

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти та науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РОЇК ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

ДИСЕРТАЦІЯ

АТОМНА СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ З 3d-МЕТАЛАМИ (Mn,
Fe, Co, Ni, Cu) ТА КРЕМНІЄМ
02.00.04 – Фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Роїк О.С.

Науковий консультант доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович

Київ — 2018 рік

Анотація

Роїк О.С. Атомна структура розплавів алюмінію з 3d-металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 “Фізична хімія”. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2017.

Об’єктом дослідження даної наукової праці є локальна атомна структура та впорядкування на середніх масштабах у двох- та трикомпонентних металічних розплавах алюмінію з 3d-перехідними металами (ПМ=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та Si та її взаємозв’язок із структурою відповідних стабільних та метастабільних фаз. Сучасні конструкційні матеріали на основі алюмінію з ПМ містять велику кількість компонентів, що ускладнює розуміння процесів, які відбуваються при кристалізації із розплаву. Тому необхідним є здійснення дослідження структури ряду бінарних та потрійних розплавів Al з ПМ для оцінки впливу хімічної природи та вмісту кожного компонента на їх ближній порядок. Знання про принципи формування локальної атомної структури у рідкому стані є важливими для розуміння впливу факторів температури, вмісту та природи компонентів на зародкоутворення, ріст кристалів та утворення нових фаз.

Значна увага сьогодні присвячена отриманню та дослідженню швидкозагартованих алюмінієвих сплавів, які окрім кристалічних можуть містити аморфну, квазікристалічну та нанокристалічну фази. Більшість комерційних швидкозагартованих сплавів містять окрім Al та ПМ значну кількість кремнію. Такі матеріали отримують методом загартування розплавів, тому їх мікроструктура, морфологія та ближній порядок пов’язані із локальною атомною структурою у рідкому стані. Порівняльний аналіз

структури швидкозагартованих сплавів та відповідних розплавів на основі Al з ПМ та Si є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

У дисертаційній роботі присутній аналіз закономірностей формування хімічного та топологічного ближнього порядку у розплавах та аморфних сплавах, впливу природи компонентів на інтенсивність міжатомної взаємодії (енергетичний фактор) та реалізацію щільного некристалічного пакування (фактор пакування). Розглядається взаємозв'язок цих факторів формування структури рідини та особливостей експериментальних дифракційних даних: додатковий пік (передпик) в області малих значень вектора розсіювання, висококутова асиметрія другого піку та побічний максимум на кривих структурного фактору.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів потрійних систем Al-Ni-ПМ (ПМ = Co, Fe), Al-Cu-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni), Al-Mn-ПМ (Ni, Co) та Al-Si-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni) при температурах поблизу лінії ліквідус та при різних ступенях перегріву. Здійснено порівняльний аналіз отриманих дифракційних даних із відповідними структурними параметрами бінарних систем Al-Si, Al-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

Отримані дифракційні дані були використані для моделювання структури розплавів на основі алюмінію за допомогою методу Оберненого Монте-Карло. Детальний аналіз експериментальних та модельних результатів показав, що найкоротші міжатомні відстані реалізуються між різносортними атомами (Al-ПМ). Як результат у розплавах реалізується хімічний ближній порядок - підвищеною, порівняно зі стехіометричною, координацією атомів ПМ атомами Al, внаслідок чого атоми ПМ локалізуються у другій координаційній сфері один одного. Зафіксовано, що хімічний локальний порядок залежить від вмісту ПМ, досягаючи екстремальних значень для зразків, склад яких відповідає існуванню

інтерметалічних сполук. Вперше встановлено відмінність локальної структури розплавів Al-Cu від Al-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni).

Вперше проведено систематичне дослідження впливу третього компоненту на локальну структуру бінарних розплавів Al-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Встановлено, що природа хімічного локального впорядкування атомів у потрійних системах подібна до відповідних бінарних. Показано, що часткова заміна атомів Cu (Mn) у бінарних розплавах Al-Cu та Al-Mn на атоми Fe (Co, Ni) приводить до посилення хімічного локального впорядкування атомів та скорочення найближчих зв'язків Al-ПМ.

Показано, що в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію, співіснують топологічний та хімічний типи атомного впорядкування. Це призводить до виникнення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, в яких атоми ПМ локалізуються в пентагональних кільцях на відстані 0,42–0,46 нм один від одного. Присутність зазначених кластерів у розплавах алюмінію з ПМ може бути передумовою виникнення квазікристалічних фаз та їх кристалічних апроксимантів.

Дана інтерпретація причини існування передпіку на кривій СФ для розплавів алюмінію з перехідними металами, як прояв кооперації хімічного локального впорядкування та топологічного впорядкування. Реалізація щільного некристалічного пакування на основі політетраедричних кластерів ікосаедричного типу є причиною високо кутової асиметрії другого піку на кривих СФ. Максимальні значення висоти передпіку та інтенсивності асиметрії реалізуються в рідинах, схильних до утворення квазікристалічних фаз. Показано, що з ростом і передпик, і асиметрія другого піку помітно зменшуються. Остання виявляється більш чутливим до перегріву розплаву, ніж передпик, що свідчить про більшу стабільність хімічного локального впорядкування, порівняно із політетраедричним атомним пакуванням.

Вперше здійснено дослідження температурної еволюції фаз у загартованих сплавах Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) в діапазоні від кімнатної до

температури плавлення. Здійснено порівняльний аналіз локальної атомної структури сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) у рідкому та аморфному стані, використовуючи дані рентгеноструктурного дослідження та ОМК та МД моделювання. На основі отриманих даних запропоновано гіпотезу про існування у рідкому та аморфному стані атомних кластерів із подібною локальною атомною структурою. Основною структурною одиницею таких кластерів є атом перехідного металу, найближчими сусідами якого є атоми Si та Al. При загартовуванні рідини розмір таких кластерів і впорядкування між ними зростає. Встановлено, подібність ближнього порядку у цих атомних кластерах та кристалічних фазах Al_3Ni , Al_9Co_2 та $Al_9Fe_2Si_2$, що є причиною трансформації аморфної фази у вказані фази при відпалюванні.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати та узагальнення можуть бути використані дослідниками, які працюють в галузі термодинаміки, встановлення діаграм стану та отримання загартованих багатокомпонентних сплавів алюмінію із перехідними металами та кремнієм.

Показано, що структурні дані можна ефективно використовувати для вибору типу асоціатів при моделюванні розплавів в рамках розрахунку фазових діаграм методом CALPHAD. Встановлено вплив добавок кремнію та природи ПМ на формування аморфної фази при загартовуванні розплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni). Результати рентгенофазового аналізу відпалених при різних температурах загартованих сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) та їх високотемпературне in-situ дифракційне дослідження (від 800 К до плавлення) можуть бути використані для розробки та вдосконалення процесів термічної консолідації відповідних швидкозагартованих сплавів..

Ключові слова: алюмінієві сплави, металічні розплави, локальна атомна структура, середній порядок, високотемпературний рентгенодифракційний метод, хімічний локальний порядок, щільне некристалічне пакування атомів, метод Оберненого Монте Карло, швидкозагартовані сплави, ікосаедричний ближній порядок.

Annotation

Roik O.S. Atomic structure of the liquid Al-based alloys with 3d metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) and silicon. – Qualification research paper published as manuscript

The thesis for a doctor of chemical science degree, speciality 02.00.04 «Physical Chemistry». –Taras Shevchenko National University of Kyiv, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2017.

The object of study in this scientific work is the local atomic ordering and medium range order in the liquid binary and ternary Al-based alloys with 3d-transition metals (TM= Mn, Fe, Co, Ni, Cu) and Si and its interrelation with the structure of the corresponding crystalline, quasicrystalline phases. Modern structural materials based on Al with TM contain a large number of components, making it difficult to understand the processes during solidification from liquid state. Therefore, to evaluate the influence of chemical nature and content of each component on the short-range order in the liquid state, it is necessary to perform studies of the structure of the binary and ternary Al-based alloys with TM. The knowledge of the principles of local atomic structure formation in liquid state is very important to understand the impact of temperature as well as content and nature of the components on the nucleation, crystal growth, and formation of new phases.

In recent years a great attention has been devoted to research and obtaining of rapidly solidified aluminum (RSA) alloys that may contain amorphous, quasicrystalline, and nanocrystalline phases beside crystalline ones. Most of the commercial RSA alloys have a high content of silicon along with Al and TM. Such materials are obtained by quenching of melts, therefore their microstructure, morphology and short-range order are associated with the local atomic structure in the liquid state. The comparative analysis of the structure of RSA alloys and corresponding liquid Al-based alloys with TM and Si is an actual task of the modern material science.

The present thesis contains an analysis of the regularities of formation of chemical and topological short-range order in amorphous and liquid alloys, influence of the

nature of their components on the intensity of interatomic interactions (energetic factor), and the implementation of disordered close packing of atoms (packing factor). We have considered the relationship between these factors of structure formation and features of the experimental diffraction data for liquids: additional peak (prepeak) at low values of scattering vector, high-angle asymmetry of the second peak, and shoulder on the main peak of structure factor curves.

Scientific novelty of the results. The X-ray diffraction studies of the liquid Al-Ni-TM (TM = Co, Fe), Al-Cu-TM (Mn, Fe, Co, Ni), Al-Mn-TM (Ni, Co), and Al-Si-TM (Mn, Fe, Co, Ni) alloys at temperatures close to liquidus line and at different overheating degree have been first performed. The comparative analysis of the obtained diffraction data with corresponding structural parameters of the binary Al-Si, Al-TM (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) systems have been made.

The obtained diffraction data were used for the reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary and ternary Al-based alloys. Detailed analysis of the experimental and modeling data has showed that the shortest interatomic distances are realized between atoms of different type (Al-TM). As a result the a short range order exists in the melts – increasing coordination of the TM atoms by Al atoms in comparison with the stoichiometric composition that results in localization of TM atoms in the second coordination sphere of each other. It has been detected that chemical short-range order depends on TM content, reaching extreme values for samples whose composition corresponds to the existence of intermetallic compounds. The difference between the local atomic structure of the liquid Al-Cu alloys and the one of the liquid Al-TM (Mn, Fe, Co, Ni) alloys have been first established.

The systematic study of the effect of the third component on the local atomic structure of the liquid binary Al-TM (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) alloys has been carried out for the first time. It has been found that nature of chemical short range ordering in ternary systems is similar to that one in corresponding binary melts. It has been shown that partial substitution of Cu (Mn) atoms by Fe (Co, Ni) atoms in the binary Al-Cu

and Al-Mn melts leads to strengthening of the chemical short-range ordering and reducing of the nearest interatomic distance Al-TM.

It has been shown that chemical and topological types of atomic ordering coexist in the concentration region with predominant content of Al which leads to the appearance of the polytetrahedral clusters of icosahedral type, in which TM atoms are localized in pentagon rings at a distance of 0,42–0,46 nm apart. The presence of these clusters in the liquid binary and ternary Al-based alloys with TM may be a precondition for the formation of quasi-crystalline phases and their crystalline approximants.

The interpretation of the cause for the existence of prepeak on the SF curves in case of liquid Al-based alloys with TM has been presented as a sign of the cooperation between chemical short range order and topological ordering. The close packing based on the non-crystalline polytetrahedral clusters of icosahedral type causes the high-angular asymmetry of the second peak on SF curves. The maximum height of the prepeak and intensity of asymmetry are observed in case of quasicrystal-forming liquids. It has been shown that the prepeak and high-angular asymmetry of the second peak are significantly reduced with temperature increasing. The last one is more sensitive to overheating than prepeak, indicating the greater stability of local chemical ordering compared to polytetrahedral atomic packing.

For the first time studies of the temperature phase evolution in the quenched the Al-Si-IIM (IIM = Fe, Co, Ni) alloys in the temperature range from RT to complete melting have been performed. The comparative analysis of the local atomic structure of the Al-Si-TM (TM = Fe, Co, Ni) alloys in liquid and amorphous state using XRD data and RMC, MD simulations has been carried out. The hypothesis of the existence of atomic clusters with similar short range order in liquid and amorphous states has been proposed on the base of obtained results. The size of these clusters and ordering between them are increased during quenching of liquid. The similarity of the short-range order of transition metal atoms in these atomic clusters and crystalline phases Al_3Ni , Al_9Co_2 and $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ has been established, that is the cause of transformation of amorphous phase to these phases during annealing.

The practical significance of the results.

The obtained results and generalizations can be used useful for scientist that work in the areas of thermodynamics, development of state diagrams and improvement of technologies for production of multicomponent Al-based rapid solidification alloys. It has been shown that the structure data can be effectively used to choose types of associates for simulations of the liquid state within the framework of calculating phase diagrams by the CALPHAD method. The influence of the silicon addition and nature of the TM on the formation of amorphous phase during rapid solidification of the Al-Si-TM (TM= Mn, Fe, Co, Ni) melts has been established.

The results of X-ray diffraction studies of the quenched Al-Si-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni) alloys annealed at different temperatures and high temperature in-situ diffraction studies (from 800 K to melting) can be used for development and improvement of hot consolidation process of corresponding rapidly solidified alloys.

Key words: Al-based alloys, liquid alloys, local atomic structure, medium range order, high temperature X-ray diffraction, chemical short range order, non-crystalline close packing of atoms, Reverse Monte Carlo method, rapidly solidified alloys, icosahedral short range order.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Маслов В.В. Рентгенографическое исследование изменения нанокластерной структуры расплава $Al_{86}Ni_8Ce_6$ при нагреве и охлаждении / В.В. Маслов, О.И. Слуховский, В.К. Носенко, В.А. Машира, **А.С. Роик**, Т.М. Христенко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2003. – Т.25, №11. – С. 1471-1480.
2. **Роик А.С.** Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський // *ЖСХ*. – 2006. – Т.47, №4. – С. S157-S162.
3. **Роик А.С.** Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський //

Металлы – 2006. – №3. – С.24-31.

4. Самсонніков О.В. Порівняльний аналіз структурних моделей рідких металів (Na, K, Al) одержаних методами молекулярної динаміки і зворотного Монте-Карло / О.В. Самсонніков, В.П. Казіміров, **О.С. Роїк** // УХЖ. – 2007. – Т.73, №11. – С. 30-35.

5. **Роїк О.С.** Ренгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Cu / **О.С. Роїк**, С.М. Галушко, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // УХЖ. – 2008. – Т.74, №1. – С.32-36.

6. **Роїк О.** Ренгенодифракційне дослідження розплавів Al-Mn / **О. Роїк**, С. Галушко, В. Казіміров, В. Сокольський, В. Шовський // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка, серія “Хімія”. – 2008. – Випуск 46. – С.41-43.

7. **Роїк А.С.** Исследование ближнего и среднего порядков в расплавах Al-Mn / **А.С. Роїк**, С.Н. Галушко, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский, В.А. Шовский // Металлы. – 2009. – №3. – С. 25-33

8. **Роїк А.С.** Рентгенодифракционное исследование расплавов системы Ni-Mn / **А.С. Роїк**, С.А. Лисовенко, В.М. Перевертайло, Т. В. Гомеляко // Сверхтвердые материалы. – 2009, №1. – С. 43-48.

9. **Roїk O.S.** Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys / **O.S. Roїk**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii // J. Mol. Liq. – 2009. – V.145. – P.129-134.

10. **Roїk O.S.** Medium-range order in Al-based liquid binary alloys / **O.S. Roїk**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolsky // J. Mol. Liq. – 2010. – V.151. – P.42-49.

11. **Roїk O.S.** Short and medium-range order in liquid ternary $Al_{80}Co_{10}Ni_{10}$, $Al_{72.5}Co_{14.5}Ni_{13}$, and $Al_{65}Co_{17.5}Ni_{17.5}$ alloys / **O.S. Roїk**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolski // Z. Naturforsch. A. – 2010. – V.65. – P.123-131.

12. **Роїк А.С.** Взаимосвязь химического и икосаэдрического локальных упорядочений в расплавах Al-Ni-Fe / **А.С. Роїк**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський // ЖСХ. – 2011. – Т.51, №2. – С.320-328.

13. **Roik O.S.** Investigation of the particular features of the structure factor of liquid Al-based alloys / **O.S. Roik**, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev // *J. Mol. Liq.* – 2011. – V.161, N2. – P. 78-84
14. **Roik O.S.** Structure of liquid Al–Cu–Co alloys near the quasicrystal-forming range / **O.S. Roik**, S.M. Galushko, O.V. Samsonnikov, V.E. Sokolski // *J.Non-Cryst. Solid.* – 2011. – V. 357, N3. – P 1147-1152.
15. **Роик А.С.** Исследование локального порядка расплавов системы Al-Cu-Fe соответствующих кристаллической и квазикристаллической фазам / **А.С. Роик**, С.М. Галушко, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Металлы.* – 2012. – №5. – С78-87
16. **Роїк О.С.** Застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні локальної структури потрійних металічних розплавів / **О.С. Роїк**, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // *УХЖ.* – 2012. – Т.78, №6. – С. 78-85.
17. **Roik O.S.** The structure of the liquid $Al_{62}Cu_{25.5}TM_{12.5}$ (TM = Mn, Ni, Fe) alloys / **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, S.M. Galushko // *Phys. Chem. Liq.* – 2013. – V. 51. – P. 21–32.
18. **Роик А.С.** Изменение ближнего порядка в двойных сплавах Al-Mn при частичном замещении атомов марганца атомами никеля или кобальта / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, С.Н. Галушко, В.Э. Сокольский // *Металлы.* – 2013. - №1. – С.69-77
19. **Роик А.С.** Политетраэдрический порядок и локальное химическое упорядочение в металлических расплавах / **А.С. Роик**, А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // *ЖСХ.* – 2013– Т.54. – №2. – С.269-277.
20. Казимиров В.П. Рентгенодифракционное исследование расплавов Al-Si / В.П. Казимиров, А.М. Яковенко, А.С. Муратов, **А.С. Роик**, В.Э. Сокольский // *ЖСХ.* – 2013. – Т.54, приложение №2. – С. S360-S367.
21. **Roik O.S.** Formation of the short-range order in Al-based liquid alloys / **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii, S.M. Galushko // *J.Non-Cryst. Sol.* – 2013. – V. 364. – P 34-39.

22. Самсонников А.В. Молекулярно-динамическое исследование структуры алюминия в жидком и переохлажденном состояниях / А.В. Самсонников, А.С. Муратов, **А.С. Роик**, В.П. Казимиров // *Металлы*. – 2013. – №3. – С. 57-66.
23. **Роик А.С.** Закономерности формирования структуры двойных расплавов Al-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni, Cu) / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Металлы*. – 2014 – №1. – С. 28-39.
24. **Roik O.S.** 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, V.P. Kazimirov, N.V. Golovataya, V.E. Sokolskii // *J. Mol. Liq.* – 2014. – V. 197. – P. 215–222
25. Muratov O.S. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al-Co-Si alloys / O.S. Muratov, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.K. Nosenko, G.M. Zelinskaya // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2014. – V.401. – P.44-49.
26. Muratov O.S. X-ray diffraction studies of the Ni-Si and Al-Ni-Si melts / O.S. Muratov, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, N.V. Golovataya, V.K. Nosenko, G.M. Zelinskaya, T.M. Mika, V.E. Sokolskii // *J. Mol. Liq.* – 2014. – V.200. – P. 213-222.
27. Golovataya N.V. The relationship between thermodynamic properties and local atomic structure of Al-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) / N.V. Golovataya, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, O.M. Yakovenko, V.E. Sokolskii, O.S. Muratov // *Phys. Chem. Liq.* – 2018. – V.56. –P. 43-54.
28. Муратов О.С. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Mn-Si / В.П. Казіміров, О.С. Муратов, **О.С. Роїк**, Сокольський В.Е., Міка Т.М., Бершудський Е.Й., Мірошников О.М. // *УХЖ*. – 2018. – Т.84, №1. – С. 53-61.
29. Zigo J. Study of the Al-T-Si (T= Fe, Co, Ni) alloys in the solid, liquid and asquenched states / J. Zigo, **O. Roik**, P. Svec, M. Mihalkovic, P. Svec Jr, I. Matko // *Mat. Charact.* – 2018. – V.138. –P. 315-324.

30. **O.S. Roik**, V.P.Kazimirov, V.E. Sokol'skii, S.M. Lisovenko, O.V. Samsonnikov. The structure of liquid Ni-Al and Ni-Al-Fe alloys. - 3rd Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2005, 31.
31. О.В. Самсонніков, **О.С.Роїк**, Казіміров В.П., В.Е.Сокольський, Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів систем Al-Co та Al-Ni. Теория и практика металлургии, 2006, №4-5, С.22-24. (Proceedings of Intern. Conf. "Eutectica VII", Dnipropetrovsk, Ukraine, 26-29 IX 2006).
32. Mazur A.V., Sokolskii V.E., **Roik O.S.**, Kazimirov V.P., Samsonnikov O.V., Mazur V.I. The phase composition of Al-21.5 WT: % Si alloy at 610 °C. Thirteen international conference of liquid and amorphous metals, Book of abstracts. Juli. 8-14, 2007, Ekaterinburg, P.20.
33. **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P.Kazimirov, V.E. Sokol'skii, O.S. Muratov. Intermediate range ordering in liquid binary Al-M (M = Ni, Co, Cu, Mn) alloys. - 4th Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2008, 25.
34. **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii. X-ray study and simulation of atomic structure of liquid Al-Ni-Co alloys. - 5th International workshop on functional and nanostructured materials, Lviv, Ukraine, 2008, 68-69
35. **O. Roik**, O. Samsonnikov, V. Sokolsky, V. Kazimirov, S. Galushko The study of short-to-intermediate range ordering of metallic alloys by Voronoi and Delaunay tessellations - 5th International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering ISVD-2008, Kyiv, Ukraine, 2008, 203-212.
36. **Роїк А.С.**, Казимиров В.П., Самсонников А.В., Сокольський В.Э., Галушко С.Н., Шовский В.А. Экспериментальное исследование локального порядка в расплавах Al-Mn. - XII Российская конференция. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург, Россия, 2008., 91-94.
37. Самсонніков О.В., **Роїк О.С.**, Казіміров В.П., Сокольський В.Е., Галушко С.М. Середній порядок в дво- та трикомпонентних розплавах алюмінію з 3d-металами - IV міжнародна наукова конференція "Фізика неупорядкованих систем", Львів, Україна, 2008, 98-99.

38. **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, S.M. Galushko, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii. Structure of liquid Al-Cu-Co alloys near the quasicrystal-forming region. - 5rd Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2010, 21.
39. **Роик А.С.**, Казимиров В.П., Самсонников, А.В., Сокольский В.Э. Локальный и средний порядок расплавов на основе Al, склонных к образованию квазикристаллов. - 3-я Международная конференция HighMatTech Киев, Украина, 2011, 185.
40. **Роик А.С.**, Аникеенко А.В., Медведев Н.Н. Особенности структурного фактора расплавов алюминия с переходными металлами. Моделирование химического ближнего порядка. Труды XII Российской конференции. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург 12-16 сент. 2011, Т.1, С.108-111.
41. Muratov O., Yakovenko O., **Roik O.**, Kazimirov V., Sokolskii V. A detailed analysis of the short range order in liquid binary and ternary alloys using Voronoi polyhedra // V International conference on analytic number theory and spatial tessellations, September 16-20, 2013, Kyiv, Ukraine. - p. 79
42. **Roik O. S.**, Kazimirov V. P., V.E. Sokol'skii Atomic structure of the binary and ternary Al-based liquid alloys // Фізика неупорядкованих систем, 14-16 жовтня 2013, Львів, Україна. - ст. 74.
43. Muratov O.S., **Roik O.S.**, Kazimirov V.P., Nosenko V.K. Investigation of the structure of ternary Al-Co-Si alloys in liquid and rapidly solidified state - XII International conference on the "Structure of non-crystalline materials", Riva del Garda, Italy, 2013, 45.
44. **O. Roik**, J. Zigo, P. Švec What is difference in local atomic ordering of liquid and amorphous in Al-(Fe, Co, Ni)-Si alloys. - C-MAC Days 2016, Bratislava, Slovakia, 2016, C-12.
45. **O. Roik**, J. Zigo, P. Švec, M. Mihalkovic, P. Švec Jr., I. Liquid, solid and as-quenched Al-T-Si (T=Fe, Co, Ni) alloys. – IX th International Conference in Chemistry "Kyiv-Toulouse" (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, 2017, 75.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	9
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ.....	27
1.1. Розсіювання рентгенівських променів одно- та багатокомпонентними розплавами.....	27
1.2. Особливості кривих структурного фактору, як ознака середнього порядку та ікосаедричного ближнього впорядкування.....	36
1.2.1. Передпик на експериментальних кривих структурного фактору розплавів.....	36
1.2.2. Висококутова асиметрія другого піку на кривих структурного фактору розплавів.....	43
1.3. Локальна атомна структура розплавів на основі алюмінію.....	48
1.4. Взаємозв'язок атомної структури та властивостей металічних розплавів.....	56
РОЗДІЛ 2. АПАРАТУРА, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ.....	80
2.1. Приготування зразків, устаткування та методика високотемпературного рентгенодифракційного експерименту.....	80
2.2 Приготування зразків, устаткування та методика дослідження методами рентгенофазового аналізу, ДСК та ПЕМ.....	85
2.3. Моделювання структури розплавів за допомогою методу ОМК.....	87
2.4. Псевдо-бінарне наближення при аналізі трикомпонентних розплавів.....	91
2.5. Моделювання структури розплавів методом МД.....	93
2.6. Аналіз структурних моделей на основі розбиття Вороного та Делоне....	95
2.7. Розрахунок термодинамічних властивостей металічних розплавів в рамках моделі асоційованого розчину.....	99
РОЗДІЛ 3. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ Al - 3d-ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ.....	107
3.1. Розплави системи Al-Mn.....	107
3.2. Розплави системи Al-Fe.....	124
3.3. Розплави системи Al-Co.....	132
3.4. Розплави системи Al-Ni.....	148
3.5. Розплави системи Al-Cu.....	161

РОЗДІЛ 4. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ Al З 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ.....	180
4.1. Розплави систем Al-Ni-ПМ (ПМ = Co та Fe)	180
4.2. Розплави систем Al-Cu-ПМ (ПМ = Fe, Co та Ni).....	199
4.3. Вплив добавок перехідних металів на локальну структуру розплавів бінарних систем Al-Cu та Al-Mn.....	214
4.3.1. Порівняння локальної структури потрійних розплавів складу $Al_{62}Cu_{25,5}ПМ_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni).....	214
4.3.2. Структура розплавів $Al_{66}Mn_{16,5}Co_{16,5}$ та $Al_{80}Mn_{14,5}Ni_{5,5}$	220
РОЗДІЛ 5. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al З Si ТА 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ.....	233
5.1. Розплави системи Al-Si.....	234
5.2. Локальна атомна структура розплавів потрійних систем Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni).....	238
5.3. Фазовий склад та мікроструктура загартованих та відпалених аморфно-кристалічних стрічок Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni).....	246
5.3.1. Аморфно-кристалічні сплави $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$, $Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$, $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$	247
5.3.2. Аморфні сплави $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Co_{20}Co_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$	251
5.3.3. Результати in-situ високотемпературного рентгенофазового дослідження загартованих сплавів	262
РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	279
6.1. Природа побічного максимуму на СФ рідкого кремнію.....	280
6.2. Взаємозв'язок структурних та термодинамічних характеристик розплавів ...	284
6.2.1. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ (Mn, Fe, Ni, Co, Cu) із використанням структурних даних.....	284
6.2.2. Розрахунок кривих інтенсивності потрійних розплавів на основі експериментальних даних для граничних бінарних розплавів	293
6.3. Аналіз хімічного ближнього порядку та щільного атомного пакування у металічних розплавах.....	300
6.3.1. Моделювання хімічного локального впорядкування	300
6.3.2. Дослідження політетраедричного пакування атомів у розплавах	304
6.3.3. Аналіз хімічного та політетраедричного локальних атомних впорядкувань у розплавах на основі алюмінію.....	309
6.4. Закономірності формування ближнього порядку в бінарних та потрійних розплавах на основі алюмінію	315
ВИСНОВКИ.....	322
ДОДАТКИ.....	328

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

ГЦК – гранецентрована кубічна

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна

КІ – крива інтенсивності

СФ – структурний фактор

ФПРА – функція парного розподілу атомів

ФРРА – функція радіального розподілу атомів

КЧ – координаційне число

МД – метод молекулярної динаміки

МК – метод Монте-Карло

ОМК – метод Оберненого Монте-Карло (RMC – reverse Monte Carlo)

ПВ – поліедр Вороного

СД – симплекс Делоне

ІБП – ікосаедричний ближній порядок (ISRO – the icosahedral short-range order)

MRO – the medium range order (середній порядок)

РА – the pair analysis technique (метод парного аналізу)

CSRO – the chemical short-range order (хімічний ближній порядок)

FSDP – the first sharp diffraction peak (перший гострий дифракційний пік)

RSA - rapidly solidified aluminium (швидкозартвані алюмінієві сплави)

ПЕМ (ТЕМ) – просвічуюча електронна мікроскопія (трансмісійна електронна мікроскопія)

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія

ВСТУП

Актуальність роботи. Аморфні та нанокристалічні сплави на основі алюмінію з 3d-перехідними металами (ПМ) та кремнієм є перспективними для одержання нових конструкційних та функціональних металічних матеріалів. Оскільки більшість таких сплавів одержують методом загартування із рідкої фази, їх структура та морфологія визначається процесами кристалізації та аморфізації. Для розуміння цих процесів необхідні дані про металічні розплави, зокрема про їх локальну атомну структуру. Інформація про атомне впорядкування у рідкому стані використовується дослідниками, які працюють у галузі термодинаміки, встановлення діаграм стану, одержання аморфних та нанокристалічних матеріалів методом надшвидкого охолодження. Тому дослідження локальної атомної структури розплавів алюмінію з ПМ та Si, а також її взаємозв'язку з атомним впорядкуванням у відповідних стабільних та метастабільних фазах є актуальним завданням.

Потрібно зазначити, що сучасні конструкційні матеріали на основі традиційних або швидко загартованих алюмінієвих сплавів характеризуються великою кількістю компонентів, як, наприклад, розроблений компанією RSP Technology Ltd швидкозартований Al-Ni-Fe-Cu-Mn-Mo-Zr сплав з відмінною оптичною якістю поверхні. При цьому підбір компонентів, в основному, здійснюється емпіричним шляхом, а оцінку їх впливу на формування локального атомного впорядкування у рідкій чи аморфній фазі дуже важко здійснити. Встановлення впливу хімічної природи та вмісту компонентів на локальну атомну структуру розплавів базових дво- та трикомпонентних систем є необхідною для розуміння структури, властивостей багатокомпонентних розплавів, а також фазових переходів, які мають місце при рівноважних та нерівноважних умовах.

Для того, щоб цілеспрямовано впливати на процеси при загартовуванні з

рідкої фази, необхідно розвивати теоретичні знання про закономірності формування її структури, які повинні передбачити встановлення взаємозв'язку між утворенням хімічного ближнього порядку, ікосаедричного ближнього порядку (ІБП), впорядкування на середніх масштабах та інтенсивністю міжатомної взаємодії (енергетичний фактор), реалізацією щільного некристалічного пакування (фактор пакування) у розплаві. З цієї точки зору дослідження розплавів алюмінію з ПМ та Si є актуальним та перспективним, оскільки експериментальні дифракційні дані (криві структурного фактору) містять певні особливості (передпик та асиметрична форма другого максимуму), які пов'язані з вказаними типами атомного порядку у розплавах та аморфних сплавах. Потрібно зазначити, що дослідження середнього порядку та ІБП у металічних розплавах має не лише фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки дозволяє встановити існування стійких атомних угруповань (кластерів) та закономірності у їхньому розташуванні. Наявність даних утворень має значний вплив як на динамічні властивості розплавів, так і на процеси зародкоутворення.

Зважаючи на все сказане, актуальність даної дисертаційної роботи полягає у систематизації впливу природи та вмісту компонентів на структуру розплавів алюмінію з перехідними 3d-металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм, встановленні закономірностей формування структури розплавів та їх схильності до аморфізації, а також дослідженні взаємозв'язку між атомним впорядкуванням у розплавах та відповідних стабільних та метастабільних твердих фазах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу було виконано у відповідності з держбюджетними темами №01БФ037-04 "Термодинамічні властивості та структура металічних і шлакових розплавів" (№ держреєстрації 0101U002168, 2001-2005 рр.), №06БФ037-05 "Нові наноструктурні матеріали для створення каталізаторів, сорбентів, сенсорів, молекулярних магнетиків, квазікристалічних та

оксидних сплавів” (№ держреєстрації 0106U005893, 2006-2010 pp.), №11БФ037-03 “Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій вирішення екологічних проблем” (№ держреєстрації 0111U006260, 2011-2015 pp.), №16БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали і нанокомпозити на основі гетерометалічних систем” (№ держреєстрації 0116U002558, 2016-2017 pp). Дослідження були підтримані грантом Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених №GP/F11/0030 “Дослідження та аналіз структурних особливостей металічних розплавів на основі алюмінію схильних до утворення квазікристалічних фаз”, грантом Російського фонду фундаментальних досліджень “Наукова робота молодих вчених із країн СНД у російських наукових організаціях” №10-03-90900 (2010 p.), грантом національної стипендіальної програми Словацької Республіки для підтримки мобільності студентів та аспірантів, викладачів ВНЗ, дослідників і митців 2016/2017 академічного року.

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічних принципів формування локальної атомної структури багатокомпонентних розплавів алюмінію з перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм, вивчення взаємозв'язку ближнього порядку у розплавах та відповідних стабільних і метастабільних твердих фазах.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних завдань:

1) Провести системне рентгенографічне дослідження структури розплавів бінарних систем Al-ПМ (ПМ=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та Al-Si в широкому концентраційному інтервалі при температурах на 50 К вище лінії ліквідус, розплавів потрійних систем Al-Ni-ПМ (Fe, Co, Ce), Al-Cu-ПМ (Fe, Mn, Ni, Co), Al-Mn-ПМ (ПМ = Ni, Co) та Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) у концентраційній області із переважаючим вмістом алюмінію при температурах поблизу лінії ліквідус. Дослідити в широкому температурному інтервалі потрійні розплави, які знаходяться в концентраційній області

утворення квазікристалічних та аморфних фаз.

- 2) Реконструювати методом оберненого Монте-Карло структурні моделі одно-, дво- та трикомпонентних металічних розплавів з використанням експериментальних структурних факторів та здійснити аналіз одержаних моделей, використовуючи парціальні структурні характеристики в рамках формалізму Лашко та Бхатія-Торнтонна.
- 3) Здійснити аналіз ближнього порядку та атомного впорядкування на середніх масштабах у структурних моделях за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне.
- 4) Проаналізувати вплив енергетичного фактору та фактору щільності пакування атомів на локальну атомну структуру рідини та встановити природу особливостей на експериментальних кривих СФ – передпик, асиметрична форма другого максимуму.
- 5) Провести загартування ряду потрійних розплавів, дослідити їх фазовий склад та морфологію. Здійснити аналіз фазових перетворень у загартованих сплавах при нагріванні.

Об’єкт дослідження – атомна структура у дво- та трикомпонентних металічних розплавах алюмінію з 3d-перехідними металами (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм та її взаємозв’язок із структурою відповідних стабільних та метастабільних твердих фаз.

Предмет дослідження – розплави алюмінію з перехідними металами та кремнієм: Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu), Al-Si, Al-Ni-ПМ (Fe, Co, Ce), Al-Cu-ПМ (Fe, Mn, Ni, Co), Al-Mn-ПМ (ПМ = Ni, Co) та Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni), аморфні та нанокристалічні сплави Al-Si-ПМ, природа передпіку та асиметрії другого максимуму на експериментальних кривих СФ.

Методи дослідження. Для дослідження локального атомного порядку розплавів було використано високотемпературний рентгенодифракційний метод, моделювання структури сплавів у рідкому та аморфному станах здійснювалось за допомогою методів оберненого Монте-Карло (ОМК) та

молекулярної динаміка (МД). Аналіз одержаних структурних моделей здійснювався статистично-геометричним методом Вороного-Делоне. Фазові перетворення при відпалі загартованих сплавів було досліджено з використанням методів диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), рентгенофазового аналізу (РФА), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та скануючої трансмісійної електронної мікроскопії (STEM). Температурну еволюцію фазових перетворень у загартованих сплавах було досліджено за допомогою високотемпературного рентгенофазового методу. Розрахунок термодинамічних властивостей розплавів з використанням даних структурних досліджень було проведено в рамках моделі асоційованого розчину.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів систем Al-Ni-ПМ (ПМ = Co, Fe), Al-Cu-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni), Al-Mn-ПМ (Ni, Co) та Al-Si-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni).
2. Здійснено комплексний аналіз локальної атомної структури бінарних та потрійних розплавів алюмінію з 3d-перехідними металами (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм з використанням тривимірних моделей, реконструйованих з експериментальних кривих СФ. Встановлено особливості ближнього порядку розплавів, схильних до утворення квазікристалічних, нанокристалічних та аморфних фаз. Показано вплив інтенсивності міжатомного зв'язку (енергетичний фактор) та щільного некристалічного пакування атомів (фактор пакування) на формування структури розплавів.
3. Вперше встановлено відмінність локальної структури розплавів Al-Cu від Al-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni) у концентраційній області з переважаючим вмістом Al. Проведено систематичне дослідження впливу третього компонента на локальну структуру бінарних розплавів Al-ПМ (Mn, Fe, Co, Ni, Cu).
4. Вперше представлено інтерпретацію причини існування передпіку на

кривій СФ для розплавів алюмінію з перехідними металами, як прояву кооперації хімічного локального впорядкування та топологічного впорядкування в щільних некристалічних політетраедричних кластерах ікосаедричного типу. Пояснено виникнення напливу на другому максимумі СФ, як наслідок існування політетраедричних атомних кластерів ікосаедричного типу. Показано, що побічний максимум на кривих СФ Si та Al-Si є наслідком збереження флукуаційних ковалентних зв'язків Si-Si в рідкому стані.

5. Вперше здійснено дослідження фазових перетворень загартованих сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) у температурному діапазоні від кімнатної до температур плавлення.

Практичне значення одержаних результатів.

Необхідно зазначити, що проведене наукове дослідження має фундаментальний характер. Однак, одержані структурні дані та встановлені закономірності формування структури бінарних та потрійних розплавів алюмінію з перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм можуть бути використані дослідниками, які працюють над розробкою та вдосконаленням технології одержаних кристалічних, аморфних, квазікристалічних та нанокристалічних сплавів на основі алюмінію. Одержані дані по температурній еволюції стабільних та метастабільних фаз у загартованих сплавах Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) можуть бути корисними для розробки технологій консолідації аморфних та нанокристалічних плівок, одержаних методом спінінгування розплаву.

Встановлено, що одержані експериментальні та модельні результати по дослідженню локальної атомної структури металічних розплавів можна ефективно застосовувати для вибору набору асоціатів при моделюванні термодинамічних властивостей рідкої фази з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Останній широко використовується для розрахунку фазових діаграм багатокomпонентних металічних систем методом

CALPHAD - CALculation of PHase Diagrams.

