

УДК 621.791.04

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).9)

Володимир СОКОЛЬСЬКИЙ¹, д-р хім. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-3690-4768
e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Олександр РОЙК¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9705-1100
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua

Володимир КАЗІМІРОВ¹, д-р хім. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-0285-8209
e-mail: volodymyr_kazimirov@knu.ua

Дмитро ПРУТСКОВ², д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0003-0841-9343
e-mail: pruttskov.dv@gmail.com

Ігор ГОНЧАРОВ³, д-р хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-2915-0435
e-mail: Honcharov@nas.gov.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Запорізький національний університет, Запоріжжя, Україна

³Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ, Україна

ПРО БУДОВУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Здійснено огляд експериментальних рентгенодифракційних даних із дослідження структури розплавів зварювальних флюсів. Отримані з дифракційних даних структурні фактори (СФ) розплавів подібні один на одного, хоча флюси сильно відрізняються за хімічним складом. Це вказує на те, що будова оксидних розплавів базується на певних атомних кластерах із подібною локальною атомною структурою. Показано, що такими кластерами є щільні некристалічні пакування атомів кисню, які відіграють основну роль у формуванні будови розплавів зварювальних флюсів. Розглянуто структурну модель оксидних розплавів, яка узгоджується із даними високотемпературних рентгенодифракційних досліджень. Згідно з цією моделлю нанорозмірні кластери з атомів кисню (нанокластери), які мають щільне пакування, рівномірно розташовані в середовищі ("квасизгаз"), яке характеризується менш щільною атомною упаковкою та значно меншими розмірами атомних кластерів. Щільне пакування атомів кисню в нанокластерах має октаедричні та тетраедричні пустоти, які частково заповнені катіонами. Невеликі за розміром катіони (Si^{4+}) займають тетраедричні пустоти, тоді як великі за розміром катіони (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) займають лише октаедричні пустоти. Катіони Al^{3+} можуть займати як тетраедричні, так і октаедричні пустоти.

Ключові слова: оксидні розплави, високотемпературні рентгеноструктурні дослідження, локальна атомна структура, модель розплавів флюсів.

Вступ

Експериментальні високотемпературні рентгеноструктурні дослідження простих (одно-, дво- і трикомпонентних) оксидних розплавів почали проводити на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету у 70-х рр. XX ст. Ці дослідження проводилися спільно з відділом плавлених флюсів Інституту електрозварювання імені Є. О. Патона для того, щоб розробити наукову основу для створення зварювальних флюсів і відмовитися від методу спроб і помилок. З кінця 80-х рр. на основі отриманих експериментальних результатів, розробленої методики здійснення високотемпературного дифракційного експерименту, а також виробничих потреб, було вирішено перейти до вивчення складних оксидних матеріалів, які відповідають складу справжніх багатокомпонентних зварювальних флюсів. Детальний опис обладнання та методики високотемпературних досліджень простих і складних оксидних розплавів та отримані експериментальні дані узагальнені у (Сокольський та ін., 2000; 2008; Sokol'skii et al., 2015).

Особливий інтерес представляли шлакові системи, які в розплаві могли утворюватися певні ущільнені мікроутворення, структура яких близька до кристалічних фаз у високотемпературній області до плавлення. Експериментальні дифракційні дані дозволили зробити висновок про формування щільного пакування атомів кисню у даних розплавах, а також про суттєвий вплив даної щільної упаковки на локальну атомну структуру оксидних розплавів.

Результати

У табл. 1 наведено хімічний склад зварювальних флюсів, структуру розплавів яких було досліджено на

кафедрі фізичної хімії за допомогою високотемпературного рентгенодифракційного експерименту (Sokol'skii et al., 2022). Необхідно звернути увагу на атомарну частку кисню в цих розплавах. Відомо, що у кристалічній щільній упаковці ця частка становить 0,6. Всі досліджені флюси мають атомну частку, дуже близьку до цієї величини (табл. 1). Флюси 1–10 були розроблені у відділі плавлених флюсів Інституту електрозварювання імені Є.О. Патона, флюси 11–13 розроблені дослідним виробництвом цього Інституту, а флюс 14 був розроблений японською фірмою. Всі флюси плавляться при температурі 1200–1250 °С. Дослідження в розплавленому стані проводилися в діапазоні температур 1200–1500 °С з температурним кроком 50 °С. Дослідження при вищих температурах не здійснювалися через взаємодію флюсів із матеріалом тигля та процесів випаровування.

