

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Муратов Олексій Сергійович

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

**Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al-(TM)-Si
(TM — Mn, Fe, Co та Ni)**

02.00.04 — фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
м. Київ,
професор кафедри фізичної хімії.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія МОН України,
м. Краматорськ,
завідувач кафедрою технологій та обладнання ливарного
виробництва;
кандидат хімічних наук, доцент
Галушко Сергій Миколайович,
Уманський державний педагогічний університет імені Павла
Тичини МОН України, м. Умань,
доцент кафедри хімії, екології та методики їх навчання.

Захист дисертаційної роботи відбудеться «30» червня 2015 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58, к. 12).

Автореферат розісланий « » _____ 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Іщенко О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження структури розплавів на основі алюмінію привертає все більшу увагу дослідників та матеріалознавців, зважаючи на її значну роль у формуванні макровластивостей твердих сплавів. Алюмінієві сплави широко використовуються в машинобудівній, авіаційній, суднобудівній промисловості та в побуті, завдяки їх малій густині, легкості, корозійній стійкості, простоті обробки та виробництва різних деталей. Помітною подією у фізичному матеріалознавстві стало відкриття Шехтманом при швидкому охолодженні розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ нового класу матеріалів — квазікристалів. Структура цих речовин не підпорядковується класичним законам кристалографії і характеризується наявністю осей симетрії 5, 8, 10 та 12-го порядку, що приводить до втрати трансляційної симетрії із збереженням дальнього порядку. Зазначені структурні особливості квазікристалів визначають їх унікальні властивості, котрі, у поєднанні з пластичною або аморфною матрицею, дозволяють отримувати нові композиційні матеріали на основі алюмінію, які можуть помітно розширити їх застосування в точному машинобудуванні, приладобудуванні та у виробництві новітнього наукового обладнання.

Оскільки більшість сплавів на основі алюмінію отримують з рідкого стану шляхом лиття, актуальною є проблема дослідження структури розплавів і впливу умов їх охолодження на структуру та властивості отримуваних матеріалів.

Переважна більшість дифракційних досліджень стосується бінарних розплавів, що має, безперечно, важливе значення. Разом з тим відомо, що стабільні квазікристали отримані в трьохкомпонентних системах, а практично важливі аморфні матеріали є багатокомпонентними сплавами, що позитивно впливає на умови їх отримання та властивості. В зв'язку з цим важливим та актуальним є дослідження впливу природи третього компонента при додаванні до бінарного сплаву на формування структури та властивостей трьохкомпонентного розплаву. Окрім цього важливим є питання оцінки рівня кореляції між структурою граничних бінарних та потрібних розплавів.

Мотивація у виборі системи Al-TM-Si ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) полягає в тому, що ці сплави є похідними від бінарних сплавів, для яких було зафіксовано утворення квазікристалів. Також з літератури відомо, що додавання кремнію зумовлює покращення ливарних властивостей та полегшує утворення аморфної алюмінієвої матриці при швидкому загартуванні розплаву.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відповідності із держбюджетною темою № 06БФ037-05 „Нові наноструктурні матеріали для створення каталізаторів, сорбентів, сенсорів, молекулярних магнетиків, квазікристалічних та оксидних сплавів“ (№ держреєстрації 0106U005893).

Мета і завдання дослідження. Експериментальне дослідження та моделювання структури металічних розплавів для оцінки впливу характеру міжатомної

взаємодії в граничних бінарних системах на формування структури розплавів Al–TM–Si (TM = Mn, Fe, Co, Ni) та їх схильності до аморфізації.

Для цього було поставлено та розв'язано наступні задачі:

1. проведено рентгенодифракційне дослідження структури рідкого Si; бінарних розплавів Al–Fe з вмістом 14, 18, 22 та 30 ат.% Fe; Al–Si з вмістом 6, 10, 18, 21, 26, 35, 60 та 80 ат.% Si; Fe–Si з вмістом 22, 38, 44, 50 та 70 ат.% Si; Ni–Si з вмістом 40, 50 та 67 ат.% Si; потрійних розплавів Al–Mn–Si складу $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ (індекси в формулах відповідають ат.%), $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$, $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$ та $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$; Al–Fe–Si складу $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$, $\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$ та $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_4$; Al–Co–Si складу $\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$, $\text{Al}_{76}\text{Co}_{14}\text{Si}_{10}$ та $\text{Al}_{82}\text{Co}_{14}\text{Si}_4$; Al–Ni–Si складу $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{14}\text{Si}_{14}$, $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{14}\text{Si}_{11}$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{14}\text{Si}_4$;
2. методом Оберненого Монте Карло (ОМК) з використанням експериментальних дифракційних даних здійснено моделювання структури вищезазначених одно-, дво- та трьохкомпонентних розплавів; для рідких кремнію та алюмінію проведено моделювання методом молекулярної динаміки (МД);
3. для оцінки кількісних параметрів локального впорядкування атомів в досліджених розплавах проведено аналіз отриманих моделей статистично-геометричним методом Вороного-Делоне (ВД);
4. розроблена та протестована методика емпіричного розрахунку кривих когерентного розсіювання рентгенівських променів для потрійних розплавів з використанням експериментальних даних для відповідних граничних розплавів;
5. проведено комплексне дослідження зразків трьохкомпонентних сплавів Al–(TM)–Si (TM = Mn, Fe, Co, Ni), отриманих методом загартовування розплавів на поверхні мідного диску при швидкості охолодження $\sim 10^5$ °C/сек.

Об'єкт дослідження. Об'єктами дослідження були структура одно-, дво- та трьохкомпонентних розплавів, взаємозв'язок між ними, а також вплив локального атомного впорядкування у потрійних розплавах на їх схильність до аморфізації.

Предмет дослідження. Предметом дослідження були рідкий Al, Si, розплави бінарних систем Al–Si, Al–Fe, Fe–Si та Ni–Si, розплави та тверді зразки потрійних систем Al–(TM)–Si (TM = Mn, Fe, Co, Ni), отриманих при швидкому загартовуванні та ізотермічному відпалі.

Методи дослідження. В роботі використано метод дифракції рентгенівських променів від поверхні розплаву, рентгенофазовий аналіз, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), диференціальна скануюча калориметрія (ДСК), метод загартовування розплаву на поверхні мідного диску, що швидко обертається, методи оберненого Монте-Карло, молекулярної динаміки та Вороного-Делоне для реконструкції та аналізу структурних моделей розплавів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше отримані криві розсіювання для розплавів Al–Mn–Si, Al–Fe–Si та Al–Co–Si в області складів багатих Алюмінієм при температурах на 50, 150 та 250 °C вище лінії ліквідус, здійснено моделювання їх структури та проведено аналіз топологічних та метричних характеристик атомного впорядкування методом Вороного-Делоне.
2. Вперше здійснено моделювання структури та її детальний аналіз для розплавів Al–Ni–Si за допомогою методів ОМК та Вороного-Делоне.
3. Вперше ідентифіковано метастабільну фазу CoSi в зразках, отриманих при швидкому загартовуванні розплаву $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$, яка при відпалі взаємодіє з алюмінієм з утворенням рівноважних фаз Al_9Co_2 та Si.
4. Розроблена і протестована методика та програма емпіричного розрахунку кривих когерентного розсіювання для потрібних розплавів з використанням відповідних експериментальних кривих для граничних бінарних розплавів за методами Колера, Муггіану та Коліне.
5. Встановлено конкурентний вплив атомів Алюмінію та Силіцію на формування локальної атомної структури досліджених потрібних розплавів Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co та Ni).
6. Показана ефективність застосування мікронеоднорідної моделі при аналізі структури розплавів Al–Si та Fe–Si в широкому концентраційному інтервалі поблизу лінії ліквідус.