Матеріали дисертаційної роботи також можуть бути використані у спецкурсах з фізико-хімічного матеріалознавства у вищих навчальних закладах України, як наприклад «Фізична хімія неупорядкованих систем», який викладається на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети та основних ідей дослідження, вибір об'єктів та постановка завдань, узагальнення одержаних експериментальних та модельних даних є особистим внеском дисертанта. Планування експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів та висновків було проведено спільно з науковим консультантом д.х.н., проф. Казіміровим В.П.

Основну частину технічних операцій по виплавці та підготовці металічних сплавів для здійснення дослідження було виконано під безпосереднім керівництвом дисертанта. Проведення, обробка та аналіз результатів високотемпературного дифракційного дослідження розплавів на основі алюмінію проводилось сумісно з д.х.н., ст.н.с. Сокольським В.Е., к.х.н. Галушко С.Ю., к.х.н. Муратовим О.С., к.х.н. Самсонниковим О.В. та аспірантом Яковенко О.М. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, КНУ). Рентгенодифракційне дослідження розплавів Ni-Mn, обробка, аналіз та узагальнення одержаних результатів було виконано спільно з к.х.н. Лісовенко, д.х.н. Логіною О.Б. та д.х.н. Перевертайло В.М. (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України).

Генерація структурних моделей методом оберненого Монте-Карло (ОМК) та їх аналіз методом Вороного-Делоне були здійснені разом із к.х.н. Галушко С.Ю., к.х.н. Самсонниковим О.В., к.х.н. Муратовим О.С., а також к.ф.-м.н. Анікеєнко А.В. та д.ф.-м.н. Медведєвим М.М. (Інститут хімічної кінетики та горіння ім. В.В. Воєводського Сибірського відділення РАН, Росія). Моделювання розплавів методом молекулярної динаміки

проводилось спільно з к.х.н. Самсонніковим О.В. та PhD Мареком Міхалковичем (Інститут фізики Словацької академії наук, Братислава, Словацька Республіка). Аналіз швидко загартованих плівок за допомогою методу трансмісійної електронної мікроскопії було здійснено разом із аспірантом Юраєм Зіго, PhD Петером Швецом молодшим та PhD Ігорем Матько (Інститут фізики САН, Братислава, Словацька Республіка). Дослідження сплавів методом ДСК проводилось сумісно з к.ф.-м.н. Мікою Т.М. та д.ф.-м.н. Носенко В.К. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України). Моделювання термодинамічних властивостей бінарних розплавів було здійснено сумісно із к.х.н. Головатою Н.В.. Обговорення результатів дослідження структури та морфології загартованих плівок було здійснено разом із Dr.Sc. Петером Швецом (Інститут фізики, Братислава САН, Словацька Республіка), Берсудським Е.Й. (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України) та Мірошниковим О.М. (Національний університет харчових технологій).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися на наступних наукових конференціях: 3rd International Conference “Physics of liquid matter: Modern problem” (PLMMP), Kiev (Ukraine), 2005; VII міжнародній конференції “EUTECTICA-VII”, Дніпропетровськ (Україна), 2006; 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, “LAM XIII” Ekaterinburg (Russia), 2007; XII Российская конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург (Россия), 2008; 4th International Conference “PLMMP” Kiev (Ukraine), 2008; 5th International workshop on functional and nanostructured materials, Lviv (Ukraine), 2008; 5th International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering, Kiev (Ukraine), 2008; IV міжнародна наукова конференція, “Фізика неупорядкованих систем”, Львів (Україна), 2008; 5th International Conference “PLMMP”, Kiev (Ukraine), 2010; 3th international conference “HighMatTech”, Kyiv (Ukraine), 2011; XIII Российская конференция

“Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург (Россия), 2011; V International conference on analytic number theory and spatial tessellations, Kyiv (Ukraine), 2013; VI міжнародна наукова конференція, “Фізика неупорядкованих систем”, Львів (Україна), 2013; 12th International conference of the structure of non-crystalline materials, Riva del Garda (Italy), 2013; XIV Российская конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург (Россия), 2015; ”С-МАС Days 2016”, Bratislava (Slovak Republic), 2016, IXth international conference in chemistry Kyiv-Toulouse, Kyiv (Ukraine), 2017.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 45 друкованих праць, з них 28 статей в профільних наукових журналах, 1 стаття в непрофільному науковому журналі, 16 тез доповідей на українських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел (441 найменування). Загальний обсяг дисертації – 10,4 авторських аркуша. Науковий рукопис містить 39 таблиць та 134 рисунки.

РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗЛАВІВ

Специфіка рідини полягає в тому, що її атомна структура відрізняється від кристалічного стану, для якого є притаманний дальній порядок і трансляційна симетрія, та від газоподібного, для якого характерна відсутність впорядкованості. Дифракційними методами встановлено, що у рідкому стані розподіл частинок у невеликій області відносно довільної вибраної частинки не є повністю хаотичним, а підкоряється певним статистичним закономірностям. Закономірності у розташуванні частинок рідини на відстанях порівняних із міжатомними називають ближнім порядком (short range order – SRO). Детальний розгляд питання розсіювання рентгенівських променів рідинами та методів опису їх структури наведено в [1-7].

1.1. Розсіювання рентгенівських променів одно- та багатокомпонентними розплавами.

Первинну інформацію про структуру рідини отримують використовуючи експериментальну криву інтенсивності (КІ) розсіяного рентгенівського випромінювання. Після попередньої обробки КІ, розраховують функцію парного розподілу атомів (ФПРА) $g(r)$, яка є кількісною характеристикою впорядкованості частинок в рідині:

$$dw(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}. \quad (1.1)$$

Рівняння (1.1) визначає ймовірність знаходження частинки в сферичному шарі товщиною від r до $r + dr$ на відстані r від довільно вибраної частинки в об'ємі V . Відсутність дальнього порядку в рідинах приводить до того, що $g(r)$ має вигляд осцилюючої навколо одиниці кривої з поступовим затуханням осциляцій, наявність яких свідчить про існування ближньої впорядкованості в розташуванні частинок. Необхідні

співвідношення між КІ та розподілом частинок в рідині задає теорія розсіювання, яка розглядає розсіювання падаючого випромінювання на індивідуальних частинках та міжчастинкових відстанях.

Для однокомпонентних рідин, при нехтуванні малокутовим розсіюванням, яке при значенні вектору дифракції (S) більше 4 nm^{-1} має практично нульову інтенсивність, виконується наступне співвідношення:

$$a(S) = \frac{I(S)}{Nf^2(S)} = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \quad (1.2)$$

де $a(S)$ – структурний фактор (СФ); $I(S)$ – когерентна складова інтенсивності розсіяного випромінювання в електронних одиницях; $f(S)$ – амплітуда променів розсіяних атомом (атомний фактор); $\rho_0 = N/V$ – середня атомна густина. Рівняння (1.2) встановлює співвідношення між експериментальною кривою розсіювання у формі структурного фактору та функцією $g(r)$, що описує характер розподілу частинок рідини. Застосовуючи до рівняння (1.2) Фур'є-перетворення, одержують рівняння для розрахунку функції парного розподілу атомів:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} S [a(S) - 1] \sin Sr dS. \quad (1.3a),$$

та кривої радіального розподілу атомів (КРРА)

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S [a(S) - 1] \sin Sr dS \quad (1.3b),$$

Атомна густина на відстані r від обраного атому $\rho(r)$ та середня атомна густина ρ_0 пов'язані наступним співвідношенням $g(r) = \rho(r) / \rho_0$.

Для багатоконпонентних рідин необхідно враховувати впорядкування у просторому розташуванні атомів різного сорту для чого вводяться парціальні функції розподілу густини атомів $\rho_{ij}(r)$:

$$\frac{I S}{N} = \sum_i^k n_i f_i^2 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left\{ \left[\sum_i^k \sum_j^k n_i f_i f_j \rho_{ij}(r) \right] - \left(\sum_i^k n_i f_i \right)^2 \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (1.4)$$

де n_i – атомна частка i -го компоненту; N – загальне число атомів; $\rho_{ij}(r) = g_{ij}(r) \cdot \rho_{j0}$ – парціальна функція розподілу густини атомів j -го сорту навколо атому i -го сорту; $\rho_{j0} = n_j \rho_0$ – середня густина атомів j -го сорту; $g_{ij}(r)$ – парціальна ФПРА атомів j -го сорту навколо атому i -го сорту.

Застосувати Фур'є-перетворення безпосередньо до рівняння (1.4) неможливо, оскільки атомні фактори різних атомів відрізняються між собою і залежать від значення вектору дифракції. Для того, щоб усунути цю проблему було запропоновано декілька методів: Лашко, Фабера-Займана, Бхатія-Торнтон та Ашкрофта-Лангреса. З метою уникнення громіздких виразів розглянемо застосування перших трьох методів для бінарних розплавів. Аналогічний підхід можна застосовувати (окрім методу Бхатія-Торнтон) і для систем із більшою кількістю компонентів. Детальний опис методу Ашкрофта-Лангреса наведено у роботах [8,9].

Метод Лашко. Лашко О.С. [10,11] запропонував замінити розсіювальну здатність атомів середнім по кутах розсіювання та сорту коефіцієнтом

$K_i^2 = f_i^2 / F^2$, де $F^2 = \sum_i^2 n_i f_i^2$. Тоді рівняння (1.4) можна записати:

$$a S = \frac{I S}{NF^2} = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\sum_i^2 \sum_j^2 n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left(\sum_i^2 n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad (1.5)$$

і, після Фур'є-перетворення, отримати рівняння для загальної ФПРА:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 \left(\sum_i^2 n_i K_i \right)^2} \int_0^\infty S [a S - 1] \sin Sr dS. \quad (1.6)$$

Рівняння (1.5) можна записати у наступному вигляді:

$$a(S) = \sum_i^2 \sum_j^2 n_i n_j K_i K_j [a_{ij}(S) - 1], \quad (1.7)$$

де $a_{ij}(S)$ – парціальний структурний фактор:

$$a_{ij}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j \rho_0} - \rho_0 \right] \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \quad (1.8)$$

що визначає парціальні криві радіального розподілу атомів та парціальні ФПРА ($g_{ij}(r)$):

$$4\pi r^2 \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 n_j \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S [a_{ij}(S) - 1] \sin Sr dS, \quad (1.9)$$

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{n_j \rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r n_j \rho_0} \int_0^\infty S [a_{ij}(S) - 1] \sin Sr dS. \quad (1.10)$$

Метод Фабера-Займана. В інтерпретації Фабера-Займана [6,12,13] пропонуються наступні усереднені коефіцієнти $K_i^2 = f_i^2 / \langle f \rangle^2$, де

$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i^2 n_i f_i \right)^2$. У цьому випадку вираз для загального СФ ($i(S)$)

відрізняється від $a(S)$ у методі Лашко (рівняння (1.7)):

$$i(S) = \frac{I(S) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} = \sum_i^2 \sum_j^2 n_i n_j K_i K_j i_{ij}(S), \quad (1.11)$$

де $\langle f^2 \rangle = \sum_i^2 n_i f_i^2$, а парціальні СФ $i_{ij}(S)$ співпадають із $a_{ij}(S)$ (рівн. (1.8)).

Підставивши коефіцієнти у рівн. (1.4) та здійснивши Фур'є-перетворення, отримують функцію парного розподілу атомів багатоконпонентного розплаву:

$$g r = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty S \left[\frac{I(S) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \right] \sin Sr \, dS. \quad (1.12)$$

Принципових відмінностей між двома визначеннями функцій $I(S)$ та $I(S)$ немає – в усіх випадках парціальні функції співпадають і вибір однієї з них залежить від конкретних експериментальних умов [14]. Наприклад, функція $I(S)$ частіше використовується при дифракції нейтронів, де завжди присутній деякий фон, котрий важко оцінити з високою точністю.

Метод Бхатія-Торнтон. Розглянуті вище методи ґрунтуються на парціальних СФ, які описують впорядкування атомів j -го сорту навколо атомів i -го сорту. А.Б. Бхатія і Д.Е. Торнтон [15,16] застосували інший підхід, згідно якого вираз для загального СФ ($A(S)$) задається рівнянням:

$$A(S) = \frac{I(S)}{N \langle f^2 \rangle} = \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} A_{NN}(S) + 2 \langle f \rangle \frac{(f_1 - f_2)}{\langle f^2 \rangle} A_{NC}(S) + \frac{(f_1 - f_2)^2}{\langle f^2 \rangle} A_{CC}(S) \quad (1.13).$$

Тут парціальні структурні фактори $A_{NN}(S)$, $A_{CC}(S)$ та $A_{NC}(S)$ описують кореляції густина-густина, концентрація-концентрація та густина-концентрація, відповідно. Наприклад, $A_{NN}(S)$ описує топологію розташування атомів, а $A_{CC}(S)$ пов'язаний з хімічним впорядкуванням атомів обумовлених флуктуаціями концентрації. За умови $f_1 = f_2 = f$, функція $A_{NN}(S) = I(S)/Nf^2$, що співпадає з виразом для структурного фактору одноатомної системи (рівняння (1.2)). При нейтронографічному дослідженні структури рідких та аморфних сплавів часто використовується метод “нульового” сплаву. Суть методу полягає в тому, що для бінарної системи, атоми якої мають різні за знаком амплітуди розсіювання нейтронів, при певній концентрації реалізується умова $\langle f \rangle = 0$. Тоді, згідно рівняння (1.13), $I(S) = N(f_1 - f_2)^2 A_{CC}(S)$.

Парціальні $A_{NN}(S)$, $A_{CC}(S)$ та $A_{NC}(S)$ можуть бути записані у вигляді

лінійних комбінацій введених вище парціальних СФ $i_{ij}(S)$ або $a_{ij}(S)$ [15], що дає можливість розрахувати їх за даними дифракційного експерименту. Наприклад, у випадку $i_{ij}(S)$ ці співвідношення мають вигляд:

$$\begin{aligned} A_{NN}(S) &= n_1^2 i_{11}(S) + n_2^2 i_{22}(S) + 2n_1 n_2 i_{12}(S), \\ A_{NC}(S) &= n_1 n_2 [n_1 i_{11}(S) + (n_2 - n_1) i_{12}(S) - n_2 i_{22}(S)], \\ A_{CC}(S) &= n_1 n_2 [1 + n_1 n_2 i_{11}(S) + i_{22}(S) - 2i_{12}(S)]. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Тоді парціальні ФПРА, котрі описують впорядкування між атомами, як результат флуктуацій густини та концентрації, можна одержати, підставляючи в рівняння (1.14) вирази для $i_{ij}(S)$ (рівняння (1.8)) або $a_{ij}(S)$ (рівняння (1.11)), та здійснюючи Фур'є-перетворення. Так, у випадку $A_{NN}(S)$ одержимо:

$$g_{NN}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty S [A_{NN}(S) - 1] \sin(Sr) dS, \quad (1.15)$$

де $g_{NN}(r) = n_1^2 g_{11}(r) + n_2^2 g_{22}(r) + 2n_1 n_2 g_{12}(r)$.

Аналогічний підхід [17] дозволяє розрахувати парну концентраційну кореляційну функцію $g_{CC}(r)$, використовуючи $A_{CC}(S)$:

$$g_{CC}(r) = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty S [A_{CC}(S) - n_1 n_2] \sin(Sr) dS, \quad (1.16)$$

де $g_{CC}(r) = n_1 n_2 [g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)]$. При аналізі впорядкування концентрація – концентрація часто використовують радіальну концентраційну кореляційну функцію [18]:

$$4\pi r^2 \rho_{CC}(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{A_{CC}(S)}{n_1 n_2} - 1 \right] \sin(Sr) dS = n_2 N_1(r) + n_1 N_2(r) - 2N_{12}(r), \quad (1.17)$$

де $\rho_{CC}(r) = \rho_0 [g_{NN}(r) - g_{12}(r)]$. Якщо між атомами різного типу відсутня

взаємодія, то вони розподіляються випадковим чином. При цьому $g_{12} r = g r = g_{NN} r$ і, як наслідок, $\rho_{CC} r = 0$. У випадку домінування різносоротної координації атомів $g_{12} r > g_{NN} r$ функція $\rho_{CC} r$ набуває від'ємних значень, а при односортній координації – додатних [19].

Згідно теорії розсіювання загальний СФ багатокомпонентної системи можна розділити на парціальні складові, що дозволяють більш детально охарактеризувати характер атомного впорядкування. Для повного опису структури багатокомпонентної системи необхідно знати $n \cdot (n+1)/2$ парціальних СФ або ФПРА (n – число незалежно розсіюючих компонентів). Існує два загальних підходи до одержання парціальних СФ або ФПРА. Перший пов'язаний із одержанням структурних моделей розплавів за допомогою моделювання (МД, Монте-Карло, ОМК тощо) з подальшим розрахунком парціальних функцій. Інший підхід передбачає реконструкцію парціальних кривих із даних декількох незалежних дифракційних експериментів. У найпростішому випадку невпорядкованої бінарної системи (аморфного сплаву чи розплаву) загальний СФ є адитивною сумою трьох парціальних кривих з відповідними коефіцієнтами, які залежать від концентрації та розсіюючої здатності атомів компонентів (рівн. (1.7), (1.11), (1.13)). Для одержання парціальних СФ необхідно провести три дифракційні експерименти з використанням різних типів випромінювання, наприклад, рентгенівського, нейтронів та електронів. Це може бути повне, або часткове, в комбінації з рентгенівським випромінюванням, ізотопне заміщення [20], чи використання рентгенівського експерименту для двох ізоморфних зразків в поєднанні з нейтронодифракційним експериментом. Наприклад, у роботі [21] для визначені парціальних характеристик аморфного сплаву $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ було використано три СФ, два з яких було одержані методом дифракції рентгенівських променів та нейтронів, а третій – методом дифракції рентгенівських променів від структурно ізоморфного зразка $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{30}$.

Сутність такого підходу полягає у заміні частини атомів одного елемента на атоми іншого, подібного за розмірами і хімічними властивостями. Ще один підхід до розрахунку парціальних СФ базується на об'єднанні результатів рентгенівського експерименту та EXAFS [22].

Розрахунок парціальних СФ на основі даних трьох незалежних дифракційних експериментів (експериментальних СФ – $a_1(S)$, $a_2(S)$, $a_3(S)$) можна здійснити записавши систему з трьох рівнянь у матричному вигляді:

$$I = W \times A, \quad (1.18)$$

$$\text{де } I = \begin{pmatrix} a_1 & S & -1 \\ a_2 & S & -1 \\ a_3 & S & -1 \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} w_{11}(1) & w_{12}(1) & w_{22}(1) \\ w_{11}(2) & w_{12}(2) & w_{22}(2) \\ w_{11}(3) & w_{12}(3) & w_{22}(3) \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & S & -1 \\ a_{12} & S & -1 \\ a_{22} & S & -1 \end{pmatrix}.$$

Потрібно зазначити, що нормований визначник вагових коефіцієнтів W часто буває досить малим, тому система рівнянь погано визначена. Це призводить до того, що детермінант $\det|W|$ близький до нуля і розраховані криві $a_{ij}(S)$ містять значні похибки, що зменшує цінність отриманої інформації. Ще одним обмеженням для одержання парціальних СФ із експерименту є те, що система не повинна містити мікронеоднорідності структурного або концентраційного типу розміром в декілька атомних діаметрів [23]. Таким чином існують обмеження широкого застосування цієї методики: складність реалізації декількох високотемпературних досліджень навіть для бінарних розплавів та погана визначеність одержаних парціальних СФ та ФПРА.

Досить поширеним є дослідження структури багатокомпонентних розплавів за допомогою різноманітних методів моделювання. В подальшому одержану модель можна використовувати для розрахунку парціальних характеристик і детального аналізу локальної атомної структури розплаву. Одним із перспективних методів моделювання є метод Оберненого Монте-

Карло [24], який реконструює структурні моделі безпосередньо з експериментальних кривих структурного фактора. Детальний огляд застосування даного методу для дослідження структури неупорядкованих систем різного типу наведено у [25]. Основною перевагою методу ОМК є прямий вплив експериментальних даних на генерацію моделей неупорядкованих систем

Слід зазначити, що у літературі зустрічається певна критика методу ОМК [26,27]. Основним недоліком цього методу вважають відсутність потенціалу міжатомної взаємодії при створенні структурних моделей. Це призводить до того, що із всіх можливих атомних конфігурацій, які узгоджуються із дифракційними даними, ОМК генерує максимально розупорядковану, яка є максимально ймовірною при відсутності потенціалу міжатомної взаємодії. Потрібно відмітити, що сьогодні не існує методу моделювання, який адекватно описує структуру речовини у широких просторових та часових діапазонах. Структурна модель завжди містить неповну інформацію про реальний об'єкт моделювання, незалежно від того яким чином генерується модель: на основі певної структурної гіпотези, врахуванням взаємодії між атомами чи на основі експериментальних дифракційних даних. При оцінці моделей необхідно враховувати не їх відповідність реальній структурі (оскільки це невідомо), а їх користь у розумінні взаємозв'язку між структурою та певними фізико-хімічними властивостями [28]. В такому разі моделювання методом ОМК є корисним, оскільки відтворює дифракційні дані та дозволяє отримувати інформацію про властивості розплавів, які можна перевірити експериментально.

Додаткову інформацію про ближній порядок у багатокомпонентних металічних розплавах можна також одержати за допомогою детального аналізу особливостей форми СФ, які можуть свідчити про присутність певного типу атомної структури. Наприклад, присутність додаткового піку (передпіку) в області малих значень вектору дифракції пов'язують із

наявністю середнього порядку – структурної організації атомів, що виходить за межі найближчого атомного оточення [29]. Висококутову асиметрію другого піку на СФ найчастіше пов’язують з існуванням ікосаедричного ближнього порядку [30].

1.2. Особливості кривих структурного фактору, як ознака середнього порядку та ікосаедричного ближнього впорядкування.

1.2.1. Передпик на експериментальних кривих структурного фактору розплавів.

У літературі зустрічаються різні позначення додаткового піку в області малих значень вектора дифракції, в залежності від його інтенсивності та природи досліджуваної системи. “Передпіком” (prepeak) [31] прийнято називати слабкий за інтенсивністю пік, який проявляється на кривих експериментальних СФ металічних стекол або розплавів [32]. Наприклад, на рис.1.2 наведено криві для рідких для розплавів $Al_{13}(Co_xFe_{1-x})_4$ при температурах вище лінії ліквідус (T_L+150) та в переохолодженій області

(T_L-150) [33]. Передпик знаходиться в діапазоні від 14 до 20 nm^{-1} , а його висота суттєво менша у порівнянні із основним піком СФ. У випадку оксидних, халькогенідних стекол та розплавів солей цей пік має значно більшу висоту та меншу дисперсію, тому його називають першим гострим дифракційним піком (“first sharp diffraction peak” – FSDP) [31,34,35].

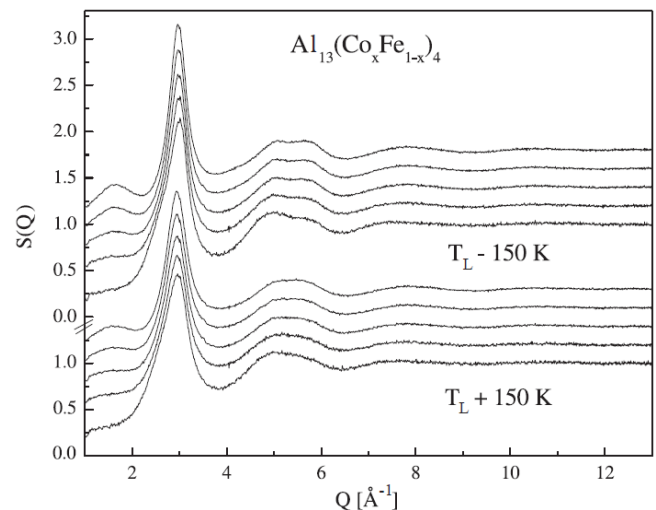


Рис. 1.2. Криві СФ розплавів $Al_{13}(Co_xFe_{1-x})_4$ в стабільній та переохолодженій областях [33].

Цілковитої ясності, щодо природи передпіку або першого гострого дифракційного піку, поки що немає і вона є об'єктом серйозних дискусій. Однак, зазвичай, існування такої особливості на СФ трактується як внесок в дифракційну картину від розсіювання на структурних одиницях “молекулярного” типу, просторове положення яких є взаємно узгодженим [29,36]. Передпик відповідає за “міжмолекулярний” тип упорядкування, внесок якого у криву розсіювання може бути оцінений за співвідношенням:

$$I(S) \approx \sin(SR_p)/(SR_p). \quad (1.19)$$

Перший пік цієї функції реалізується при значенні $SR_p = 7,73$, тому для оцінки мінімальної відстані кореляції (R_p), що відповідає положенню передпіку (S_p) можна використати наступне емпіричне співвідношення [37]:

$$S_p \cdot R_p = 7,73. \quad (1.20)$$

Одержане рівняння (1.20) добре узгоджується з емпіричним рівнянням Еренфеста $S \cdot R_1 = 5\pi/2 = 7,85$ [31], яке пов'язує мінімальну відстань кореляції у пакуванні твердих сфер (R_1 – діаметр сфер) і положення першого піку на СФ такої системи. Протяжність області впорядкованого розташування зазначених структурних одиниць (L) розраховується за рівнянням:

$$L = 2\pi / \Delta S_p, \quad (1.21)$$

де ΔS_p – півширина передпіку [34]. Поширеною у літературі є, також, оцінка величини R_p на основі рівняння $S_p \cdot R_p \approx 2\pi = 6,28$ [38], у якому передпик трактується як псевдо-Брегівський пік.

Таким чином, наявність передпіку зумовлена тенденцією до формування у розплаві кластерів певного типу, що визначає не лише характер ближнього впорядкування атомів, але й середній порядок. Під останнім розуміють структурну впорядкованість на відстанях 0,5–1,5 нм, що перевищує масштаб

ближнього порядку [39,40] і приводить до розсіювання в області малих значень S . Впорядкування на середніх масштабах, як правило, пов'язано із наявністю помітної хімічної взаємодії між атомами у кластерах. Наприклад на основі огляду експериментальних даних у [41] було зроблено висновок, що дві умови необхідні для появи помітного передпіку на експериментальних кривих СФ розплавів та аморфних сплавів: 1) хімічне локальне впорядкування, що зумовлює кластерну структуру та більш значну розсіювальну здатність атомів, вміст яких менший.

В роботах [42-44] показано, що чіткий передпік реалізується на кривій СФ модельної леннард-джонсівської одноатомної системи, в якій неоднорідне пакування атомів досягнуто шляхом створення, додаткових пустот, розміри яких втричі перевищують діаметр атомів. Така модель відтворює стан системи зі значними флуктуаціями атомної густини, що приводить до “далеко-масштабних кореляцій” в положенні атомів, результатом яких є поява передпіку. Схожий результат було зафіксовано при використанні парного потенціалу, який передбачає переважне ікосаедричне локальне впорядкування одноатомної системи [45,46].

Інший підхід трактує передпік, як результат конкуренції між прагненням атомів утворювати компактні локальні угруповання та необхідністю оптимального заповнення простору [47]. Наприклад, для рідкого Р конкуренція між тенденцією до утворення локальних квазімолекулярних тетраедрів P_4 , котрі визначають величину найближчої відстані, та пакуванням цих тетраедрів з утворенням розупорядкованої сітки приводить до появи структури на середніх масштабах та передпіку на СФ [48]. Подібна ситуація реалізується в розплавах (а також стеклах) $GeSe_2$, $ZnCl_2$ та SiO_2 , де присутня конкуренція між утворенням локальних координаційних поліедрів (тетраедри $GeSe_4^{4-}$, $ZnCl_4^{2-}$, SiO_4^{2-}) та характером їх впорядкування [49]. Для аналізу таких систем виявилось доцільним пов'язати положення передпіку (FSDP) на СФ з характером розташування

пустот у просторовому розподілі частинок [35,36]. Впорядкованість пустот зумовлена неоднорідністю, яка має місце в атомній системі, завдяки конкуренцією між утворенням тетраедрів та заповненням простору.

Передпик на експериментальних СФ спостерігається також випадку іонних розплавів галогенідів дво- та тривалентних металів [50,51]. Ключову роль у формуванні передпіку у таких системах відіграє іонний зв'язок. Додатковий пік зумовлений впорядкованим розташуванням катіонів на відстанях 0,5–1 нм. На рис 1.3 показані експериментальні криві СФ (а) та КРРА (б) розплаву складу NaF(42 мол.%)–LiF(44 мол.%)–LaF₃(14 мол.%) при температурах на 50, 100 та 150 К вище лінії ліквідус [52]. На всіх кривих СФ присутній передпик в області значень S від 10 до 23 нм⁻¹, інтенсивність якого зменшується з підвищенням температури. За допомогою методу ОМК структурних моделей було встановлено, що упорядкування у парах La-La поширюється на відстані до 1,5 нм. На кривих $g_{La-F}(R)$ зафіксовано гострий і високий пік, який відповідає найближчій відстані La-F (0,24 нм) з найбільш імовірним координаційним числом $Z_{La(F)}=6$. Аналіз розподілу кута у зв'язках F-La-F дозволив припустити, що координаційним поліедром є деформована тригональна призма (ймовірно, тригональна призма Бернала [53]) LaF₆³⁻.

Згідно рівн. (1.20) положенню передпіку на кривій СФ ($S_p = 18,2$ нм⁻¹) відповідає довжина мінімальної кореляції $R_p = 0,43$ нм. Отримана величина узгоджується із найближчою міжатомною відстанню R_{La-La} та напливом на другому піку на КРРА (рис. 1.4). На основі півширини передпіку (рівн. (1.21)) було встановлено значення областей впорядкування (0,35 нм), що відповідає розміру координаційного поліедру LaF₆³⁻. Визначальним фактором у формуванні локальної структури сольового розплаву є впорядковане положення катіонів La³⁺ у пустотах щільної упаковки F⁻.

Впорядкування катіонів на середніх масштабах має місце і у випадку аморфних тіохлоридів родію [54]. Результати дифракційного дослідження аморфних $\text{RhCl}_3\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{RhCl}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ виявили додатковий пік в області малих значень вектора дифракції від 5 до 18 nm^{-1} . Аналіз парціальних СФ дав змогу встановити, що максимальний внесок у передпік робить $a_{\text{RhRh}}(S)$, значно менші – $a_{\text{RhCl}}(S)$ та $a_{\text{RhS}}(S)$. Детальний аналіз структурних ОМК-моделей тіохлоридів родію дозволив зробити висновок, що передпік на експериментальних СФ є результатом кореляції структурних одиниць, які складаються з катіонів родію координованих аніонами хлору та сульфуру.

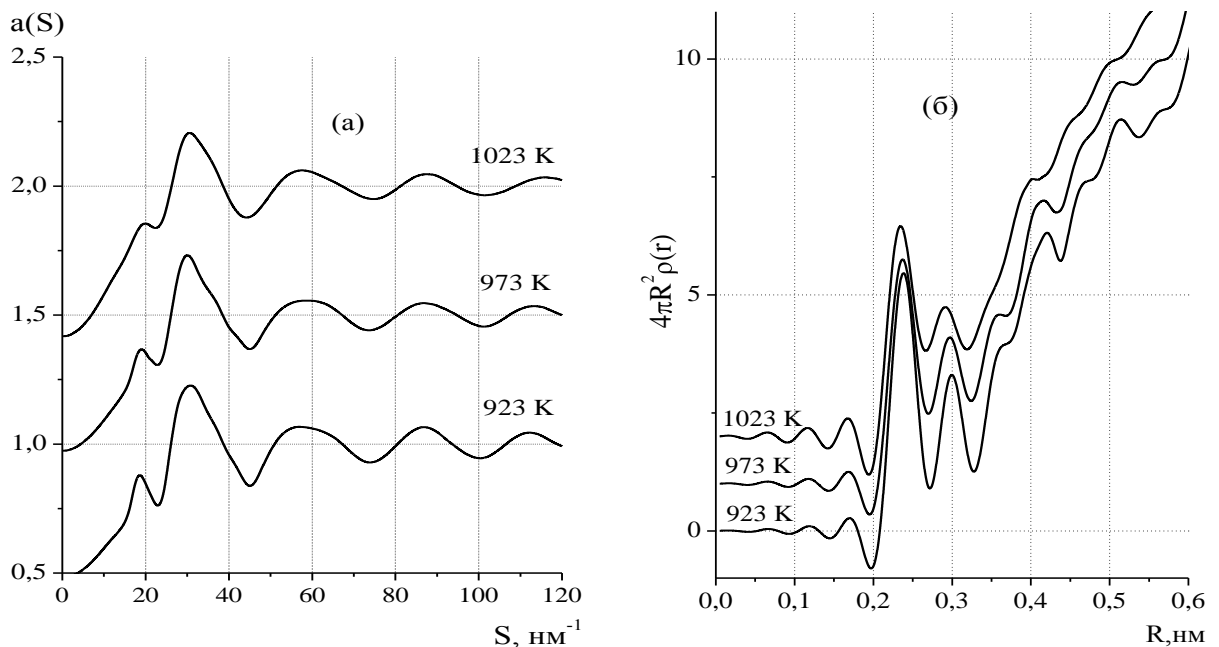


Рис. 1.3. Криві СФ (а) и КРПА (б) розплаву складу $\text{NaF}(42 \text{ мол.}\%)-\text{LiF}(44 \text{ мол.}\%)-\text{LaF}_3(14 \text{ мол.}\%)$ при різних температурах [54].

У випадку оксидних, халькогенідних стекел та їх розплавів, для яких характерна ковалентна взаємодія між атомами, FSDP є наслідком формування хімічного впорядкування пустот у їх сігчастій структурі навколо кластерів із катіонами у центрі [35,36,55,56]. Це пов'язано із кореляціями у флуктуаціях атомної густини, причиною яких є локальний хімічний порядок [42]. Так, у роботах [57,58] показано, що FSDP на кривій $A_{\text{CC}}(S)$ асоціюється з наявністю невеликих відхилень від ідеального хімічного впорядкування атомів у складі структурних одиниць, які зумовлюють появу різних

валентних станів атомів, зміну локального впорядкування атомів, локальні відхилення від середньої концентрації, збільшення флуктуації концентрації на середніх масштабах, зумовлюючи появу FSDP на кривій $A_{CC}(S)$ [59].

Наявність передпіку на експериментальних кривих СФ було зафіксовано у розплавах інтерметалічних сполук Cu_3Au , $FeSi$, Fe_3Si , $CsTl$ [60-62]. Передпик на СФ розплавів Fe_3Si та $FeSi$ зумовлений збереженням типу хімічного зв'язку при плавленні: переважної гетероатомної координації атомів [61]. У випадку розплаву $CsTl$ передпик пояснюється існуванням поліаніонів Tl_6^{6-} , відстань кореляції між якими становить 1,1 нм, що узгоджується з відстанню між центрами октаєдрів Tl_6^{6-} у кристалічній сполуці [62].

Значний за інтенсивністю передпик на кривих СФ спостерігається у розплавах лужних металів з елементами IVA-VIA груп періодичної системи [63]. Вказані розплави характеризуються солеподібним ближнім порядком, а передпик на кривих СФ зумовлений присутністю поліаніонів Цинтля [64-68]. Наприклад, дослідження методом *ab initio* МД показують, що атомна структура розплаву $K_{75}Sb_{25}$ [69] є солеподібною та визначається кулонівським впорядкуванням зарядів, що приводить до появи передпіку на парціальному структурному факторі $a_{SbSb}(S)$ при $S_p = 12 \text{ нм}^{-1}$ у повній відповідності з дифракційними даними [63].

Передпик на експериментальних кривих СФ є характерною особливістю розплавів на основі Al, як наприклад Al-Fe [70-73], Al-Ni [74-78], Al-Fe-Ce [79], Al-Ni-Ce [80]. В розплавах Al-Fe передпик фіксується в при 13–87 ат. % Fe, а його положення знаходиться в інтервалі $12,8\text{--}16,3 \text{ нм}^{-1}$ з максимальною інтенсивністю для складу 28,6 ат. % Fe [72], якому відповідає інтерметалід Al_5Fe_2 . Рентгенографічне та МД дослідження вказують на те, що структура розплаву Al_5Fe_2 характеризується пріоритетністю гетероатомної координації [73], а передпик реалізується на парціальних $a_{FeFe}(S)$. Припускаючи, що структурною одиницею розплаву є ікосаедр утворений

атомами Fe (в центрі) та Al (в вершинах) і $R_{\text{Al-Fe}} = 0,244$ нм, автори роблять висновок, що середній порядок визначається кореляцією у розташуванні Fe у складі лінійних кластерів довжиною $\sim 1,5$ нм, утворених трьома ікосаедрами з'єднаними вершинами.

В роботі [79] показано, що положення передпіку ($S_p \approx 13,8 \text{ nm}^{-1}$) на кривій СФ сплаву $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ залишається незмінним не тільки у рідкому стані в інтервалі від 1323 до 1823 К, а навіть в аморфному стані. На думку авторів, це свідчить про стабільність певної структурної одиниці, існування якої обумовлює появу передпіку. В якості останньої пропонується ікосаедр з атомом Fe в центрі, розміри якого корелюють з розмірами структурної одиниці, визначеними за положенням передпіку (0,455 нм). Зменшення температури і перехід в аморфний стан суттєво збільшує розміри кластерів, до складу яких входить, в залежності від способу об'єднання, 6–9 ікосаедрів в рідкому та 10–16 в аморфному стані. Основна причина – наявність ковалентної складової у хімічному зв'язку між атомами Al та Fe, що приводить до формування хімічного ближнього порядку з ікосаедричним розташуванням атомів. Аналогічно інтерпретується походження передпіку в рідкому та аморфному сплаві $\text{Al}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ [80]. Таким чином, наявність в розплаві кластерів нанометричного розміру та координації Al-Ce із зв'язком ковалентного типу сприяють аморфізації розплавів в системах Al-Fe(Ni)-Ce. Важливим є те, що вказані чинники безпосередньо виявляються в дифракційному експерименті у вигляді передпіку на кривих СФ.

У серії робіт, присвячених дослідженню структури переохолоджених дво- та трикомпонентних розплавів Al з 3d-металами, на експериментальних кривих СФ було зафіксовано передпик, висота якого зростає при переході в метастабільну область [33,81,82]. На жаль, у вказаних роботах не проводився детальний аналіз причин виникнення передпіку. Автори також зазначають, що у розплавах алюмінію з перехідними металами присутній ікосаедричний

ближній порядок (ІБП) – в центрі ікосаедра знаходиться атом 3d-металу в оточенні більших за розміром атомів Al. Детальніше ІБП буде розглянуто в наступному підрозділі.