Отримані експериментальні дані дозволили запропонувати модель будови розплаву флюсу, в якій частинки щільної упаковки атомів кисню рівномірно розташовані в суцільній розрідженому середовищі, для якого було запропоновано термін "квасизгаз". Очевидно, що в даний час нанокластер є найбільш прийнятним терміном для опису даних щільних пакувань. Невеликий розмір нанокластера і його форма, яка може бути близькою до сферичної, призводять до стиснення кластера. Стиснення обумовлено також утворенням подвійного електричного шару на межі з квазігазовим середовищем. Подвійний електричний шар утворюється тому, що поверхневий шар кластера не насичений катіонами. Нанокластер, що базується на щільній упаковці атомів кисню, має октаедричні та тетраедричні пустоти, які частково заповнені

© Сокольський Володимир, Ройк Олександр, Казіміров Володимир, Прутсков Дмитро, Гончаров Ігор, 2024

катіонами. Можна припустити, що великі координаційні катіони по кисню відсутні, проте деякі катіони, що заповнюють квазігазове середовище, можуть утворювати

нестійкі надмолекулярні утворення з великим координаційним числом, але їх внесок незначний.

Таблиця 1

Хімічний склад зварювальних флюсів											
№ п/п	Флюс	Мольна частка компонента									Атомна частка кисню
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	
1	АН-15	8,6	42,1	0,2	0,1	30,4	17,3	0,2		2,1	0,59
2	АН-348а	40,3	5,2	5,6	30,0	15,3	1,3	1,1			0,58
3	АН-348в	43,3	3,34	7,0	34,0	4,9	4,9	1,4		5,37	0,59
4	АН-43	19,5	34,1	0,6	6,7	17,7	18,7	2,5			0,58
5	АН-45	34,8	7,9	4,3	21,5	6,3	18,0	0,2	0,7	5,1	0,57
6	58	31,9	8,3	4,5	14,6	15,2	12,4	1,6	2,3	6,4	0,59
7	АН-65	36,3	0,6	5,4	24,1	2,3	10,3	0,5	5,5	9,5	0,58
8	АН-66	28,7	18,3			9,0	28,9	0,2	1,0	8,9	0,58
9	АН-67	14,0	35,6		16,0	5,8	12,4	0,3	5,0	6,9	0,58
10	АН-67а	13,3	39,0		16,4	8,2	16,6			6,3	0,57
11	ОП-39	14,8	45,5	5,9	7,2	17,2	9,3	1,2			0,59
12	ОЗС-36	21,6	17,8	9,5	9,4	12,1	25,2	0,2			0,545
13	ОП-43	17,9	34,3	1,2	7,18	16,4	20,0	2,5			0,58
14	ψF-15	42,4	2,8	13,3	18,6	11,0	3,8				0,56

Дифракційні дані по дослідженню розплавів флюсів та структурні моделі на їх основі (Сокольський та ін., 2000; 2008; 2018; Sokol'skii et al., 2015; 2022) можна узагальнити наступним чином. Катіони у розплавах флюсів переважно локалізовані у тетраедричних та октаедричних порожнинах щільного пакування атомів кисню. Малі за розміром Si⁴⁺ можуть займати тетраедричні порожнини, в той час як великі за розміром Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ займають тільки октаедричні позиції. Амфотерні властивості Al³⁺ проявляються в тому, що він може займати як тетраедричні, так і октаедричні порожнини. Відповідно, Al³⁺ може виконувати як основні, так і кислотні функції. Дані високотемпературних рентгенодифракційних досліджень розплавів флюсів показали, що невелика частка великих катіонів (наприклад, Ca²⁺) може мати координаційне число кисню більше 6. Але це можливо, коли катіон кальцію є частиною квазігазової матриці. Розплави оксидів є хімічно активними та інтенсивно взаємодіють з речовинами в різних агрегатних станах. Кристалічні фази при високих температурах практично не взаємодіють один з одним і порівняно слабо взаємодіють з речовинами, що знаходяться в іншому агрегатному стані.