Практичне значення одержаних результатів. Дана робота є частиною більш загального фундаментального дослідження структури одно-, дво- та трьох-компонентних металічних розплавів, взаємозв'язку між рідким і твердим станом речовини, що виконується на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Отримані результати можуть бути використані як довідниковий матеріал, при розробці технологій, як вихідна модель для розробки та дослідження більш складних полікомпонентних систем, а також вивчення впливу домішок на структуроутворення технічно важливих сплавів алюмінію.

Особистий внесок здобувача. Полягає в проведенні рентгенодифракційного дослідження твердих та рідких зразків всіх досліджених сплавів, підготовці зразків (поліруванні) для ТЕМ-дослідження, використанні комплекту програм для реконструкції структурних моделей розплавів та їх аналізу, ідентифікації фазового складу твердих зразків, розробці програмного комплексу для емпіричного розрахунку кривих когерентного розсіювання потрібних розплавів, моделюванні структури рідкого кремнію методом молекулярної динаміки. Планування експерименту та обговорення результатів проводилося сумісно із науковим керівником д.х.н., проф. Казіміровим В.П. Проведення дифракційного експерименту та первинна обробка експериментальних даних проводилась сумісно із к.х.н., доц. Роїком О.С. та д.х.н., пров.н.с. Сокольським В.Е. Моделювання структури рідкого алюмінію методом молекулярної динаміки проводилося сумісно з к.х.н. Самсонніковим О.В. Обробка експериментальних даних для розплавів Al–Fe–Si, Al–Si, Al–Fe та Fe–Si

проводилася сумісно із студентом Яковенко О.М. Розрахунок ентальпії змішування для бінарних та потрійних розплавів проводилася сумісно з к.х.н., м.н.с. Головою Н.В. Отримання загартованих та відпалених стрічок, їх дослідження методами диференціальної скануючої калориметрії, рентгенофазового аналізу та обговорення результатів проводилося сумісно з зав. відділом Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, д.фіз.-мат.н. Носенко В.К., к.х.н., м.н.с. Міка Т.М. та к.фіз.-мат.н., ст.н.с. Зелінською Г.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідалися на 16-ти наукових конференціях, викладені у 5-х статтях у закордонних фахових журналах та у 2-х тезах збірки наукових праць.

Структура дисертації. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків. Обсяг дисертації 212 сторінок машинописного тексту, список використаних джерел (208 найменування) та список публікацій автора (21 найменування) займають 29 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі розглянуті літературні дані про морфологію потрійних аморфних сплавів та умов їх отримання. Відзначено, що для бінарних систем дослідження розплавів обмежувалося аналізом кривих структурного фактора (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА) і описом термодинамічних властивостей, ОМК моделювання структури бінарних розплавів проведене не повністю, а МД моделювання проведене лише для одиничних складів. Відмічено, що структура розплавів Al-(TM)-Si (TM — Mn, Fe, Co) не розглядалася. Аморфні сплави складу Al-(TM)-Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) отримуються при надшвидкому охолодженні розплавів (10^6 - 10^9 °C/сек), що перешкоджають їх промислому виробництву та широкому практичному застосуванню, але не наводяться спроби отримати ці матеріали при менших швидкостях загартування, а також дослідити їх фазовий склад та морфологію у вихідному стані, при нагріванні та ізотермічному відпалі. Поставлено завдання МД-дослідження рідкого кремнію для аналізу природи впливу на висококутовій гілці першого максимуму СФ.

У другому розділі наведено опис θ - θ -дифрактометра, методу отримання вихідних зразків, методик моделювання (ОМК та МД) та статистично-геометричний метод Вороного-Делоне, розрахунку термодинамічних властивостей розплавів за методом ТІАР, рентгенофазового аналізу (РФА), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та ДСК. Загартування розплавів відбувалося на обладнанні, що знаходиться в Інституті металофізики ім Г.В. Курдюмова НАН України.

У третьому розділі наведено результати МД моделювання структури алюмінію та кремнію, рентгенодифракційного дослідження рідких бінарних розплавів Al-Si,

Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si та потрійних розплавів і твердих зразків потрійних систем Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) в загартованому та відпаленому станах.

З використанням структурних моделей рідкого алюмінію отриманих методом молекулярної динаміки встановлено існування чіткого перегину при переході з рідкого у переохолоджений стан на температурних залежностях коефіцієнту самодифузії, середньому значенні коефіцієнту сферичності ($\overline{K_{sph}}$), метричних та топологічних характеристик поліедрів Вороного і, особливо, кількості атомів, що приймають участь у формуванні політетра (χ_T) - та поліоктаедричних (χ_O) кластерів (рис. 1). При цьому, із зниженням температури відношення χ_T/χ_O прямує до двійки, що відповідає відношенню тетра- та октаедричних пустот у ГЦК ґратці, підтверджуючи тим самим інтенсифікацію передкристалізаційних процесів в переохолодженому алюмінії. Розщеплення другого максимуму ФПРА в рідкому та, особливо, переохолодженому стані (рис. 1) обумовлено появою при $t \leq 900$ °C щільного пакування атомів ікосаедричного типу, кількість атомів в яких зростає при зниженні температури. Лінійна температурна залежність χ_T/χ_O свідчить про єдину природу формування слабodeформованих кластерів в рівноважній та переохолодженій областях.

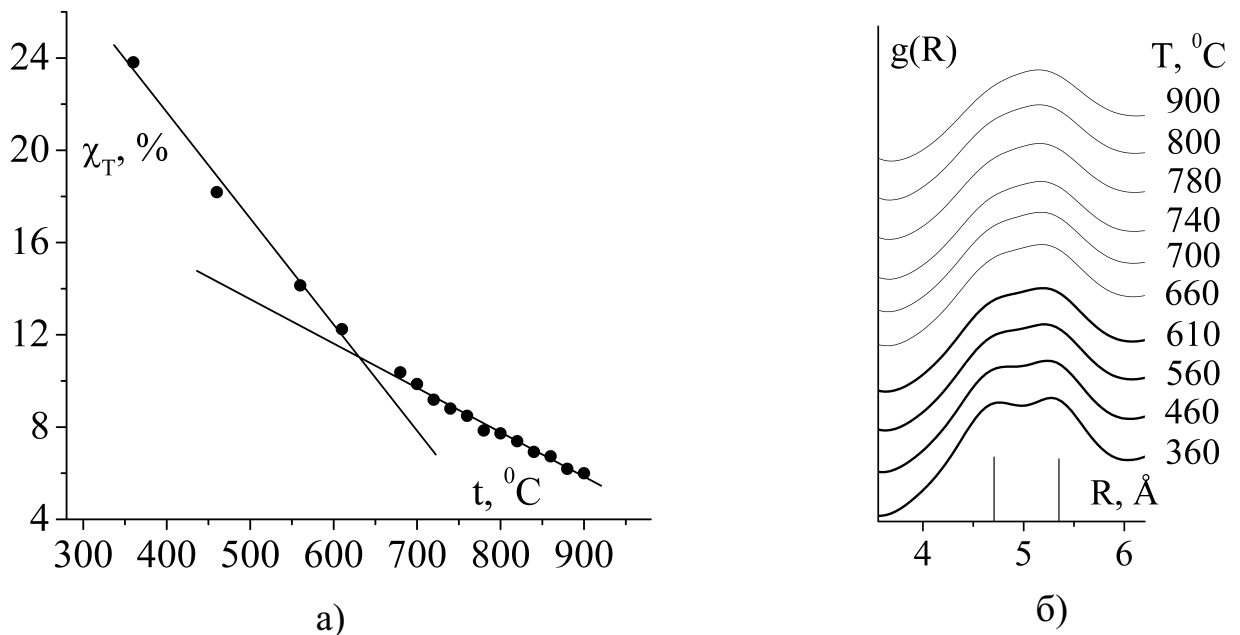


Рис. 1. Температурна залежність частки атомів у складі політетраедричних кластерів χ_T (а) та ФПРА для рідкого Al в області другого максимуму (б).