Згідно з результатами нейтронодифракційного дослідження розплавів складу $Al_{13}(Co_xFe_{1-x})_4$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$) в рівноважній та переохолодженій областях на експериментальних кривих СФ присутній передпик, положення якого $S_p \approx 14,0 \text{ nm}^{-1}$ [33]. При зростанні вмісту атомів Fe у досліджених розплавах висота передпіку на експериментальних кривих СФ збільшується. Таким чином, передпик має мінімальне значення у випадку бінарного розплаву складу $Al_{13}Co_4$ і максимальне – для розплаву складу $Al_{13}Fe_4$. Зменшення температури розплавів, особливо при переохолодженні, спричиняє зростання висоти передпіку. Внаслідок різної здатності атомів Co та Fe до розсіювання нейтронів в рамках квазібінарного наближення були одержані парціальні функції, що характеризують кореляції Al-Al, Al-ПМ та ПМ-ПМ. Виявилось, що передпик при всіх температурах реалізується виключно на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$. За оцінкою, мінімальна відстань кореляції між ПМ, що відповідає за виникнення передпіку на СФ, складає $\approx 0,45 \text{ nm}$. У роботі [83] криві СФ для бінарних розплавів складу $Al_{13}Fe_4$ та $Al_{13}Co_4$ представлені в інтервалі значень вектору дифракції від 20 до 120 nm^{-1} , що виходить за межі області існування передпіку.

1.2.2. Висококутова асиметрія другого піку на кривих структурного фактору розплавів.

Наплив на висококутовій гілці другого піку присутній на експериментальних кривих СФ для рідких 3d, 4d-перехідних металів [84-88] та деяких багатокомпонентних розплавів [33,81,83,89,90] при температурах поблизу лінії ліквідус та в переохолодженому стані. У випадку аморфних металічних систем асиметрія другого піку є більш чіткою, що приводить до

його розщеплення [91]. Це свідчить про те, що у аморфному стані порівняно із рідким в більшій мірі реалізується певне атомне впорядкування, присутність якого обумовлює специфічну форму другого піку на експериментальних кривих СФ.

Особливості форми другого піку, зазвичай, пов'язують з наявністю у розплаві “ікосаедричного ближнього порядку” (ІБП, або ISRO – the icosahedral short-range order). Ікосаедр, як елемент структури рідини, почали використовувати після роботи Франка Ф. [92], який пояснював значне переохолодження рідких металів (до 20 % відносно температури плавлення) існуванням ікосаедричного пакування атомів. Ікосаедрична конфігурація з 13 однакових атомів (один атом у центрі), взаємодія між якими описується потенціалом Леннарда-Джонса, виявилась більш енергетично вигідною (менша на $\sim 8,4\%$), ніж атомні кластери такого ж розміру з пакуванням типу ГЦК- та ГЦП-граток [93]. Це обумовлює існування активаційного бар'єру при формуванні та рості кристалічних зародків, оскільки ікосаедр не сумісний із класичною трансляційною симетрією.

Ікосаедр також можна розглядати, як пакування із 20 слабдеформованих тетраедрів. Відомо, що максимальна щільність пакування чотирьох однакових сфер реалізується у випадку правильного тетраедру. Таким чином, формування ікосаедричних конфігурацій в одноатомних системах – це

прагнення до реалізації максимальної щільності локального пакування атомів (коефіцієнт пакування для ікосаедру становить 0,78 порівняно із 0,74 для

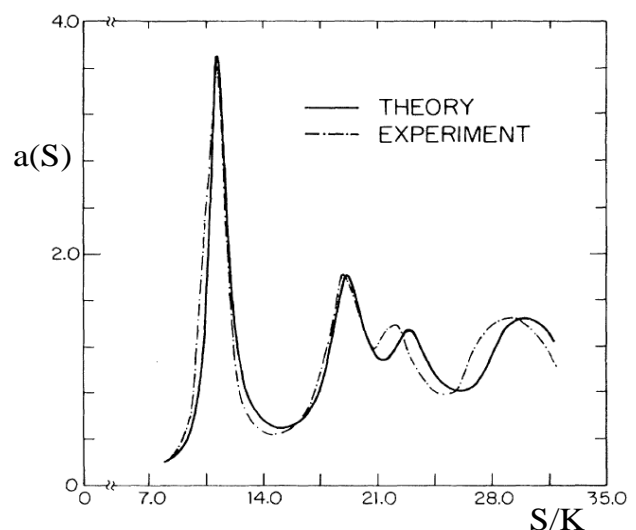


Рис. 1.4. Експериментальна та модельна криві СФ для аморфного Со [96].

ГЦК чи ГЦП). Необхідність подолання активаційного бар'єру при переході від енергетично вигідної ікосаедричної атомної конфігурації до інших, які узгоджуються із трансляційною симетрією, спричиняє переохолодження рідин.

При моделюванні ікосаедричного локального порядку у рідинах та стеклах, другий пік на кривих СФ характеризувався напливом на правому схилі, а в окремих випадках спостерігається його розщепленням [94-98] (рис. 1.4). Асиметричність форми другого піку експериментальних кривих СФ була зафіксована для рівноважних та переохолоджених однокомпонентних [30] та багатокомпонентних [99] розплавів. При рості ступеня переохолодження на правій частині другого піку появляється плече, а згодом другий пік розділяється на дві складові. При склоутворенні розщеплення другого піку також зростає.

У роботі [96] було розраховано дифракційну картину для так званого ікосаедричного (і) кристалу. Найбільш інтенсивні брегівські піки знаходяться при $1,052q_0$, $1,701q_0$ та $2q_0$, де q_0 – базовий вектор оберненої ґратки і-кристалу (положення першого піку). Для експериментальних кривих СФ металічних стекел відношення положення складових другого піку і положення першого піку становить $\approx 1,7$ та ≈ 2 , що узгоджується з і-кристалом. Моделювання металічних стекел та аналіз отриманих конфігурацій за допомогою розбиття на поліедри Вороного дозволяє візуалізувати різноманітні кластери із ікосаедричною симетрією (рис.1.5). Як правило ікосаедричні конфігурації у структурних моделях металічних стекел

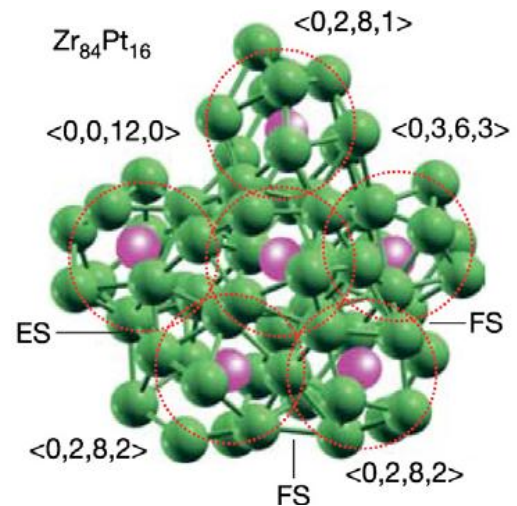


Рис. 1.5 Атомні кластери із ікосаедричною симетрією в $Zr_{84}Pt_{16}$ металічному склі [99]).

є дещо деформованими. Вони об'єднуються через вершини, грані, а також можуть входити один в одного, формуючи кластери значного розміру [101]. На основі аналізу вказаних кластерів у [101] роблять висновок, що роздвоєння другого піку ФПР металічних стеклок зумовлено наявністю відстаней між атомами різних ікосаедричних конфігурацій, які з'єднані гранями чи вершинами. Слід зауважити, що результати МД моделювання металічних розплавів та стеклок [102] вказують, що роздвоєння другого піку ФПР притаманне не тільки кластерам із ікосаедричною симетрією, воно може виникати як результат об'єднання кластерів різного типу через один, два чи три атоми. Згідно отриманих даних у рівноважному розплаві відсутній значний ікосаедричний ближній порядок, про має роздвоєння піку на ФПР.

У якості доказу існування ІБП в переохолоджених розплавах часто приводиться той факт, що розрахована крива для ікосаедричної та додекаедричної конфігурацій краще відтворює форму другого піку експериментального СФ, ніж кристалічні конфігурації (ОЦК чи ГЦК), поліедри Франка-Каспера або модель Перкуса-Йевика [82,103]. Додекаедр (33 атомний кластер) є щільним політетраедричним пакуванням з ікосаедричною симетрією. На рис. 1.6б показано експериментальний СФ, у порівнянні з модельними. Можна відмітити, що КЧ для рідких металів зі зменшенням температури зростає, досягаючи значення ~ 12 .

Прямий доказ існування ІБП в металічних стеклах дають результати дослідження атомних кластерів за допомогою електронної дифракції з шириною пучка в декілька ангстремів. Застосування цього експериментального методу у парі із методом МД моделюванням дозволило спостерігати окремі ікосаедричні атомні кластери у аморфному $Zr_{80}Pt_{20}$ [104]. Автори відмічають, що всі знайдені ікосаедричні конфігурації є деформованими, з частково ГЦК симетрією. На існування ІБП також вказують результати дослідження величин відносного переохолодження $\Delta T/T_L$ ($\Delta T = T_L - T$, T_L – температура лінії ліквідус) розплавів Al-Cu-Fe в

області існування ікосаедричної фази [105-107]. Найменше значення $\Delta T/T_L$ реалізується у випадку утворення з переохолодженого розплаву квазікристалічної фази (І-фази), для якої характерним є яскраво виражений ікосаедричний локальний порядок. Це вказує на структурну відповідність розплаву і І-фази.

Існування ІБП в аморфних металах та сплавах не викликає заперечень, проте, у випадку металічних розплавів, незважаючи на перераховані докази, це питання залишається дискусійним. Геометрія ікосаедра дає досить спрощене поняття про структуру рідини. Як показано в роботі [108], ікосаедричні агрегати сферичних частинок, навіть якщо їх створювати штучно, є нестійкими у рідині і швидко зникають. У випадку бінарної системи, де спостерігається помітна різниця між атомними радіусами компонентів, не завжди ікосаедрична атомна конфігурація відповідає мінімальній потенціальній енергії [109]. В той же час необхідно відмітити, що кластери із ікосаедричною симетрією мають значний вплив на динамічні властивості переохолоджених рідини. Наприклад, дослідження взаємозв'язку

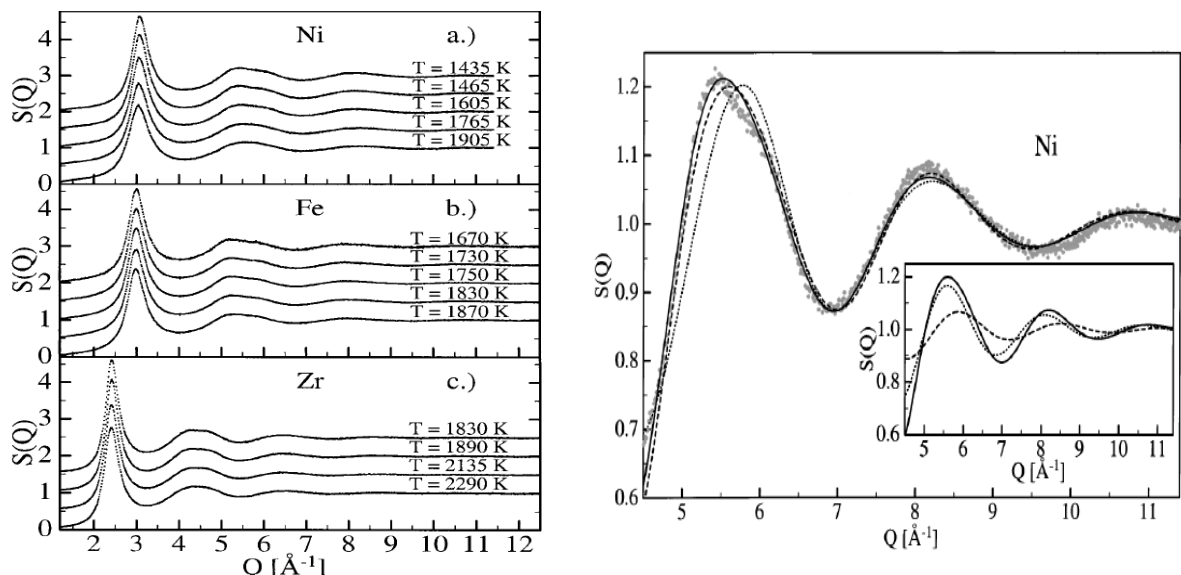


Рис. 1.6. Експериментальні СФ рідких Ni, Zr, Fe (а) та фрагмент СФ для Ni при 1435 К (точки) у порівнянні з розрахованими кривими для ікосаедричної (----), додекаедричної (—) та ГЦК (···) конфігурацій (б) [108].

структурних та динамічних характеристик у моделі Леннард-Джонсівської бінарної рідини [110-111] при склоутворенні показало, що із ростом переохолодження зростають розміри атомних кластерів із ікосаедричною симетрією. Це зумовлює динамічну гетерогенність переохолоджених рідин – в околі цих кластерів знижується мобільність атомів.

Таким чином необхідним є детальне дослідження причин формування асиметрії другого піку та передпіку в металічних розплавах, уточнення поняття ікосаедричного ближнього порядку та дослідження еволюції середнього порядку в залежності від температури дослідження, природи компонентів та їх вмісту. Дані дослідження мають значне фундаментальне значення оскільки необхідні для розвитку теорії рідкого стану. Об'єктами дослідження можуть бути розплави на основі алюмінію та перехідних металів, тому що їх експериментальні СФ характеризуються присутністю і передпіку, і асиметрією другого піку.

Метою даної роботи є встановлення принципів формування локальної атомної структури у багатокомпонентних розплавах алюмінію з перехідними металами та кремнієм. Тому у наступному підрозділі здійснено короткий літературний огляд основних експериментальних та модельних результатів по дослідженню структури бінарних розплавів на основі алюмінію. Основна увага була присвячена дослідженню з 3d-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм.

1.3. Локальна атомна структура розплавів на основі алюмінію.

Структура розплавів Al-Mn була досліджена у багатьох роботах [113-120]. Найбільш детально локальна структура була досліджена у розплавах складу $Al_{80}Mn_{20}$ і $Al_{60}Mn_{40}$. Нейтронодифракційне дослідження із використанням ізотопного заміщення атомів Mn на суміш атомів Cr та Fe [113,114] дозволило отримати парціальні функції парного розподілу і парціальні структурні фактори безпосередньо із дифракційних даних.

Встановлено, що локальне оточення атомів у розплавах Al-Mn характеризується короткими зв'язками між різносортовими атомами, вказуючи на інтенсивну взаємодію між ними. Так у випадку розплаву $Al_{80}Mn_{20}$ найбільш імовірні відстані у локальному оточенні атомів наступні: $R_1(Al-Al) = 0,274$, $R_1(Al-Mn) = 0,256$ і $R_1(Mn-Mn) = 0,289$ нм, а у випадку розплаву $Al_{60}Mn_{40}$: $R_1(Al-Al) = 0,265$, $R_1(Al-Mn) = 0,259$ і $R_1(Mn-Mn) = 0,261$ нм. Отримані для розплаву $Al_{80}Mn_{20}$ найближчі міжатомні парціальні відстані корелюють із даними для твердих фаз (близьких за складом до розплавів) $\mu-Al_4Mn$, $Al_{11}Mn_4(HT)$. Відповідних кореляцій між парціальними міжатомними відстанями у розплаві $Al_{60}Mn_{40}$ і у ромбоєдричній структурі типу Cr_5Al_8 не знайдено.

Порівняння локальної атомної структури розплавів $Al_{80}Mn_{20}$ і $Al_{60}Mn_{40}$ показало, що довжина гетероатомних відстаней Al-ПМ у них однакова. В той же час відстані у парах Al-Al та Mn-Mn скорочуються при зростанні вмісту перехідного металу. Це вказує на однакову силу гетероатомних взаємодій у розглянутих бінарних розплавах. Це також підтверджується близькими значеннями параметру хімічного локального впорядкування (-0,07 для $Al_{60}Mn_{40}$ та -0,06 для $Al_{80}Mn_{20}$), що був розрахований за наступною формулою:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{z_{MnAl}}{c_{Al} z_{Al} + c_{Mn} z_{Mn}}. \quad (1.19)$$

Моделювання розплавів дозволило більш детально проаналізувати локальне впорядкування та прояснити взаємозв'язок розплавів із твердими фазами. При цьому найбільш ефективним виявилось поєднання методів генерації структурних моделей із аналізом топологічних індексів ПВ, на які розбивався простір моделей [115,116]. Як відмічають автори у роботі [116], структура розплавів $Al_{80}Mn_{20}$ і $Al_{60}Mn_{40}$ ґрунтується на однакових принципах локальної симетрії. Це пов'язано із існуванням так званого топологічного

впорядкування, яке відображається у вигляді високого першого піку та розщепленого другого на кривих $A_{NN}(S)$. Присутність хімічного локального впорядкування у розплавах Al-Mn було підтверджено результатами ab-initio МД [117,118], де зафіксовано значний перший максимум на кривій $A_{CC}(S)$.

Детальний аналіз модельних конфігурацій, отриманих методами молекулярної динаміки та оберненого Монте-Карло [115-119], засвідчив присутність у бінарних розплавах ікосаедричного ближнього порядку. У роботі [116] зазначається, що порівняно із $Al_{80}Mn_{20}$ для розплаву $Al_{60}Mn_{40}$ характерно зменшення частки ікосаедричного впорядкування. Крім цього встановлено, що локальна структура розплавів $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ і $Al_{80}Mn_{20}$ більш подібна між собою, ніж до локальної рідкого сплаву $Al_{60}Mn_{40}$. Зважаючи на те, що перші двоє відповідають концентраційним областям формування квазікристалічних фаз, стверджується про взаємозв'язок локальної структури квазікристалічних фаз і відповідних їм розплавів.

У роботі [119] був здійснений порівняльний аналіз парціального локального атомного впорядкування у розплавах $Al_{80}Mn_{20}$ та $Al_{80}Mn_{20}$ на основі результатів МД моделювання. Встановлено, що локальному оточенню атомів марганцю притаманна ікосаедрична симетрія, в той час для атомів нікелю більш характерним є інші форми політетраедричних атомних пакувань. Потрібно відмітити, що ікосаедричний ближній порядок було також зафіксовано у структурній моделі розплаву $Al_{80}Mn_{20}$ отриманої методом ОМК [120]. Однак у випадку моделювання методом ab-initio МД цей тип впорядкування проявляється сильніше.

Аналіз локальної атомної структури розплавів системи Al-Fe здійснено у роботах [70-73, 121-123] Було встановлено, що на кривих експериментального структурного фактору при малих значеннях вектору дифракції спостерігається передпик, положення та висота якого залежить від вмісту перехідного металу. Як причину передпіку вказують присутність середнього порядку у досліджуваних розплавах та збереженням

впорядкування характерного для кристалічної структури інтерметалічних сполук. Наприклад у роботі [72] пропонують, як найбільш імовірну структурну одиницю розплавів Al-Fe атомні кластери, що нагадують B20- or DO₃-структурні одиниці в кристалічних ґратках FeAl та Fe₃Al. Середній порядок пояснюють пакуванням слабдеформованих ікосаедрів, що містять атоми заліза у центрі [73,123]. Результати наведені у [70,71,121] вказують на мікрогетерогенну будову, згідно якої у розплавах Al-Fe присутні кластери із локальною атомною структурою по типу чистих компонентів та інтерметалічних фаз

Локальний порядок у бінарних розплавах Al-Co майже не досліджений. Можна відмітити лише роботи [122,124], у яких було досліджено структуру бінарного розплаву складу Al₇₄Co₂₆ і потрійних розплавів складу Al₁₃(Co_xFe_{1-x})₄ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ та 0) при температурах вище лінії ліквідус та у переохолодженому стані за допомогою нейтроннодифракційного методу. У роботі [124] додатково проводилось моделювання кривої СФ припускаючи існування різних типів локальної симетрії у розплаві. На основі найкращого опису кривої СФ (в області більшій 40 нм⁻¹) саме у випадку існування ікосаедричної симетрії локального оточення було зроблено висновок про існування ікосаедричного локального порядку у розплаві Al₇₄Co₂₆. Вказаний локальний порядок із переохолодженням посилюється.

Методика ізотопного заміщення, яка була застосована у роботі [122] дозволила отримати парціальні СФ і ФПР безпосередньо із експериментальних даних. Отримана інформація вказує на існування локального хімічного порядку у розплавах: найкоротші відстані у розплаві реалізуються між атомами Al та ПМ (ПМ – Co чи Fe), у першій координаційній сфері атомів перехідного металу переважно знаходяться атоми алюмінію, а атоми ПМ локалізуються у другій координаційній сфері один відносно одного на відстанях ~ 0,45 нм. Ці результати корелюють із парціальними функціями парного розподілу отриманими для кристалічних

апроксимантів декагональної фази AlCo [125]. У роботі [122] зафіксовано такі особливості експериментального СФ, як перепік та наплив на другому максимумі. Останній автори пов'язують із існуванням топологічного впорядкування – ікосаедричного локального порядку. Результати отримані із парціальних СФ показують, що із пониженням температури, особливо у переохолодженому стані, і хімічний, і топологічний локальні порядки у розплавах Al-Fe-Co посилюються.

Структура розплавів системи Al-Ni досліджена досить детально з використанням дифракційних методів та різноманітних методів моделювання [74-78,126-131]. Проведені дослідження вказують на існування у бінарних розплавах Al-Ni помітного локального хімічного впорядкування, який, в першу чергу, зумовлений інтенсивною взаємодією між різносортними атомами. Найбільш інтенсивно відхилення параметрів локальної структури від ідеальності проявляються для розплавів із переважним вмістом алюмінію [128]. На експериментальних кривих СФ зафіксовано передпік, існування якого також пов'язують з існуванням локального хімічного впорядкування.

Детальний аналіз структури розплаву складу $Al_{80}Ni_{20}$ за допомогою нейтронодифракційних досліджень з використанням ізотопного заміщення [76] та МД-моделювання [127,132] засвідчив існування інтенсивної взаємодії між різносортними атомами. Враховуючи, що у кристалічному стані найкоротші зв'язки реалізуються саме між різносортними атомами, можна говорити про взаємозв'язок між кристалічним та рідким станом. Так, наприклад, у фазі Al_3Ni найбільш короткими являються відстані між атомами Al і Ni, значення яких знаходиться в інтервалі від 0,2417-0,2516 нм.

Особливістю розплавів Al-Ni є існування помітного передпіку на кривих СФ, інтенсивність якого змінюється із зміною складу досліджуваного зразка [77,78]. Результати проведених досліджень вказують, що найбільш інтенсивний передпік реалізується для розплавів склад яких відповідає інтерметаліду Al_3Ni_2 . Парціальні СФ отримані із даних експерименту та

моделювання свідчать, що передпік зумовлюють специфічні кореляції Ni-Ni. У роботі [127] передпік пов'язують із наявністю середнього порядку у розплаві: утворення кластерів, що містять декілька ікосаедрів. Однак зроблені висновки не підкріплені серйозними кількісними дослідженнями отриманих структурних моделей і потребують уточнення. Про існування ікосаедричної симетрії в локальному оточенні розплавів атомів у розплавах Al-Ni, особливо у випадку переохолодженого стану, повідомляється також у роботі [126]. Максимальний ступінь цього впорядкування досягається для розплавів із вмістом нікелю більше 70 ат. % [133]. На основі проведеного МД моделювання було встановлено, що при високому вмісті нікелю висока ступінь ІБП характерна навколо Al і ПМ. Це на думку авторів [133] пояснює близькі коефіцієнти дифузії для обох різновидів атомів в цьому концентраційному інтервалі. Було також встановлено, що хімічне локальне впорядкування у розплавах Al-Ni досягає максимуму для еквіатомного складу.

В той же час у роботі [131] відмічається, що в розплавах існує велика частка пентагональних біпірамід і лише невелика частина атомів входить у повні ікосаедричні атомні конфігурації. Автори стверджують, що геометричний порядок (зв'язаний із пакуванням атомів) у розплавах Al-Ni не можна звести до ікосаедричного ближнього порядку, він є більш складним. Зростання хімічного локального впорядкування також зумовлює послаблення геометричного ближнього порядку.

Структура розплавів системи Al-Cu досліджена експериментальними методами лише у декількох роботах [77,134,135]. В роботі [77] локальне атомне впорядкування розплавів із вмістом 17 та 33,3 ат % Cu було досліджено за допомогою синхротронного випромінювання в широкому температурному інтервалі. Встановлено присутність передпіку на експериментальних кривих СФ, інтенсивність якого зростає із вмістом міді. Із ростом температури положення передпіку зміщується в бік менших значень

вектора дифракції: від $16,2 \text{ nm}^{-1}$ при $720 \text{ }^\circ\text{C}$ до $15,4 \text{ nm}^{-1}$ при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Наявність передпіку на кривій $a(s)$ розплаву $\text{Al}_{66,7}\text{Cu}_{33,3}$, на думку авторів, вказує на існування середнього порядку в розплавах обумовленого хімічною взаємодією атомів. Іншою особливістю досліджених розплавів Al-Cu є асиметрія другого максимуму на кривій СФ при 53 nm^{-1} .

Авторами [134] також досліджено розплав евтектичного складу $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ методами рентгенівської дифракції та методом Оберненого Монте-Карло. На експериментальній кривій СФ в районі $\sim 15 \text{ nm}^{-1}$ проявляється передпик у вигляді напливу із слабкою інтенсивністю. Як і в роботі [77] наявність передпіку пов'язують із існуванням хімічно впорядкованих мікрогруповань у розплаві. Також у роботі [134] вказується, що додавання міді значно сильніше впливає на атомний розподіл алюмінію, ніж це можна очікувати при утворенні простого розчину Cu в Al.

Моделювання атомної структури та властивостей бінарних розплавів Al-Cu здійснено у наступних роботах [136-139]. Було встановлено, що передпик на кривих СФ є результатом специфічного впорядкування атомів міді один відносно одного за межами першої координаційної сфери. МД моделювання розплавів при різних температурах показало, що обоє характеристик кривих СФ – передпик та асиметрія другого піку – із ростом температури стають більш помітними. Отримані дані пояснюють тим, що при переохолодженні середній порядок виникає за рахунок перекривання пентагональних біпірамід [137].

В роботах [138-139] наведено результати моделювання для розплаву $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ у стабільній та переохолодженій області. Перше, що відмічається в обох цих роботах – це зростання кількості ікосаедричних кластерів при зменшенні температури, що зумовлює збільшення в'язкості розплаву. Результати отримані у роботі [139] вказують, що у розплавах має місце конкуренція між атомами міді та алюмінію за входження алюмінію у їх локальне атомне оточення. При цьому у розплаві формуються кластери, які

містять атоми Al чи Cu у центрі, а оболонка складається із Al. В той же час у роботі [138] стверджується про те, що гетероатомна координація є домінантною у розплаві $Al_{80}Cu_{20}$, особливо при переохолодженні. Підвищення температури зумовлює швидке зменшення хімічного локального впорядкування. Про значні зміни локальної атомної структури із ростом температури розплавів Al-Cu говориться у роботі [140], де за допомогою нееластичного розсіювання нейтронів встановлено перехід від хімічного ближнього порядку поблизу температур плавлення до гомогенної структури при більш вищих температурах.

Результати дослідження локальної атомної структури бінарних розплавів Al-Si експериментальними та модельними методами наведені у багатьох роботах [5,134,141-148]. У роботі [5] дифракційні дані для розплавів з вмістом 29, 49 та 69 ат. % Si задовільно інтерпретовані в рамках складної квазіевтектичної моделі, яка передбачає співіснування мікрогруповувань із атомів Si та мікрообластей із статистичним розподілом атомів Si та Al. Про присутність кластерів із атомів Si вказується у [141,142], а мікрогруповувань із атомів кремнію та алюмінію у роботі [134]. Інший підхід пропонується у роботах [143,144], де локальна атомна структура розплавів Al-Si описується мікронеоднорідною моделлю: наявність мікрообластей із різними типами атомного пакування та вмісту компонентів. Для доевтектичних розплавів задовільний опис дифракційних даних досягався за умови існування двох мікрообластей: із структурою по типу рідкого кремнію та із статистичним розподілом атомів обох типів. Для заевтектичних розплавів – трьох: по типу рідкого Si, статистичний розподіл, Al_3Si з пакуванням по типу ГЦК-гратки.

Про присутність кластерів збагачених Al та Si у розплавах $Al_{93}Si_7$, $Al_{87,8}Si_{12,2}$, $Al_{80}Si_{20}$ вказують результати досліджень розсіювання нейтронів на великих [145,146] та малих кутах [149]. Було встановлено, що після плавлення у розплаві присутні різноманітні мікрогруповування. Нагрівання

зумовлює зменшення розмірів даних мікрогруповань і тільки при високій ступені перегріву розплав стає повністю однорідним. Наприклад, евтектичний розплав залишається негомogenous при температурах до 130 градусів вище плавлення. Подальше нагрівання до температури $T_{пл} + 400$ К, в першу чергу, зумовлює розчинення мікрогруповань збагачених кремнієм.

Роботи, що присвячені *Ab initio* МД моделювання бінарних розплавів Al-Si, дають суперечливі результати. З одного боку, у роботі [147] вказується про гомогенну структуру евтектичного розплаву $Al_{87,8}Si_{12,2}$, а у роботі [148] вказується про існування мікрогруповань по тип рідкого кремнію в інтервалі концентрацій від 4 до 100 ат. % Si.

1.4. Взаємозв'язок між атомною структурою та властивостями розплавів, їх вплив на формування швидкозагартованих сплавів.

Швидкозагартовані металічні матеріали набули значного практичного застосування завдяки сукупності фізико-хімічних властивостей, які відрізняються від традиційних металічних сплавів [150]. Протягом останніх декількох десятиліть значна увага була присвячена дослідженню на об'ємних металічних стекол [151-153] та швидкозагартованих алюмінієвих сплавів (RSA - rapidly solidified aluminium) [154-156]. Ці сплави характеризуються гомогенною та дрібнокристалічною мікроструктурою: різноманітні інтерметалічні сполуки разом із чистими компонентами рівномірно розподіляються по металічній матриці (рис.1.7). Розмір кристалів, що розподілені по матриці, може знаходитися в межах від десятків нанометрів до мікронних. Наявність такої мікроструктури зумовлює більшу механічну міцність, твердість, пластичність та жаростійкість RSA, які вже почали використовувати в різних галузях промисловості (аерокосмічній, оборонній, спортивній та ін.) [157]. Можна відмітити, що більшість комерційних RSA окрім перехідних металів мають високий вміст кремнію [157,158,159]. Відмінними механічними та магнітними властивостями характеризуються

також металічні стекла на основі алюмінію [160].

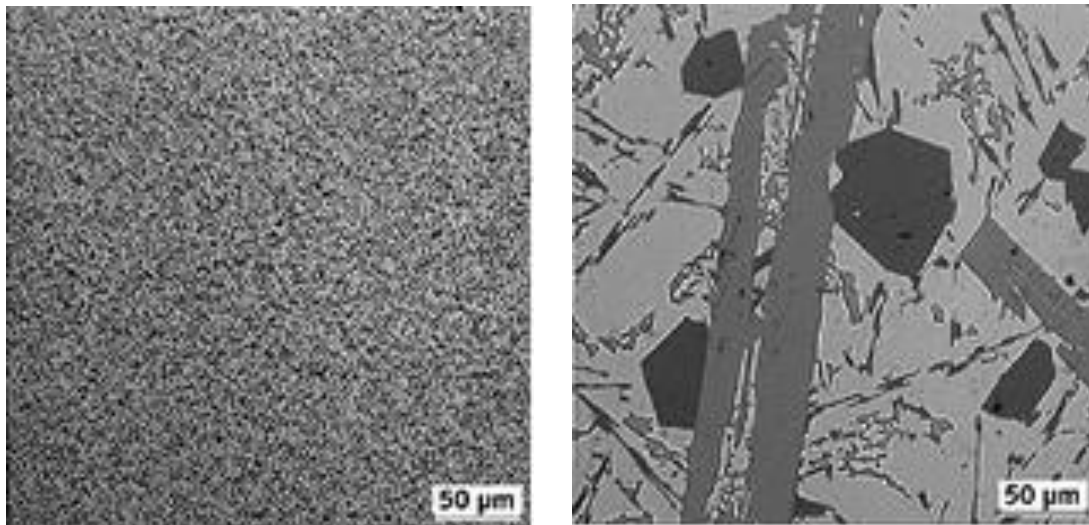


Рис. 1.7 Мікроструктура RSA (а) та класичного полікристалічного алюмінієвого сплаву (б) з однаковим хімічним складом [157].

Згідно літературних даних структура та морфологія швидкозагартованих сплавів залежить від локального атомного порядку у рідкому стані. Наприклад результати МД та ОМК моделювання металічних стекел на основі алюмінію [161] вказують на присутність кластерів, де в локальному оточенні атомів перехідних чи рідкоземельних металів переважно знаходяться атоми Al. Узгоджене пакування таких кластерів зумовлює збільшення аморфізуючої здатності сплавів [162]. Про існування подібних кластерів (з елементами ікосаедричного атомного впорядкування) у металічних розплавах на основі алюмінію повідомляється у багатьох роботах [73,81,106,122,124]. В окремих роботах вказується взаємозв'язок динамічних характеристик розплавів, як наприклад дифузії та в'язкості, із присутністю ікосаедричного ближнього порядку або хімічного локального впорядкування [130, 133, 163-166]. Наприклад у роботі [130] було показано, що збільшення хімічного або ікосаедричного локального впорядкування зумовлює зростання в'язкості у розплавах Al-Ni. Суттєве зростання ІБП навколо атомів нікелю у розплаві $Al_{80}Ni_{20}$ при переохолодженні є причиною появи гетерогенності його динамічних характеристик [167]. Експериментальні дослідження локальної

атомної структури та провідності розплавів Al-Ni (із вмістом 2-5 ат. % нікелю) [168] вказують на наявність структурних змін у температурному інтервалі 850-950 °С, які пов'язують із зникненням середнього порядку. Тому актуальною проблемою залишається встановлення взаємозв'язку між вмістом та природою добавок (перехідних металів чи рідкоземельних металів) на формування атомних кластерів із хімічним локальним впорядкуванням та щільним пакуванням атомів у розплавах на основі алюмінію.

Потрібно відмітити, що топологічний фактор (пакування атомів) відіграє значну роль при формуванні об'ємних металічних стекел на основі алюмінію із рідкого стану [162]. На основі досліджень локальної атомної структури металічних стекел у [169] роблять припущення, що висока аморфізуюча здатність сплаву $Al_{86}Ni_7Y_{4.5}Co_1La_{1.5}$ зумовлена високою щільністю його атомного пакування як у склоподібному, так і, ймовірно, у рідкому стані. Детальний огляд атомного пакування у переохолоджених металічних розплавах та металічних стеклах показав, що у них подібний ближній порядок та атомне пакування, яке може бути описане в рамках моделі пакування в ідеальному розупорядкованому твердому тілі [170]. З іншого боку, при склоутворенні, поряд із існуючим у розплаві, виникає додатковий порядок в упаковці атомів. Виникнення цього нового топологічного впорядкування, яке у літературі називають локальною трансляційною симетрією (LTS – local translation symmetry), відображається у вигляді певних особливостей функцій парного розподілу для металічних стекел: розщеплення другого піку та високій інтенсивності подальших осциляцій.

Як зазначається у роботі [171] встановлення того, яким чином атоми упаковуються у металічних стеклах не є простим завданням. Наприклад у бінарних стеклах кластери різного типу і розмірів присутні. Структурні мотиви цих кластерів визначаються тенденцією до формування якомога більшого числа зв'язків між різними видами атомів за рахунок великої

негативної ентальпії змішування. Як правило розмір кластерів залежить від співвідношення радіусів основного та “розчиненого” елементів. Атомні кластери із хімічним ближнім різним чином з’єднуються один із одним, що призводить до виникнення середнього порядку та щільного некристалічного пакування. У [171] також зазначається, що вплив природи та вмісту компонентів на формування структури зазначених кластерів їх пакування потребує детального розгляду.

Незважаючи на велику кількість експериментальних та модельних досліджень структури рідких та аморфних металічних систем [30, 41, 172] існує серйозна необхідність в розвитку знань взаємозв’язку між ближнім порядком в розплавах, аморфних та нанокристалічних сплавах. Дуже важливим є також питання впливу локальної структури та середнього порядку у металічних розплавів на їх аморфізуючу здатність [173-175]. Наприклад, наявність середнього порядку у розплаві має значний вплив на процеси зародкоутворення, каналізуючи утворення зародків певних фаз. Тому для розуміння процесів кристалізації та склоутворення необхідно володіти детальною інформацією про структуру відповідного рідкого стану. Потрібно відмітити, що ступінь реалізації середнього порядку у аморфних алюмінієвих сплавах впливає на їх механічні властивості, електричні та магнітні властивості [176].

Одним із основних методів моделювання термодинамічних властивостей та фазових рівноваг є метод CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [177]. Даний метод дозволяє за допомогою екстраполяційних методів здійснювати перехід від опису бінарних та потрійних систем (для яких отримані експериментальні дані) до опису термодинамічних властивостей та фазових рівноваг багатоконпонентних систем, що мають важливе практичне застосування. Можна відмітити, що результати отримані за допомогою методу CALPHAD є дуже важливими для отримання нових перспективних матеріалів [178].

При моделюванні фазових рівноваг, що включають рідку фазу, в рамках даного методу, як правило використовують модель ідеального асоційованого розчину (MIAF) [179]. Дана модель вимагає певних припущень про структуру розплаву, як наприклад кількість та різновиди асоціатів. Як правило для цього використовують відомості про інтерметалічні сполуки та наявні діаграми стану. Проте дану інформацію можна отримати також на основі експериментальних та модельних досліджень локальної атомної структури металічних розплавів.

Огляд літератури показує важливість вивчення взаємозв'язку між структурою і властивостями розплавів алюмінію з перехідними металами і кремнієм та мікроструктурою і фазовим складом відповідних RSA-сплавів. В рамках цього дослідження наступні питання вимагають вирішення:

- Яким чином ближній порядок в розплаві впливає на морфологію, структуру та властивості загартованих сплавів?
- Як температура, хімічна природа компонентів та їх вміст впливають на формування структури розплаву?
- Яким чином додавання певного компонента у розплав впливає на його локальну атомну структуру?

Інформація про атомну структуру металічних розплавів та закономірності її формування, зокрема впливу хімічної природи компонентів на хімічний локальний порядок та щільність атомного пакування, є необхідними розуміння процесів кристалізації, а також для успішного моделювання термодинамічних властивостей та фазових перетворень методом CALPHAD,

Висновки до розділу 1.

1. При дослідженні парціальних структурних характеристик багатокомпонентних розплавів доцільно використовувати парціальні СФ і ФПРА, одержані в рамках формалізму Лашко О.С. та Бхатгіа-Горнттона. Це дозволяє проводити оцінку природи та топології ближнього порядку.