Дослідження реальних зварювальних флюсів показали, що отримані із дифракційних даних структурні

фактори (СФ) подібні один на одного (рис.1а), хоча флюси сильно відрізняються за хімічним складом (Sokol'skii et al., 2022). Це може означати, що всі вони мають досить схожу структуру, хоча криві радіального розподілу атомів (КРРА) відрізнялися за положенням та інтенсивністю максимумів. Таким чином, структура досліджених розплавів флюсів подібна між собою, хоча базується вона на різних атомних конфігураціях. На рис.1 наведено порівняння експериментальних кривих СФ та КРРА для декількох флюсів з таблиці 1. Незважаючи на значну різницю у хімічному складі їх експериментальні СФ подібні між собою (можна відмітити, що СФ інших флюсів також подібні між собою, проте для кращого сприйняття вони не наводились). Це дозволяє припустити, про наявність кластерів щільного некристалічного пакування атомів кисню. Наприклад, згідно рис.1б, в криві СФ і КРРА для розплаву флюсу АН-348А подібні до СФ розплаву MnSiO₃ (у якому передбачається наявність кластерів щільного упакування атомів кисню). В той же час криві СФ та КРРА для розплаву флюсу АН-348А досить сильно відрізняються від відповідних кривих аморфного кремнезему, у якому відсутнє щільне пакування атомів кисню.

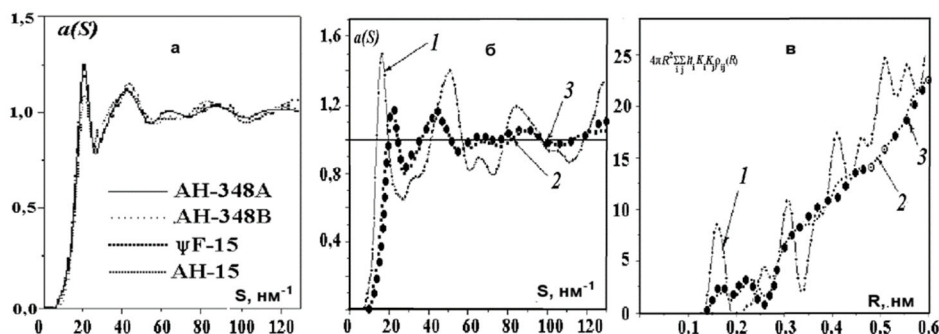


Рис. 1. Експериментальні СФ для розплавів флюсів АН-348А, АН-348Б, ψF-15 і АН-15 (а), порівняння СФ (б) і КРРА (в) для склоподібного SiO₂ (1), розплавленого MnSiO₃ (2) і розплаву зварювального флюсу АН-348А (3)

Згідно з сучасними уявленнями, рідини мають дифузно-усереднену структуру в часі і просторі. Це означає, що атоми мають високу рухливість під час високотемпературного дифракційного експерименту, на відміну від

кристалічних тіл. Як результат дифракційна картина від розплаву сильно відрізняється від дифракційної картини кристалічної фази. В той же час дифракційна картина для рідини відрізняється від дифракційної картини для

відповідних газів за рахунок наявності ближнього порядку у першому випадку. Тому не можна поширити молекулярно-кінетичну теорію (статистичну газову теорію) на рідкий стан. Ще Ю. Френкель зазначав, що в тепловому русі частинок у рідині існує двоїстий характер, який поєднує властивості, приписувані газам і твердим тілам (Френкель, 1975). Таким чином, принаймні деякі частинки розплаву мають високу рухливість (близьку до рухливості частинок у газі). Цим пояснюється в'язкість і плинність розплавів, можливість легування контактуючих фаз. Очевидно, висока рухливість частинок свідчить про слабку взаємодію між ними. Теплоємність оксиду, що плавиться змінюється незначно (Френкель, 1975). При переході рідини в газ теплоємність в десятки разів вище, ніж при переході кристала в рідину. Це свідчить про те, що при плавленні кристал повністю не розкладається, а деякі кластери, які притаманні кристалічному стану, зберігаються у розплаві.