Для рідкого кремнію запропоновано підхід, що пояснює появу напливу на висококутовій гілці першого максимуму кривої СФ існуванням в розплаві флуктуаційних зв'язків ковалентного типу з міжатомною відстанню $\leq 2,35$ Å, як результат неповної металізації sp^3 -ковалентних зв'язків твердого кремнію при плавленні. Запропонований підхід підтверджується для структурних моделей, отриманих як методом ОМК, так і методом МД (рис. 2) з використанням двох різних типів потенціалів міжатомної взаємодії.

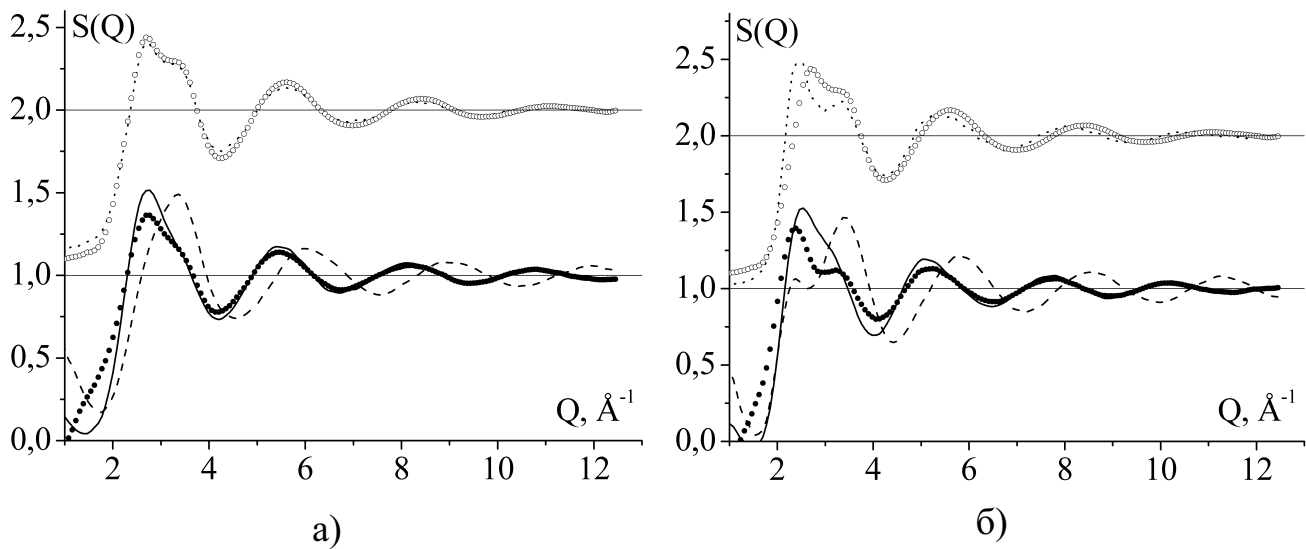


Рис. 2. Експериментальні ($\circ \circ \circ$), модельні ($\cdot \cdot \cdot$) та парціальні криві СФ $S_{CC}(Q)$ ($- -$), $S_{MM}(Q)$ ($—$) та $S_{CM}(Q)$ ($\bullet$) для рідкого кремнію, на основі ОМК (а) та МД (б) (потенціал Стілінжера-Вебера) моделей.

Встановлена мікронеоднорідна будова розплавів Al–Si поблизу лінії ліквідус, компонентами якої є мікроугруповання із структурою розплаву Al–6 ат.% Si та рідкого кремнію (рис. 3а), що дає можливість коректно описати експериментальні криві СФ, концентраційну залежність найближчої міжатомної відстані (R_1) та площі першого максимуму КРРА (A_1). Індивідуальні особливості структури рідкого кремнію безпосередньо проявляються на кривих СФ у вигляді прогресуючої асиметрії висококутової гілки першого максимуму при вмісті кремнію більше 6 ат.% з трансформацією у наплив при вмісті кремнію більше 60 ат.%. Отримані результати вказують на існування кореляції між структурою сплавів Al–Si в рідкому, поблизу лінії ліквідус, та твердому станах. Дослідження розплавів з вмістом 21, 35 та 60 ат.% Si (рис. 3б) показали, що зазначені особливості поступово згладжуються при підвищенні температури в результаті прогресуючої металізації залишкових ковалентних зв'язків між атомами кремнію з реалізацією більш однорідної структури розплаву.

Сумісний аналіз експериментальних даних та структурних моделей підтверджує хімічну природу ближнього порядку в досліджених розплавах Al–Fe, Fe–Si та Ni–Si обумовлену пріоритетністю гетероатомних взаємодій у формуванні структури розплавів.

На формування структури потрібних розплавів Al–TM–Si, в області складів багатих алюмінієм, значний вплив виявляє характер взаємодії в координаціях Al–TM підсилений конкуренцією між атомами Алюмінію та Силіцію при формуванні локальної структури атомів перехідного металу. Спільним для потрібних розплавів Al–TM–Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) є існування передпіку на парціальних кривих $S_{TMTM}(Q)$ (рис. 4б) як результат просторової кореляції атомів перехідних металів, що ідентифікує середній порядок, та глибокий премінімум на кривих $S_{TMAI}(Q)$