2. Одержання парціальних характеристик багатокомпонентних розплавів має ряд обмежень, обумовлених складністю високотемпературного експерименту та значними похибками отриманих даних. Вирішенням даної проблеми є застосування методів МД або ОМК, які дозволяють розрахувати підвищити рівень інтерпретації дифракційного експерименту.
3. Корисну інформацію про ближній порядок можна одержати при аналізі певних особливостей кривих СФ. Так, передпік в області малих значень вектора дифракції є ознакою хімічного впорядкування атомів та просторового узгодження атомних кластерів у розплаві. Кількісні параметри передпіку дозволяють оцінити мінімальну відстань кореляції та протяжність області впорядкування цих кластерів, ідентифікуючи середній порядок.
4. Наплив на висококутовій гілці другого піку СФ трактується, як ознака ІБП. Однак, на відміну від стекол, у випадку розплавів це питання є дискусійним і потребує детального розгляду. Необхідним є дослідження залежності інтенсивності передпіку та напливу на другому максимумі СФ від температури, хімічної природи компонентів та їх вмісту у розплаві. А також їх трансформації при переході від розплаву до аморфної фази.
5. Зважаючи на перспективність RSA із ПМ та кремнієм, необхідне детальне вивчення структури розплавів на основі АІ для встановлення природи формування середнього порядку та ІБП. Для того, щоб оцінити вплив хімічної природи та вмісту кожного компоненту на структуру розплавів необхідний систематичний підхід, який полягає співставленні структурних характеристик при переході від простіших до складніших об'єктів: рідкі чистих компонентів → бінарні розплави → потрійні розплави.
6. Інформація про вплив природи компонентів на хімічний локальний порядок та щільність атомного пакування у металічних розплавах є необхідною при моделюванні термодинамічних властивостей та фазових перетворень методом CALPHAD, а також при моделювання процесів кристалізації при надшвидкому загартовуванню.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

1. Дутчак Я. И. Рентгенография жидких металлов / Я. И. Дутчак– Львов: Вища школа, 1977. – 163 с.
2. Белашенко Д. К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ / Д. К. Белашенко – М.: МИСИС, 2005. – 408 с.
3. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
4. Дорош А. К. Структура конденсированных систем / А.К. Дорош – Львов: Вища школа, 1981. – 176 с.
5. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э. А. Пастухов, Л. А. Ватолин., В. Л. Лисин и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 353 с.
6. Аморфные металлические сплавы / В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский и др. – К.: Наук. думка, 1987. – 248 с.
7. Иверонова В. И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Ревкевич Г. П. – М.: МГУ, 1978, 278 с.
8. Ashcroft N. W. Structure of binary liquid mixtures / N. W. Ashcroft, D. C. Langreth // Phys. Rev. – 1967. – V.156, №3. – P.685-692.
9. Enderby J. E. Percus-Yevick structure factors for liquid alloys / J. E. Enderby, D. M. North // Phys. and Chem. Liquids. – 1968. – V.1, №1. – P.1-11.
10. Лашко А. С. Рентгенографическое определение функции атомного распределения в многоатомной жидкости // Вопросы физики металлов и металловедения / А. С. Лашко – Киев: Изд. АН УССР, 1955. – №6. – С.66-69.
11. Лашко А. С. Рентгенографическое исследование структуры некоторых жидких металлических систем / А. С. Лашко // ЖФХ. – 1959. – Т.33, №8. – С.1730-1738.
12. Faber T. E. A theory of the electrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys / T. E. Faber, J. M. Ziman // Phil. Mag. – 1965. –

- V.11. – P.153-173.
13. Белашенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов / Д. К. Белашенко – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
 14. Металлические стекла: Вып. II: Атомная структура и динамика, электронная структура и магнитные свойства / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта; Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 456 с.
 15. Bhatia A. V. Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys / A. V. Bhatia, D. E. Thornton // *Phys. Rev. B: Solid State*. – 1970. – V.2, №8. – P.3004-3012.
 16. Жидкие металлы. Материалы Третьей международной конференции по жидким металлам / Под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда; Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980. – 392 с.
 17. Grosdidier B. Determination of chemical order of manganese-germanium liquid alloy by the 'null matrix method' / B. Grosdidier, M. Nigon, J. Auchet, J. G. Gasser // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2002. – V.312-314. – P.99-103.
 18. Ruppertsberg H. Short-range order in liquid Li-Pb alloys / H. Ruppertsberg, H. Egger. // *J.Chem.Phys.* – 1975. – V.12, №10. – P.4095-4103.
 19. Ruppertsberg H. Chemical short-range order in liquid LiPb alloys / H. Ruppertsberg, H. Reiter // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1982. – V.12, №7. – P.1311-1325.
 20. Barnes A.C. The structure of liquid thallium selenide / A. C. Barnes, C. Guo // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1994. – №6. – P. A229-A234.
 21. Lee A Partial structure functions of amorphous Ni₃₅Zr₆₅ / A. Lee, G. Etherington, C.N.J. Wagner // *J. Non-Crystalline Solids*. – 1984. – №61-62. – P. 349-354.
 22. Lee A Partial structure functions of amorphous Ni₃₅Zr₆₅ / A. Lee, G. Etherington, C.N.J. Wagner // *J. Non-Crystalline Solids*. – 1984. – №61-62. – P. 349-354.
 23. Аморфные металлические сплавы / Немошкаленко В.В., Романова А.В.,

- Ильинский А.Г. и др. – Киев: Наук. думка, 1987. – 248 с.
24. McGreevy R.L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures / R.L.McGreevy, L.Pusztai // *Mol. Simulation*. – 1988. – №1. – P. 359-367.
 25. Структура неупорядкованих систем. Теорія та моделювання / Казіміров В.П., Сокольський В.Е., Роїк О.С., Самсоніков О.В. - К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009, - 319 с.
 26. Белашенко Д.К. О неоднозначности восстановления структуры некристаллической системы по известной парной корреляционной функции в алгоритмах типа “Обратного метода Монте-Карло”/ Д.К. Белашенко // *Кристаллография*.// *Кристаллография*. – 1998. – Т.43, №5. – С. 786.
 27. Gruner S. Determination of partial structure factors by reverse Monte Carlo modeling - a test of the method / S. Gruner, O. Akinlade, W. Hoyer.// *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2006. – V. 18, №20 – P. 4773–4780.
 28. McGreevy R.L. Reverse Monte Carlo modelling / R.L. McGreevy // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2001. – V. 13, №46 – P. R877-913.
 29. Elliot S.R. Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses / S.R. Elliot // *Phys. Rev. Letters*. – 1991. – V.67, №6. – P.711-714.
 30. Herlach D. M. Metastable solids from undercooled melts / D. M. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz - Hardcover, Elsevier, 2007. – 432 p.
 31. Price D.L. Intermediate-range order in glasses and liquids / D.L. Price, S.C. Moss, R. Reijers at al. // *J. Phys.C: Solid State Phys*. – 1988. – V.21. – P. L1069-L1072.
 32. Fang Z. Formation of medium-range order clusters in Al–Ni–Ce amorphous and liquid alloys / Z. Fang, W. Youshi, Z. Chuanjiang at al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V.14. – P. 1163–1168.
 33. Schenk T. Temperature dependence of the chemical short-range order in

- undercooled and stable Al-Fe-Co liquids / T. Schenk, V. Simonet, D. Holland-Moritz et al. // *Europhys. Lett.* – 2004. – V. 65, №1. – P.34-40.
34. Swenson J. Intermediate range ordering in a network glass / J. Swenson, L. Börjesson // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 223, № 3. – P. 223-229.
35. Elliot S.R. Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses / S.R. Elliot // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – V.182. – P.40-48.
36. Elliot S.R. The Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses and liquids / S.R. Elliot // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1992. – V.4, №38. – P.7661-7678.
37. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
38. Hoyer W. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys / W. Hoyer, R. Jödicke // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – V.192-193. – P. 102-105.
39. Salmon F.S. Decay of the pair correlations and small-angle scattering for binary liquids and glasses / F.S. Salmon // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V.18, №45. – P.11443-11469.
40. Gaskell P.H. Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data / P.H. Gaskell // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – V.351. – P. 1003–1013.
41. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng, E. Ma // *Prog. Mat. Sci.* – 2011. – V.56. – P. 379-473.
42. Волошин В.П. Исследование префика структурного фактора. Анализ неоднородных упаковок Леннард-Джонсовских атомов / В.П. Волошин, Н.Н. Медведев // *ЖСХ.* – 2005. – Т.46, №1. – С.96-100.
43. Медведев Н.Н. Использование межатомных пустот для исследования структуры компьютерных моделей жидкостей и стекол / Н.Н.Медведев, В.П.Волошин // *ЖСХ.* – 2005. – Т.46, №1. – С.101-105.

44. Medvedev N.N. Approach for the structure analysis of complex molecular systems at computer simulation / N.N. Medvedev // *Physica A*. – 2002. – V.314. – P. 678 – 685.
45. Sadigh B. Vacancy ordering and medium-range structure in a simple monoatomic liquid / B. Sadigh, M. Dzugutov, S.R. Elliot // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V.59, №1. – P.1-4.
46. Dzugutov M. Medium-range order in a simple monatomic liquid / M. Dzugutov, B. Sadigh, S.R. Elliott // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1998. – V.232-234. – P.20-24.
47. Salanne M. Intermediate range chemical ordering of cations in simple molten alkali halides / M.Salanne, C.Simon, P.Turq, P.A.Madden // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008, №20. – P.332101 (5 pp.)
48. Katayama Y. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al. // *Nature*. – 2000. – V.403. – P.170-173.
49. Salmon P.S. Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales / P.S. Salmon, R.A. Martin, P.E. Mason, G.J. Quello // *Nature*. – 2005. – V.435. – P. 75-78..
- 50.** Maruyama K. Void distributions in liquid BiBr_3 / K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino et al // *J. Phys. Conference Series*. – 2008. – V.98 –012019 (4 pp).
51. Robeiro M.C.C. Chemia effect in molten LiCl/KCl and LiF/KF mixtures / M.C.C. Robeiro // *J. Phys. Chem.* – 2003.- V.107B, №18 – P.4392-4402.
52. Сокольский В.Э. Структура эвтектики $\text{NaF} - \text{LiF} - \text{LaF}_3$ в твердом и расплавленном состоянии / В.Э. Сокольский, А.С. Роик, В.П. Казимиров и др.// *Неорганические материалы*. – 2012– Т48, №4. - С. 488-494.
53. Моделирование аморфных металлов. / Полухин В.А., Ватолин Н.А. - М.: Наука, 1985. - 288 с.
54. Казимиров В.П. Локальна структура аморфных тioxлоридов родия / В.П. Казимиров, И.Н. Степаненко., А.С. Роик и др. // *Укр. хим. журнал*. –

2004. – T.70, № 1. – C. 3 - 7.
55. Hosokawa S. Rigidity transitions and intermediate structures of Ge–Se glasses – An anomalous X-ray scattering study / S. Hosokawa, Y. Wang, M. Sakurai et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research B. –2003. – V.199. – P. 165–168.
 56. Meyer A. Canal formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses / A.Meyer, J.Horbach, W.Kob et al // Phys. Rev. Lett. – 2004. –V.93, №3. – P.027801.
 57. Massobrio K. Evidence of concentration fluctuations in disordered network-forming systems: the case of GeSe₄ and SiSe₂ / K.Massobrio, M. Celino, A.Pasquarello // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V.15, №16.- P.S1537-S1546.
 58. Massobrio K. Charge fluctuations and concentration fluctuations at intermediate-range in the disordered network-forming materials SiO₂, SiSe₂ and GeSe₂ / K.Massobrio, M. Celino, A.Pasquarello // Phys.Rev. B – 2004. – V.70, №17.- P.171202 (1-5).
 59. Popescu M.A. Medium range order in non-crystalline materials / M.A. Popescu // J. of Ovonic Research. – 2005. – V.1, №1. – P. 7 – 19.
 60. Wang L. Medium-range order of liquid metal in quenched state / L. Wang, H. Cong, Y. Zhang, X. Bian // Physica. B. – 2005. – V.355. – P.140-146.
 61. Qin J. A study on the medium range order in molten Fe₃Si and FeSi / J. Qin, T. Gu, X. Bian // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V.16, №26. – P.4753-4760.
 62. Leichtweis O. Neutron diffraction and computer modeling studies of expanded liquid Cs-Tl / O. Leichtweis, K. Hochgesand, C. Biermann, R. Winter // J. Chem. Phys. – 1999. – V.110, №1.– P.497-500.
 63. Bergman C. Local order in liquid potassium-antimony alloys studied by neutron scattering and *ab initio* molecular dynamics / C. Bergman, K. Seifert-Lorenz, M.V. Coulet et al. // Europhys. Lett. –1998. – V.43, №5. – P.539-545.

64. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 1. / У. Пирсон.- М.: Мир, 1977. – 420 с.
65. Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений / П.И. Крипьякевич – М.: Наука, 1977. – 290 с.
66. Qing-Hai Hao Local atomic and electronic structures of equiatomic liquid alloy KSb from 923 to 1773 K / Qing-Hai Hao, Wei Liu, Y.D. Li, C.S. Liu // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – V.356. – P.8-13.
67. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х тт.: Т.3, Кн.2 / Под ред. Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
68. Blagoveshchenski N.M. Microscopic structure of liquid lead-potassium alloys: Neutron-diffraction and molecular-dynamic investigation / N.M. Blagoveshchenskii, V.A. Morozov, A.G. Novikov at al. // Physica B. – 2005. – V.364. – P.255-262.
69. Seifert-Lorenz K. Polyanionic and octet phases in the K-Sb system. II. Liquid alloys / K. Seifert-Lorenz, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1999. - V.59, №2. – P. 843-854.
70. Хомутова З.В. Строение расплавов алюминий-железо / З.В. Хомутова. О.И. Слуховский, А.В. Романова // Укр. физ. журнал. – 1986. – Т.31, №7. – С.1045-1051.
71. Ильинский А.Г. Атомное строение двухкомпонентных сплавов железо-алюминий в жидком состоянии / А.Г. Ильинский, С.И. Слюсаренко, О.И. Слуховский, И.Г. Кабан // Металлофиз. новейшие технол. – 2001. – Т.23, №8. – С.1127-1136.
72. Qin J. Pre-peak in the structure factor of liquid Al-Fe alloys / J. Qin, X. Bian, S.I. Slusarenko, W. Weimin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V.10, №6. – P.1211-1218.
73. Wang L. Medium - range order in liquid Al₅Fe₂ alloys / L. Wang., H. Cong, X. Bian // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – V.341. – P.197-201.

74. Поляков А.А. Структура расплава алюминий-никель / А.А. Поляков, Э.М. Керн, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. –1996. – №1.– С.16-24.
75. Поляков А.А. Температурные зависимости структуры расплава Al-Ni с долей никеля 0, 10, 20 и 32 ат. % / А.А. Поляков, Э.М. Керн, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. – 1996. – №1. – С.25-29.
76. Maret M. Structure of liquid Al₈₀Ni₂₀ alloys / M. Maret, T. Pomme, A. Pasturel // *Phys.Rev. B*. –1990. – V.42, №3. – P.1598-1604.
77. Brillo J. Local structure in liquid binary Al-Cu and Al-Ni alloys / J. Brillo, A. Bytchkov, I. Egry et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – V.352, № 38-39. – P.4008-4012.
78. Das S.K. The influence of chemical short range order on atomic diffusion in Al-Ni melts / S.K. Das, J. Horbach, M.M. Koza et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V.86, №1. – 011918 (3 pages).
79. Zhang L. Origin of prepeak in the structure factors of liquid and amorphous Al-Fe-Ce alloys / L. Zhang, Y. Wu, X. Bian at al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1999. – V.11. – P.7959-7969.
80. Zhao F. Formation of medium-range order clusters in Al-Ni-Ce amorphous and liquid alloys / F.Zhao, Y.Wu, C.Zhang at al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. –2002. – V.14. – P.1163-1168.
81. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled and stable melts forming quasicrystals and approximants and its influence on nucleation / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet, R. Bellissent // *Phil. Mag.* – 2006. – V.86, №3-5. – P.255-262.
82. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled metallic liquids / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – V.375-377. – P. 98–103.
83. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled melts forming quasicrystals and approximants / D.Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet et al // *J. Alloys Comp.* – 2002. – V.342. – P. 77-81.

84. Kelton K.F. A case for local icosahedral order in undercooled metallic liquids and the influence on the nucleation barrier / K.F. Kelton, A.K. Gangopadhyay, T.H. Kim, G.W. Lee // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – V.352. – P. 5318-5324.
85. Holland-Moritz D. Electromagnetic levitation apparatus for diffraction investigations on the short-range order of undercooled metallic melts / D. Holland-Moritz, T. Schenk, P. Convert et al // *Meas. Sci. Technol.* – 2005. – V.16. – P.372–380
86. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled Co melts / D. Holland-Moritz, T. Schenk, R. Bellissent et al // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2002. – V.312-314. – P. 47–51
87. Holland-Moritz D. Short-range order of stable and undercooled liquid titanium / D. Holland-Moritz, O. Heinen, R. Bellissent, T. Schenk // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2007. – V.449-451. – P. 42–45.
88. Kelton K. F. First X-Ray Scattering Studies on Electrostatically Levitated Metallic Liquids: Demonstrated Influence of Local Icosahedral Order on the Nucleation Barrier / K. F. Kelton, G.W. Lee, A. K. Gangopadhyay et al // *Phys. Rev. Let.* – 2003. – V.90, №19. – 195504 (4 pp.).
89. Kim T.H. Structural studies of a Ti–Zr–Ni quasicrystal-forming liquid / T.H. Kim, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay et al // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 2007. – V.19. – 455212 (10pp)
90. Klein H. Icosahedral order in a liquid metallic alloy: Molten AlPdMn quasicrystal / H. Klein, M. Audier, V. Simonet et al // *Physica B.* – 1998. – V.241-243. – P. 964-966.
91. Mattern N. Short-range order of Cu–Zr metallic glasses / N. Mattern, P. Jovari, I. Kaban et al // *J. Alloys and Comp.* – 2009. – V. 485. – P. 163 – 169.
92. Frank F.C. Supercooling of Liquids / F.C. Frank // *Proc. R. Soc. London A.* – 1952. – V. 215.– P. 43-46.
93. Полухин В.А. Моделирование наноструктуры в прекурсорных состояниях / В.А. Полухин – Екатеринбург.: УрО РАН, 2004. – 208 с.

94. Simdyakin S.I. Effect of topological order on vibrational dynamics in simple close-packed glasses / S.I Simdyakin, M. Dzugutov, S.N. Taraskin, S.R. Elliott // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001. – V.293-295. – P. 327-332.
95. Harrop J.D. Numerical structural analysis of the icosahedral glass and related structures / J.D. Harrop, S.N. Taraskin, S.I. Simdyakin et al // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001. – V.293-295. – P.556-561.
96. Sachdev S. Order in metallic glasses and icosahedral crystals / S. Sachdev, D.R. Nelson // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V.32, №7. – P. 4592-4606.
97. Sachdev S. Theory of the structure factor of metallic glasses / S. Sachdev, D.R. Nelson // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V.53, №30. – P. 1947-1950.
98. Zetterling F.H.M. Formation of large-scale clusters in a simple liquid approaching the glass transition / F.H.M. Zetterling, M. Dzugutov, S.I Simdyakin // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001. – V.293-295. – P. 39-44.
99. Georgarakis K. Probing the structure of a liquid metal during vitrification / K. Georgarakis, L. Hennet, G.A. Evangelakis et. al. // *Act. Mat.* – 2015. – V.87 – P. 174-186.
100. Sheng H.W. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses / H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir et al. // *Nature Phys. Rev. B.* – 2006. – V.439 – P.419–425
101. Tradya S. Atomic packing and medium-range order in Ni₃Al metallic glass / S. Tradya, A. Hasnaouib, M. Mazrouia // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2017. – V.468 – P. 27-33
102. Ding J. Second-nearest-neighbor correlations from connection of atomic packing motifs in metallic glasses and liquids / J. Ding, E. Ma, M. Asta, R. O. Ritchie // *Sci. Rep.* – 2015. – V.5 – 17429 (9 pp.)
103. Lee G. W. Local structure of equilibrium and supercooled Ti-Zr-Ni liquids / G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay, R.W. Hyers et al // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.77. – 184102 (8 pp.).
104. Hirata A. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses / A. Hirata,

- L. J. Kang, T. Fujita et al // Science. – 2013. – V.341. – P. 376-379.
105. Holland-Moritz D. Observation of the undercoolability of quasicrystal-forming alloys by electromagnetic levitation / D.Holland-Moritz, D.M.Herlach, K.Urban // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 71, № 8. – P. 1196–1199.
106. Holland-Moritz D. Phase selection in undercooled melts Al-Cu-Co and Al-Cu-Fe quasi-crystal-forming alloys./ D.Holland-Moritz, D.M.Herlach, B.Grushko, K. Urban // Mater. Sci. Eng. A. – 1994. – V. 181-182. – P. 766–770.
107. Urban K. The undercooling and phase formation behaviour of melts of quasicrystal-forming alloys / K.Urban, D.Holland-Moritz, D.M.Herlach, B.Grushko // Mater. Sci. Eng. A. – 1994. – V.178. – P. 293–298.
108. Schenk T. Icosahedral Short-Range Order in Deeply Undercooled Metallic Melts / T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 075507.
109. Herrmann H. Influence of the packing effect on stability and transformation of nanoparticles embedded in random matrices / H. Hermann, A. Elsner, T. Gemming // Mater. Science-Poland – 2005. – V. 23, №2 . – P. 541-549.
110. Iwamatsu M. Lowest-energy structures of 13-atom binary clusters: Do icosahedral clusters exist in binary liquid alloys? / M.Iwamatsu, S.K. Lai // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – V.353. – P. 3698-3703.
111. Malins A. Identification of long-lived clusters and their link to slow dynamics in a model glass former / A. Malins, J. Eggers, C. P. Royall et al // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 138. – 12A535 (9 pp.).
112. Pinne R. Recasting a model atomistic glassformer as a system of icosahedra / R. Pinney, T. B. Liverpool, C. P. Royall // J. Chem. Phys. – 2015. – V. 143. – 244507 (8 pp.).
113. Maret M. Composition dependence of topological and chemical orders in liquid $Al_{1-x}(Mn_y(FeCr)_{1-y})_x$ alloys by neutron diffraction / M Maret , P Chieux,

- J M Dubois, A Pasturel // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1991. – V.3, №16. – P.2801-2818.
114. Maret M. Partial structure factors of liquid $\text{Al}_{80}(\text{Mn}_x(\text{FeCr})_{1-x})_{20}$ alloys / M. Maret, A. Pasturel, C. Senillou et. al. // *J. Phys. France.* – 1989. – V.50. – P. 295-310
115. Maret M. A molecular dynamics study of the liquid $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ alloy using pair potentials derived from diffraction experiments / M. Maret, F. Lancon, L. Billard // *Physica B.* – 1992. – V.180-181. – P. 854-856.
116. Maret M. Local symmetries in liquid $\text{Al}_{60}\text{M}_{40}$ and $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{M}_{10}$ alloys / M. Maret, F. Lancon, L. Billard // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1994. – V.6. – P.5791-5804.
117. Phuong L.D. Molecular dynamics of topological and chemical orders in liquid $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys / L. Do Phuong, D. Nguyen Manh, A. Pasturel // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1994. – V.6. – P.2853-2860.
118. Jakse N. Modeling the structural, dynamical, and magnetic properties of liquid $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0.14, 0.2, \text{ and } 0.4$): A first-principles investigation / N. Jakse, A. Pasturel // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76. – 024207 (8 pp).
119. Jakse N. Ab initio molecular-dynamics simulations of short-range order in liquid $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ alloys/ N. Jakse, O. Lebacqz, A. Pasturel // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93, №20. – 207801 (4 pages).
120. Li Rui-Yan Structure of liquid $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ alloy by Reverse Monte Carlo simulation / Li Rui-Yan, Qin Jing-Yu, Gu Ting-Kun, Bian Xiu-Fang // *J.Non-Cryst. Sol.* – 2008. – V.354. – P.1736–1739.
121. Il'inskii A. Structure of liquid Fe–Al alloys. / Il'inskii A, Slyusarenko S, Slukhovskii O et al // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2002. – V.325. – P.98-102.
122. Pozdnyakova I. Structural properties of molten dilute aluminium–transition metal alloys / I. Pozdnyakova, L. Hennet, G. Mathiak et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol.18 – P. 469–6480.

123. Li H. Molecular dynamics computation of clusters in liquid Fe–Al alloy / H. Li, G. Wang, F. Ding et al // *Phys. Let. A.* – 2001. – V.280. – P.325-332.
124. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled melts forming quasicrystals and approximants / D.Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet et al // *J. Alloys Comp.* – 2002. – Vol.342. – P. 77-81.
125. Widom M Atomic correlations in AlCo decagonal approximant phases / M. Widom, E. Cockayne // *Physica A.* – 1996. – Vol.232. – P. 713-722
126. Wang L. Structural simulation of clusters in liquid Ni-Al alloy / L. Wang, X. Bian, H. Yang // *Physics Letters A.* – 2002. – Vol.302. – P.318–324.
127. Wang L. Medium-range structural order in liquid Ni₂₀Al₈₀ alloy: experimental and molecular dynamics studies / L. Wang, Y. Wang, C. Peng, Y. Zhang // *Physics Letters A.* – 2006. – Vol.350. – P. 405–409.
128. Mudry S. Influence of Ni on the structure of liquid aluminum / S. Mudry, T. Lutsyshyn // *J. Alloys and Comp.* – 2004. – Vol. 367, № 1-2. – P.289-292.
129. Zhu J.B. First-principle molecular dynamics study of the structural and electronic properties of liquid and amorphous Ni–Al alloys / J.B. Zhu, S.W. Ming-Hua Qiao, W.N. Wang, K. N. Fan // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2007. – Vol.353, № 27. – P.2638–2645.
130. Pasturel A. Short-range structural signature of transport properties of Al–Ni melts / A. Pasturel, N. Jakse // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – Vol.425. – P.176–182.
131. Ma J. The local structure of molten Ni_{1-x}Al_x: An ab initio molecular dynamics study / J. Ma, S. Chena, Y. Dai et al // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – Vol.425. – P.11-19.
132. Horbach J. Self–diffusion and interdiffusion in Al₈₀Ni₂₀ melts: simulation and experiment / J. Horbach, S.K. Das, A. Griesche // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol.75, № 17. – 174304 (8 pages).

133. Jakse N. Relationship between structure and dynamics in liquid $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys / N. Jakse, A. Pasturel // J. Chem. Phys. – 2015. – Vol.143. – 084504 (8 pages).
134. Shtablavyi I. The structure of Al–Cu and Al–Si eutectic melts / I. Shtablavyi, S. Mudry, V. Mykhaylyuk, J. Rybicki // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. – Vol.354, № 35-39. – P. 4469-4474.
135. Xiong L.H. Composition- and temperature-dependent liquid structures in Al-Cu alloys: an *ab initio* molecular dynamics and x-ray diffraction study / L.H. Xiong, X.D. Wang, Q.P. Cao et al // J. Phys. Condens. Matter. – 2017. – Vol.29. – 035101 (12 pages)
136. Jakse N. Transport properties and Stokes-Einstein relation in Al-rich liquid alloys / N. Jakse, A. Pasturel // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol.144. – 244502 (12 pages).
137. Jakse N. Interplay between structural and atomic transport properties of undercooled Al-Cu binary alloys N. Jaksea and A. Pasturel / N. Jakse, A. Pasturel // AIP Advances. – 2017. – Vol.7. – 105212 (17 pages).
138. Trybula M. E. Structure and transport properties of the liquid $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy – A molecular dynamics study / Comp. Mat. Sci. – 2016. – Vol.122. – P. 341–352
139. Wang W.Y. Anomalous structural dynamics in liquid $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$: An *ab initio* molecular dynamics study / W.Y. Wang, J.J. Han, H.Z. Fang et al // Acta Materialia – 2015. – V.97 – P. 75–85
140. Dahlborg U. Atomic dynamics in molten AlCu alloys of different compositions and at different temperatures by cold neutron scattering / U. Dahlborg, M. Besser, M.J. Kramer et al // Physica B: Cond. Matt. – 2013. – V.412 –P.50-60.
141. Bian X. Structure factors of modified liquid Al–Si alloys / X. Bian, W. Wang, S. Yuan, J. Qin // Sci. Techn. Advanced Materials. – 2001. - V. 2, N 1. – P.19-23.

142. Wang W. The atomic-structure changes in Al-16 pct Si alloy above the liquidus / W. Wang, X. Bian, J. Qin, S. Sliusarenko // Metall. Mater. Trans. A. – 2000. – V. 31A. – P. 2163–2168.
143. Пригунова А.Г. Исследование строения жидких сплавов алюминий-кремний. I. Доэвтектические и эвтектический расплавы / А.Г. Пригунова, В.И. Мазур, Ю.Н. Таран и др. // Металлофизика. – 1983. – Т.5, №1. – С. 88 - 94.
144. Пригунова А.Г. Исследование строения жидких сплавов алюминий-кремний. II. Заэвтектические расплавы / А.Г. Пригунова, В.И. Мазур, Ю.Н. Таран и др. // Металлофизика. – 1983. – Т. 5, № 3. – С. 54 - 57.
145. Dahlborg U. Structure of molten Al-Si alloys / U. Dahlborg, M. Besser, M. Calvo-Dahlborg et al // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – V.353. – P. 3005-3010.
146. Dahlborg U. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg, M.J. Kramer, M. Besser et al // J. Non-Cryst. Sol. – 2013. – Vol.361. – P. 63-69.
147. Khoo K.H. *Ab initio* molecular dynamics simulations of molten Al_{1-x}Si_x alloys / K.H. Khoo, T.L. Chan, M. Kim, J.R. Chelikowsky // Phys. Rev. B – 2011. – Vol. 84. – 214203 (6 pages)
148. Qin J. The structure and thermodynamic properties of liquid Al–Si alloys by *ab initio* molecular dynamics simulation / J. Qin, S. Pan, Y. Qi, T. Gu // J. Non-Cryst. Sol. – 2016. – V.433. – P. 31-37.
149. M. Calvo-Dahlborg Superheat-dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering / M. Calvo-Dahlborg, P.S. Popel, M.J. Kramer et al // J. Alloys and Comp. – 2013. – Vol. 550. – P.9-22.
150. Lavernia E.J. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications / E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan // J. Mater. Sci. – 2010. – V.45 –P.287-325.

151. Jiaming Yin Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses / Jiaming Yin, Hongnian Cai, Xingwang Cheng, Xinqiang Zhang // *J. Alloys Comp.* – 2015. – V.648 –P.276-279.
152. Yang B.J. Developing aluminum-based bulk metallic glass / B.J. Yang, J.H. Yao, Y.S. Chao et.al. // *Phil. Mag.* – 2010. – V.90. – P.3215-3231.
153. Wu N.C. Designing aluminum-rich bulk metallic glasses via electronic-structure-guided microalloying N.C. Wu, L. Zuo, J.Q. Wang, E. Ma // *Acta Materialia* – 2016. – V.108 –P.143–151.
154. Long G.G. Highly Ordered Noncrystalline Metallic Phase / G.G. Long, K.W. Chapman, P.J. Chupas et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V.111. – P. 015502.
155. Katgerman L. Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning / L. Katgerman, F. Dom // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – V.375-377. – P. 1212–1216
156. Kilicaslan M.F. Effect of different production methods on the mechanical and microstructural properties of hypereutectic Al-Si alloys / M.F. Kilicaslan, O. Uzun, F. Yilmaz, S. Çağlar // *Met. Mater.Trans.*– 2014. – V. 45, N5. – P. 1865–1873
157. <http://www.rsp-technology.com>
158. Rajabia M. Effect of rapid solidification on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al–20Si–5Fe alloys / M. Rajabia, M. Vahidia, A. Simchia, P. Davamia // *Mater. Char.*– 2009. – V. 60. – P. 1370 – 1381
159. Kim T.S. Effect of alloying elements and degassing pressure on the structure and mechanical properties of rapidly solidified Al–20Si–5Fe–2X (X- Cr, Zr, or Ni) alloys / T.S. Kim, C. Suryanarayana, B.S Chun // *Mater. Sci. Eng. A* – 2000. – V.278. – P. 113–120
160. Yang B.J. Developing aluminum-based bulk metallic glasses / B.J. Yang, J.H. Yao, Y.S. Chao et al // *Philos Mag.* – 2010. – V.90. – P. 3215-3231
161. Sheng H.W. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses / H. W. Sheng, Y.Q. Cheng, P.L. Lee et al. // *Acta Materialia* – 2008.

- V.56 –P.6264–6272.
162. Wu N.C. Efficient atomic packing-chemistry coupled model and glass formation in ternary Al-based metallic glasses / N.C. Wu, D. Kan, L. Zuo et al // *Intermetallics* – 2013. – V.39 –P.1–4.
163. Kurtuldu G. Influence of icosahedral short range order on diffusion in liquids: A study on Al-Zn-Cr alloys / G. Kurtuldu, P. Jarry, M. Rappaz // *Acta Materialia* – 2016. – V.115 –P.423–433.
164. Schick M. Viscosity of Al–Cu liquid alloys: measurement and thermodynamic description / M. Schick, J.Brillo, I.Egry, B. Hallstedt // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V.47 – P.8142–8152.
165. Bel'tyukov A.L. The viscosity of binary Al–Fe melts in the Al-rich area / A.L. Bel'tyukov, S.G. Menshikova, V.I. Lad'yanov // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – V.410 –P. 1-6.
166. Jakse N. Dynamic properties and local order in liquid Al-Ni alloys / N. Jakse, A. Pasturel // *App. Phys. Lett.* – 2014. – Vol.105. – 131905 (4 pages).
167. Jakse N. Correlation between dynamic slowing down and local icosahedral ordering in undercooled liquid Al₈₀Ni₂₀ alloy / N. Jakse, A. Pasturel // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol.143. – 084508 (10 pages).
168. Li M. Study on liquid structure feature of Al_{100-x}Ni_x alloy with resistivity and rapid solidification method / M. Li, S. Du, Y. Houcet al // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – V.411 –P. 26-34.
169. Yan M. The influence of topological structure on bulk glass formation in Al-based metallic glasses / M. Yan, S. Kohara, J.Q. Wang // *Scripta Materialia* – 2011. – V.65 –P.755–758.
170. Liu X.J. Atomic packing symmetry in the metallic liquid and glass states / X.J. Liu, Y. Xu, Z.P. Lu et al // *Acta Materialia* – 2011. – V.59 –P.6480–6488.
171. Greer A.L. Bulk metallic glasses: at the cutting edge of metals research / A.L. Greer, E. Ma // *MRS Bulletin* – 2007. – V.11 – P.611-619.

172. Ediger M. D. Perspective: Supercooled liquids and glasses / M. D. Ediger, P. Harrowell // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V.137 – 080901 (15 pp);
173. Tanaka H. Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization / H. Tanaka // *Eur. Phys. J. E* – 2012. – V.35 – P.113-197.
174. Royall C. P. The role of local structure in dynamical arrest / C. P. Royall, C.R. Williams // *Physics Reports* – 2015. – V.560 – P.1-75.
175. Shen Y. Al-based amorphous alloys: glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions / Y. Shen, J.H. Perepezko // *J. Alloys and Comp.* – 2017. – V. 707. – P. 3-11.
176. Rui L. Correlation between pre-peak in structure factor and physical properties in Al-based amorphous alloys / L. Rui, W. Wei-min, M. Hai-jian, L. Gui-hua et al // *Trans. Nonferrous Met. J. Alloys and Comp.* – 2011. – V. 21. – P. 80-87.
177. Saunders N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Volume 1 / N. Saunders, A. P. Miodownik - Pergamon Materials, 1998. – 478 p.
178. Kattner U. R. The CALPHAD method and its role in material and process development / U. R. Kattner // *Tecnol Metal Mater Min.* – 2016. – V. 13. – P. 3-15.
179. Enthalpy of mixing of liquid Ni–Ti–Zr alloys at 1873 K / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin et al // *J. Chem. Thermod.* – 2017. – V. 106. – P. 309-316.

РОЗДІЛ 2. АПАРАТУРА, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ.

Рівень інформації, одержаної з дифракційного експерименту, не завжди задовольняє запити таких галузей, як металургія, матеріалознавство та ін. Це, в першу чергу, обумовлено, як характером кривих СФ та ФПРА, які є досить розмитими та малоінформативними, так і рівнем аналізу та інтерпретації експериментальних даних. Проблема ця частково вирішується за рахунок використання різноманітних методів моделювання та аналізу одержаних структурних моделей. Кожен із методів моделювання має свої переваги та недоліки, проте всі вони дозволяють здійснити більш детальне дослідження атомної структури на кількісному рівні та візуалізувати ключові атомні кластери металічних розплавів або стекел.

Для дослідження ближнього та середнього порядку у металічних розплавах була використана наступна методика [25]: 1) проведення дифракційного експерименту, розрахунок кривих СФ та ФПРА; 2) генерація структурних моделей методом ОМК на основі результатів дифракційного експерименту; 3) аналіз структурних моделей за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне.

2.1. Приготування зразків, устаткування та методика високотемпературного рентгенодифракційного експерименту.

Для приготування зразків сплавів були використані метали наступних специфікацій: алюміній марки А999 (99,999 мас.%), Si (монокристалічний, 99,9999 %), нікель електролітичний (99,8 мас.%), Со марки КО (99,8 мас.%), залізо карбонільне рафіноване (99,95 мас.%), електролітичні Mn (99,6 мас.%) та Cu (99,98 мас.%). Зразки досліджуваних сплавів готували шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати при виплавці сплавів не перевищували 0,2 % від вихідної маси.

Для здійснення високотемпературного рентгенодифракційного дослідження розплавів зразки сплавів поміщали в тиглі з оксиду алюмінію (алунду), які мали форму зрізаного конусу: висота 6 мм, нижній діаметр 20 мм, а верхній - 28–30 мм. Така форма дозволяє отримати досить велику поверхню розплаву, кривизна якої в області попадання рентгенівських променів є незначною. Маса зразків для повного заповнення тиглів розраховувалась на основі геометрії тиглів та густини розплаву при температурах дослідження. Перед експериментом тиглі відпалювали у вакуумі при 1900 К для видалення решток шкідливих для дослідження компонентів. Зразки попередньо переплавлялись в інертній He атмосфері з ізотермічною витримкою до повної гомогенізації та дегазації розплаву.

Для *in-situ* дослідження аморфних сплавів при нагріві від 800 К до температури плавлення плівки перетирали, а отриманий порошок поміщали (пресували) у кварцові кювети, глибина яких становила декілька міліметрів.

Експериментальні дослідження структури металічних розплавів та високотемпературні *in-situ* дослідження аморфних порошків проводили на автоматичному рентгенівському θ - θ дифрактометрі, створеному на базі серійного обладнання: високовольтного генератора ВІП-2-50-60, гоніометра ГУР-4 та ряду інших пристроїв. Високотемпературна камера дифрактометра дозволяє працювати при температурах до 2000 К у вакуумі ($5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.) та до 1850 К в інертній атмосфері очищеного гелію. Монохроматизація рентгенівського MoK_α -випромінювання здійснюється парою диференціальних збалансованих Zr-Y фільтрів, розташованих у дифрагованому пучку. Вимірювання температури здійснюється вольфрам-вольфрам-ренієвою термопарою, гарячий спай якої знаходиться поблизу розплаву. Робоча температура підтримується автоматично з точністю ± 5 К. Управління дифрактометром, контроль за його роботою та накопичення експериментальних даних здійснюється за допомогою комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням "XRaySoft". Детальний опис

θ - θ дифрактометра та методика проведення високотемпературного дифракційного експерименту наведені в роботі [25].