Дискусія і висновки

Отримані експериментальні дифракційні дані по дослідженню оксидних розплавів узгоджуються із структурною моделлю, що базується на певному дуалізмі. Дуалізм полягає в тому, що розплав частково складається з дискретних наночастинок, які мають впорядкування подібне до кристалічного стану. Ці наночастинок розташовані у середовищі, в якому переважають дрібні частинки і який за своїми властивостями нагадує частинки в газі (квазігаз). При такому підході відразу виникає питання: чи є дуалістичні частини моделі (нанокластери

і квазігаз) фазами? У роботі (Русанов, 2003) передбачається термодинамічний підхід в аналізі наночастинок і наносистем. Автор стверджує, що наночастинок слід розглядати не як фазу, а скоріше як велику молекулу. З іншого боку, квазігаз має меншу довжину вільного пробігу і меншу швидкість квазігазових частинок, а також існування дифузних шарів катіонів навколо нанокластерів та інтенсивну взаємодію квазігазових частинок з нанокластерами, що робить його несхожим на газову фазу. І навпаки, властивості нанокластерів будуть зовсім іншими за межами квазігазової області. Тобто в рідині в рівноважному стані фаза нанокластери-квазігаз не зможе існувати окремо один від одного. Охолодження при переході в твердий стан призведе лише до непередбачуваного і нерівномірного зростання нанокристалів за рахунок квазігазових частинок і зрощення нанокластерів в полікристал. При цьому квазігаз перестане існувати, а частина його частинок сконцентрується на кордонах полікристала.

При плавленні утворюються дрібні кристалоподібні мікрочастинки, розміром в кілька нанометрів. Ці частинки утворюють сферично симетричні нанокластери (рис.2). Кластери природним чином заповнюють вільний простір. Для стабільності розплаву необхідно, щоб нанокластери мали приблизно однаковий розмір і рівномірно і регулярно розташовувалися у вільному просторі, яке утворюється після плавлення. У нашій моделі кластери побудовані на основі щільного кисневого пакування, при цьому атомарна частка кисню в розплаві становить $\approx 0,6$. У середині щільно пакованого кисневого кластера є порожнечі, які частково заповнені катіонами.

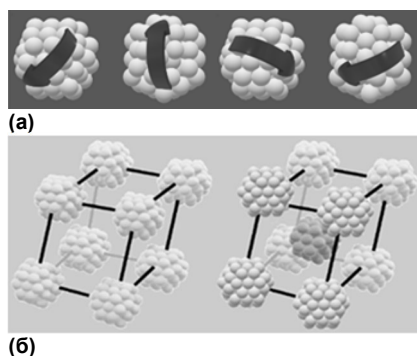


Рис. 2. а). Кластери щільного пакування атомів кисню. Стрілки показують обертання кластерів під дією сил, що взаємодіють з квазігазовими частинками; б) розташування кластерів у квазігазовій матриці

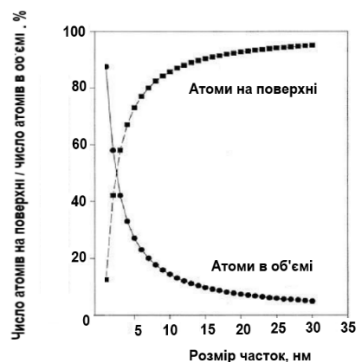


Рис. 3. Відношення числа атомів на поверхні до числа атомів в об'ємі, як функція розміру кластера

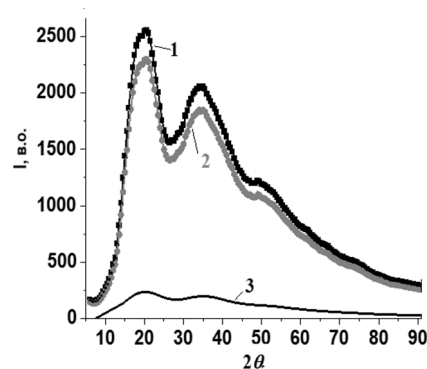


Рис. 4. Експериментальні криві розсіювання від розплаву флюсу: 1 – експеримент, 2 – розсіювання від кластерного компонента розплаву; 3 – розсіювання від квазігазового компонента

Важливою відмінністю нанокластерно-квазігазової системи є те, що поверхня нанокластера має значну кількість атомів кисню порівняно з його об'ємом. Наприклад, у таблиці 2 наведено параметри деяких кластерів Маккея (Маскау, 1962), які мають ікосаедричну симетрію та характеризуються щільним некристалічним пакуванням атомів. Для оцінки розмірів даних кластерів було застосовано найближчу найбільш імовірну відстань між атомами кисню 0,27 нм отриманої із експериментальних дифракційних даних (Сокольський та ін., 2000; 2008; 2018; Sokol'skii et al., 2015; 2022). Збільшення розмірів нанокластера призводить до збільшення числа атомів в об'ємі і зменшення числа поверхневих атомів. При таких співвідношеннях атомів в об'ємі і на поверхні властивості

нанокластера будуть визначатися силами поверхневого шару. На рис. 3 показана залежність числа атомів на поверхні і в об'ємі кластерів в залежності від розміру частинок (Сокольський та ін., 2008).