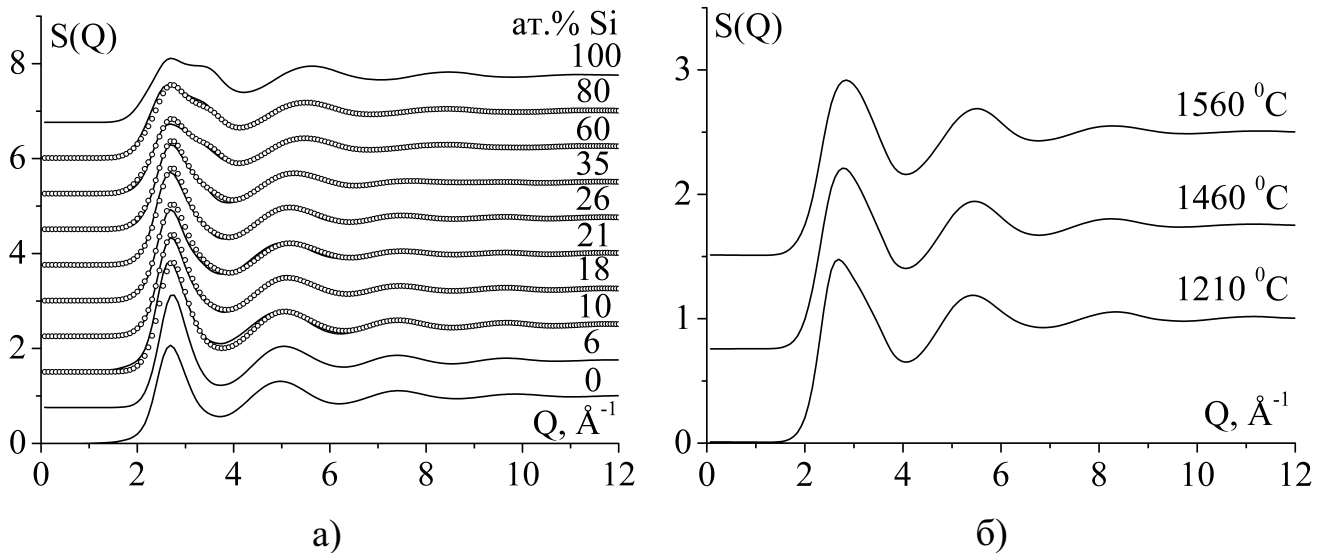


Рис. 3. Експериментальні (—) і модельні (о о о) криві СФ для розплавів Al–Si (а) та для розплаву $\text{Al}_{40}\text{Si}_{60}$ (б) при різних температурах.

обумовлений сильною взаємодією атомів Al та ТМ (рис. 4а).

У розплавах систем Al–Fe та Al–(ТМ)–Si спостерігається передпік, що обумовлений кореляцією у розташуванні атомів перехідного металу, який викликаний формуванням стабільних кластерів, що містять елементи структури кристалічних ґраток інтерметалідів систем Al–ТМ.

При швидкому загартуванні ($\sim 10^5$ К/сек) потрійного розплаву складу $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ утворюються аморфно-кристалічні стрічки, що складаються з полікристалічного алюмінію, потрійної фази α -(AlMnSi) з розміром кристалітів 400 та 800 $\text{\AA}$, відповідно, та більших за розміром монокристалів кремнію. Відпал при

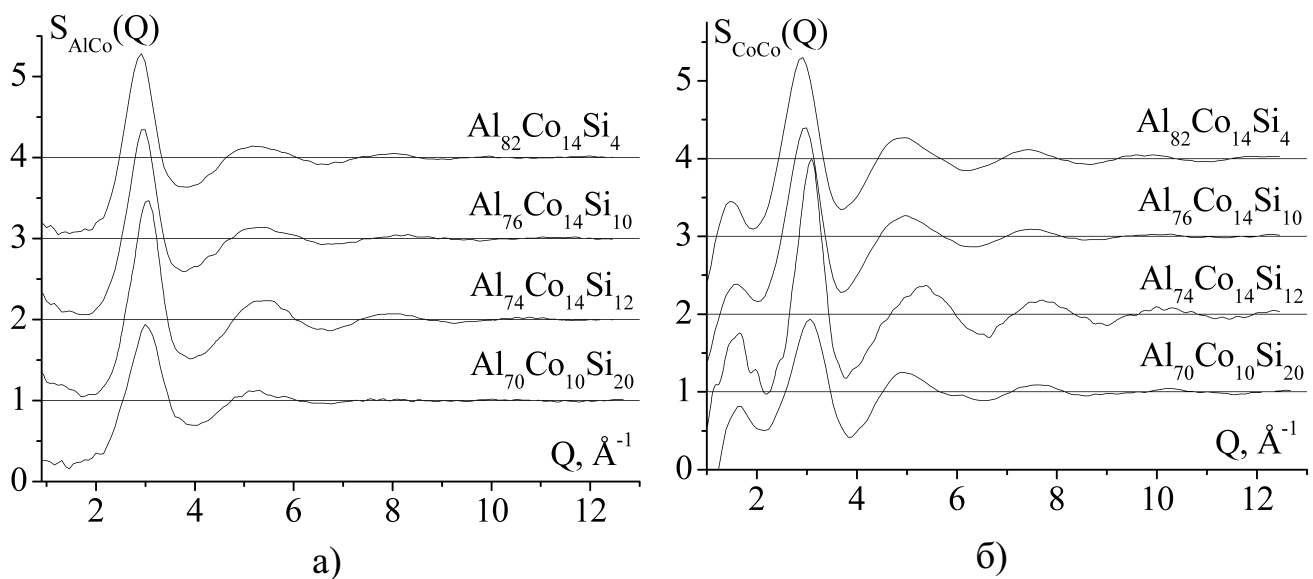


Рис. 4. Парціальні криві $S_{\text{AlCo}}(Q)$ (а) та $S_{\text{CoCo}}(Q)$ (б) для розплавів системи Al–Co–Si при температурі на 50 °C вище лінії ліквідус.

230, 290, 320 та 390 °C не змінює фазового складу зразків. Отримані результати вказують на існування певної кореляції між локальною структурою атомів розплаву $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ та фази α -(AlMnSi), координаційні поліедри атомів якої характеризуються ікосаедричною симетрією. В загартованих стрічках складу $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ поряд з аморфною складовою, виявляється лише полікристалічний алюміній з розміром кристалітів ~ 500 Å. Поява стабільних фаз кристалічного кремнію та інтерметаліду $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ зафіксовано при відпалі стрічок при 270 та 410 °C, відповідно. Для розплаву $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ в подібних умовах зафіксовано утворення метастабільного інтерметаліду CoSi (рис. 5а), який при відпалі перетворюється у стабільну фазу Al_9Co_2 . При загартовуванні розплаву $\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Si}_{20}$ утворюються аморфно-кристалічні стрічки, на дифрактограмах яких аморфна складова відповідає кривій розсіювання розплаву (рис. 5б). У загартованих зразках $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$ спостерігаються кристалічні рефлекси, що ідентифікують Al. Відпал при 120 та 150 °C приводить до утворення метастабільного інтерметаліду гексагональної сингонії з параметрами $a = 6,59 \pm 0,05$ Å $c = 3,86 \pm 0,05$ Å та зникає при 300 °C.

У четвертому розділі запропонована методика напівемпіричного розрахунку кривих інтенсивності рентгенівських променів розсіяних потрійними розплавами, котра задовільно описує загальну форму та кутову залежність експериментальних кривих (рис. 6). Помітні відмінності виявляються в області передпіку, існування якого ідентифікує середній порядок в розплавах та зв'язано з інтенсивністю взаємодії різносортих атомів, пріоритетність в якій, в дослідженій області складів, належить парним взаємодіям Al–ТМ. Додавання Силіцію певним чином впливає на інтенсивність зазначених взаємодій, що приводить до більш високого рівня структурної організації на середніх масштабах в потрійних розплавах Al–ТМ–Si. Окрім