Дифрактометр обладнаний гоніометром з горизонтальною віссю і працює в θ - θ -режимі, що передбачає одночасне переміщення рентгенівської трубки та детектора на заданий кут у зустрічних напрямках. Фокусування здійснюється по Бреггу-Брентано [180]. Первинний пучок з рентгенівської трубки (А) падає під кутом θ на вільну поверхню рідини (В), розсіюється та потрапляє в детектор (С) (рис. 2.1). Таким чином, реалізується схема зйомки на “відбиття” рентгенівських променів від вільної поверхні зразку.

Вакуумна камера власної конструкції (рис. 2.2) розташована на робочому столі дифрактометра, який під'єднано до капітальної стіни на консолях. Робочий стіл одночасно слугує і нижньою кришкою камери, де розташовано механізм юстирування, струмовідводи нагрівача та термопари.

Інтенсивність розсіяного випромінювання реєструється у кутовому інтервалі від 2,5 до 47,5 град. по θ з кроком, який залежав від умов експерименту (для дослідження розплавів він становив 0,25 град, а для *in-situ* дослідження аморфних порошків 0,02 град). Для мінімізації експериментальної похибки при дослідженні розплавів для кожного зразка при заданій температурі одержували не менше трьох кривих інтенсивності

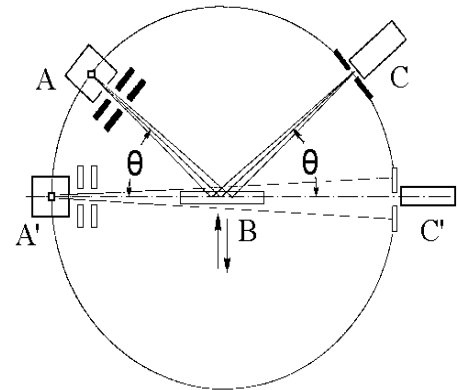


Рис. 2.1. Схема фокусування по Бреггу-Брентано.

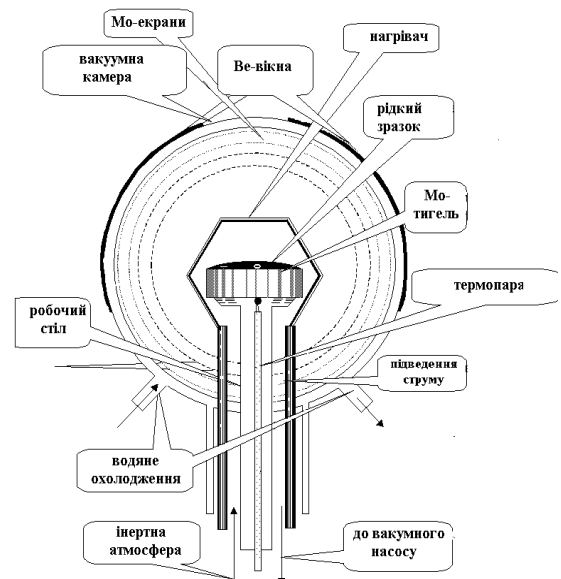


Рис. 2.2. Високотемпературна камера.

розсіяного випромінювання $I^{\text{exp}} S$ у відносних одиницях. При зйомці з фіксованим часом набору імпульсів середньостатистична похибка в експериментальній КІ зростає зі збільшенням кута розсіювання. При використанні диференціальних фільтрів, статистична похибка у вимірюванні інтенсивності розраховується наступним чином:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I_{Zr} S + I_Y S}}{I_{Zr} S - I_Y S} \quad (2.1)$$

В монографії [4] проведено оцінку статистичної похибки (ε) експериментальної кривої СФ для рідкого Fe. В області першого піку ($\theta = 10$ град) вона рівна $\sim 1\%$, а при куті розсіювання 35 град. зростає до $\sim 4\%$.

Оскільки параметри першого піку на КІ та СФ часто використовують при аналізі локальної атомної структури розплавів, доречним буде розглянути величину похибки в його положенні S_1 (ΔS_1), що викликана відхиленням поверхні зразка від осі гоніометра [4]:

$$\Delta S_1 = \frac{4\pi h_r}{\lambda R_r} \cos^2 \theta, \quad (2.2)$$

де R_r – радіус гоніометра, h_r – величина зміщення поверхні розплаву від горизонтальної площини. Як правило значення ΔS_1 не перевищує $0,005 \text{ nm}^{-1}$, зменшуючись зі зростанням кута розсіювання. Стандартна похибка вимірювання кута гоніометром ГУР-4 знаходиться в межах 0,02 град. ($\sim 0,1 \text{ nm}^{-1}$ по S). Таким чином, сумарна похибка ΔS_1 складає $\sim 0,11 \text{ nm}^{-1}$.

Попередня обробка експериментальних даних при дослідженні розплавів включає згладжування з подальшою інтерполяцією за методом Ньютона з кроком 0,25 град. у всьому кутовому діапазоні. Значення інтенсивності розсіяного випромінювання може бути представлене у вигляді:

$$I^{\text{exp}}(S) = PA \left[I^{\text{коз}}(S) + I^{\text{нк}}(S) \right], \quad (2.3)$$

де P та A – множники, які враховують поляризацію і поглинання рентгенівських променів у зразку; $I^{коз} S$, $I^{нк} S$ – когерентна та некогерентна складові розсіяного випромінювання. Для диференціальних фільтрів множник поляризації розраховується за рівнянням:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (2.4)$$

В процесі обробки експериментальних даних було враховано, що в результаті розташуванні диференціальних Zr-Y фільтрів у дифрагованому пучку інтенсивність некогерентної складової розсіяного випромінювання, починаючи з $S \approx 60 \text{ нм}^{-1}$, поступово зменшується до нуля (при $S \approx 136 \text{ нм}^{-1}$) [181]. Причина цього полягає у зсуві довжини хвилі некогерентного випромінювання згідно зі співвідношенням:

$$\lambda^{\text{неког}} - \lambda^{\text{ког}} = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta \quad (2.5)$$

і поступовим виходом некогерентної складової за межі спектрального вікна, сформованого диференціальними фільтрами.

Нормування експериментальних кривих інтенсивності до електронних одиниць проводили за законом збереження інтенсивності. Коефіцієнт нормування розраховували за рівнянням:

$$K = \frac{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} \left[\sum n_i f_i^2(S) + \sum n_i I_i^{\text{іе}}(S) \right] S^2 dS}{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} I^{\text{exp}}(S) S^2 dS}, \quad (2.6)$$

де $I_i^{нк} S$ та $f_i(S)$ – інтенсивність некогерентного розсіювання та атомний фактор i -го компонента, значення яких наведено в роботах [182,183]; S_{\min} та S_{\max} – мінімальне та максимальне значення вектора дифракції, відповідно, що відповідають кутовому інтервалу експериментальної КІ.

Нормовану до електронних одиниць інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання $I(S)$ розраховували за рівнянням:

$$I(S) = KI^{\text{exp}}(S) - \sum_i n_i I_i^{\text{HK}}(S). \quad (2.7).$$

В подальшому одержану $I(S)$ використовували для розрахунку СФ згідно рівн. (1.2) та (1.5).

Обробка дифрактограм отриманих при *in-situ* високотемпературному дослідженню аморфних порошоків містила корекцію зсуву кристалічних піків, що викликаний термічним розширенням кристалічних ґраток. Для цього було використано стандартну процедуру у програмному забезпеченні "X'Pert HighScore Plus", що передбачає використання довідникових даних коефіцієнтів ізотропного теплового розширення досліджуваних фаз. У якості реперної фази було обрано fcc-Al. Співставлення отриманих дифрактограм із відомими кристалічними структурами було здійснено із використанням "X'Pert HighScore Plus" та бази даних PDF-2004.

2.2. Приготування зразків, устаткування та методика дослідження методами рентгенофазового аналізу, ДСК та ПЕМ.

Аморфні та аморфно-кристалічні стрічки були отримані методом спінінгування розплаву. Для загартування розплавів було використано установки спінінгування [184] розроблені в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та Інституті фізики (Братислава, Словацька Республіка) [185]. В обох випадках розплав нагрівається в кварцовій кюветі за допомогою індуктивного нагрівача та виштовхується із сопла під тиском інертного газу на охолоджений мідний диск, швидкість обертання якого задавалася в межах від 25 до 37 м/с. Швидкість охолодження регулювалася кутовою швидкістю обертання диску, температурою розплаву, швидкістю виливання та товщиною отриманих зразків. Оцінка швидкості охолодження була здійснена на основі методики запропонованої у [186] і складала 10^5 - 10^6

К/сек для різних стрічок. Відпал стрічок проводився у запаяних вакуумованих ($\sim 10^{-2}$ мм.рт.ст.) кварцових ампулах або в інертній атмосфері, використовуючи піч з програмованим нагрівом.

Зразки для просвічуючої електронної мікроскопії готувалися кількома методами. Перший – це електрохімічне полірування у 15 % розчині HNO_3 з метанолом. Струм полірування був 10 мА, а напруга ~ 30 В. Очищення зразку від оксидної плівки досягалася використанням хромової суміші або концентрованої HF . Після промивання та висушування значення товщини зразків не перевищувала 100 нм. Інший метод полягав в отриманні дірок із гострими краями (товщина ~ 50 нм) у аморфних плівках використовуючи метод іонного бомбардування. Цей метод має ряд переваг, оскільки не зумовлює переважного розчинення певних фаз у зразку.

Дослідження фазового складу зразків вихідних сплавів, загартованих та відпалених аморфно-кристалічних стрічок було здійснено за допомогою рентгенодифракційного методу. Для цього загартовані або відпалені стрічки клеїли на кварцову або графітову підложки. В окремих випадках стрічки перетиралися, а отриманий порошок поміщали у кварцову кювету. Рентгенограми були одержані за допомогою дифрактометрів ДРОН-3М (MoK_α - випромінювання, монохроматор), ДРОН-3 (MoK_α, β - фільтр), Bruker D8 Advance ($\text{Cu-K}\alpha$ та $\text{Mo-K}\alpha$, монохроматор). Аналіз та моделювання експериментальних дифрактограм кристалічних сплавів та аморфно-кристалічних плівок з метою встановлення фазового складу та визначення розміру кристалітів (метод Рітвелда) було здійснено за допомогою програм Match, *ReX*, X'Pert HighScore Plus [187].

Мікроструктура загартованих та відпалених плівок була досліджена методом трансмісійної електронної мікроскопії на приладі JEOL JEM-100CX II при 100 kV, JEOL 2000FX (200 kV) та FEI Titan Themis (200 kV). В окремих випадках для ідентифікації стабільних та метастабільних фаз у

досліджуваних аморфних та аморфно-кристалічних плівках було отримано електронні мікродифракції. Для детального аналізу структури та складу фаз в аморфно-кристалічних зразках складу $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{20}$ та $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$ застосовувалася просвічуюча растрова (скануюча) електронна мікроскопія (STEM - scanning transmission electron microscopy) із одночасним використанням енергодисперсивної рентгенівської спектроскопії на приладі FEI Titan Themis.

Структурно-фазові перетворення у загартованих аморфних та аморфно-кристалічних плівках при нагріванні від кімнатної температури до плавлення досліджувалися за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) в інертній He атмосфері. Для цього було використано наступне обладнання: Netzsch DSC 404 F1 Pegasus при швидкості нагрівання 40 K/хв, Perkin-Elmer DSC7 (10 K/хв) та TA SDT Q600 (10 K/хв).

2.3. Моделювання структури розплавів методом ОМК.

Базовий алгоритм методу Оберненого Монте-Карло. Метод ОМК, відомий в літературі як RMC (Reverse Monte Carlo method), є загальним методом моделювання структури, що базується на експериментальних дифракційних даних [28]. Метою даного методу є створення структурної моделі (конфігурації), яка узгоджується з одним [188,189] чи більше наборами експериментальних даних [190,191] у межах їх похибок.

Алгоритм методу ОМК наступний [28]:

1) Задається вихідна конфігурація атомів з періодичними граничними умовами (ПГУ). Позиції атомів можуть вибиратися випадковим чином або задаватися кристалічною структурою. Щоб уникнути узгодження у положенні частинки в основній комірці та її образами, згідно ПГУ, задається умова $g(r > L/2) = 1$, де L – мінімальна довжина ребра основної комірки.

2) Для початкової конфігурації (індекс “о”) отримують парціальні ФПРА:

$$g_{\alpha\beta}^{M_0}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}^{M_0}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho c_\alpha}, \quad (2.8)$$

де ρ – атомна густина; c_α – концентрація атомів типу α ; $n_{\alpha\beta}^{M_0}$ – кількість атомів типу β на відстані від r до $r+dr$ від центрального атому типу α , що усереднена по всіх атомах цього типу.

3) Розраховуються парціальні криві СФ $a_{\alpha\beta}^{M_0}(S)$:

$$a_{\alpha\beta}^{M_0}(S) - 1 = \rho \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 [g_{\alpha\beta}^{M_0}(r) - 1] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (2.9)$$

де $r_{\max} = L/2$, L - довжина ребра основної комірки.

4) Розраховується загальний СФ модельної конфігурації:

$$a_0^M(S) = \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta k_\alpha k_\beta a_{\alpha\beta}^{M_0}(S), \quad (2.10)$$

де $k_\alpha^2(S) = f_\alpha^2(S) / \sum_i c_i f_i^2$ – відносна розсіююча здатність атомів типу α .

5) Обчислюється різниця між експериментальним та модельним СФ:

$$\chi_0^2 = \sum_i a^E(S_i) - a_0^M(S_i)^2 / \sigma^2(S_i) \quad (2.11)$$

Величина $\sigma(S)$ номінально представляє задає похибку. При цьому мінімальне значення S_i в наборі даних не повинно бути меншим або рівним $2\pi/L$.

б) Зміщується випадковим чином один із атомів на величину заданого кроку. Якщо рух атома приймається, то для нової конфігурації (індекс “n”), розраховуються парціальні ФПРА і парціальні СФ, загальний СФ і χ_n^2 :

$$\chi_n^2 = \sum_i a^E(S_i) - a_n^M(S_i)^2 / \sigma^2(S_i). \quad (2.12)$$

7) Якщо $\chi_n^2 < \chi_o^2$, тоді рух приймається і нова конфігурація заміщує попередню, якщо $\chi_n^2 > \chi_o^2$, то рух приймається з ймовірністю

$\exp - \chi_n^2 - \chi_0^2 / 2$. Те, що приймаються деякі рухи, котрі збільшують розбіжність моделі та експерименту, робить результат моделювання більш незалежним від початкової конфігурації.

8) Процедура повторюється з 6-го кроку.

При реалізації алгоритму параметр χ^2 поступово зменшується до досягнення певного рівноважного значення. Результуюча конфігурація матиме СФ, який узгоджується з експериментальним у межах похибки.

Існують типи експериментальних даних, які не можуть бути безпосередньо використані (кількісний опис) методом ОМК. Наприклад, результати ЯМР, ЕПР, XANES, або існування певного хімічного порядку у досліджуваних системах [192,193]. Проте ця інформація може бути використана завданням певних умов (обмежень) при моделюванні [194]. Серед умов моделювання найбільш важливими є густина і обмеження найближчого підходу між атомами. Ці дві умови *обов'язково* використовують у будь-яких модифікаціях методу ОМК, оскільки їх відсутність підвищує імовірність отримання нефізичних структурних моделей [28]. Застосування всіх інших обмежень (координаті, кута у зв'язку атом-атом-атом і т.д.) вже не обов'язкове. Однак, чим складніша система, структуру якої намагаються реконструювати з експериментальних даних, тим більше додаткової інформації потрібно використовувати в алгоритм ОМК.

Використання інформації про величини найближчого підходу між атомами (d_{\min}) та даних експериментальної густини (ρ) обмежує число структур, що не суперечать експериментальним даним. Фактично, за допомогою цих умов задається початковий фактор, що визначає подальшу структуру – це фактор атомного пакування. При виборі ρ та d_{\min} повинні використовуватися наявні експериментальні дані. На відміну від густини, вибір найближчого підходу між атомами не завжди є очевидним. Для визначення d_{\min} між атомами одного сорту найкраще застосовувати

експериментальну ФПРА:

величина d_{\min} відповідає останній точці перетину осцилюючої ФПРА з віссю абсцис в області малих значень r (див. рис. 2.3) При виборі d_{\min} для атомів різного сорту можна використовувати адитивне наближення –

середнє по відстанях

найближчого підходу між односортними атомами. Проте, при наявності експериментальних даних, що вказують на інтенсивну міжатомну взаємодію, необхідно враховувати відхилення від адитивності. Метод ОМК успішно застосовують для моделювання розплавів із різним типом хімічного зв'язку [196-201].

Деталі моделювання методом ОМК. Для моделювання було використано пакет програм RMCA 3.14 [202], який знаходиться у вільному доступі в мережі Інтернет. Число атомів у основній кубічній комірці було рівним 10^4 . Достатньо великі розміри моделі (половина ребра основної комірки була в межах від 2,5 до 2,9 нм) дозволили уникнути кореляцій у положенні частинки в основній комірці та її образами при використанні ПГУ, та так званого “ефекту обриву” при Фур’є-трансформації ФПРА у СФ.

Вихідні структурні моделі вибиралися випадковим чином, враховуючи лише атомну густину та відстані мінімального підходу між атомами. Атомні густини розплавів було взято з представлених у літературі експериментальних даних [203-209]. Значення густини трикомпонентних розплавів, для яких майже відсутні експериментальні дані, розраховували з

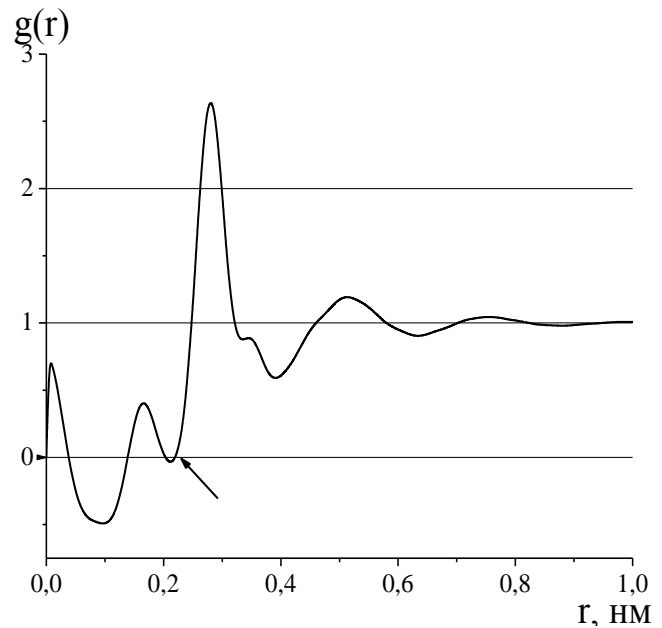


Рис. 2.3. ФПРА для рідкого Al при 973 К. [195].

використанням експериментальних значень відповідних бінарних розплавів. Наприклад, атомну густину розплавів Al-Ni-Fe розраховували за рівнянням:

$$\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Fe}_y) = \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_{x+y}) \cdot x/(x+y) + \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_{x+y}) \cdot y/(x+y). \quad (2.13)$$

Відстані найближчого підходу між атомами одного типу були одержані із експериментальних ФПРА рідких металів. Для ПМ ця величина становила 0,2 - 0,21 нм, а для Al 0,23 нм. Враховуючи відсутність значних енергетичних ефектів при формуванні розплавів типу ПМ₁-ПМ₂ [210,211], відстань мінімального підходу між різносор্তними атомами ПМ розраховували за адитивною схемою. В той же час при формуванні Al-ПМ розплавів мають місце значні енергетичні ефекти [210,211-214], що свідчать про пріоритетність взаємодії між різносор্তними атомами. Фазові діаграми систем Al-ПМ характеризуються великою кількістю стабільних та метастабільних інтерметалічних фаз [215]. У багатьох інтерметалічних сполуках найкоротші відстані реалізуються саме між атомами Al та перехідного металу [65]. Представлені у літературі експериментальні дані нейтронодифракційних досліджень та результати EXAFS-досліджень бінарних та потрійних розплавів Al з ПМ [33, 76, 113, 216-217] також свідчать про найкоротші відстані в парах Al-ПМ. Тому величини d_{\min} (Al-ПМ) приймалася в межах від 0,21 до 0,215 нм.

Експериментальна похибка $\sigma(S)$, яка входить у фактор збіжності (рівн. (2.11)) була прийнята 0,015. Максимальна величина зміщення атомів лежала в межах від 0,01 до 0,1 нм. В середньому, для одержання моделі кожного з досліджуваних розплавів потрібно було здійснити $(2-3) \cdot 10^6$ ітерацій, що в перерахунку на один атом складає 20-30 випадкових рухів.

2.4. Псевдо-бінарне наближення при аналізі трикомпонентних розплавів.

В загальному випадку, для повного опису структури n-компонентної системи необхідно знати $n \cdot (n+1)/2$ парціальних функцій – парціальних

структурних факторів ($a_{ij}(S)$) або парціальних функцій розподілу атомів ($g_{ij}(r)$). У випадку трикомпонентної системи Al-ПМ₁-ПМ₂ (ПМ₁, ПМ₂ – 3d-перехідні метали) – це шість парціальних функцій. Однак, коректність розділення загального експериментального фактора за допомогою методу ОМК на парціальні функції $a_{\text{AlПМ}_1}(S)$, $a_{\text{AlПМ}_2}(S)$, $a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_1}(S)$, $a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_2}(S)$ є сумнівною, оскільки фактори розсіювання атомів ПМ₁ і ПМ₂ близькі між собою. В такому випадку у літературі використовують псевдо-бінарне наближення [114, 218-220], що дозволяє розглядати парціальні характеристики потрійного розплаву, як для псевдобінарної системи.

Згідно теорії розсіювання загальні $a(S)$ дво- та трикомпонентного розплаву можна записати через парціальні складові [25]:

$$a(S) - 1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S) - 1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S) - 1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S) - 1], \quad (2.14)$$

$$a(S) - 1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S) - 1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S) - 1] + 2n_1 n_3 K_1 K_3 [a_{13}(S) - 1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S) - 1] + 2n_2 n_3 K_2 K_3 [a_{23}(S) - 1] + n_3^2 K_3^2 [a_{33}(S) - 1]. \quad (2.15)$$

У випадку потрійного розплаву Al-ПМ₁-ПМ₂ атоми Al, ПМ₁, ПМ₂ є атомами 1, 2 та 3-го сорту, відповідно. Оскільки значення розсіювальної здатності атомів ПМ₁ і ПМ₂ близькі ($f_{\text{ПМ}_1}^2 \approx f_{\text{ПМ}_2}^2$), то близькими будуть коефіцієнти $K_{\text{ПМ}_1}$ та $K_{\text{ПМ}_2}$. Тоді рівн. (2.15) можна записати як рівн. (2.14):

$$a(S) - 1 = n_{\text{Al}}^2 K_{\text{Al}}^2 [a_{\text{AlAl}}(S) - 1] + 2n_{\text{Al}} n_{\text{ПМ}} K_{\text{Al}} K_{\text{ПМ}} [a_{\text{AlПМ}}(S) - 1] + n_{\text{ПМ}}^2 K_{\text{ПМ}}^2 [a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1], \quad (2.16)$$

де $n_{\text{ПМ}} = n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2}$, а $K_{\text{ПМ}} = n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2} / n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2}$.

У цьому випадку псевдо-бінарні парціальні функції $a_{\text{AlПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ задаються таким чином [221]:

$$a_{\text{AlПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} a_{\text{AlПМ}_1}(S) - 1}{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}} + \frac{n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2} a_{\text{AlПМ}_2}(S) - 1}{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}}, \quad (2.17)$$

$$a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1}^2 K_{\text{ПМ}_1}^2 a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_1}(S) - 1}{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}} + \frac{2n_{\text{ПМ}_1} n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_2} a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_2}(S) - 1}{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}} + \frac{n_{\text{ПМ}_2}^2 K_{\text{ПМ}_2}^2 S a_{\text{ПМ}_2\text{ПМ}_2}(S) - 1}{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}}. \quad (2.18).$$

Одержані парціальні СФ досліджуваних потрійних розплавів використовувалися для розрахунку парціальних ФПРА. Окрім того, вони використовувалися для розрахунку парціальних СФ в рамках формалізму Бхатія-Торнтонна: $A_{\text{NV}}(S)$, $A_{\text{NC}}(S)$ та $A_{\text{CC}}(S)$.

2.5. Моделювання структури розплавів методом МД.

Моделювання рідких Al та Si проводилось за допомогою методу класичної МД [222] із використанням програмного пакету DL_POLY 2.14. Моделювання здійснювалось для NVT – ансамблю (постійна кількість частинок, об'єм та температура), який містив 10648 атомів. Розміри конфігурації відповідали експериментальній густині розплаву. Потенціал взаємодії $U(R)$ розраховувався згідно методу псевдопотенціалу [223]:

$$U(R) = \frac{Z^2 e^2}{R} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty G(S) \frac{\sin(SR)}{SR} dS, \quad (2.19)$$

$$G(S) = \left[\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 S^2} \right]^{-2} |W(S)|^2 \frac{\varepsilon(S) - 1}{1 - f(S) \varepsilon(S)}. \quad (2.20)$$

В наведеній формулі Z - валентність металу, Ω_0 – атомний об'єм, $W(S)$ – формфактор псевдопотенціалу, а $f(S)$ – функція, що враховує обмінно-кореляційні взаємодії у електронній підсистемі через модифіковану діелектричну функцію Хартрі $\varepsilon(S)$. Було використано одно параметричний модельний потенціал Ашкрофта [223] із формфактором:

$$W(S) = - \left(\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 S} \right) \cos(SR_c a_0), \quad (2.21)$$

де a_0 - радіус Бора; R_c – радіус іонного остова. Апроксимація $f(S)$ згідно [224]:

$$f(S) = A \left[1 - \exp\left[-B \left(S/k_F\right)^2\right] \right], \quad (2.22)$$

де A і B – параметри, що залежать від електронної густини металу. Значення R_c становило 0,057 нм, що відповідає узгодженню між положенням першого мінімуму $U(R)$ та значенням R_I для експериментальної ФПРА. Обрив потенціалу проводився при 0,7 нм.

При моделюванні рідкого Al крок по часу складав 2 фс, а фактичний час отримання рівноважної конфігурації становив 10 пс (було використано завищений час - 100 пс). На протязі наступних 50 пс під час кожного кроку розраховувались ФПРА, які усереднювались по часу та перераховувались у СФ за рівнянням (1.2). Також згідно методу MSD (mean square displacement) [222] розраховувався коефіцієнт самодифузії для рідкого Al із усередненням за всіма атомами системи та по часу з кроком 0,1 пс.

При моделюванні структури рідкого Si методом МД використовували потенціал Стілінжера-Вебера [225] та потенціал, розрахований за допомогою модифікованого методу зануреного атома (modified embedded atom method – MEAM) [226]. Вихідна комірка (10648 атомів) генерувалась на основі кристалічної ґратки при стандартній температурі. Плавлення задавалося нагрівом до 2773 К та витримкою 30 пс за NPT-умов (постійна кількість частинок, тиск та температура). Згодом конфігурацію охолоджували до температур дослідження та витримували протягом 30 пс (NPT). Заключним етапом було моделювання протягом 30 пс при заданій температурі (NVT-умови). При моделюванні крок по часу складав 0,3 фс.

Для моделювання розплавів та загартованих сплавів складу $Al_{65}Fe_{15}Si_{20}$, $Al_{65}Ni_{15}Si_{20}$ було використано метод ab-initio МД в рамках теорії функціональної густини з використанням програмного пакету VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [227] та обмінно-кореляційного функціоналу PW91 [228]. Початковою конфігурацією для моделювання сплаву $Al_{65}Fe_{15}Si_{20}$

була кристалічна структура $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (точний склад досягався за рахунок заміни певних атомів), яка містила 468 атомів. Плавлення задавалося нагрівом до 2000 К та витримкою 6 пс за NPT-умов. Далі МД конфігурація поетапно охолоджувалась та врівноважувалася при 1283, 1100 та 1000 К (NVT-умови). При кожній температурі час досягнення рівноваги складав 8 пс. У випадку $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$ у якості початкової конфігурації брали конфігурацію $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{20}$, де атоми Fe замінили на Ni. Отриману модель поетапно охолоджували та приводили в рівновагу при 1700, 1500, 1200, 1143, 1000, 900, 800 та 700 К (NVT-умови) 1283 К, 1100 К та 1000 К (NVT). На кожному етапі час витримки складав 8 пс. Крок по часу у всіх випадках становив 4 фс. Атомні конфігурації загартованих сплавів досягалися заданням високої швидкості охолодження. Для аналізу було використано конфігурації при 300 К.

2.6. Аналіз структурних моделей на основі розбиття Вороного та Делоне.

Одержані структурні моделі металічних розплавів аналізували за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне [229]. Даний метод використовує фундаментальний геометричний принцип, згідно якого простір будь-якої атомної конфігурації можна розбити на поліедри Вороного (ПВ) або симплекси Делоне (СД). Для систем, які складаються з атомів одного сорту, поліедром Вороного для вибраного атому (точніше, центру атому) називають область простору, всі точки якої знаходяться ближче до даного атому ніж до інших. У тривимірному просторі симплексом Делоне називають тетраедр, який утворює четвірка атомних центрів, причому всередині сфери, що описана навколо даних центрів, не міститься жодного іншого атомного центру системи. Розбиття Вороного та Делоне є однозначними і визначаються лише розташуванням атомів у моделі. Сукупність поліедрів Вороного чітко пов'язана з сукупністю симплексів Делоне.

На рис. 2.4 представлено взаємозалежність розбиття на поліедри Вороного (у цьому випадку багатокутники) та на симплекси Делоне (трикутники) для двовимірної системи. Кожна з вершин багатокутника Вороного лежить на однаковій відстані від трьох атомних центрів (тобто, є центром кола, на якому розташовуються дані атомні центри).

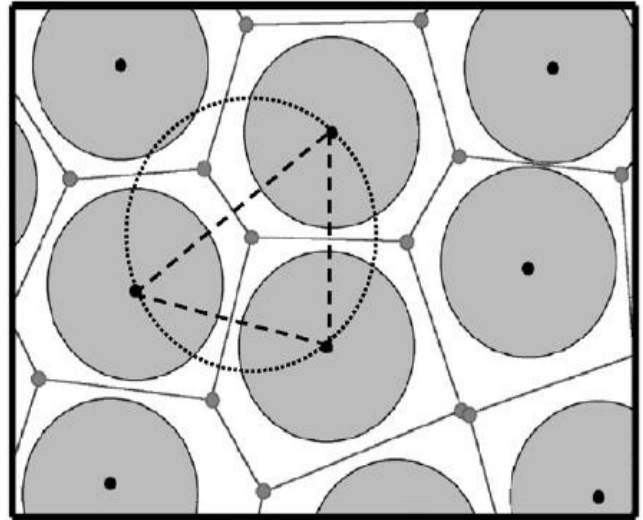


Рис. 2.4. Багатокутники Вороного (—) та симплекс Делоне (---) для 2D випадку.

Форма ПВ визначається найближчим оточенням атому, який міститься в його центрі. Тому топологічні і метричні характеристики поліедрів Вороного структурної моделі розплаву чи аморфної фази дозволяють сформулювати статистичні закономірності формування її локального оточення [230]. Найчастіше при аналізі ПВ досліджуються такі топологічні характеристики, як число граней (кількість геометричних сусідів) та число ребер граней (порядок симетрії в локальному оточенні) [229]. Наприклад, розподіл числа ребер вказує на підвищений вміст п'ятикутних і малу кількість трикутних граней для всіх щільних некристалічних пакувань твердих сфер. Для більш детального опису ПВ застосовують топологічні індекси $n_3n_4n_5n_6\dots$, де n_i число i -кутних граней. Топологічні індекси часто використовують для порівняння сукупності ПВ кристалічних та неупорядкованих матеріалів. Для цього шукають певні, характерні для них класи індексів [231]. Однак, враховуючи те, що ПВ з однаковими топологічними індексами можуть мати різну форму, розмір та відрізнятись взаємним розташуванням граней, застосування їх має певні обмеження [232].

Найбільш часто для аналізу застосовують кількісну міру форми ПВ -

коефіцієнт сферичності $K_{C\Phi}$:

$$K_{C\Phi} = 36\pi V^2 / S^3, \quad (2.19)$$

де S – площа; V – об’єм багатогранника. Для сфери $K_{C\Phi} = 1$, а для будь-якого поліедру $K_{C\Phi} < 1$. Відхилення ПВ від сферичної форми зумовлює зменшення величини $K_{C\Phi}$. Для аналізу щільності та однорідності пакування атомів використовують величини математичного сподівання та дисперсії розподілу $K_{C\Phi}$, розрахованого для усієї сукупності поліедрів Вороного.

В кристалографії широко застосовують опис кристалічної структури за допомогою порожнин. Наприклад, щільні кристалічні пакування атомів описують за допомогою тетраедричних та октаедричних порожнин. Для некристалічних систем найбільш плідним виявився аналіз сукупності СД, кожен з яких є елементарною пустотою [44, 233]. Здійснивши розбиття конфігураційного простору моделі на симплекси Делоне, ми одержуємо чотирьох координовану сітку Вороного, у вузлах якої розміщені центри СД. Наступний крок – це перколяційний аналіз всієї сукупності СД на базі певної характеристики. У загальному випадку вибір певної безрозмірної кількісної міри залежить від об’єкту дослідження та поставленої задачі. При дослідженні металічних розплавів використовують уніфіковані міри симплексів: тетраедричність (T) та октаедричність (O) [234]:

$$T = \frac{1}{15l_0^2} \sum_{i \neq j} l_i - l_j^2, \quad (2.20)$$

$$O = \frac{1}{15l_0^2} \left(\sum_{\substack{i \neq j \\ i, j \neq m}} l_i - l_j^2 + \sum_{i \neq m} \left(\frac{l_i - l_m}{\sqrt{2}} \right)^2 \right), \quad (2.21)$$

де l_i, l_j – довжини ребер даного СД; l_0 – середня довжина ребер; l_m – довжина максимального ребра. Для правильного тетраедра $T = 0$ і чим ближче за формою СД до правильного тетраедру, тим менше значення прийматиме величина T . Для СД, який є частиною правильного октаедру має $O = 0$.

Для комплексного дослідження структури багатоконпонентних металічних розплавів автором було розроблено та уніфіковано пакет програм на мові програмування DELPHI 5. Розроблений програмний пакет використовує формалізм методу Вороного-Делоне для аналізу структурних моделей заданих у вигляді списку координат атомів. Побудова розбиття Вороного та розбиття Делоне здійснювалася на основі алгоритму “описаної сфери”, запропонованого у роботі [229] і детально описаного у [25]. Розроблене програмне забезпечення було успішно використано не тільки для аналізу результатів моделювання представлених у цій роботі, але й для дослідження атомної структури ряду некристалічних систем (металічних розплавів, стекл та аморфних сполук) з різним типом хімічної взаємодії між атомами [26,52,235-237].

Додатково було здійснено оцінку похибок характеристик ПВ та СД. Було враховано, що кожна із одержаних модельних конфігурацій розплавів є лише однією із можливих, які описують певний експериментальний СФ. Тобто, є об'єктом так званої миттєвої структури [238]. Кожна із таких конфігурацій задає систему в одному із доступних станів, тобто, є складовою ансамблю Гіббса [239]. Тому метричні та топологічні характеристики розбиття ПВ та СД є випадковими величинами, для яких можна оцінити похибку.

Для оцінки похибки методом ОМК було згенеровано по 20 моделей для розплавів $Al_{75}Cu_{25}$, $Al_{86}Mn_{14}$, $Al_{50}Mn_{50}$ із використанням одного і того ж експериментального СФ для кожного випадку. Всі вихідні конфігурації задавались випадковим чином і містили по 10000 атомів. Моделювання здійснювали до одержання конфігурацій, які характеризуються приблизно однаковим значенням параметру χ^2 . Моделі розбивалися на ПВ і СД та отримували розподіли їх характеристик, на основі яких визначалися середньоквадратичні відхилення та довірчі інтервали. Наприклад, для математичного сподівання та середньоквадратичного відхилення розподілу $K_{C\Phi}$ ПВ довірчий інтервал складає $\pm 0,001$ та $\pm 0,05$, відповідно.

2.7. Розрахунок термодинамічних властивостей металічних розплавів в рамках моделі асоційованого розчину.

Моделювання термодинамічних властивостей металічних розплавів було здійснено з використанням моделі ідеального асоційованого розчину (МІАР) [240], яка базується на уявленнях про існування в розплавах тих чи інших угруповань (комплексів або асоціатів). Мольна ентальпія ідеального асоційованого розчину адитивно складається з ентальпій компонентів та відповідних асоціатів:

$$H = \frac{n_A \cdot H_A^0 + n_B \cdot H_B^0 + n_{A_i B_j} \cdot H_{A_i B_j}^0}{n_A + n_B} \quad (2.22).$$

Параметрами моделі ідеального асоційованого розчину є число i тип асоціатів, а також ентальпії та ентропії їх утворення. Ці параметри знаходять за допомогою ітераційної процедури при описі експериментальних даних. В якості опорних точок моделі нами використано данні про ентальпії змішування компонентів. Чисельним критерієм опису була сума квадратів нев'язок між розрахованими згідно рівн. (2.23) модельними та експериментальними значеннями ΔH [241].

Ентальпію змішування ідеального асоційованого розчину, при переході до мольних часток, можна описати за допомогою формули.

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n \cdot x_n}{1 + \sum_{n=1}^N i_n + j_n - 1 \cdot x_n} \quad (2.23)$$

де ΔH_n , x_n – ентальпія утворення n -асоціату типу $A_i B_j$ та його мольна частка, i_n, j_n - стехіометричні коефіцієнти.

Найбільш складним завданням при застосуванні МІАР є визначення числа i складу асоціатів. Для рідких металічних систем в першому наближенні можна вважати, що склад асоціатів відповідає складу інтерметалідів в твердому стані, особливо якщо ці сполуки плавляться

конгруентно. Також необхідно приймати до уваги характер концентраційних залежностей термодинамічних властивостей розплавів. Наприклад, зміщення мінімуму інтегральної ентальпії змішування в концентраційну область із переважаючим вмістом одного із компонентів розплаву може бути пов'язано із присутністю асоціатів (одного або декількох), що збагачені атомами даного компоненту. Крім того склад асоціату може залежати від загального співвідношення компонентів у розплаві.