Таким чином, атоми на поверхні (навіть в кристалі) знаходяться в особливих умовах. У наноб'єктах різко зростає частка поверхневих атомів (рис. 3), потім їх внесок у властивості наноб'єкта стає визначальним і зростає з подальшим зменшенням розмірів об'єкта. Це одна з причин прояву нових властивостей для нанорозмірних систем.

Можна припустити, що заповнення вільного простору в розплаві кластерами аналогічно заповненню простору атомів в кристалі (рис.2). Кластери не контактують один з одним і розташовуються на певних відстанях один від

одного. Вільний простір між дискретними кластерами заповнюється більш дрібними рухливими частинками, що утворюються після поділу кристала. Це атоми, молекули і, можливо, дрібні надмолекулярні частинки. Ці частинки рухливі і утворюються після плавлення кристалу. Термін квазігаз був обраний нами тому, що це середовище значно відрізняється від реального газу. Довжина вільного пробігу частинок у квазігазі значно менша, його частинки взаємодіють не лише зі стінками посудини, а й між собою та нанокластерами.

Слід мати на увазі, що навколо негативно зарядженого кластера може тимчасово утворитися дифузний шар позитивних катіонів з квазігазового середовища, який компенсує заряд кластера. Не виключено, що навколо дифузних катіонів може утворюватися додатковий шар негативно заряджених частинок. Можна припустити, що дифузний шар є досить рухливим і буде ефективніше взаємодіяти з квазігазовою матрицею, ніж з нанокластером.

Таблиця 2

Ікосаедричні кластери Маккея

Кількість шарів у кластері	Кількість атомів у кластері	Кількість атомів на поверхні кластеру	Кількість атомів в об'ємі кластеру	Частка поверхневих атомів кластеру	Діаметр кластеру (нм)
1	13	12	1	0,92	0,81
2	55	42	13	0,76	1,35
3	147	92	55	0,63	1,89
4	309	162	147	0,52	2,43
5	561	252	309	0,45	2,97

У зв'язку з цим можна пояснити деякі невідповідності між експериментальними спостереженнями по тепловим ефектам фазових переходів, температурної залежності іонних радіусів після плавлення та координаційних чисел (тільки 4 або 6). Слабкий тепловий ефект переходу з твердої фази в рідку обумовлений тим, що не весь кристал розкладається і переходить в новий агрегатний стан з втратою основних властивостей кристала. Частина кристала у вигляді нанокластерів залишається. Це супроводжується відносно невеликим загальним тепловим ефектом при плавленні кристала. Для формування повністю неупорядкованої безперервної квазігазової матриці потрібно набагато більше споживання тепла.

Те, що іонні радіуси оксидів поблизу плавлення дещо відрізняються від іонних радіусів при кімнатній температурі, пояснюється тим, що нанокластери знаходяться під посиленням впливом зовнішніх сил. Це сили поверхневого натягу і електричний подвійний шар. Сили поверхневого натягу в нанорозмірному кластері можуть бути дуже великими, особливо при перерахунку на один атом кластеру у порівнянні із кристалом. Подвійний електричний шар присутній у нанокластері: катіони у порожнинах всередині, аніони атомів кисню зовні. Існування такого подвійного електричного шару зумовлює значні сили стиснення. Ці сили можуть привести до зменшення міжатомних відстаней в кластері, тобто міжатомні відстані при високих температурах після плавлення стають такими ж, як при кімнатній температурі. Іноді поверхневе стиснення кластера призводить до того, що ці відстані стають меншими ніж в такому ж кристалі при кімнатній температурі. Так при переорієнтації спінів іонів марганцю або заліза (з високоспінового в низькоспіновий стан) призводить до значного зменшення міжатомних відстаней 3d-перехідний метал – кисень (Sokol'skii et al., 2015).