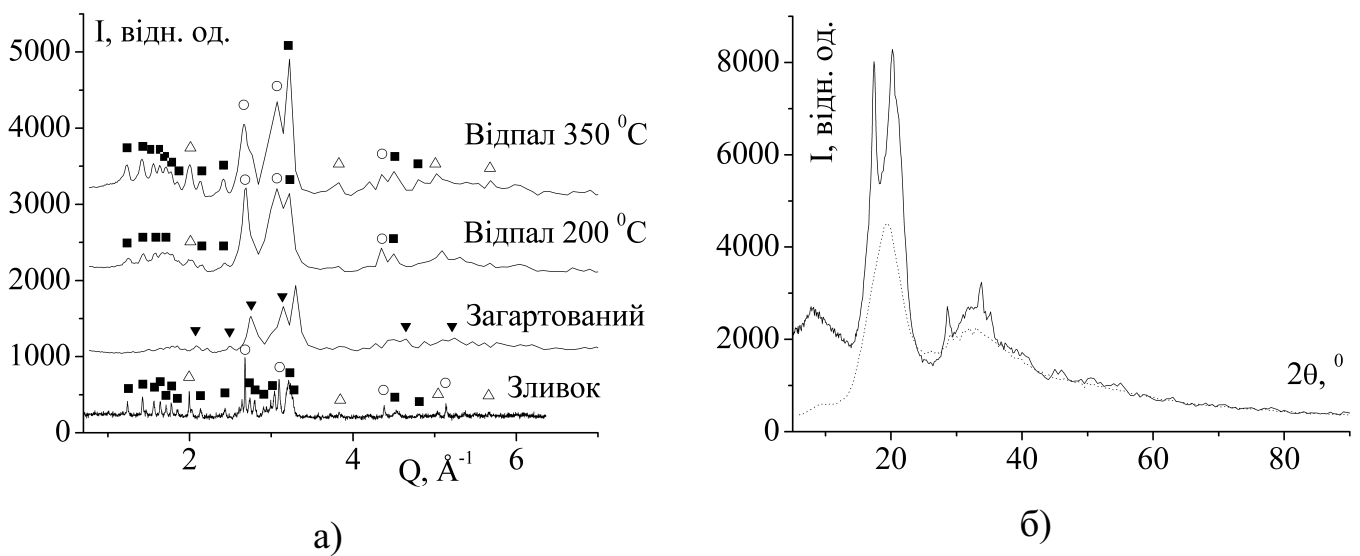


Рис. 5. Дифрактограми зразків складу $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ (а) та порівняння кривих інтенсивності розплаву $\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Si}_{20}$ (· · ·) з дифрактограмою загартованого зразка (—) (б): ○ — рефлекси Al; △ — Si; ■ — Al_9Co_2 , ▼ — CoSi .

цього не відтворюються і особливості форми висококутової гілки другого максимуму кривих для розплавів Al–Fe–Si, обумовлена рівнем структурної організації політетраедричних кластерів, що також може трансформуватися при додаванні Si до розплавів Al–Fe. Тобто, очевидним є вплив третього компонента на формування структури потрійних розплавів, що не враховується в запропонованій методиці. Разом з тим, важливість таких нульових моделей полягає в тому, що відхилення розрахованих та експериментальних даних, вказують на можливі фізичні причини цих відхилень та визначають напрямки їх усунення.

У п'ятому розділі проведено узагальнення отриманих результатів та відмічено вплив третього компонента на структуру бінарного розплаву, що призводить до формування середнього порядку, який на кривих СФ виявляється більш інтенсивним передпіком. В підтвердження цього, запропонована в дисертації напівемпірична методика незадовільно описує область передпіку, що свідчить про наявність потрійних взаємодій, які виявляються у суттєвому збільшенні висоти передпіку на парціальних кривих $S_{\text{TMTM}}(Q)$. З іншого боку, реалізації потрійних взаємодій сприяє енергетичний фактор, який зростає в напрямку від Al–Mn–Si до Al–Ni–Si. Оскільки значення ентальпії змішування досить великі, можна припустити, що при цьому відбувається збільшення частки ковалентної складової в міжатомних зв'язках TM–Al(Si) при переході від Mn до Ni, котра, завдяки своїй просторовій направленості, перешкоджає утворенню щільного некристалічного пакування атомів у формі політетраедричних та квартоктаедричних кластерів (рис. 7). Також, це пояснює утворення потрійних сполук в системах Al–Mn–Si та Al–Fe–Si в до-

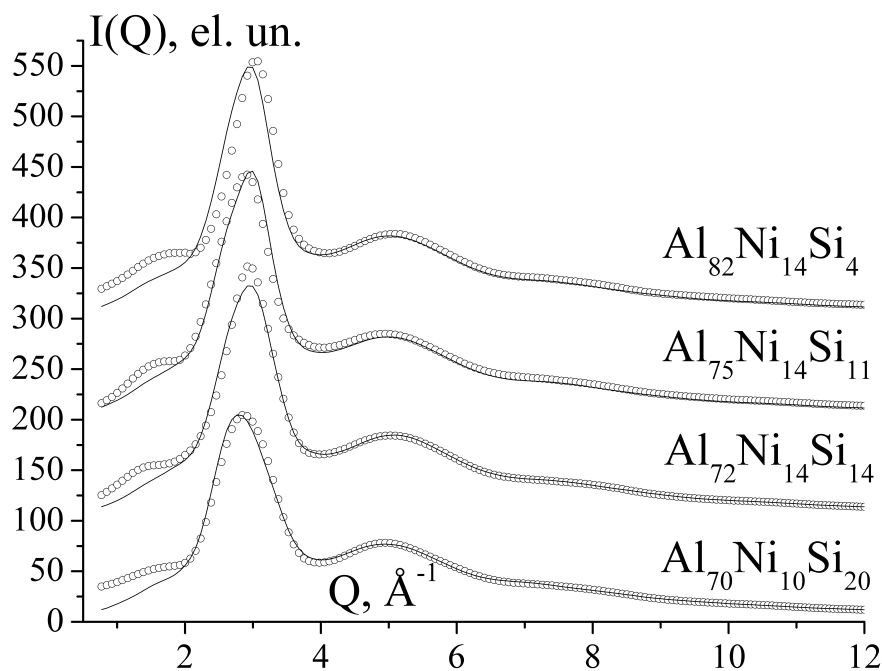


Рис. 6. Експериментальні (○ ○ ○) та модельні (—) криві когерентного розсіювання для розплавів Al–Ni–Si розраховані за методом Колера.

слідженій області складів, оскільки в цьому випадку Алюміній та Силіцій мають близькі конкурентні можливості.

ВИСНОВКИ

1. Встановлена мікронеоднорідна будова розплавів Al–Si при температурах поблизу лінії ліквідус, компонентами якої є мікроугруповання із структурою розплаву Al-6 ат.% Si та рідкого кремнію, що дало можливість на кількісному рівні описати експериментальні результати. Підвищення температури приводить до більшої структурної однорідності розплавів, обумовлене металізацією залишкових ковалентних зв'язків між атомами Силіцію, що спричиняє зміну характеру міжатомної взаємодії та пояснює помітне розширення області твердого розчину на основі алюмінію, появу метастабільних фаз в швидкозагартованих з розплаву зразках, від'ємні значення ентальпії змішування.
2. Встановлено, що в розплавах Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si зберігаються структурні мотиви інтерметалідних сполук, що визначає хімічну природу локальної структури атомів, існування середнього порядку та фізико-хімічні властивості розплавів. В розплавах Al–Fe (0-30 ат.% Fe), на відміну від Fe–Si та Ni–Si, елементний склад політетраедричних кластерів близький до стехіометрії інтерметалідів $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ та Al_2Fe , що обумовлено оптимальним значенням енергії міжатомної взаємодії та присутністю в локальному оточенні