Потрібно відмітити, що згідно [241] при використанні чотирьох і більше асоціатів в рамках МІАР існує можливість задовільного опису будь-якої експериментальної термодинамічної залежності. При цьому склад вибраних асоціатів може бути довільним. Тому при моделюванні ми обмежилися максимальною кількістю рівною трьом. Якщо результати моделювання з різним набором асоціатів були близькими, то перевага надавалась тій моделі, де їх кількість була меншою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

180. Рентгенотехника: справочник в 2-х книгах / под ред. Клюева. - М.: Машиностроение, 1980. Кн.1. - 1978. - 431 с.
181. Bol W. The use of balanced filters in X-ray diffraction / W. Bol // J.Sci. Instr. – 1967.– V.44, №9.– P.736-739.
182. Cromer D.T. The computation of Atomic Scattering Factors / D.T. Cromer, J.T. Weber // Acta Cryst.– 1965.– V.18, №5.– P.104-108.
183. Cromer D.T. Compton Scattering Factors for Aspherical Free Atoms / D.T. Cromer // J.Chem.Phys.– 1969.– V.50, №11.– P.4857-4859.
184. Шпак А.П. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України / А.П. Шпак, В.В. Маслов, В.К Носенко // Наука та інновації. - 2005. - Т.1, №3. - С.92-111.

185. Švec P. Preparation, Processing and Selected Properties of Modern Melt-Quenched Alloys In: Mechatronics - Ideas for Industrial Application. Advances in Intelligent Systems and Computing / P. Švec, J. Zigo, M. Nowicki Cham: Springer 2015. – Vol 317.– P. 381-396
186. Wang X.J. Influencing factors and estimation of the cooling rate within an amorphous ribbon / X.J. Wang, X.D. Chen, T.D. XiaWang et. Al // Intermetallics.– 2004.– V.12– P.1233-1237
187. Bortolotti M. *ReX* : a computer program for structural analysis using powder diffraction data / M. Bortolotti, L. Lutterotti, I. Lonardelli // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – V.42, No.3. – P. 538–539.
188. Nielydz V.M. Changes in the short-range order of gallium on melting and supercooling / D V.M. Nielydz, R.L. McGreevy, M.G. Tuckery // J. Phys. Condens. Matter. – 1998. – V.10 – P. 3293–3300.
189. Takeda S. Structure of liquid Au–Si alloys around the eutectic region / S. Takeda, H. Fujii, Y. Kawakita, Y. Kato, S. Fujita, Y. Yokota, S. Kohara // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V.449-451 – P. 590–593.
190. Gruner S. Short-range order and atomic clusters in liquid Cu–Sn alloys / S. Gruner, I. Kaban, R. Kleinhempel, W. Hoyer, P. Jovari, R.G. Delaplane // J. Non-Cryst. Solids – 2005. – V.351. – P. 3490–3496.
191. Tahara S. Structure and electron–ion correlation in liquid Mg / S. Tahara, H. Fujii, Y. Yokota, Y.Kawakita, S. Kohara, S. Takeda // Physica B. – 2006 – V.385-386. – P. 219–221.
192. Pusztai L. The structure of molten $ZnCl_2$ and $MgCl_2$ / L. Pusztai, R. L. McGreevy // J. Phys: Cond.Matter. – 2001 – V.13, №33. – P. 7213-7222.
193. McLaughlin J.C. The structure of tellurite glass: a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study / J.C. McLaughlin, S.L. Tagg, J.W. Zwanziger et. al. // J. Non-Cryst. Solids – 2000. – V.274, №1-3. – P. 1–8.
194. Gruner S. Short-range order and atomic clusters in liquid Cu–Sn alloys /

- S. Gruner, I. Kaban, R. Kleinhempel, W. Hoyer, P. Jovari, R.G. Delaplane // *J. Non-Cryst. Solids* – 2005. – V.351. – P. 3490–3496.
195. Самсонніков О.В. Порівняльний аналіз структурних моделей рідких металів (Na, K, Al) одержаних методами молекулярної динаміки і зворотного Монте-Карло / О.В. Самсонніков, В.П. Казіміров, О.С. Роїк і ін. // *Укр. хім. журн.* – 2007. – Т.73, №11. – С. 30-35.
196. Genser O. Structural and electronic properties of liquid alkali–tin alloys / O. Genser, J. Hafner // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1999. – V. 250-252, part 1. – P. 236-240.
197. Kawakita Y. Comparison of partial structures of melts of superionic AgI and CuI and non-superionic AgCl / Y. Kawakita, S. Tahara, H. Fujii et. al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19, №33. – 335201 (17pp.).
198. Jónvári P. Structural changes in liquid selenium with increasing temperature / P. Jónvári, L. Pusztai // *J. Mol. Liquids*. – 2006. – V.129, №1-2 – P. 115–119.
199. Majerusa O. A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt / O. Majerusa, L. Cormiera, G. Calasa, B. Beuneu // *Chemical Geology*. – 2004. – V.213, №1-3 – P.89– 102
200. Schnydersy H.S. Electron transport and neutron diffraction evidence for chemical short-range order in liquid Cu₆Ce / H.S. Schnydersy, J.B. Van Zytveldz // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1997. – V. 9. – P.L677–L685.
201. Saito M. Anomalous X-ray scattering for determining the partial structural functions of binary liquids / M. Saito, Y. Waseda // *J. Synchrotron Rad.* – 2000. – V.7, part 3. – P.152-159.
202. <http://www.rmc-forum.org/Downloads/RMCA>
203. Аюшина Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с кобальтом и никелем / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // *ЖФХ*. – 1969. – Т.43, №11. – С. 2756-2760.
204. Аюшина Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и

- поверхностные энергии расплавов железа с алюминием / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // ЖФХ. – 1968. – Т.42, №11. – С. 2799-2804.
205. Найдич Ю.В. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы медь-алюминий / Ю.В. Найдич, В.Н. Еременко, Л.Ф. Кириченко // Ж. неорг. Химии. – 1962. – 7, вып.2. – С.333-336.
206. Brillo J. / Density and thermal expansion of liquid binary Al-Ag and Al-Cu alloys / J. Brillo, I. Egry, J. Westphal // Int. J. Mat. Res.-2008. – V. 99, №2. – P. 162-167.
207. Fang L. / Density of Ni-Al alloys in liquid and solid-liquid coexistence state measured by a modified pycnometric method / Fang L., Xiao F., Li Z. et. al. // J. Mater. Sci. Technol. – 2004. – V.20, №4. – P. 4058-410.
208. Fang L. / Density and molar Volume of liquid Ni–Co binary alloys / L. Fang, F. Xiao, Y.F. Wang et. al. // Mater. Sci. Eng. B – 2006. – V. 132, N1-2. – P.174–178.
209. Plevachuk Y. / Density and atomic volume in liquid Al-Fe and Al-Ni binary alloys / Y.Plevachuk, I.Egry, J. Brillo et. al. // Inter. J. Mater Research. – 2007. – V.98, №2. – P. 107-111.
210. Niessen A.K. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d-metals. IV. Alloys of cobalt / A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. De Boer, R. Boom // Physica B. – 1988. – V.151, №3. – P. 401-432.
211. Niessen A.K. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d-metals. V. Alloys of nickel / A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. De Boer, R. Boom // Physica B. – 1988. – V.152, №3. – P. 303-346.
212. Yong Du Thermodynamic assessment of the Al-Ni system / Yong Du, N. Clavaguera // J. Alloys and Comp. – 1996. – V.237. – P. 20-32
213. Predel B. Al-Mn (Aluminium – Manganese) / B.Predel // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Binary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data". – Berlin, Heidelberg:

- Springer, 1991. –V. 5A. – P. 201-205.
214. Predel B. Al-Cu (Aluminum-Copper) / B.Predel // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Binary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data". – Berlin, Heidelberg: Springer, 1991. –V. 5A. – P. 160-165.
215. Binary Alloy Phase Diagrams: 3 vols. / T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kacprzak.- Ohio: ASM International, 1990.– 3589 p.
216. Holland-Moritz D. Investigations of the short-range order in melts of quasicrystal-forming Al–Cu–Co alloys by EXAFS / D. Holland-Moritz, G. Jacobs, I. Egry // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V.294-296. – P. 369–372.
217. Egry I. Chemical short-range order in liquid Al–Ni alloys / I. Egry, L. Hennet, M. Kehr et al. // j. Chem. Phys. – 2008. – V.129. – 064508 (5 pages).
218. Fukunaga T. Chemical Short-Range Structure of Ti-Ni-X (X = V, Cu) Amorphous Alloys / T. Fukunaga, K. Suzuki, U. Mizutani // Sci. Rep. RITU. –1996. – V. A42, №1. – P.39-43.
219. Dubois J.M. Small angle scattering and structure factor neutron measurements of an amorphous $Al_{70}Si_{17}Fe_{13}$ alloy / J.M. Dubois, K. Dehghan, C. Janot et. al. // J. Physique. – 1985. – V.46. – P.461-466.
220. Maret M. Structural study of $Be_{43}Hf_xZr_{57-x}$ metallic glasses by X-ray and neutron diffraction / M. Maret, C.N.J. Wagner, G. Etherington et. al. // J. Physique. – 1986. – V.47. – P.863-871.
221. Роїк О.С. Застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні локальної структури потрійних металічних розплавів / О.С. Роїк, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // УХЖ. – 2012. – Т.78, №6. – С. 78-85 .
222. Allen M.P., Tildsley P.J. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, P.J. Tildsley. – Oxford, Clarendon Press, 1987. –387 P..
223. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.–М.: Мир, 1973. –

557 C.

224. Singwi K. S., Sjolander A., Tosi M. P., Land R. H. Electron correlations at metallic densities // *Phys. Rev. B: Solid state.* – 1970. – V.2, №3. – P. 1044-1053.
225. F. H. Stillinger, T. A. Weber Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 31, Issue 8. – pp. 5262-5271.
226. M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40, Issue 9. – pp. 6085-6100.
227. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – pp. 11169.
228. Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – pp. 13244.
229. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Издательство СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. – 214 с.
230. Волошин В.П. Многогранники Вороного нерегулярных упаковок. Часть 2. Простые жидкости / В.П. Волошин, Н.Н. Медведев, Ю.И. Наберухин // *ЖСХ.* – 1985. – Т.26, №3. – С. 68-76.
231. Troadec J.P. Statistics of Voronoi cells of slightly perturbed face-centered cubic and hexagonal close-packed lattices / J.P. Troadec, A. Gervois, L. Oger // *Europhys. Lett.* – 1998. – V.42, №2. – P.167-172.
232. Медведев Н.Н. Об икосаэдрических и кристаллических координациях атомов в простых жидкостях / Н.Н. Медведев, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин // *Расплавы.* – 1987. – Т.1, Вып. 1. – С. 22-29.
- 233.** Maruyama K. Void structure and intermediate-range fluctuations in the metal-nonmetal transition range in expanded liquid Hg / K. Maruyama,

- Н. Endo, Н. Hoshino, F. Hensel // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.80. – 014201 (10 pages).
234. Аникеенко А.В. Гомогенная кристаллизация леннард-джонсовской жидкости. Структурный анализ с помощью симплексов Делоне. / А.В.Аникеенко, Н.Н. Медведев // *ЖСХ.* – 2006. – Т.47, №2. – С. 273- 282.
235. Перевертайло В.М. Структура и поверхностные свойства расплавов Sn-Ge / В.М. Перевертайло, А.С. Роик, О.Б. Логинова, В.П. Казимиров // *Сверхтвердые материалы.* – 2005. – №5. –С. 26-31.
236. Перевертайло В.М. Структура никель-углеродного расплава состава Ni₉₂C₈ / В.М. Перевертайло, А.С. Роик, О.Б. Логинова, В.П. Казимиров // *Сверхтвердые материалы.* – 2004. - №6. - С.46-53.
237. Сокольский В.Э. Моделирование и анализ структуры аморфного кремнезема с применением метода обратного Монте-Карло / В.Э. Сокольский, В.П. Казимиров, А.С. Роик // *Укр. хим. журнал.* – 2003. – Т.69, № 7. – С. 18 – 21.
238. Наберухин Ю.И. Что такое структура жидкости? / А.И. Наберухин // *ЖСХ.*– 1981. – Т. 22, №6. – С.62–80.
239. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1977. – 336 с.
240. Пригожин И., Дефей И. Химическая термодинамика перевод с англ. Наука, Новосибирск, 1966, 498 с.
241. Турчанин М.А. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М.А.Турчанин, И.В. Белоконенко, П.Г. Агравал // *Расплавы.* – 2001. – №1. – С. 58-69

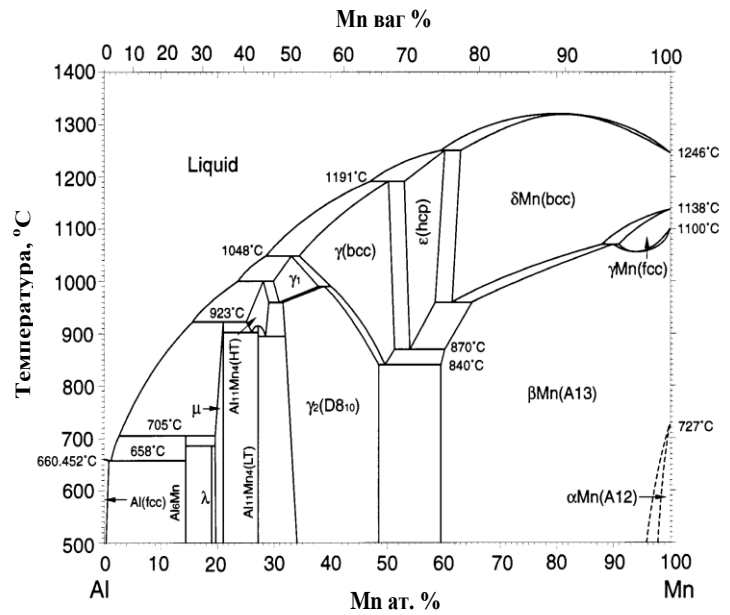
РОЗДІЛ 3. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ Al-3d-ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ (Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

Квазікристалічні, аморфні та нанокристалічні фази, а також більшість інтерметалічних сполук бінарних та потрійних систем Al з 3d-перехідними металами утворюються в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію [242-245]. Тому переважна кількість досліджених розплавів відповідала концентраційній області з вмістом Al більше 50 ат.%. У представленому розділі наведено результати експериментальних та модельних досліджень структури розплавів бінарних систем Al-ПМ. Розглянуто наявність хімічного локального впорядкування та щільного некристалічного пакування атомів у досліджених розплавах. Показано спільні риси ближнього порядку у розплавах та відповідних їм кристалічних та квазікристалічних фазах.

3.1. Розплави системи Al-Mn.

Діаграма стану бінарної системи Al-Mn в області складів багатих алюмінієм (рис. 3.1) характеризується наявністю багатьох інтерметалічних сполук: $Al_{12}Mn$, Al_6Mn , $\lambda-Al_4Mn$, $\mu-Al_4Mn$, $Al_{10}Mn_3$, високотемпературну (BT) та низькотемпературну фази (HT) $Al_{11}Mn_4$ (Al_3Mn), γ -фазу ($AlMn$), γ_2 -фаза (Al_8Mn_5) структура яких дана у [215, 244-250]. Окрім розглянутих стабільних кристалічних фаз у системі Al-Mn можливе утворення метастабільних ікосаедричної (I) [251] та декагональної (D) [252] квазікристалічних фаз при загартовуванні із розплаву. I-фаза може утворюватися з розплавів з вмістом Mn від 10 до 30 ат.% [243]. Згідно [253] при високих швидкостях охолодження формується I-фаза, а при низьких – кристалічна Al_6Mn -фаза. При критичній швидкості охолодження більшій, ніж $2 \cdot 10^6 \text{ K} \cdot \text{сек}^{-1}$ утворюється металічне скло. Декагональна та ікосаедрична фази одночасно утворюються при швидкому охолодженні розплавів із вмістом Mn більше 22,5 ат.% (рис. 3.1).

У швидкозарттованих зразках разом з квазікристалічними фазами співіснують деякі інтерметалічні сполуки з великими параметрами елементарних комірок: Al_6Mn , Al_4Mn , $Al_{10}Mn_3$ та $Al_{11}Mn_4$ (HT) [243, 248]. Їх локальна структура характеризується



наявністю ікосаедричного та пентагонального пакування атомів, що дає можливість вважати їх апроксимантами відповідних квазікристалічних фаз [248, 252-257]. Наприклад, у кристалічній структурі (HT)- $Al_{11}Mn_4$ координаційними поліедрами атомів Al та Mn є ікосаедр та поліедри Франка Каспера [258]

Структура I-фази описується за допомогою надпросторової періодичної ґратки – шестимірною примітивною кубічною ґраткою P-типу [259]. У роботі [260] для опису I-фази, як структурну одиницю було успішно використано ікосаедр Маккея (IM), подібний до політетраедричного кластеру Маккея у апроксиманті α -AlMnSi. Структуру D-фази відносять до $P10_5/mc1$ [248], яку можна зобразити, як квазіперіодичне пакування декагональних колон. Період вздовж осі 10-го порядку для такої структури складає 1,2 нм. Детальні моделі декагональної фази ґрунтуються на структурах їх апроксимантів π - Al_4Mn (ізоструктурний $Al_{60}Mn_{11}Ni_4$) [261] та (BT)- $Al_{11}Mn_4$ [262]. Про спорідненість структури говорить той факт, що при відпалюванні при 873 К протягом 2 год декагональна фаза переходить у кристалічну π - Al_4Mn фазу [250].

Порівняння локального атомного впорядкування в декагональній, квазікристалічній фазах та їх апроксимантах було здійснено за допомогою

нейтронодифракційних досліджень [263] та EXAFS-спектроскопії [264]. Встановлено значну подібність парціальних функцій парного розподілу в діапазоні від 0 до 1,5 нм між D-фазою та апроксимантом ікосаедричної фази α -AlMnSi. Про подібність локального оточення атомів у квазікристалічній фазі та її апроксиманті свідчать дані EXAFS-спектроскопії.

Для дослідження було приготовлені сплави Al-Mn із вмістом 14, 20, 26,5, 40, 50, 70 ат.% Mn. Рентгенофазовий аналіз показав, що фазовий склад сплавів узгоджується з діаграмою стану [215]. Рентгенодифракційне дослідження розплавів було здійснено при температурах на $\sim 50^\circ\text{K}$ вище ліквідус [265]. На основі дифракційних даних були реконструйовані структурні моделі, локальне атомне впорядкування у яких досліджувалося методом Вороного-Делоне [266]. Для одержання ОМК моделі рідкого Al

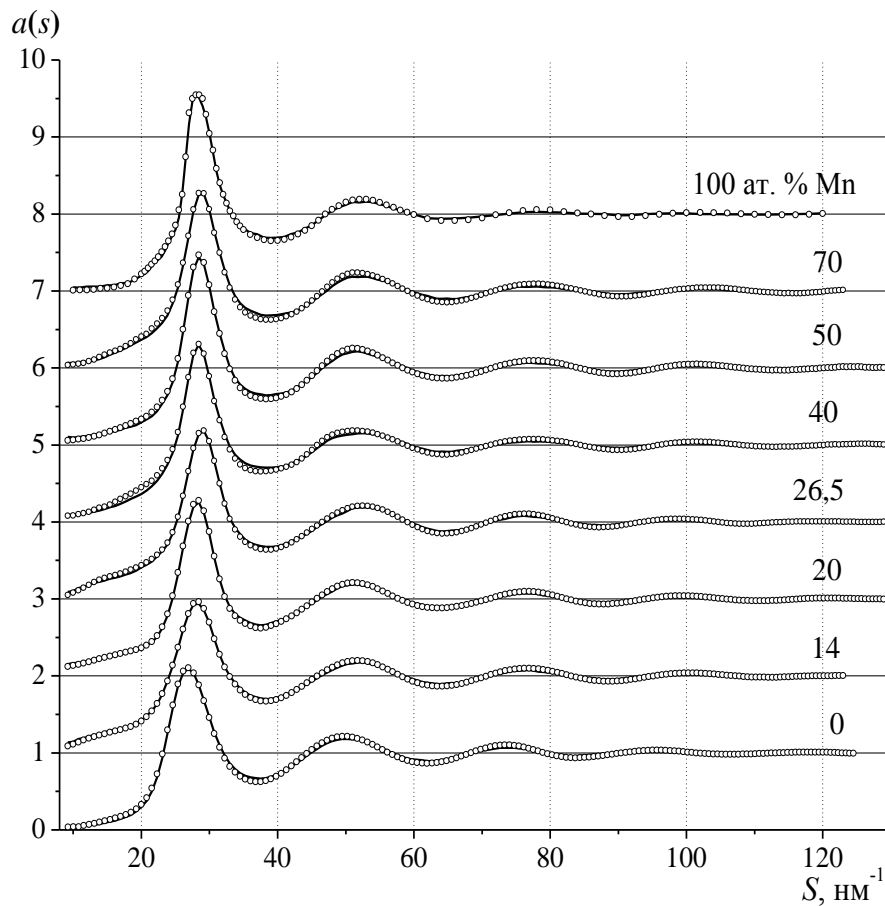


Рис. 3.2. Експериментальні (°°°) і модельні (—) криві СФ бінарних розплавів Al-Mn.

використовували власні дані [195], а для рідкого Mn – літературні дані [267].

На рис. 3.2 представлено експериментальні та модельні криві СФ досліджених розплавів, які узгоджуються між собою в межах експериментальної похибки. Розраховані функції парного розподілу атомів зображено на рис. 3.3. Як видно з рис. 3.2 та 3.3, найбільш суттєві зміни експериментальних кривих СФ та ФПРА відбуваються в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію (від 0 до 26,5 ат.% Mn). Так, наприклад, при переході від рідкого Al до розплаву з вмістом Mn 14 ат% помітно змінюються положення всіх піків на кривих $a(S)$ та $g(r)$. З іншого боку, при переході від рідкого Mn до розплаву з вмістом 70 ат.% Mn положення та форма піків вказаних кривих практично не змінюються, за виключенням області малих значень вектора (S) дифракції від 9 до 25 nm^{-1} .

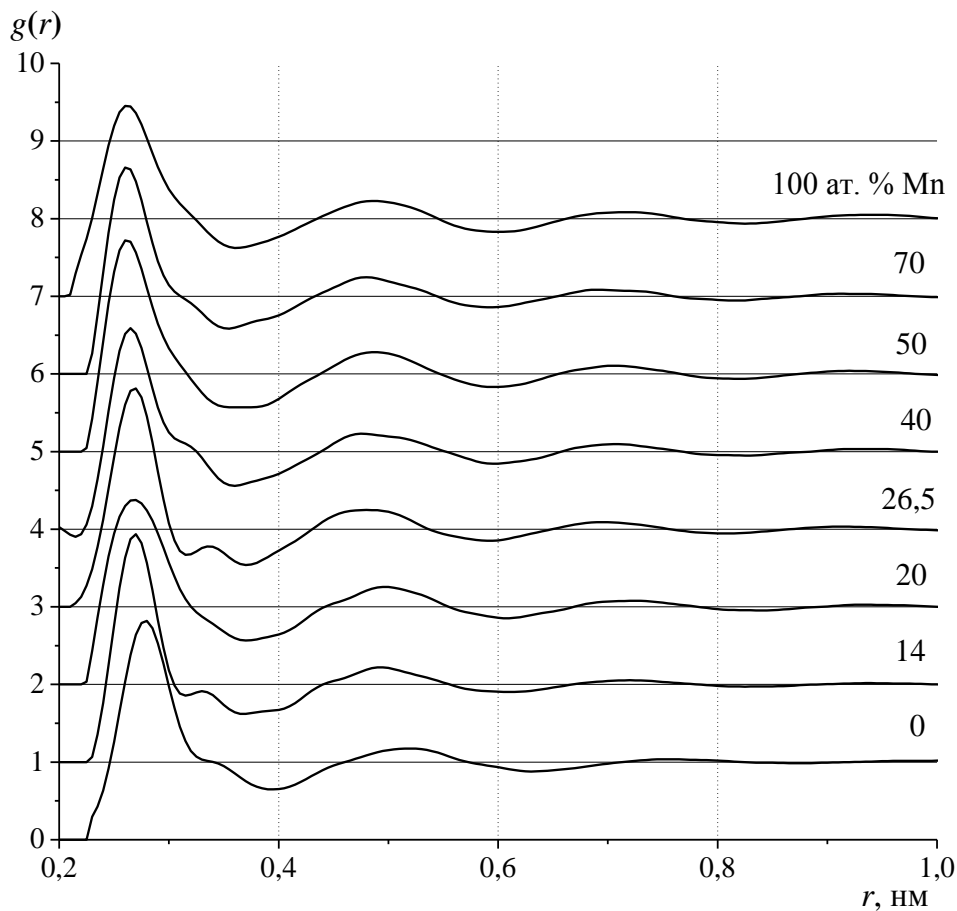


Рис. 3.3. Функції парного розподілу атомів бінарних розплавів Al-Mn.

В табл. 3.1 представлено значення структурних параметрів: S_1 , R_1 – положення перших піків кривих $a(S)$ та $g(r)$, відповідно. Суттєве зменшення величини R_1 в інтервалі від 0 до 26,5 ат.% вказує на інтенсивну взаємодію між різносортними атомами. Одержаний результат корелює з наявністю значної кількості інтерметалічних сполук на діаграмі стану, для яких найкоротші відстані реалізуються між атомами Al та Mn.

Таблиця 3.1. Структурні параметри кривих СФ та ФПРА розплавів Al-Mn.

n_{Mn} , ат. %	T , К	S_1 , нм ⁻¹	S_p , нм ⁻¹	R_1 , нм	R_p , нм
0	973	26,7 ± 0,1	–	0,278 ± 0,002	–
14	1273	28,2	15,5 ± 0,5	0,271	0,50 ± 0,02
20	1353	28,3	15,8	0,269	0,49
26,5	1253	29,0	17,5	0,267	0,44
40	1523	28,5	18,0	0,267	0,43
50	1423	28,6	19,0	0,264	0,41
70	1583	28,9	19,6	0,264	0,39
100	1533	28,4	–	0,263	–

Експериментальні СФ розплавів Al-Mn мають ряд особливостей: незначний за інтенсивністю передпик в області значень S 9- 23 нм⁻¹ та вплив на правій гілці другого піку. (рис. 3.4а,б). Максимальна висота передпіку реалізується для Al_{73,5}Mn_{26,5}, а асиметрична форма другого піку найбільш помітна для Al₆₀Mn₄₀. Отримані нами результати корелюють із літературними даними нейтронодифракційного дослідження бінарних розплавів Al₈₆Mn₁₄, Al₈₀Mn₂₀, Al_{73,5}Mn_{26,5} та Al₆₀Mn₄₀ [113,114].

Аналіз положення передпіку (S_p) проводили за допомогою опису його та першого піку СФ функцією Фойгта (Voight). Розраховані значення R_p за рівн. (1.20) (табл. 3.1) вказують, що зі зростанням вмісту Mn ця величина зменшується. Оскільки передпик на СФ має незначну висоту, його внесок у загальні ФПРА є невеликим. Проте, можна відмітити слабку асиметрію другого піку ФПРА в області 0,42–0,45 нм (рис. 3.3), що корелює з величиною R_p .

Використовуюючи метод ОМК та експериментальні СФ, були одержані структурні моделі розплавів Al-Mn та рідких металів. Відстані мінімального підходу атомів становили: $d_{\min}(\text{Al-Al})=0,235$ нм, $d_{\min}(\text{Al-Mn})=0,21$ нм, $d_{\min}(\text{Mn-Mn})=0,21$ нм. При виборі відстані між Al і Mn враховували той факт, що найкоротші зв'язки у кристалічних фазах реалізуються між атомами Al і Mn, а також результати нейтронодифракційних досліджень [113,114].

Парціальні криві СФ та ФПРА у порівнянні із відповідними функціями чистих металів показані на рис. 3.5. Найбільш помітні зміни кривих спостерігаються в області з переважаючим вмістом Al (особливо при переході від чистого Al до розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$). Передпик реєструється тільки на парціальних кривих $a_{\text{MnMn}}(S)$ (рис. 3.5). Таким чином, середній порядок в розплавах Al-Mn обумовлений кореляцією у просторовому розташуванні атомів Mn в складі певних структурних одиниць, масштаб якої виходить за межі локального атомного впорядкування.

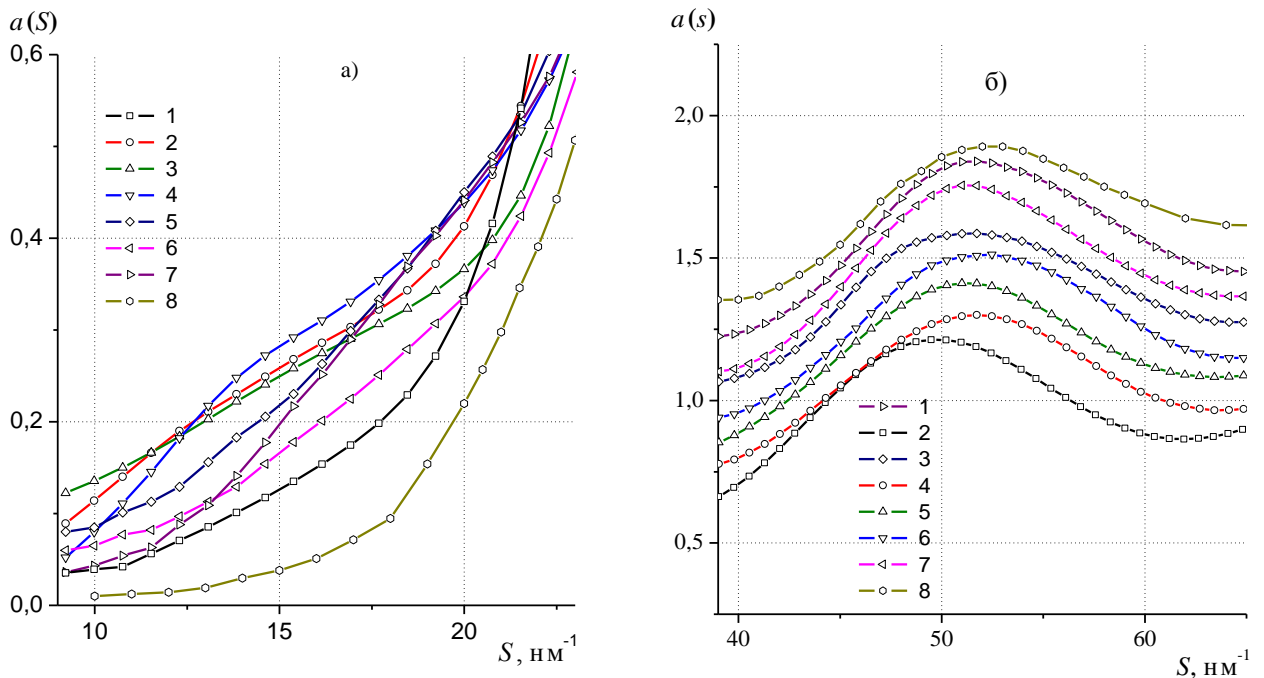


Рис. 3.4. Експериментальні криві СФ в області передпіку (а) та другого піку (б) для рідких Al (1), Mn (8) та розплавів Al-Mn з вмістом Mn 14 (2), 20 (3), 26,5 (4), 40 (5), 50 (6) та 70 (7) ат.% (8).

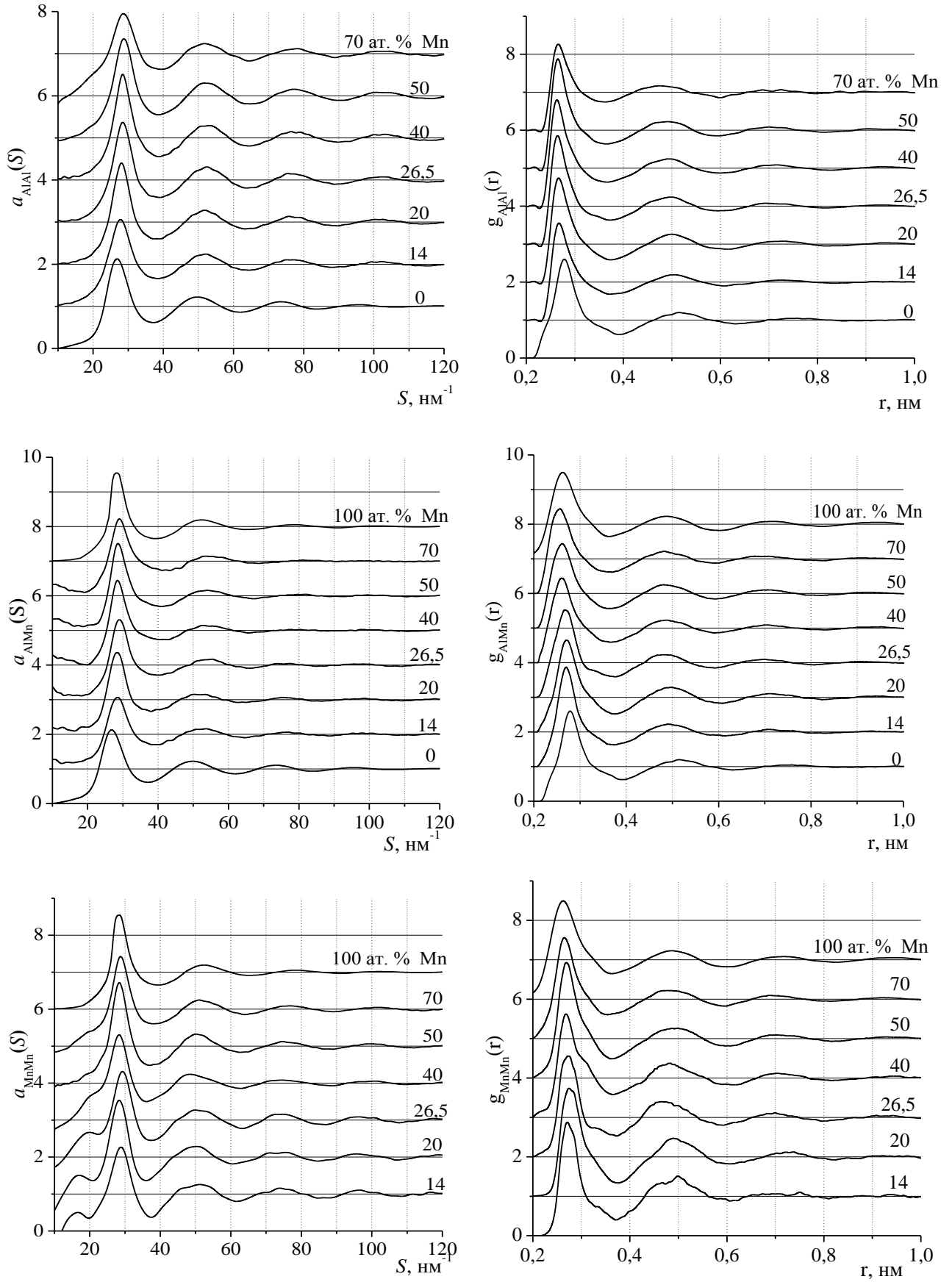


Рис. 3.5. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) розплавів Al-Mn.

Висота передпіку на кривих $a_{\text{MnMn}}(S)$ залежить від складу розплаву, досягаючи максимального значення, як і загального СФ, для розплаву $\text{Al}_{73,5}\text{Mn}_{26,5}$. Значення R_p , розраховані за положенням передпіку на кривих $a_{\text{MnMn}}(S)$, знаходяться в межах 0,42 - 0,5 нм, що відповідає області другого піку кривих $g_{\text{MnMn}}(r)$, визначаючи його більшу висоту та особливу форму.

Отриманий нами результат узгоджується із літературними даними. Так на основі нейтронодифракційних досліджень розплавів $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ та $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ (при частковому заміщенні Mn на еквіатомну суміш FeCr) були отримані експериментальні парціальні СФ та ФПРА [113,114]. Було встановлено, що передпик в основному проявляється на кривих $a_{\text{MnMn}}(S)$. У випадку розплаву $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$, спостерігається незначний передпик на $a_{\text{AlAl}}(S)$, який для розплаву $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ присутній тільки у слабкої асиметрії в малокутовій області. Результати МД та ОМК моделювання структури розплавів Al-Mn [116] теж вказують на присутність передпіку тільки на парціальних $a_{\text{MnMn}}(S)$.

Згідно даних нейтронодифракційного експерименту висота другого піку на $g_{\text{MnMn}}(r)$ є співрозмірною з висотою першого піку. Наші дослідження також вказують на аномальну висоту другого піку на кривих $g_{\text{MnMn}}(r)$ для розплавів $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, $\text{Al}_{73,5}\text{Mn}_{26,5}$ і $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ однак перший пік все ж таки більш інтенсивний (рис. 3.5). Представлені у літературі

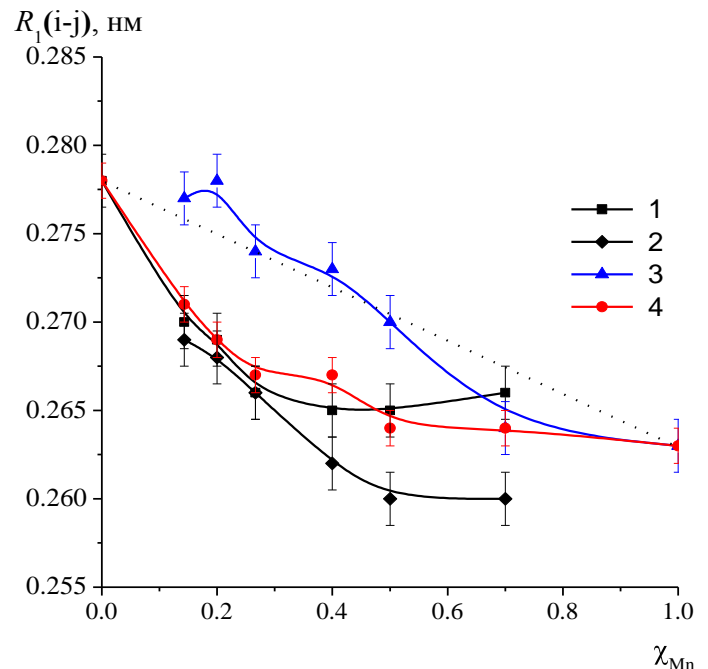


Рис. 3.6. Концентраційна залежність $R_1(\text{Al-Al})$ (1), $R_1(\text{Al-Mn})$ (2), $R_1(\text{Mn-Mn})$ (3) та загальних R_1 (4).

результати МД-моделювання розплавів Al-Mn також не узгоджуються між собою стосовно цього питання. У роботах [116,115] зафіксовано більшу висоту першого піку, порівняно з другим, а в інших дослідженнях [117,118] другий пік співрозмірний із першим.

Згідно концентраційних залежностей парціальних найбільш імовірних найближчих міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ (рис. 3.6) при збільшенні вмісту Mn відбувається суттєве скорочення відстаней у парах Al-Mn та Al-Al. Найбільше відхилення від адитивної залежності спостерігається для значень $R_1(\text{Al-Mn})$, що може свідчити про наявність ковалентної складової у міжатомній взаємодії та узгоджується з концентраційною залежністю фізико-хімічних властивостей розплавів Al-Mn [268,269]. Результати дослідження електронної структури рідкого $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ [270] підтверджують існування в поверхневих шарах кластерів з ковалентними зв'язками, що пояснюється існуванням $d(\text{Mn})-p(\text{Al})$ електронної гібридизації.