Координаційні числа 4 і 6 відповідають кристалу з щільною кисневою упаковкою. Для кристала на один атом кисню припадає три порожнини: дві тетраедричні і одна октаедрична. Можна визначити радіуси чотиригранних (r_t) і шестигранних порожнеч (r_o)

$$r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) R = 0,22R$$

$$\text{та } r_o = (\sqrt{2} - 1) R = 0,41R$$

де R – середній радіус кисню, який оцінювався як 0,130–0,135 нм, що дещо вище значення в порівнянні з системою іонних радіусів по Шеннону і Прюїтту. Експериментальні дані вказують на те, що катіон кремнію в шлакових розплавах завжди тетраедрично оточений киснем,

катіон алюмінію може займати різні порожнини в залежності від температури. Хоча межа кристала спотворена і заповнена катіонами інакше, ніж за об'ємом, відносна роль поверхні кристала незначна, так як частка поверхневих атомів відносно об'єму незначна.

У нанокластерах мінімальних розмірів поверхневий шар атомів кисню може значно перевищувати кількість атомів в об'ємі. Однак зовні нанокластера можуть бути зосереджені тільки дифузні катіони, які входять до складу квазігазового середовища. Поверхневий шар кластера частково компенсується зарядом слабо зв'язаних дифузних катіонів з квазігазового середовища (Сокольський та ін., 2018; Sokol'skii et al., 2022). Згідно сучасним уявленням плавлення кристалу повинно призводити до повного кисневого пакування і збільшення міжіонних відстаней та зростання координаційних чисел, що експериментально не спостерігається. Великі координаційні числа спостерігалися для деяких катіонів з великим іонним радіусом, як наприклад Ca^{2+} . Для цього катіону значення координаційного числа, при одночасному збільшенні радіуса іонів, становило 11–13. Це вказує на те, що дані іони існують в квазігазовій матриці. Близький порядок у розплавах обумовлений внеском тільки кластерної частини розплаву, а незначний внесок квазігазової області практично не впливає на дифракційну картину (рис. 4).

Сенс дуалістичної моделі (нанокластер - квазігаз) полягає в тому, що нанокристалічні кластери впорядковано займають місце в безперервному квазігазовому просторі. При плавленні розміри кластерів максимально можливі, а об'єм квазігазового середовища мінімальний. Підвищення температури призводить до змін в системі. Кластери зменшують свої розміри з підвищенням температури за рахунок переходу поверхневого шару кластерів в квазігазову матрицю. Об'єм квазігазової матриці зростає, частка загального об'єму нанокластерів зменшується. Зростання об'єму квазігазової матриці при високих температурах супроводжується повним руйнуванням нанокластерів (хоча допускається існування кластерів мінімальних розмірів, які мають короткий час життя і дещо відрізняються за розмірами від частинок квазігазового середовища). Великі катіони (в нашому випадку Ca^{2+} і Na^{+} і т.д.) можуть не входити до складу наноугруповань, так як вимагають великих обсягів октаедричних порожнин кластерах. Малі катіони типу B^{3+} теж вірогідно не приймають участі в формуванні нанокластерів.

Інтенсивна взаємодія шлакового розплаву з контактними середовищами зумовлена високорухливими та високоактивними частинками, які заповнюють квазігазове середовище. Подібність дифракційних кривих і СФ для абсолютно різних матеріалів в розплавленому стані можна пояснити тільки тим, що їх структура схожа, незважаючи на різне катіонне заповнення кластерів. Обертання нанокластерів забезпечує сферично-симетричне балансування заряду кластера. Його дію можна умовно розглядати як точковий електричний заряд. Запропонована модель узгоджується із припущенням Ю.І. Френкеля (Френкель, 1975) про дуалістичну природу рідини. Відмінність полягає у тому, що розплав є сумішшю нанокластерів, які рівномірно розподілені в області квазігазу і незалежно обертуються відносно один одного. Поблизу плавлення розмір нанокластера максимальний, а область квазігазу заселена мінімальною кількістю квазігазових часток.

Список використаних джерел

- Русанов, А. (2003). Нанотермодинаміка. *Журнал фізичної хімії*, 10, 1736–1741.
- Сокольський, В. Е., Казіміров, В. П., & Кузьменко, В. Г. (2000). Модель структури оксидно-фторидних расплавов на основі щільної упаковки атомів кисню. *Проблеми спеціальної електрометалургії*, 4, 66–73.
- Сокольський, В. Е., Казіміров, В. П., Шовський, В. А. та ін. (2008). Досягнення кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та відділу зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона в області дослідження шлакових систем. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, 46, 14–18. ВПЦ "Київський університет".
- Сокольський, В. Е., Роїк, О. С., Казіміров, В. П., & Бершудський, Е. Й. (2018). Пробудову складних оксидних розплавів (ч.2). *Український хімічний журнал*, 5, 23–33.
- Френкель, Я. (1975). *Кинетическая теория жидкостей. Серия: "Классики науки"*. Наука.