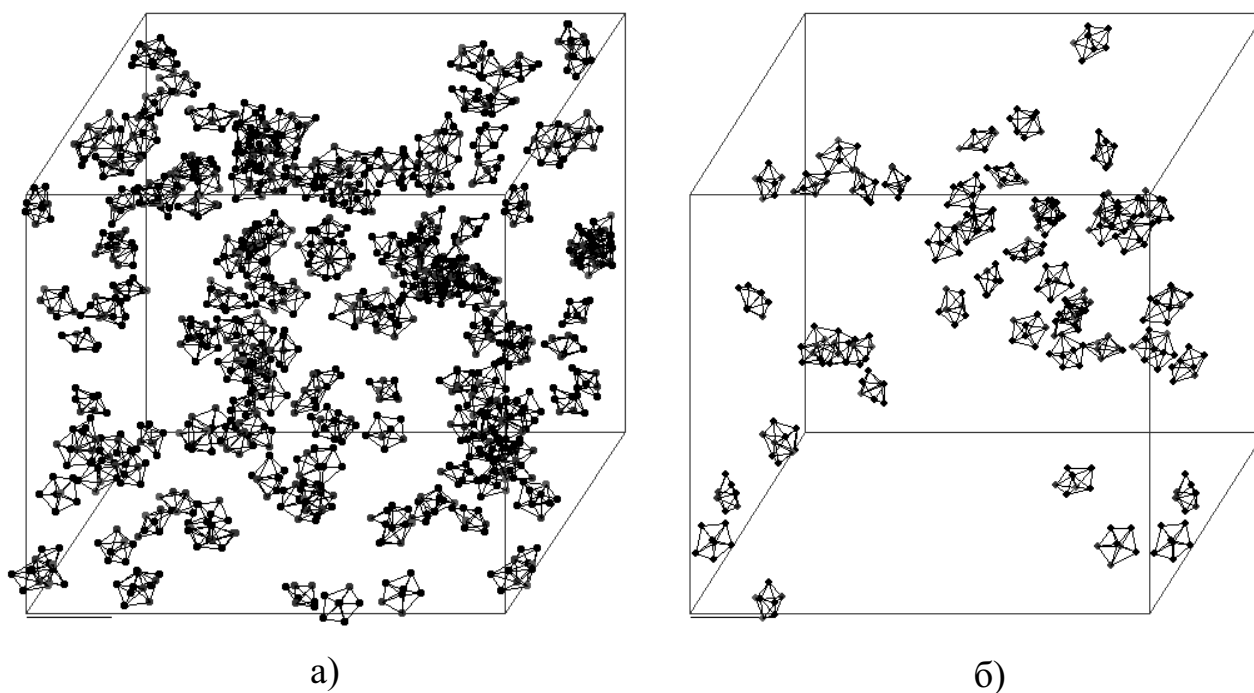


Рис. 7. Модельні комірки, в яких виділені атоми, що входять до складу політетраедричних кластерів для розплавів $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$ (а) та $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{14}\text{Si}_{11}$ (б) при температурі на 50°C вище лінії ліквідус.

атомів інтерметалідів $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Al_3Fe), Al_2Fe ікосаедрів та поліедрів Франка-Каспера.

3. Показано, що в досліджених потрійних розплавах Al-TM-Si ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) реалізується більш високий рівень структурної організації атомів у порівнянні з граничними бінарними розплавами, що спричинено конкуренцією між атомами Алюмінію та Силіцію при формуванні локальної структури атомів перехідних металів.
4. Показано, що кількісний вміст атомів в політетраедричних кластерах розплавів Al-Mn-Si та Al-Fe-Si помітно більший ніж в розплавах Al-Co-Si та Al-Ni-Si , що обумовлено узгодженістю енергетичного фактора, зв'язаного з інтенсивністю міжатомних взаємодій та фактора щільності пакування атомів відповідального за формування некристалічних пакувань у вигляді політетраедричних кластерів. Більш інтенсивна міжатомна взаємодія в розплавах Al-Co-Si та Al-Ni-Si , дозволяє припустити існування елементів направленої взаємодії між різносор্তними атомами, яка не сприяє формуванню щільного некристалічного пакування атомів.
5. Проведено МД-моделювання та детальний аналіз отриманих структурних моделей рідкого алюмінію в рівноважній та переохолодженій області. Розщеплення другого максимуму на кривих ФПРА пов'язано зі збільшенням впливу політетраедричного впорядкування атомів на формування ближнього порядку рідкого алюмінію при збільшенні ступеня переохолодження розплаву. Серед вказаних утворень переважають кластери з елементами ікосаедричної симетрії. Отримані результати вказують на відмінність температурної залежності структурно-чутливих параметрів та динамічних властивостей рідкого алюмінію в рівноважній та переохолодженій області. При збільшенні ступеня переохолодження розплаву співвідношення атомів, в складі слабodeформованих тетраедрів та октаедрів, наближається до того, що спостерігається у кристалічній ГЦК - гратці.
6. Встановлено, що при швидкому ($\sim 10^5$ K/c) загартуванні розплавів складу $\text{Al}_{70}\text{TM}_{10}\text{Si}_{20}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ та $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ утворюються аморфно-кристалічні стрічки, спільним фазовим елементом яких є полікристалічний алюміній з середнім розміром зерна ~ 500 Å, розподілений в аморфній матриці. В зразках $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ та $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$ ідентифіковані метастабільні фази CoSi та гексагональна фаза невідомого складу та структури, відповідно, котрі при високотемпературному відпалі розкладаються з появою стабільних фаз Al_9Co_2 та Al_3Ni . Стабільна фаза $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ моноклінної сингонії в зразках $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ утворюється при відпалі при 410°C . І лише в загартованих зразках $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ зафіксована стабільна фаза α -(AlMnSi), координаційні поліедри атомів якої характеризуються ікосаедричною симетрією, котра зберігається при високотемпературному відпалі. Для всіх розглянутих розплавів в області передпіку знаходяться дифракційні піки відповідних стабільних фаз α -(AlMnSi), Al_9Co_2 , Al_3Ni ,

$\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$.