Отримані із структурних моделей парціальні координаційні числа показують, що практично у всій концентраційній області $Z_{(\text{Al-Al})} < Z_{(\text{Al-Mn})}$, а $Z_{(\text{Mn-Al})} > Z_{(\text{Mn-Mn})}$. Це свідчить про наявність хімічного локального впорядкування атомів: перевагу у гетероатомній координації у порівнянні із Al-Al, Mn-Mn. Як кількісну характеристику такого впорядкування було використано параметр Уоррена-Коулі α_p [41,271]:

$$\alpha_p = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle}, \quad (3.2)$$

де $\langle z \rangle = c_1(z_{11} + z_{12}) + c_2(z_{21} + z_{22})$ – середнє координаційне число локального оточення атомів; z_i – загальне координаційне число навколо атомів i -го типу, c_i – атомна концентрація i -го компоненту; z_{ij} – кількість атомів j -го сорту в найближчому оточенні i -го атому. Від'ємне значення α_p свідчить про переважно гетероатомну координацію атомів, додатне – про односортну, а значення близьке до нуля – про відсутність хімічного впорядкування атомів.

З використанням отриманих парціальних координаційних чисел розраховані значення параметр Уоррена-Коулі для досліджених розплавів склали: -0,005 (для розплаву $Al_{86}Mn_{14}$), -0,013 ($Al_{80}Mn_{20}$), -0,016 ($Al_{73,5}Mn_{26,5}$), -0,009 ($Al_{60}Mn_{40}$), -0,007 ($Al_{50}Mn_{50}$) та -0,006 ($Al_{30}Mn_{70}$), що підтверджує переважно гетероатомну координацію атомів в розплавах Al-Mn.

Наявність коротких гетероатомних відстаней та кореляцій Mn-Mn на відстанях 0,42–0,45 нм взаємопов'язані і ідентифікують хімічну природу локального впорядкування атомів: пріоритетності реалізації пар Mn-Al в локальному оточенні атомів Mn та ослаблення прямих взаємодій Mn-Mn. Як наслідок, в найближчому оточенні атомів Mn знаходяться переважно атоми Al, кількість яких перевищує стехіометричну. Одержані значення $R_1(i-j)$ (позначені *) співставленні з літературними даними (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Парціальні найближчі міжатомні відстані для розплавів Al-Mn.

n_{Mn} , ат.%		T , К	$R_1(Al-Al)$, нм	$R_1(Al-Mn)$	$R_1(Mn-Mn)$
14	[118]	1330	0,275	0,262	0,295
	*	1273	0,271	0,265	0,282
20	[118]	1380	0,276	0,260	0,291
	[115]	1420	0,279	0,257	0,286
	[113]	1420	0,274	0,256	0,289
	*	1353	0,272	0,264	0,282
26,5	*	1253	0,267	0,262	0,274
40	[118]	1510	0,274	0,26	0,275
	[115]		0,272	0,252	0,258
	[114]		0,265	0,259	0,261
	*	1523	0,266	0,261	0,272
50	*	1423	0,265	0,260	0,270
70	*	1583	0,266	0,260	0,264

Деякі розходження у наших значеннях $R_1(i-j)$ (ОМК моделювання) та відповідними величинами, які отримані із експериментальних даних та МД моделювання можна пояснити наступним чином. У методі ОМК, на відміну від методу МД, не задається потенціал міжатомної взаємодії, який може враховувати існування $d(Mn)-p(Al)$ електронної гібридизації, що обумовлює

скорочення відстаней Al-Mn. Природа генерації структурних моделей за метод ОМК є статистичною, тому зі всіх можливих моделей, що адекватно описують експериментальний СФ, з більшою імовірністю будуть реалізовуватись більш розупорядковані конфігурації. Для кожної найбільш імовірної парціальної міжатомної відстані в локальному оточенні атомів існує певний діапазон значень, в рамках якого відхилення між експериментальним та модельним СФ може бути майже однакове. Найбільшу імовірність реалізації буде мати та модель, у якій парціальні міжатомні відстані (в межах вказаних діапазонів) відрізнятимуться найменше. Моделі, одержані методом ОМК, дали змогу відобразити загальний принцип побудови локального порядку у розплавах Al-Mn, згідно якого найкоротші відстані реалізуються між різносортовними атомами, дещо більші – між атомами Al, а найбільші – між атомами Mn. Це свідчить про адекватну реконструкцію структури бінарних розплавів на основі експериментальних даних.

Також можна зазначити, що у нейтронодифракційних експериментах [113,114] для розрахунку парціальних характеристик розплавів Al-Mn використовували заміщення атомів Mn на суміш Fe і Cr. Відомо, що ентальпії змішування для розплавів Al-Fe [272] та Al-Cr [267] мають більш від'ємні значення, ніж для розплавів Al-Mn [213]. Отже, в розплаві атоми Fe і Cr сильніше взаємодіють з атомами Al, що сприяє реалізації більш коротких відстаней Al-ПМ. За рахунок такого ефекту, представлені у табл. 3.2 експериментальні відстані $R_1(\text{Al-Mn})$, можуть приймати менші значення.

На основі моделей розплавів Al-Mn було побудовано криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом ($P(\theta)$) для найближчого оточення атомів. На рис. 3.7 представлено криві розподілу кута у зв'язках Al-Al-Al (а), Al-Mn-Al (б), Mn-Al-Mn (в), Mn-Mn-Mn (г) для окремих бінарних розплавів. У випадку розподілів $P(\theta)$ у зв'язках Al-Al-Al та Al-Mn-Al спостерігається незмінність форми та положення піків із зміною складу розплавів (за виключенням розплаву $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{70}$), а також подібність цих розподілів (рис. 3.7а,б) між

собою, що свідчить про подібність розподілу атомів Al у локальному оточенні Al та Mn. Положення та форма піків кривих $P(\Theta)$ свідчить про реалізацію щільного некристалічного пакування атомів, що є характерною властивістю рідких металів [229]. Зауважимо, що криві $P(\Theta)$ для зв'язків Al-Al-Al (рис. 3.7а) подібні до відповідної кривої для рідкого алюмінію [195]. Зміна кривих $P(\Theta)$ у зв'язках Al-Al-Al та Al-Mn-Al при переході від розплаву $Al_{50}Mn_{50}$ до $Al_{30}Mn_{70}$, вірогідно, пов'язана з перебудовою локального оточення атомів при переході від бінарних розплавів на основі Al до розплавів на основі Mn.

Форма кривих $P(\Theta)$ у зв'язках Mn-Al-Mn (рис. 3.7в) та Mn-Mn-Mn (рис. 3.7г) залежить від складу розплаву. У першу чергу це пов'язано зі

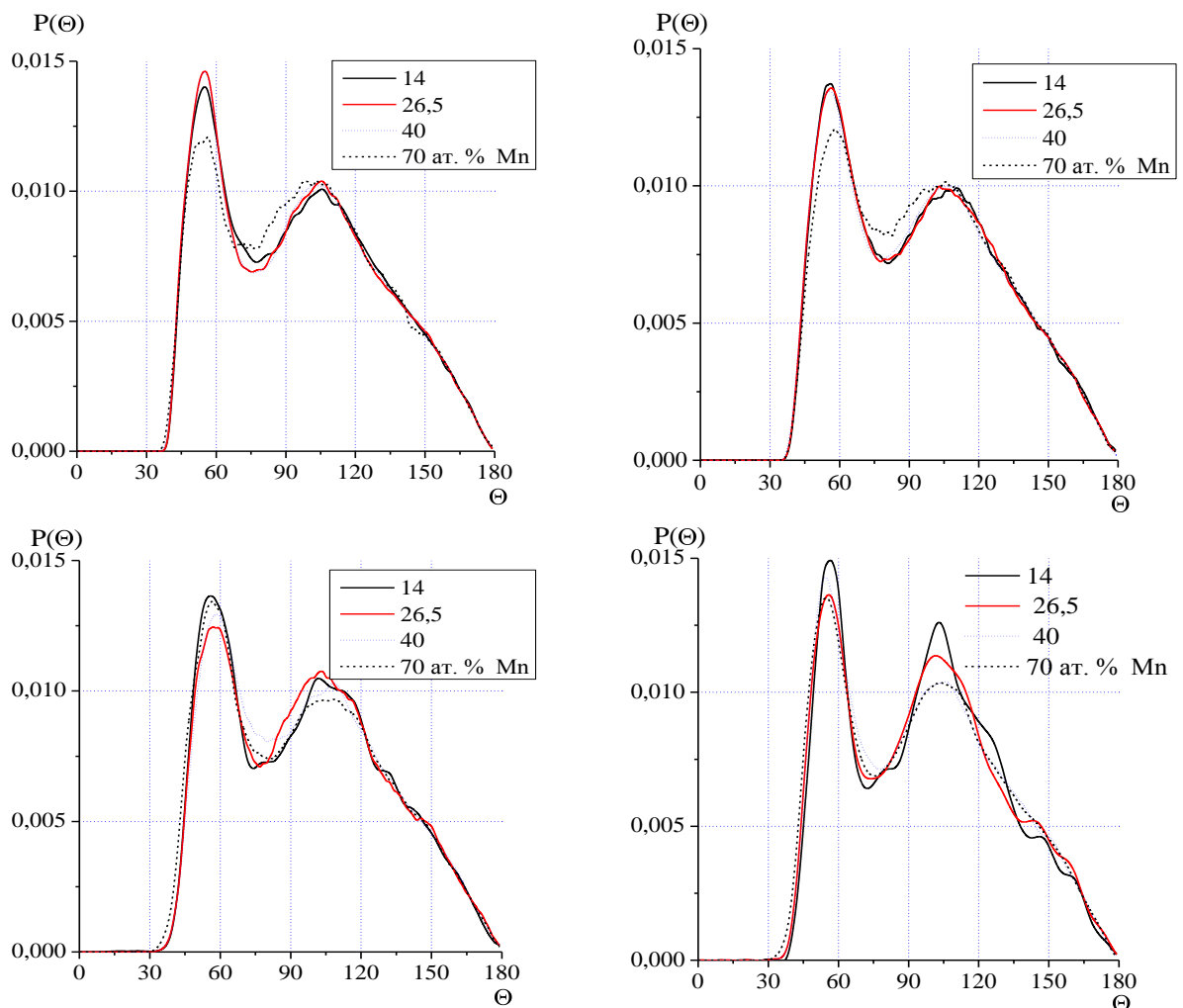


Рис. 3.7. Криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом $P(\Theta)$ для розплавів системи Al-Mn: Al-Al-Al (а), Al-Mn-Al (б), Mn-Al-Mn (в), Mn-Mn-Mn (г).

зменшенням висоти першого піка на ~ 57 град. та збільшенням висоти піка на ~ 108 град. при збільшенні вмісту Mn до 26,5 ат.%. При подальшому збільшенні вмісту перехідного металу у розплавах фіксується зворотна тенденція, що свідчить про концентраційну залежність розподілу атомів Mn у локальному оточенні атомів розплаву. Таким чином, основні зміни локальної структури розплавів Al-Mn в області складів багатих алюмінієм пов'язані зі зміною розташування атомів Mn у локальному оточенні атомів.

Структурні моделі бінарних розплавів досліджували за допомогою методу Вороного-Делоне. Для всіх структурних моделей розплавів отримані криві розподілу коефіцієнту сферичності $P(K_{\text{сфер}})$ для ПВ, побудованих навколо атомів Al та Mn. На рис. 3.8а, б показано концентраційні залежності математичного сподівання $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та середньоквадратичного відхилення $\sigma_{\text{сфер}}$ цих розподілів. Низькі значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ одночасно із високими значеннями $\sigma_{\text{сфер}}$ свідчать про низьку щільність пакування атомів для розплавів із вмістом мангану $\leq 26,5$ ат.%, що особливо характерно для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$.

Слід звернути увагу на той факт, що для розплавів із вмістом мангану менше 50 ат.% характерною є певна відмінність у локальному оточенні

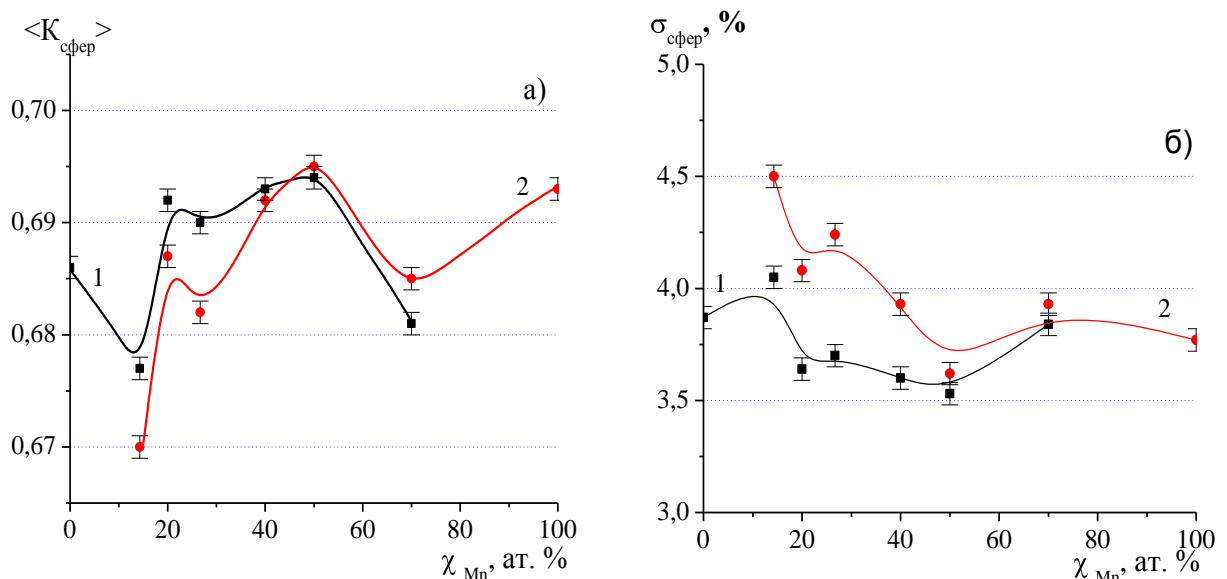


Рис. 3.8. Концентраційні залежності значень $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ (а) та $\sigma_{\text{сфер}}$ (б) розподілів $K_{\text{сфер}}$ для ПВ, які побудовані навколо атомів Al (1) та Mn (2).

атомів Al і Mn, яка проявляється у відмінності концентраційних залежностей величин $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$ для ПВ, побудованих навколо цих атомів. Схожий результат можна одержати, аналізуючи криві розподілу об'єму поліедрів Вороного. На рис. 3.9 представлено криві розподілу об'ємів ПВ для структурних моделей розплавів $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ та $\text{Al}_{50}\text{Mn}_{50}$, що характеризуються екстремальними значеннями величин $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$. Менша дисперсія кривих для розплаву $\text{Al}_{50}\text{Mn}_{50}$ свідчить про більш однорідне локальне оточення атомів розплаву у порівнянні із $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$. На відміну від $\text{Al}_{50}\text{Mn}_{50}$, криві $P(V)$ для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ демонструють менше значення середнього об'єму, який припадає на атоми Mn, у порівнянні з атомами Al. Це можна пояснити суттєвою різницею міжатомних відстаней Al-Mn та Mn-Mn.

Значна відмінність між відстанями до найближчих сусідів спричиняє відхилення поліедрів Вороного, побудованих навколо атомів Mn, від сферичної форми, в результаті чого реалізуються більш екстремальні значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$, ніж для ПВ, побудованих навколо атомів Al.

Підсумовуючи проведений аналіз можна стверджувати, що в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію (а точніше при $\chi_{\text{Mn}} \leq 26,5$ ат.%) локальна структура розплавів характеризується більшою різноманітністю, що приводить до зниження щільності пакування атомів. Крім того, в цій області спостерігається суттєва відмінність між характером локального оточення атомів Mn та Al.

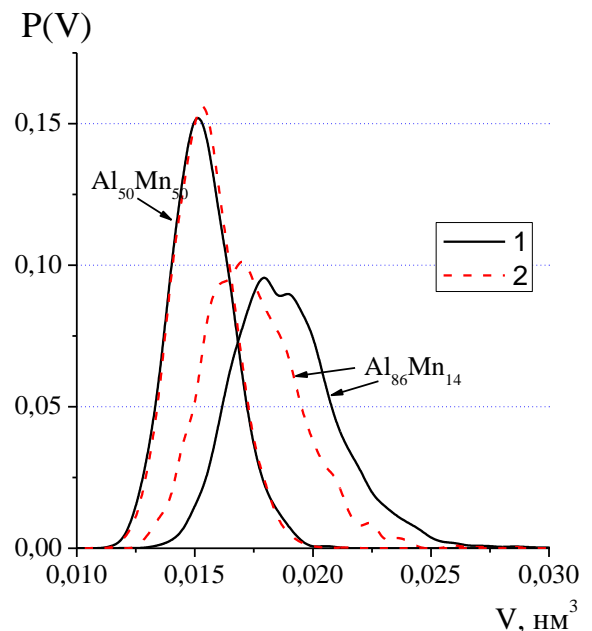


Рис. 3.9. Криві розподілу об'ємів ПВ, які побудовано навколо Al (1) та Mn (2).

Наявність висококутового напливу на другому піку СФ розплавів Al-Mn, зазвичай, пов'язують з існуванням ікосаедричного локального впорядкування атомів [113,114,116]. Раніше, для встановлення такого типу впорядкування у структурних моделях розплавів, проводився аналіз топологічних індексів поліедрів Вороного [115,116]. У пізніших дослідженнях [117,118] широко використовують так званий аналіз найближчих сусідів (common-neighbor (CN) analysis). Наші дослідження показали, що складна форма другого піку обумовлена політетраедричним пакуванням атомів у розплаві, в рамках якого існують елементи симетрії п'ятого порядку, а також згаданий вище ікосаедричний ближній порядок. Більш детально ці дослідження та одержані за допомогою них висновки висвітлені у заключному розділі дисертації.

Для дослідження політетраедричних утворень в розплавах структурні моделі розбивались на симплекси Делоне. Кожен із симплексів Делоне (четвірка атомів, що утворюють елементарну порожнину у атомній системі) пов'язаний з чотирма своїми сусідами, утворюючи сітку Вороного. На цієї сітки було досліджено політетраедричні кластери: атомні угруповання, що містили більш ніж два слабдеформованих тетраедри, які об'єднуються один з одним по гранях. При цьому виділялись тільки ті вузли (центри симплексів) і зв'язки (між суміжними центрами симплексів, що мають спільну грань), для яких значення міри тетраедричності складало $T \leq 0,018$ (рівняння (3.14)). Це значення відповідає положенню мінімуму на розподілі величини T для нагрітого кристалу ГЦК-гратки і приймається як калібрована міра [229].

Найбільш типові форми політетраедричних кластерів у досліджених розплавах наведені на рис. 3.10. Одними із найбільш поширених є лінійні кластери (рис. 3.10а), що можуть вміщувати до 8–12 квазідосконалих СД. Такому об'єднанню слабдеформованих тетраедрів відповідає атомне формування, яке у літературі називають спіраллю Бурдейка (рис. 3.10б). Лінійні політетраедричні кластери утворюються навіть при невисокій щільності пакування атомів у розплавах. При збільшенні щільності

пакування зростає частка атомів, що беруть участь у формуванні щільного некристалічного пакування в результаті чого слабдеформовані тетраедри об'єднуючись по гранях утворюють п'ятичленні кільця (рис. 3.10в). Такому об'єднанню квазідосконалих симплексів відповідає пентагональна біпіраміда (рис. 3.10г) (декаедр), яка є складовою частиною ікосаедричного атомного кластера. Подальше збільшення розмірів таких кластерів відбувається за рахунок об'єднання декаедрів (рис. 3.10д), що приводить до утворення компактних політетраедричних кластерів ікосаедричного типу (рис. 3.10е).

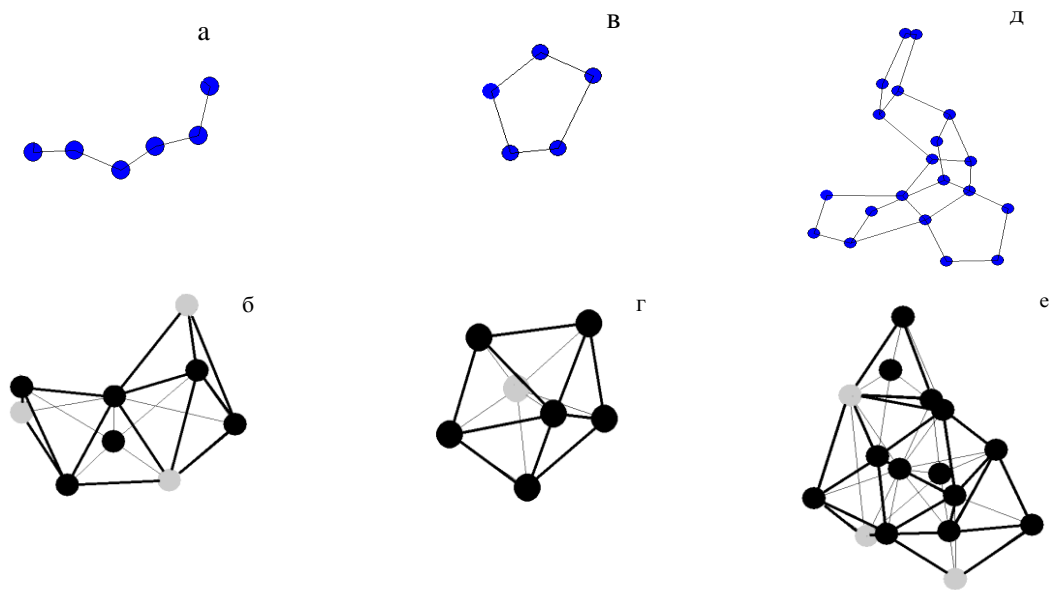


Рис. 3.10. Політетраедричні кластери у структурній моделі розплаву $Al_{50}Mn_{50}$: лінійний кластер (а, б), декаедр (в, г), об'єднання декількох декаедрів (д, е). Вверху зображено центри слабдеформованих тетраедрів, знизу – відповідні атомні кластери (Al – чорний, Mn – сірий).

Аналіз структурних моделей розплавів Al-Mn показав високий процентний вміст атомів (від 5,5 до 11 %) у політетраедричних кластерах з симетрією п'ятого порядку. Найменший вміст кластерів із декаедрами зафіксовано для розплаву $Al_{86}Mn_{14}$, а максимальний для розплаву $Al_{50}Mn_{50}$, що свідчить про взаємозв'язок щільності атомного пакування та присутністю політетраедричних кластерів із пентагональною симетрією. (рис. 3.11)

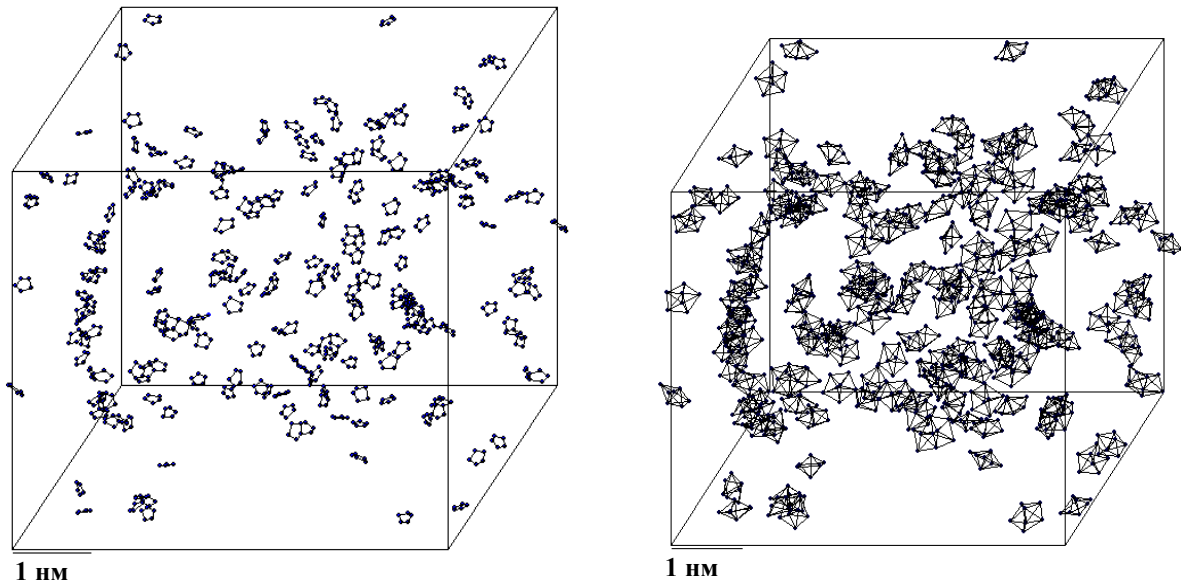


Рис. 3.11. Модельна комірка для розплаву $\text{Al}_{50}\text{Mn}_{50}$: виділені центри СД, що утворюють пентагональні кільця (а) та відповідні атомні кластери (б).

Локальна структура кристалічних та квазікристалічних фаз системи Al-Mn в області складів багатих алюмінієм у певній мірі корелює з локальною структурою досліджених розплавів. Це, в першу чергу, стосується хімічного локального атомного впорядкування (переважній координації атомів Mn атомами Al), наявності коротких зв'язків у координаціях Al-Mn та присутності політетраедричних атомних пакувань із пентагональною симетрією. Наприклад, у кристалічній структурі Al_6Mn (Cmcm) кожен атом Mn оточений 10 атомами Al на відстані 0,2435–0,264 нм, а контакти Mn-Mn взагалі відсутні [273]. Відстані між атомами Al знаходяться в діапазоні від 0,257 до 0,288 нм. Схожа картина спостерігається і для $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ ($P\bar{1}$), де атоми Mn також оточені 10 атомами Al на відстанях 0,242 - 0,282 нм [256]. Для обох кристалічних структур координаційним поліедром атома Mn є ікосаедр з двома віддаленими вершинами. Для гексагональної структури $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ ($P6_3/mmc$) також є характерною ікосаедрична координація атомів Mn, в якій 10 атомів Al знаходяться на відстанях 0,242–0,268 нм від центрального атома, а 2 атоми Mn – на 0,27 нм [274]. Координаційними поліедрами Al є 13-атомний псевдополіедр Франка-Каспера, 14-атомний

поліедр Франка-Каспера та ікосаедр, які мають симетрію п'ятого порядку. Переважно ікосаедричне оточення атомів реалізується у кристалічних структурах λ - Al_4Mn ($P6_3/m$) [275] та μ - Al_4Mn ($P6_3/mmc$) [256]. Наприклад, із 104 атомів Mn в елементарній комірці λ - Al_4Mn 102 атоми мають ікосаедричне оточення.

3.2. Розплави системи Al-Fe.

Діаграма стану системи Al-Fe в містить велику кількість сполук (рис. 3.11): m - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Al_3Fe), Al_5Fe_2 , Al_2Fe , AlFe , AlFe_3 , детальний опис яких показано у [215, 242, 276]. Також існують метастабільні фази: Al_6Fe ($Cmcm$), Al_9Fe_2 ($P2_1/a$), o - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($Immm$). Методом загартування із розплаву було отримано ікосаедричну (I) та декагональну (D_3 , D_4 з періодом 1,24 нм) квазікристалічні фази [244] при 15 - 25 ат. % Fe [277]. Апроксимантами квазікристалічних фаз є сполуки m - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, o - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ та Al_5Fe_2 .

Для дослідження були приготовлені сплави з вмістом 14, 18, 22, 30 та 45 ат.% Fe, фазовий склад яких узгоджувався з діаграмою стану. Наприклад, сплави складу $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$, $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$ та $\text{Al}_{78}\text{Fe}_{22}$ містили фази $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ та Al (рис. 3.12), а сплав $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{30}$ складався виключно із фази Al_5Fe_2 . Відсутність для зразку $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{30}$ фази Al_2Fe можна пояснити її малим вмістом.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Fe з вмістом 14, 22, 30 та 45 ат. % Fe при температурах на 50 К, 150 та 250 К вище температури

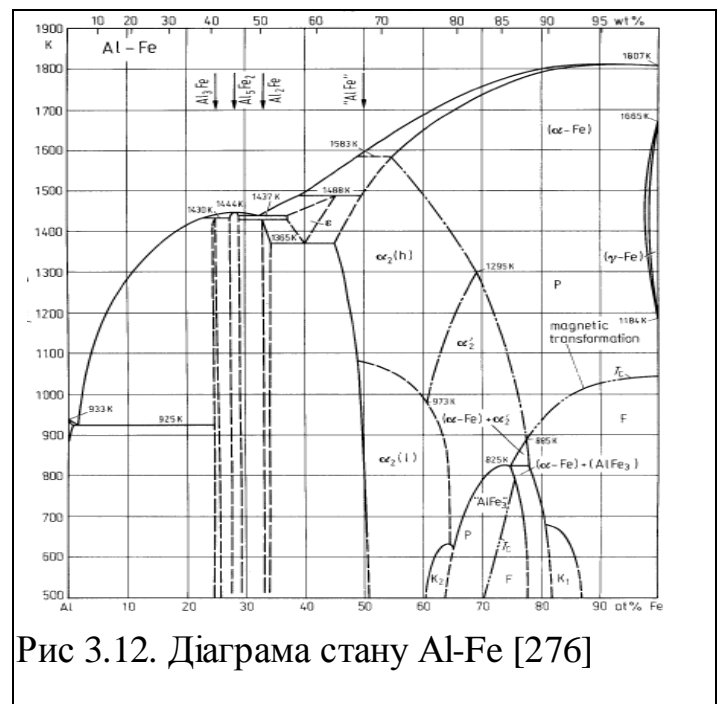


Рис 3.12. Діаграма стану Al-Fe [276]

лінії ліквідус T_L [278], із вмістом 18 та 45 ат. % Fe тільки при $T_L + 50$ К. Обрані склади корелюють із областю існування квазікристалічних фаз та їх апроксимантів. Експериментальні криві СФ та ФПРА для бінарних розплавів Al-Fe наведені на рис. 3.13.

Як і для розплавів Al-Mn, в розплавах Al-Fe зафіксовано передпик в інтервалі $10 \text{ nm}^{-1} < S < 20 \text{ nm}^{-1}$ та високо кутова асиметрія другого піку кривих СФ (рис. 3.13). Остання особливість особливо чітко виявляється на кривій СФ рідкого заліза, що пояснюється в літературі існуванням ІБП.

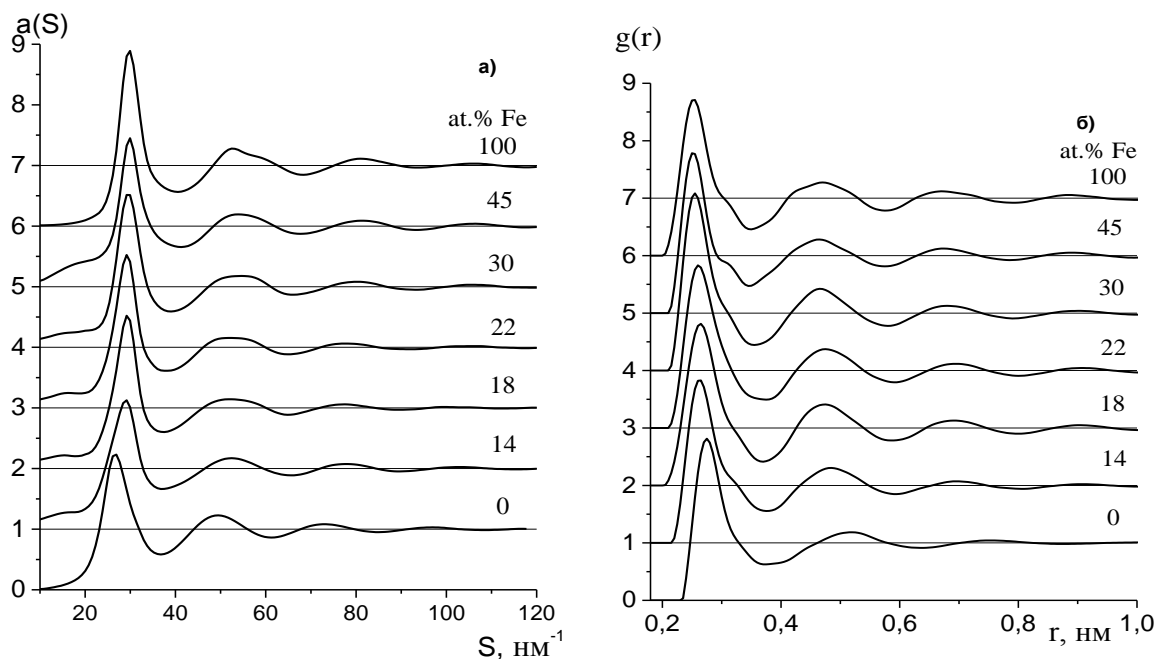


Рис. 3.13. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Fe при температурах на 50 К вище ліквідус.

Положення першого піку на кривих СФ та ФПРА (S_1 , R_1), передпіку та мінімальної відстані кореляції (S_p , R_p), а також значення КЧ (Z_1) отриманого із експериментальної КРРА, наведені у табл. 3.3.

Передпик ідентифікує середній порядок у розплаві, який можна охарактеризувати двома величинами: мінімальною відстанню кореляції (R_p) між певними структурними одиницями та протяжністю області їх впорядкованого розташування (L) (див. рівн. (1.20) та (1.21)).

Таблиця 3.3. Структурні параметри СФ та ФПРА розплавів системи Al-Fe.

n_{Fe} , ат. %	T , К	S_1 , нм ⁻¹	S_p , нм ⁻¹	R_1 , нм	R_p , нм	Z_1
0	973	$26,7 \pm 0,1$	–	$0,278 \pm 0,002$	–	$10,5 \pm 0,2$
14	1433	29,2	$15,0 \pm 0,5$	0,265	$0,52 \pm 0,2$	10,0
	1533	29,2	15,0	0,265	0,52	9,3
	1633	28,4	15,0	0,266	0,52	9,2
18	1463	29,2	15,5	0,263	0,50	10,3
22	1453	29,2	15,5	0,260	0,50	10,7
	1553	29,2	15,5	0,260	0,50	10,2
	1653	29,2	15,0	0,262	0,52	10,0
30	1493	29,9	15,0	0,256	0,52	10,3
	1593	29,1	15,0	0,256	0,52	9,4
	1693	29,1	15,0	0,256	0,52	9,2
45	1573	29,9	16,2	0,254	0,48	11,0
100	1833	29,8		0,257	0	12,9

Згідно таблиці 3.3 значення R_p знаходиться в околі $0,5 \pm 0,2$ нм, а оцінка величини L дає величину приблизно у два рази більшу $0,9 \pm 0,1$ нм. Як видно із рис. 3.12-3.13 при переході від рідкого Al до розплаву $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ має місце зміна положення та форми піків на СФ та ФПРА. При цьому відбувається помітне скорочення найбільш імовірної найближчої міжатомної відстані R_1 , величина якої продовжує зменшуватись із ростом вмісту Fe. Найкоротші міжатомні відстані реалізуються для $\text{Al}_{55}\text{Fe}_{45}$, склад якого близький до еквіатомного. Така поведінка R_1 корелює із концентраційними залежностями термодинамічних та фізико-хімічних властивостей розплавів Al-Fe [204, 209, 276, 280], що вказують на наявність сильної взаємодії між атомами Al та Fe.

Підвищення температури дослідження бінарних розплавів призводить до зменшення координаційного числа та незначного збільшення значення R_1 (табл. 3.3). Можна відмітити, що висота передпіку та перших максимумів на СФ та ФПРА зменшується із ростом температури (рис. 3.13б). Моделювання розплавів методом ОМК дає добре узгодження між експериментальними та модельними кривими структурного фактору рис. 3.14.

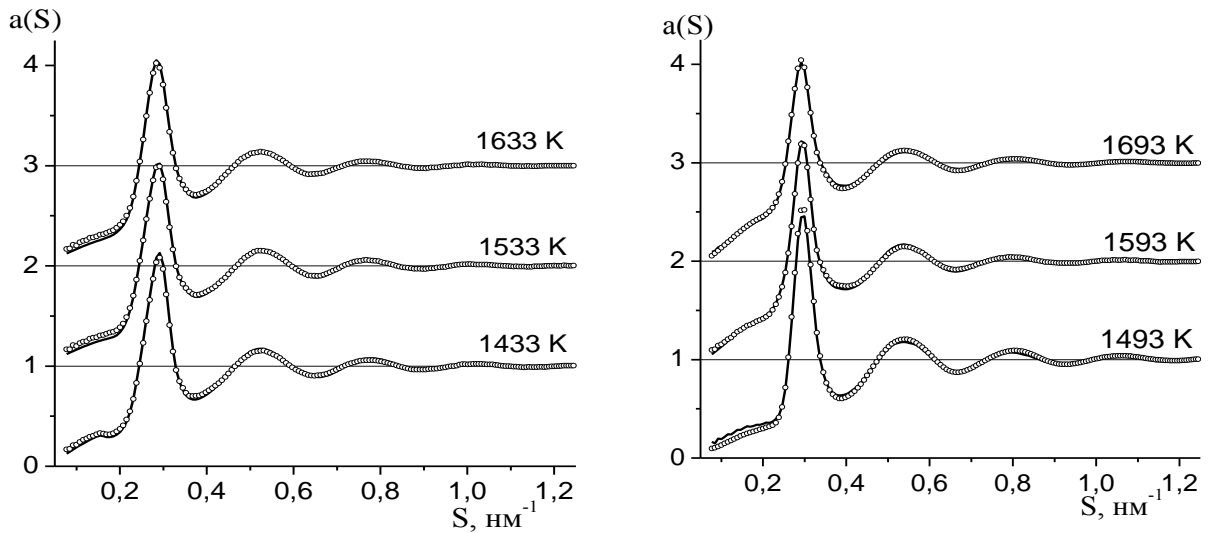


Рис. 3.14. Експериментальні ($\circ\circ\circ$) і модельні ($—$) криві СФ розплавів $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ (а) та $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{30}$ (б) при різних температурах дослідження.

Аналіз парціальних кривих $a_{ij}(S)$ та $g_{ij}(r)$ (рис. 3.15) показує, що при переході від рідкого Al до розплаву $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ відбуваються зміни кривих $a_{\text{AlAl}}(S)$ та $g_{\text{AlAl}}(r)$, як результат трансформації локальної структури атомів в алюмінієвій матриці. Разом з тим, невелика асиметрія малокутової гілки першого піку $a_{\text{AlAl}}(S)$ для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$, що співпадає з положенням першого піку СФ рідкого Al, дає можливість говорити про наявність елементів структури останнього для розплавів в інтервалі 0-14 ат. % Fe.