Volodymyr SOKOLSKII¹, DSc (Chem.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0003-3690-4768
e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Oleksandr ROIK¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9705-1100
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua

Volodymyr KAZIMIROV¹, DSc (Chem.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0002-0285-8209
e-mail: volodymyr_kazimirov@knu.ua

Dmytro PRUTTSKOV², DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-0841-9343
e-mail: pruttskov.dv@gmail.com

Ihor HONCHAROV³, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-2915-0435
e-mail: Honcharov@nas.gov.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Zaporizhzhia National University, Zaporizhzhia, Ukraine

³E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Mackay, A. L. (1962). A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 10, 916–918. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>

Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Lisniak, V., Roik, O., Goncharov, I., & Galinich, V. (2015). *Welding Fluxes: Structural and physicochemical aspects of slag melts*. PPC "Kyiv University".

Sokol'skii, V., Roik, O., Kazimirov, V., Pruttskov, D., Yakovenko, O., & Sokolsky, G. (2022). Cluster structure of complex oxide melts. *Materials Today: Proceedings*, 62, 7731–7737. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.720>

References

Frenkel, Ya. (1975). *Kinetic theory of liquids. Series: "Classics of science"*. Nauka [in Russian].

Mackay, A. L. (1962). A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 10, 916–918. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>

Rusanov, A. (2003). Nanotermodynamika. *Jurnal fizichnoi khimii*, 10, 1736–1741 [in Ukrainian].

Sokol'skii, V. E., Kazimirov, V. P., & Kuzmenko, V. G. (2000). Model of the structure of oxide-fluoride melts based on close packing of oxygen atoms. *Problemi special'noy elektrometallurgii*, 4, 66–73 [in Russian].

Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Shovsky, V. et al. (2008). Achievements of the Department of Physical Chemistry of Taras Shevchenko Kyiv National University and the Department of Welding Materials of the E. O. Paton Electric Welding Institute in slag systems research. *Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimia*, 46, 14–18. PPC "Kyiv University" [in Ukrainian].

Sokol'skii, V. E., Roik, O. S., Kazimirov, V. P., & Bershudsky, E. Y. (2018). On the structure of complex oxide melts (p.2) *Ukr. khim. zhurn.*, 5, 23–33 [in Ukrainian]

Sokol'skii, V., Kazimirov, V., Lisniak, V., Roik, O., Goncharov, I., & Galinich, V. (2015). *Welding Fluxes: Structural and physicochemical aspects of slag melts*. PPC "Kyiv University".

Sokol'skii, V., Roik, O., Kazimirov, V., Pruttskov, D., Yakovenko, O., & Sokolsky, G. (2022). Cluster structure of complex oxide melts. *Materials Today: Proceedings* 62, 7731–7737. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.720>

Отримано редакцією журналу / Received: 13.09.24

Прорецензовано / Revised: 20.09.24

Схвалено до друку / Accepted: 24.09.24

ON THE STRUCTURE OF OXIDE MELTS

A review of experimental X-ray diffraction data on the structure of welding flux melts has been performed. It is shown that the structure factors (SF) of the investigated melts obtained from the diffraction data are similar, regardless of differences in their chemical composition. This indicates that the structure of oxide melts is based on certain atomic clusters with a similar local atomic order. It is shown that such clusters are dense non-crystalline packings of oxygen atoms, which play the main role in forming the structure of welding flux melts. The structural model of oxide melts that is consistent with the high-temperature X-ray diffraction data has been considered. According to this model, nano-sized clusters of oxygen atoms (nanoclusters) with dense packing are uniformly located in a medium ("quasi-gas"), which is characterized by less dense atomic packing and much smaller sizes of atomic clusters. The dense packing of oxygen atoms in such nanoclusters has octahedral and tetrahedral voids, which are partially occupied with cations. Small cations (Si^{4+}) occupy tetrahedral voids, while large cations (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) occupy only octahedral voids. The Al^{3+} cations can occupy both tetrahedral and octahedral voids.

Keywords: oxide melts, high-temperature X-ray diffraction study, local atomic structure, structure model of welding flux melts.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.