7. Запропоновано та протестовано методику напівемпіричного розрахунку структурних кривих для потрійних систем на основі наявних даних для граничних бінарних розплавів, яка аналогічна до симетричних геометричних методів у термодинаміці (методи Колера, Муггіану та Коліне). Отримані моделі задовільно описують дифракційні експериментальні дані. Застосування такого підходу дозволяє робити висновки про присутність у розплаві бінарних мікроугруповань по типу граничних розплавів та їх відносні внески у загальну криву інтенсивності когерентного розсіювання, а також наявність (або відсутність) потрійних взаємодій.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys / O. S. Roik, **O. S. Muratov**, O. M. Yakovenko et al. // J. Mol. Liq. — 2014. — Vol. 197. — P. 215–222. — (*Особистий внесок автора*: Приготування зразків, проведення рентгенодифракційного дослідження, обробка результатів, проведення моделювання ОМК та аналіз Вороного-Делоне).
2. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al–Co–Si alloys / **O. S. Muratov**, O. S. Roik, V. P. Kazimirov et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 2014. — Vol. 401. — P. 44–49. — (*Особистий внесок автора*: Приготування зразків, проведення рентгенодифракційного дослідження, обробка результатів, проведення моделювання ОМК, аналіз Вороного-Делоне, рентгенофазовий аналіз та розшифровка TEM).
3. X-ray diffraction studies of the Ni–Si and Al–Ni–Si melts / **O. S. Muratov**, O. S. Roik, V. P. Kazimirov et al. // Journal of Molecular Liquids. — 2014. — Vol. 200, Part B. — P. 213–222. — (*Особистий внесок автора*: Приготування зразків, проведення рентгенодифракційного дослідження, обробка результатів, проведення моделювання ОМК, аналіз Вороного-Делоне, рентгенофазовий аналіз та розшифровка TEM).
4. Molecular dynamics simulation of the structure of aluminum in the liquid and supercooled states / A. V. Samsonnikov, **A. S. Muratov**, A. S. Roik, V. P. Kazimirov // Russ. Metall. — 2013. — Vol. 2013, no. 5. — P. 367–374.
5. X-ray diffraction study of Al–Si melts / V. P. Kazimirov, A. M. Yakovenko, **A. S. Muratov** et al. // J Struct Chem. — 2013. — Vol. 54, no. 2. — P. 355–362. — (*Особистий внесок автора*: Приготування зразків, проведення рентгенодифракційного дослідження, застосування мікронеоднорідної моделі).
6. Яковенко А., **А.С. Муратов**, Казимиров В. Рентгенографическое исследование структуры бинарных расплавов Al–Si с высоким содержанием алюминия // XIII Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — Екатеринбург : Институт металлургии Уральского отделения РАН, 12-16 сентября 2011 г. — P. 171–173.

7. Моделирование структуры алюминия в широком температурном интервале методом молекулярной динамики / А.В. Самсонников, А.С. Роик, **А.С. Муратов** et al. // XIII Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — Екатеринбург : Институт металлургии Уральского отделения РАН, 12-16 сентября 2011 г. — Р. 159–162.
8. Визначення структурних параметрів розплавів складу Al–Si / О.М. Яковенко, **О.С. Муратов**, О.С. Роїк, В.П. Казіміров // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2012». — Харків : Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 23-26 квітня 2012 р. — Р. 340–341.
9. **О.С. Муратов**, Роїк О., Казіміров В. Розрахунок структурних кривих потрійних розплавів з використанням експериментальних даних для граничних бінарних розплавів // XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». — Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 25-27 квітня 2012 р. — Р. 113.
10. Рентгенодифракційне дослідження структури бінарних розплавів Ni–Si / **О.С. Муратов**, Б.А. Хандожинський, О.С. Роїк, В.П. Казіміров // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013». — Харків : Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 22-25 квітня 2013 р. — Р. 48–49.
11. Рентгенографічне дослідження бінарних розплавів Al–Ge / А.А. Стара, О.М. Яковенко, **О.С. Муратов**, О.С. Роїк // XIV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». — Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 15-17 травня 2013 р. — Р. 183.
12. Рентгенографічне дослідження та моделювання структури розплавів систем Al–Fe та Fe–Si / О.М. Яковенко, **О.С. Муратов**, О.С. Роїк, В.П. Казіміров // XIV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». — Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 15-17 травня 2013 р. — Р. 192.
13. Investigation of the structure of ternary Al–Co–Si alloys in liquid and rapidly solidified state / **O.S. Muratov**, O.S. Roik, V.P. Kazimirov, V.K. Nosenko // XII International conference on the “Structure of non-crystalline materials”. — Riva del Garda, Italy : University of Trento, July 7-12, 2013. — P. 45.
14. Calculation of diffraction curves of ternary melts based on data for boundary binary melts / **O.S. Muratov**, O.S. Roik, N.V. Golovataya et al. // XII International conference on the “Structure of non-crystalline materials”. — Riva del Garda, Italy : University of Trento, July 7-12, 2013. — P. 141.
15. A detailed analysis of the short range order in liquid binary and ternary alloys using Voronoi polyhedra / **O. Muratov**, O. Yakovenko, O. Roik et al. // V International conference on analytic number theory and spatial tessellations. — Kyiv, Ukraine : National Pedagogical Dragomanov University, September 16-20, 2013. — P. 79–80.

16. Roik O., **O.S. Muratov**, Kazimirov V. Origin of the shoulder on the high Q side of the main peak on the structure factors of liquid Si and Ge // *Фізика неупорядкованих систем*. — Львів : Львівський національний університет імені Івана Франка, 14-16 жовтня 2013. — Р. 75.
17. Исследование структуры расплавов Al–Fe–Si в области составов, богатых алюминием / **А.С. Муратов**, А.М. Яковенко, Н.В. Головатая et al. // VII Всероссийская научно-техническая конференция. — Екатеринбург, Россия : Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 11-15 ноября 2013 г. — Р. 153–154.
18. Котвіцька В., **О.С. Муратов**, Роїк О. Молекулярно-динамічне моделювання структури рідкого Si // XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». — Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 21-23 травня 2014 р. — Р. 81.
19. Модельний опис кривих інтенсивності для розплавів потрійних систем на основі експериментальних даних для граничних бінарних розплавів / В.О. Півницька, **О.С. Муратов**, О.С. Роїк, В.П. Казіміров // XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». — Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 21-23 травня 2014 р. — Р. 86.
20. Local atomic structure of liquid Al–Fe–Si alloys / **O.S. Muratov**, V.P. Kazimirov, O.S. Roik et al. // VI International conference “Physics of liquid matter: Modern problems”. — Kyiv : Taras Shevchenko National University of Kyiv, May 23-27, 2014. — Р. 109.
21. X-ray diffraction studies of liquid and melt-spun Al–Ni–Si alloys / **O.S. Muratov**, V.P. Kazimirov, O.S. Roik et al. // VI International conference “Physics of liquid matter: Modern problems”. — Kyiv : Taras Shevchenko National University of Kyiv, May 23-27, 2014. — Р. 118.

АНОТАЦІЯ

Муратов О.С. Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co та Ni). — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія. — Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, 2015.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню структури потрійних Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) та бінарних граничних Al–Si, Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si металічних розплавів з використанням структурних моделей, отриманих методом оберненого Монте-Карло, а для рідких Al та Si — методом молекулярної динаміки, апробації методики напівемпіричного розрахунку структурних кривих для потрійних систем з використанням відповідних кривих для граничних бінарних розплавів. Аналіз структурних моделей для рідкого алюмінію показує існування чіткого перегину при температурі плавлення на температурній залежності

структурних параметрів ближнього порядку. Наплив на висококутовій гілці першого максимуму структурного фактору рідкого кремнію пояснюється існуванням в розплаві флуктуаційних зв'язків ковалентного типу. Встановлена мікронеоднорідна будова розплавів Al–Si поблизу лінії ліквідус, підтверджена хімічна природа ближнього порядку в розплавах Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si. В досліджених розплавах Al–TM–Si реалізується більш високий рівень структурної організації атомів ніж в граничних бінарних розплавах обумовлений конкуренцією між атомами Алюмінію та Силіцію при формуванні локальної структури атомів перехідних металів. Показано, що кількісний вміст атомів в політетраедричних кластерах розплавів Al–Mn–Si та Al–Fe–Si помітно більший ніж в розплавах Al–Co–Si та Al–Ni–Si. Більш інтенсивна міжатомна взаємодія в розплавах Al–Co–Si та Al–Ni–Si дозволяє припустити існування елементів направленої взаємодії між різносор্তними атомами, яка не сприяє формуванню щільного некристалічного пакування атомів. Передпик на кривих структурного фактора потрійних розплавів обумовлений кореляцією між атомами перехідного металу. При швидкому ($\sim 10^5$ K/c) загартуванні розплавів складу $\text{Al}_{70}\text{TM}_{10}\text{Si}_{20}$ (TM — Fe, Co, Ni), утворюються аморфно-кристалічні стрічки, що містять полікристалічний алюміній та аморфну складову. Показано, що запропонована методика напівемпіричного опису кривих інтенсивності потрійних розплавів може бути використана в якості нульової моделі в наближенні парних взаємодій.

