. (1979).
[2] *Binary alloy phase diagrams.* / Ed by T. Massalsky. Amer. Soc. for Metals. Metals Park, Ohio, **1,2,** 2233 p. (1988).
[3] М.А. Турчанин, В.А. Кохан, С.В. Порохня. Калориметрическое исследование термодинамических свойств жидких сплавов медь-марганец // *Расплавы*, (2), сс. 17-18 (1994).

M.M. Klym, S.I. Mudry, I.I. Shtablavyi

Structure of Cu-Mn Alloys

Ivan Franko Lviv National University,
8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine
E-mail: shtihor@rambler.ru

Structure of Cu-Mn liquid alloys within concentration range 5÷70 at % Mn has been studied by means of X-ray diffraction method. Structure factors and pair correlation functions are analyzed. It was found that structural state of Cu-enriched melts is characterized by self-associated atomic distribution. Random atomic distribution occurs in liquid alloys, containing 5;10 and 36.5 at % of Mn.