Ключові слова: рентгенодифракційне дослідження, метод загартування розплаву, передпик, мікронеоднорідна модель, метод оберненого Монте-Карло, метод молекулярної динаміки, поліедр Вороного, симплекс Делоне, політетраедричні кластери.

АННОТАЦИЯ

Муратов А.С. Рентгенографическое исследование структуры расплавов Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co и Ni). — Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, 2015.

Диссертация посвящена исследованию структуры тройных Al–(TM)–Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) и бинарных граничных Al–Si, Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si металлических расплавов с использованием реконструированных с экспериментальных данных трехмерных структурных моделей, полученных методом обратного Монте-Карло, а для жидких Al и Si — методом молекулярной динамики, их анализа статистически-геометрическим методом Вороного-Делоне, а также апробацией методики полупирического расчета структурных кривых для тройных систем с использованием соответствующих кривых для граничных бинарных расплавов.

Анализ структурных моделей для жидкого алюминия, полученных методом молекулярной динамики, показывает существование четкого перегиба при темпера-

туре плавления на температурной зависимости структурных параметров ближнего порядка, обусловленные интенсификацией передкристаллизационных процессов в переохлажденной области. Доказано, что наплыв на высокоугловой ветке первого максимума структурного фактора жидкого кремния объясняется существованием в расплаве флуктуационных связей ковалентного типа с межатомным расстоянием $\leq 2,35$ Å. Установлена микронеоднородное строение расплавов Al–Si вблизи линии ликвидус, компонентами которой являются микрогруппировки со структурой расплава Al-6 ат.% Si и жидкого кремния. Подтверждена химическая природа ближнего порядка в расплавах Al–Fe, Fe–Si, Ni–Si, обусловленная приоритетностью взаимодействия разноразмерных атомов. Показано, что в исследованных расплавах Al–TM–Si реализуется более высокий уровень структурной организации атомов в сравнении с граничными бинарными расплавами, что вызвано конкуренцией между атомами Алюминия та Силиция при формировании локальной структуры атомов переходных металлов. Показано, что количественное содержание атомов в политетраэдрических кластерах расплавов Al–Mn–Si и Al–Fe–Si заметно больше чем в расплавах Al–Co–Si и Al–Ni–Si, что обусловлено согласованностью энергетического фактора, связанного с интенсивностью межатомных взаимодействий и фактора плотности упаковки атомов, ответственного за формирование плотной некристаллической упаковки. В тоже время, более интенсивное межатомное взаимодействие в расплавах Al–Co–Si и Al–Ni–Si, которое выявляется в существенно более экзотермических значениях энтальпии смешивания, позволяет допустить существование элементов направленного взаимодействия между разноразмерными атомами, которая не способствует формированию плотной некристаллической упаковки атомов. Передпик на кривых структурного фактора тройных расплавов обусловленный корреляцией между атомами переходного металла, что идентифицирует средний порядок в расплавах. Установлено, что при быстрой ($\approx 10^5$ К/с) закалке расплавов состава $\text{Al}_{70}\text{TM}_{10}\text{Si}_{20}$ (TM — Fe, Co, Ni), образуются аморфно-кристаллические ленты, которые содержат поликристаллический алюминий и аморфную составляющую, форма которой согласовывается с кривой рассеивания исходного расплава. В закаленных образцах $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ и $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ установлено существование метастабильной — CoSi и стабильной фазы — α -(AlMnSi), соответственно. В аморфно-кристаллических лентах состава $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$ зафиксировано образование гексагональной фазы неизвестного состава и структуры при температуре отжига 145 °С, которая исчезает при высокотемпературном отжиге; в образцах $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ образуется стабильная фаза $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ моноклинной сингонии при отжиге 410 °С. Показано, что предложенная методика полуэмпирического описания кривых интенсивности тройных расплавов может быть эффективно использована в качестве нулевой модели в приближении парных взаимодействий.

Ключевые слова: рентгенодифракционное исследование, метод закалки расплава, передпик, микронеоднородная модель, метод обратного Монте-Карло, метод

молекулярной динамики, полиэдр Вороного, симплекс Делоне, политетраэдрические кластеры.

SUMMARY

Muratov O.S. X-ray diffraction study of structure of Al-(TM)-Si (TM — Mn, Fe, Co and Ni) melts. — Manuscript.

Dissertation for Cand. Sci. (Chem.) degree in the 02.00.04 Speciality — Physical Chemistry. — Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2015.

The thesis is devoted to experimental investigation of structure of ternary Al-(TM)-Si (TM — Mn, Fe, Co, Ni) and boundary binary Al-Si, Al-Fe, Fe-Si, Ni-Si melts by means of X-ray diffraction experiments and RMC simulations. In addition MD-simulations of liquid Al and Si have been performed. The calculation of intensity curves (IC) of X-ray diffraction for the ternary melts has been also performed using corresponding curves of the boundary binary melts. The analysis of MD-models of the liquid Al reviews existence of accurate bend at melting temperature on temperature dependence of the structural parameters. It demonstrated that the shoulder on high-angle region of the first peak in structure factor of the liquid silicon can be explained by existence in melt of short-lived bonds of covalent type. A microinhomogeneity constitution of the Al-Si melts near to liquidus has been determined. The chemical nature of the short-range order in the Al-Fe, Fe-Si, Ni-Si melts is confirmed. It is displayed that the Al-TM-Si melts have a higher level of structural organisation of atoms in comparison with corresponding boundary binary melts that is caused by a competition between Al and Si atoms in formation local atomic ordering around TM atoms. The quantitative contents of atoms in polytetrahedral clusters in the Al-Mn-Si and Al-Fe-Si melts are more appreciable than in case of the Al-Co-Si and Al-Ni-Si melts. Intensive interatomic interactions in the Al-Co-Si and Al-Ni-Si melts allow us to admit existence of directional interaction between unlike atoms that does not favour forming of dense noncrystalline packing of atoms. Prepeak in the structure factor of the ternary melts is caused by correlation between TM atoms. The amorphous-crystal ribbons of $\text{Al}_{70}\text{TM}_{10}\text{Si}_{20}$ (TM — Fe, Co, Ni) have been obtained by rapid solidification ($\sim 10^5$ K/c) of liquid alloys. All obtained ribbons contain polycrystalline Al and an amorphous phase. It was shown that the proposed method of a semi-empirical calculation of IC for ternary melts can be effectively used as a zero-model in approach of pair interactions.

Key words: X-ray diffraction study, liquid-quenching method, prepeak, microinhomogeneous model, Reverse Monte-Carlo method, molecular dynamics, Voronoi polyhedra, Delaunay simplexes, polytetrahedral clusters.

Підп. до друку 26.05.2015. Наклад 100 пр. Зам. № 20-14

НУХТ. 01601 Київ-33, вул. Володимирська, 68
Свідоцтво про реєстрацію серія ДК № 1786 від 18.05.04 р.