Передпик спостерігається тільки на парціальних СФ $a_{\text{FeFe}}(S)$ в інтервалі $1,55-1,6 \text{ nm}^{-1}$, що ідентифікує природу середнього порядку в розплавах обумовленого впорядкованим розташуванням атомів Fe в складі структурних одиниць, мінімальна відстань кореляції між якими становить $0,48-0,50 \text{ nm}$ (див. рівн. (1.20)). Отримане значення пояснює аномальну висоту другого піку кривих $g_{\text{FeFe}}(r)$. На кривих $a_{\text{AlFe}}(S)$ присутній так званий “премінімум” в області малих значень вектора дифракції S , існування якого, згідно [114], є результатом інтенсивної взаємодії між атомами Fe та Al. Згідно літературних даних [73] ймовірною причиною такої інтенсивної взаємодії у розплавах Al-Fe є орбітальна гібридизація між атомами Al та Fe.

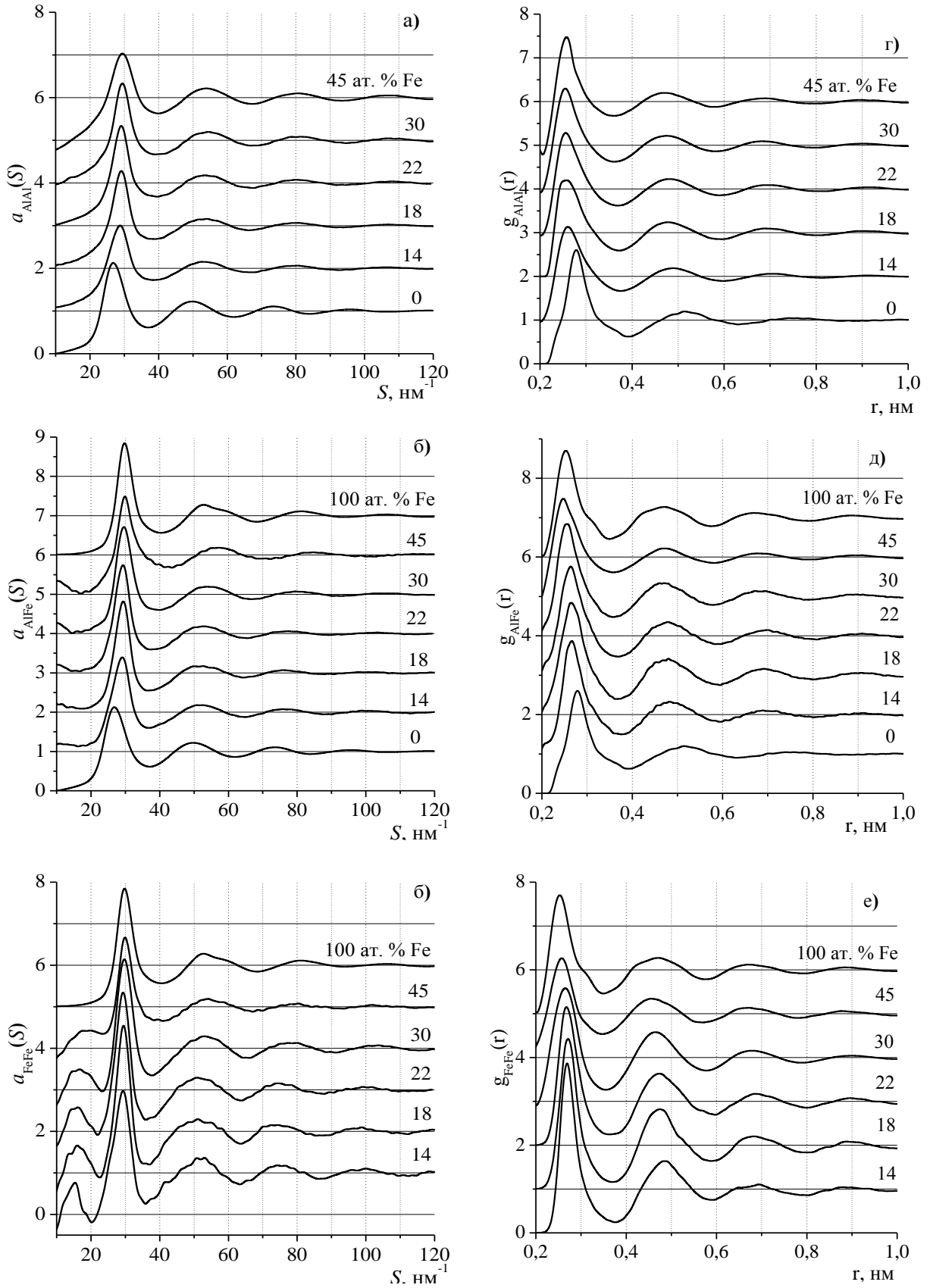


Рис. 3.15. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) бінарних розплавів Al-Fe при температурах на 50 К вище ліквідус.

Про інтенсивну взаємодію між різносортними атомами також свідчать значення парціальних міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ (табл.3.4). Із збільшенням вмісту заліза значення $R_1(\text{Al-Fe})$ поступово зменшується, досягаючи найменшої величини в розплаві $\text{Al}_{55}\text{Fe}_{45}$. Можна відмітити суттєве скорочення міжатомних відстаней Al-Al при переході від рідкого алюмінію до розплаву $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$. З іншого боку, відстань $R_1(\text{Fe-Fe})$ має однакове значення для рідкого Fe та $\text{Al}_{55}\text{Fe}_{45}$. Таким чином, значні зміни експериментальних СФ та ФПРА при переході від рідкого Al до бінарних розплавів обумовлені скороченням відстаней у парах Al-Al та Al-Fe.

Табл.3.4 Значення $R_1(i-j)$ та параметру α_p для розплавів Al-Fe.

$n(\text{Fe}), \text{ ат.}\%$	T, K	$R_1(\text{Al-Al}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Al-Fe}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Fe-Fe}), \text{ нм}$	α_p
0	973	$0,278 \pm 0,2$	–	–	–
14	1433	0,264	0,265	0,269	-0,013
18	1463	0,263	0,263	0,271	-0,022
22	1453	0,260	0,260	0,268	-0,024
30	1493	0,258	0,254	0,262	-0,029
45	1573	0,258	0,251	0,257	-0,032
100	1833		–	0,257	–

Про наявність хімічного локального впорядкування у структурних моделях розплавів Al-Fe також свідчать значення параметру Уорена–Куолі (α_p) (табл. 3.4), які корелюють з величиною α_p (-0,048) отриманою при МД-моделюванні розплаву Al_5Fe_2 в роботі [73]. Від'ємні значення α_p та короткі міжатомні відстані $R_1(\text{Al-Fe})$ вказують на пріоритетний вплив гетероатомних взаємодій на формування структури розплавів Al-Fe. Можна відмітити, що квазікристалічні I, D, а також кристалічні Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ та Al_2Fe фази характеризуються переважною координацією між різносортними атомами, що корелює із хімічним локальним порядком у Al-Fe розплавах.

Із розбиття структурних моделей розплавів на ПВ були розраховані значення математичного сподівання ($\langle K_{\text{сфер}} \rangle$) та середньоквадратичного відхилення ($\sigma_{\text{сфер}}$) розподілів $K_{\text{сфер}}$ (табл. 3.5). Встановлено їх немонотонну концентраційну залежність при температурах поблизу лінії ліквідус, яка

корелює із даними одержаними для розплавів Al-Fe. При переході від рідкого Al до розплаву $Al_{86}Fe_{14}$ значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ зменшується, а $\sigma_{\text{сфер}}$ – зростає, що свідчить про зменшення щільності пакування атомів. Подальший ріст вмісту Fe у розплавах зумовлює зворотні зміни отриманих характеристик, вказуючи на зростання щільності пакування, максимум якого досягається для $Al_{70}Fe_{30}$. Для розплаву $Al_{55}Fe_{45}$ щільність пакування знову зменшується, особливо в локальному оточенні атомів Fe (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. Значення параметрів розподілу $K_{\text{сфер}}$ та кількості атомів у полі тетраедричних кластерах ікосаедричної типу ξ для розплавів Al-Fe.

$n(\text{Fe}), \text{ ат.}\%$	Т, К	Al		Fe		$\xi, \%$
		$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	
0	973	$0,686 \pm 0,001$	$3,9 \pm 0,05$	–	–	$4,5 \pm 0,5$
14	1433	0,670	4,8	0,674	4,9	5,0
	1533	0,667	4,9	0,671	5,0	4,0
	1633	0,667	5,0	0,670	5,0	3,5
18	1463	0,679	4,9	0,685	4,8	11,0
22	1453	0,686	4,3	0,689	4,2	11,5
	1553	0,684	4,4	0,688	4,5	10,0
	1653	0,681	4,4	0,683	4,5	6,5
30	1493	0,689	4,1	0,690	4,1	13,0
	1593	0,683	4,2	0,670	4,6	6,0
	1693	0,680	4,2	0,667	4,7	3,5
45	1573	0,686	4,1	0,678	4,2	6,7
100	1833	–	–	0,695	4,0	11,5

Додатково було здійснено розбиття структурних моделей Al-Fe на симплекси Делоне та досліджено кластери, у яких слабдеформовані тетраедри формують пентагональні кільця. Кількість атомів у виділених політетраедричних кластерах (ξ) наведено в Табл. 3.5. Основною структурною одиницею таких кластерів є пентагональна біпіраміда (декадр) (рис. 3.16а). Найбільші значення ξ спостерігаються для розплавів $Al_{82}Fe_{18}$, $Al_{78}Fe_{22}$, $Al_{70}Fe_{30}$, які характеризуються високою щільністю атомного

пакування. При цьому у структурних моделях бінарних розплавів декаедри об'єднуючись формують кластери: слабдеформовані ікосаедри із атомом у центрі та протяжні структури ікосаедричного типу (рис.3.16 б,в). Отримані результати узгоджуються із локальним атомним впорядкуванням квазікристалічних та інтерметалічних фаз.

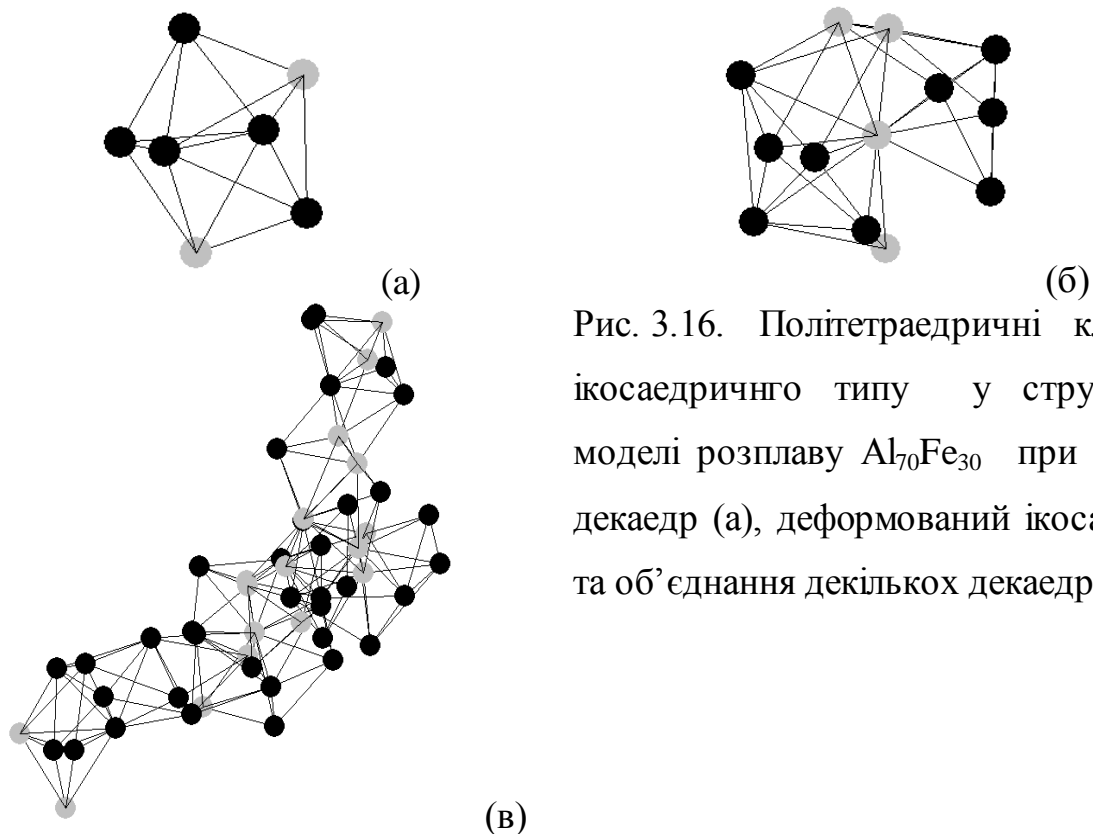


Рис. 3.16. Політетраедричні кластери ікосаедричного типу у структурній моделі розплаву $Al_{70}Fe_{30}$ при 1493 К: декаедр (а), деформований ікосаедр (б) та об'єднання декількох декаедрів (в).

Відомо, що ближній порядок у кристалічних фазах Al_5Fe_2 , $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe) та Al_2Fe характеризується наявністю ікосаедрів та поліедрів Франка-Каспера [280, 281], які теж можна віднести до політетраедричних кластерів із пентагональною симетрією.

Про близькість локальної атомної структури розплавів в концентраційному інтервалі від 14 до 30 ат. % Fe та інтерметалідів Al_2Fe , Al_3Fe вказують також результати аналізу складу політетраедричних кластерів ікосаедричного типу у розплавах Al-Fe. Для розплавів $Al_{86}Fe_{14}$, $Al_{82}Fe_{18}$ вміст компонентів у таких кластерах (24-27 ат.% Fe) приблизно відповідає стехіометрії $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe). У випадку розплавів $Al_{78}Fe_{22}$, $Al_{70}Fe_{30}$ вміст компонентів (31-38 ат.% Fe) близький до Al_2Fe . Як видно з отриманих

даних політетраедричні кластери у розглянутих розплавах мають підвищений вміст Fe у порівнянні із складами розплавів. Це може бути пов'язано із узгодженням високої щільності пакування із інтенсивною взаємодією між різносортними атомами, що зумовлює входження атомів Fe у такі формування. Подальший ріст інтенсивності взаємодії між різносортними атомами, що має місце для розплаву $Al_{55}Fe_{45}$, призводить до зменшення щільності пакування та кількості політетраедричних кластерів. При цьому склад кластерів близький до стехіометрії розплаву.

Підвищення температури призводить до зменшення щільності пакування атомів, на що вказують зростання значення $\sigma_{\text{сфер}}$ та зменшення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$. При цьому досить помітно зменшується кількість атомів, які формують щільні некристалічні кластери з ікосаедричною симетрією (ξ). Отже, на формування політетраедричних кластерів у розплавах Al-Fe впливає два фактори: температура та зміна складу. Підвищення температури та суттєве скорочення відстаней між різносортними атомами зумовлюють зменшення щільності пакування, що впливає на утворення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу.

3.3. Розплави системи Al-Co.

Діаграма стану бінарної системи Al-Co при високому вмісті алюмінію (рис. 3.17) характеризується наявністю багатьох інтерметалічних сполук [215,242,244,249]: Al_9Co_2 , M- $Al_{13}Co_4$, O- $Al_{13}Co_4$, Al_5Co_2 , високотемпературні фази Y та Z (характеризується значними розмірами елементарної комірки: $a = 3,984$, $b = 0,8148$, $c = 3,223$ нм, $\beta = 107,97^\circ$). У бінарній системі Al-Co окрім кристалічних сполук при загартовуванні з рідкого стану одержана метастабільна декагональна фаза (D-фаза) з різною періодичністю вздовж осі 10-го порядку. Детальні дослідження загартованих зразків [282,283] свідчать про те, що однофазні квазікристалічні зразки формуються з розплавів, склад яких близький до $Al_{73}Co_{27}$.

При більшому вмісті алюмінію разом із D-фазою утворюється також фаза $M-Al_{13}Co_4$, а при меншому – Al_5Co_2 . В концентраційному інтервалі, що позначено на рис. 3.17 суцільною лінією, утворюється декагональна фаза, яка характеризується періодичністю 0,8 нм вздовж осі 10-го порядку (D_2). При загартовуванні розплавів з більш високим вмістом алюмінію утворюються декагональні квазікристали (D_3 і D_4) з періодичністю 1,2 і 1,6 нм [284].

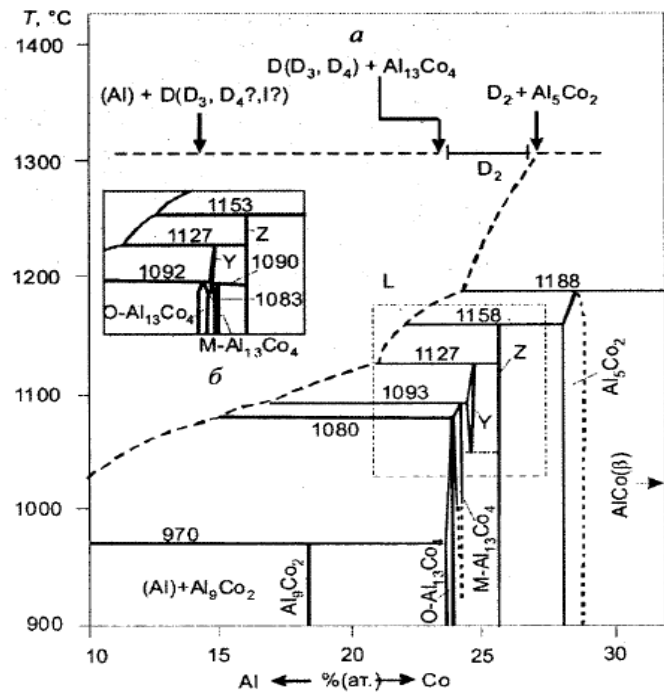


Рис 3.17. Частина діаграми Al-Co, що відповідає діапазону формування квазікристалічних фаз [196].

Структура кристалічних апроксимантів ($M-Al_{13}Co_4$ та Z-фаза) тісно пов'язана зі структурою D_2 -фази, про що свідчить, наприклад, подібність їх електроннограм [285]. Апроксимантами декагональної фази є також $O-Al_{13}Co_4$, Al_5Co_2 та Y-фаза. Можна відмітити, що координаційним поліедром для частини атомів Co в структурі Al_5Co_2 та частини атомів Al в структурі Al_9Co_2 є деформований ікосаедр [65]. Структура $M-Al_{13}Co_4$ характеризується наявністю декагональних кілець, у яких чергуються зв'язки Al-Co [286].

Для дослідження були виплавлені сплави з вмістом 10, 14, 18, 20, 23,5, 26, 28,5, 38, 70 і 80,5 ат.% Co та проведено їх рентгенофазовий аналіз при кімнатній температурі. В цілому, фазовий склад зразків відповідав діаграмі стану системи Al-Co. Відхилення від діаграми стану спостерігалися лише для зразків із вмістом 23,5 та 28,5 ат.% Co. Так, сплав $Al_{76,5}Co_{23,5}$ окрім основної фази $M-Al_{13}Co_4$ додатково містив фазу Al_9Co_2 , а в зразку з вмістом 28,5 ат.% Co окрім основної фази Al_5Co_2 було ідентифіковано фазу AlCo, що

може бути обумовлено нерівноважними умовами кристалізації цих сплавів.

Рентгенодифракційне дослідження бінарних розплавів Al-Co проведено при температурах на ~ 50 К вище лінії ліквідус [287,288]. Отримані криві СФ (рис. 3.18) та ФПРА (рис. 3.19) характеризуються помітною зміною форми та положення піків у відносно невеликому концентраційному інтервалі 0 - 23,5 ат.% Co , що певним чином корелює з діаграмою стану (рис. 3.17).

згідно якої в цій області складів існує низка низько симетричних інтерметалідів, що передбачає наявність елементів ковалентної взаємодії між різносортними атомами. І навпаки, при переході від розплаву $Al_{80,5}Co_{19,5}$ до рідкого Co зміни форми кривих СФ та ФПРА суттєво менші. Для розплавів із

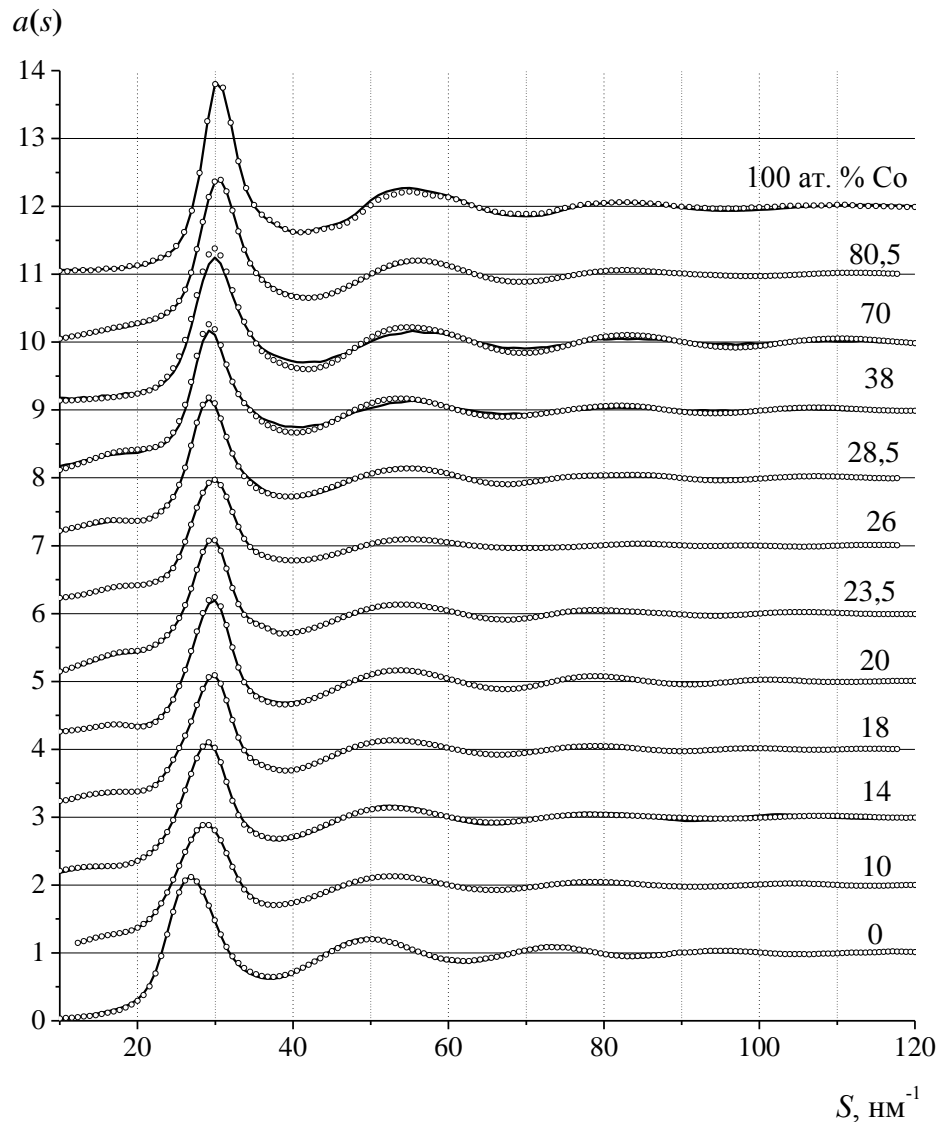


Рис. 3.18. Експериментальні (°) і модельні (—) СФ розплавів Al-Co.

вмістом 10 та 18 ат.% Co спостерігається асиметрія малокутової гілки першого піку кривих СФ в околі $S \sim 25 \text{ nm}^{-1}$, що узгоджується з положенням першого піку рідкого алюмінію та вказує на існування елементів структури рідкого алюмінію в зазначених розплавах.

Наявність такого типу впорядкування атомів алюмінію в інтервалі 0-18 ат.% Co може проявлятися двома шляхами. По-перше, у бінарних розплавах

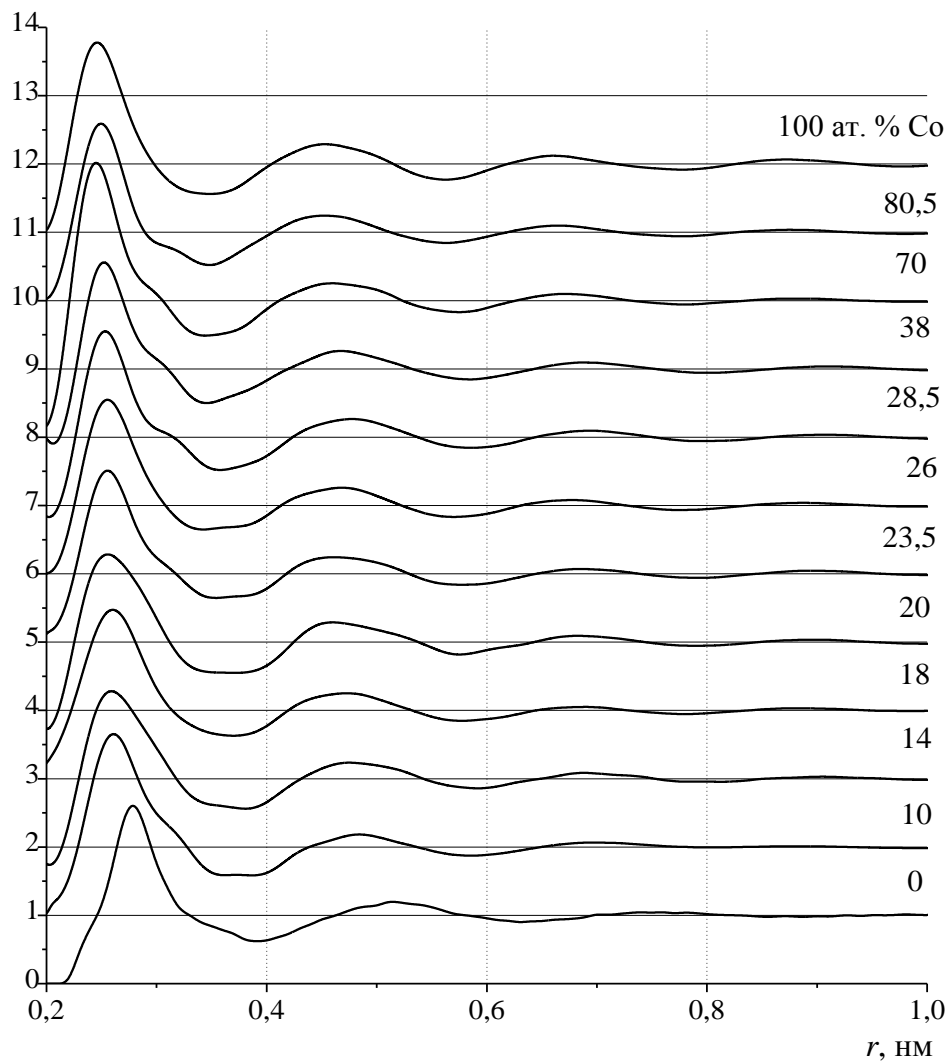


Рис. 3.19. Функції парного розподілу атомів бінарних розплавів Al-Co.

може бути присутня певна частина атомів Al, локальний порядок яких близький до такого у рідкому Al. По-друге, в локальному оточення атомів Al можуть знаходитись атоми кобальту в стехіометричному співвідношенні, що можливе за умови існування мікрогруповань типу структурно-однорідного

розчину на основі алюмінію. Разом з тим, враховуючи незначну асиметрію першого піку СФ, можна зробити висновок, що внесок розглянутих типів впорядкування атомів у локальний порядок бінарних розплавів є незначним.

Аналіз структурних параметрів S_1 та R_1 (табл. 3.6) підтверджує, що найбільш суттєві зміни характеру впорядкування атомів відбуваються при переході від рідкого Al до розплаву $Al_{90}Co_{10}$. З іншого боку, при переході від кобальту до $Al_{80,5}Co_{19,5}$ зазначені параметри практично не змінюються, що корелює із концентраційною залежністю параметрів S_1 та R_1 для бінарних розплавів Al-Mn та Al-Fe.

Таблиця 3.6. Структурні параметри бінарних розплавів Al-Co.

x_{Co} , ат. %	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	$a(S_p)$	R_p , нм
0	973± 5	26,7 ± 0,1	2,1	0,278 ± 0,002	-	-	-
10	1203	28,9	2,0	0,267	15,9 ± 0,5	0,08	0,49 ± 0,02
14	1443	29,1	2,15	0,260	15,1	0,14	0,51
18	1303	29,5	2,1	0,259	15,5	0,24	0,50
20	1403	29,6	2,25	0,255	17,5	0,29	0,44
23,5	1393	29,7	2,1	0,255	17,4	0,31	0,44
26	1473	29,9	2,0	0,254	17,0	0,25	0,45
28,5	1593	29,7	2,2	0,253	18,5	0,17	0,42
38	1823	29,7	2,3	0,251	17,5	0,28	0,44
70	1833	30,1	2,4	0,247	–	–	–
80,5	1573	30,4	2,4	0,248	–	–	–
100	1803	30,5	2,75	0,246	–	–	–

Отримані значення R_l та S_l суттєво відрізняються від адитивних, що корелює з фізико-хімічними та термодинамічними властивостями розплавів Al-Co, які характеризуються значною (до 17% при 1913 К) компресією мольних об'ємів [203], від'ємними відхиленнями активностей від адитивної залежності [268] та екстремальною залежністю ізотерми (1923 К) питомого електроопору [289] з максимальним значенням для еквіатомного складу.

Таким чином, фізико-хімічні властивості бінарних розплавів [290] вказують на існування інтенсивної взаємодії між атомами Al та Co. Разом з тим, первинний аналіз дифракційних даних не дає можливості безпосередньо встановити причини відхилення від адитивності концентраційної

залежності R_1 та S_1 . Більш детальне дослідження було здійснено за допомогою парціальних характеристик отриманих ОМК.

Характерною особливістю експериментальних кривих СФ є передпік в області значень вектора розсіювання $11\text{--}21\text{ nm}^{-1}$. На рис. 3.20 показано збільшену область передпіку на кривих СФ окремих розплавів Al-Co. максимальна висота якого спостерігається в розплаві з вмістом 23,5 ат.% Co, що відповідає інтерметалічній сполуці $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Передпік реєструється лише на кривих СФ розплавів з переважаючим вмістом алюмінію. Як і для, розглянутих раніше, розплавів Al-Mn та Al-Fe, з ростом вмісту кобальту спостерігається зміщення положення передпіку у бік більших значень вектора дифракції. За положенням передпіку проведено оцінку величини R_p (табл. 3.6), як однієї із характеристик середнього порядку в розплавах Al-Co.

Отримані результати узгоджуються із даними нейтронодифракційного дослідження розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ [122], де зафіксований передпік при $\sim 14\text{ nm}^{-1}$. Відмінність між нашими даними і результатами у [122,124] полягає у відсутності напливу на висококутовій гілці другого піку на СФ. З іншого

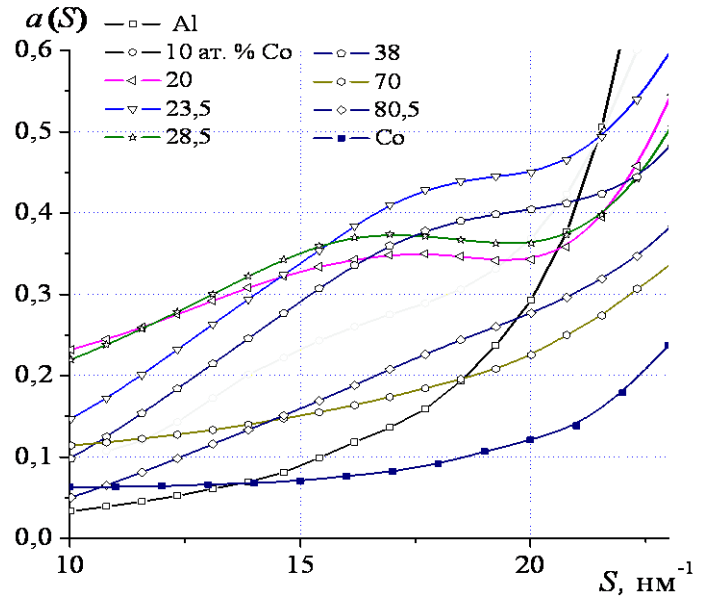


Рис. 3.20. Область передпіку на кривих СФ розплавів Al-Co: 0, 10, 20, 23,5, 28,5, 38, 70, 80,5 та 100 ат.% Co.

боку, складна форма другого піку зафіксована нами в трикомпонентних розплавах Al-Co-ПМ (ПМ = Ni, Cu) (див. розділі 4).

Розраховані парціальні криві СФ та ФПРА показані на рис. 3.21. Можна відмітити подібність кривих $a_{\text{CoCo}}(S)$ і $g_{\text{CoCo}}(r)$ для розплаву $\text{Al}_{80,5}\text{Co}_{19,5}$ та рідкого Co. З іншого боку, перехід від рідкого Al до $\text{Al}_{90}\text{Co}_{10}$ супроводжується значними змінами форми та положення піків на кривих $a_{\text{AlAl}}(S)$ та $g_{\text{AlAl}}(r)$, що підтверджує зроблені раніше висновки про значний вплив добавок ПМ на структуру рідкого алюмінію. Асиметрія мало кутової гілки першого піку загальних СФ, що має місце для розплавів з вмістом Co до 18 ат.% (рис.3.18), проявляється і на парціальних функціях $a_{\text{AlAl}}(S)$. Криві $g_{\text{AlAl}}(r)$ характеризуються асиметричною формою правої гілки першого піку, що корелює з положенням першого піку ФПРА рідкого Al (рис. 3.19).

Передпик реєструється лише на $a_{\text{CoCo}}(S)$ для розплавів із переважаючим вмістом Al, досягаючи максимального значення для $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$. Як видно з рис. 3.21, поява передпіку на СФ зумовлює збільшення висоти другого піку на $g_{\text{CoCo}}(r)$, що свідчить про збільшення ймовірності перебування атомів Co на відстанях 0,42–0,5 нм один від одного. Таким чином, існування передпіку на кривих СФ обумовлено кореляцією між атомами перехідного металу на відстанях, значення яких відповідає середньому порядку. Одержаний результат корелює з даними [122], де за допомогою експериментальних методів були отримані парціальні СФ для розплавів $\text{Al}_{13}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_4$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ та 0). У [122] встановлено, що передпик реалізується лише на $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, а функції $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ характеризуються однаковим співвідношенням висот першого та другого піків. На думку авторів, це досягається за рахунок витіснення атомів ПМ з першої координаційної сфери один одного.

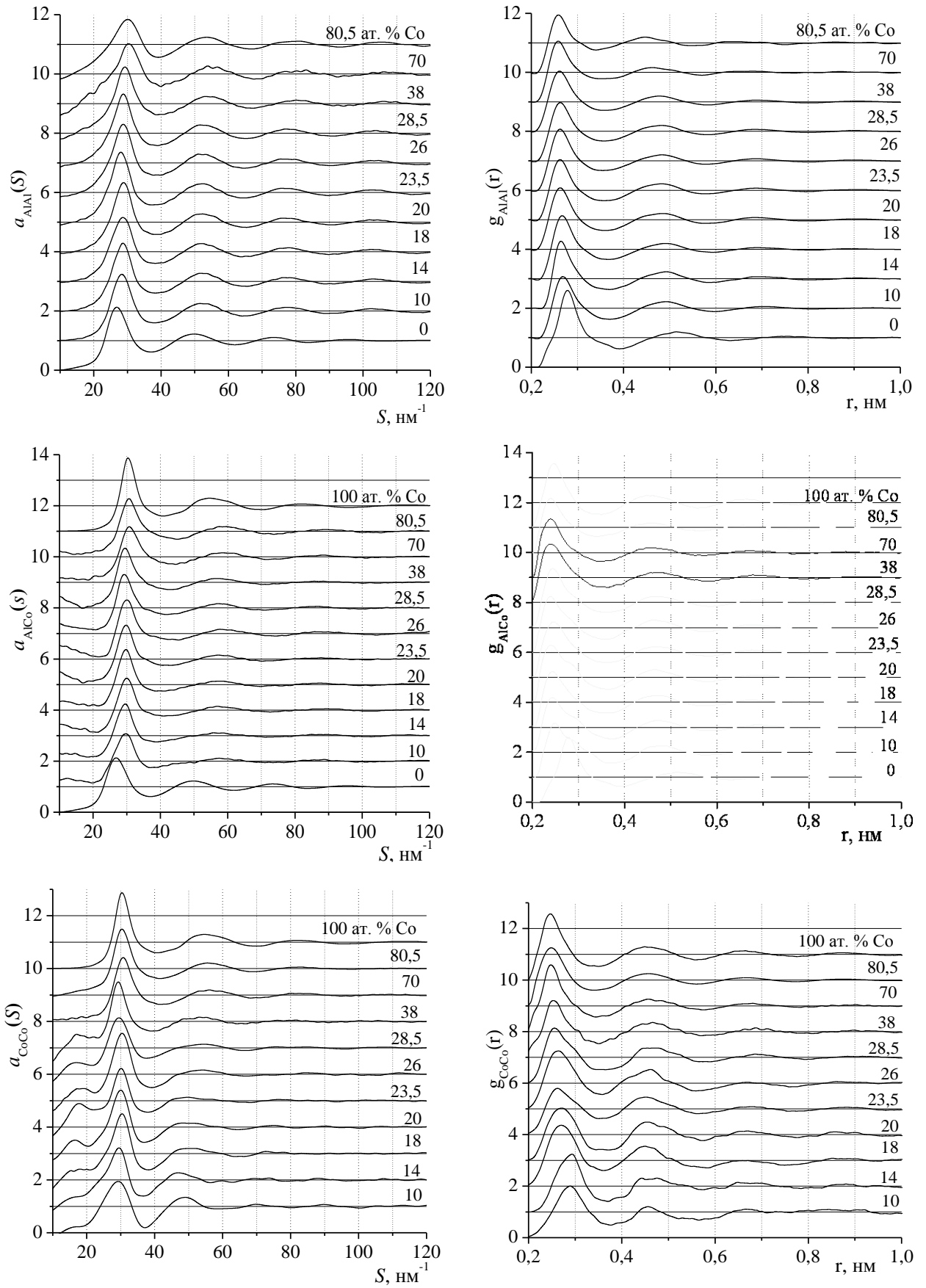


Рис. 3.21. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) бінарних розплавів Al-Co.

Хімічна природа локального впорядкування атомів є характерною особливістю квазікристалічних фаз та їх апроксимантів в системі Al-Co. На рис. 3.22 представлено парціальні ФПРА, розраховані для структурної моделі $O-Al_{13}Co_4$ [291]. Найкоротші відстані реалізуються у парах Al-Co. Міжатомні відстані у парах Al-Al більші, а характерна відстань у парах Co-Co лежить в діапазоні 0,4-0,5 нм. Таким чином, декагональна фаза та її апроксимант $O-Al_{13}Co_4$ має виражений локальний хімічний порядок.

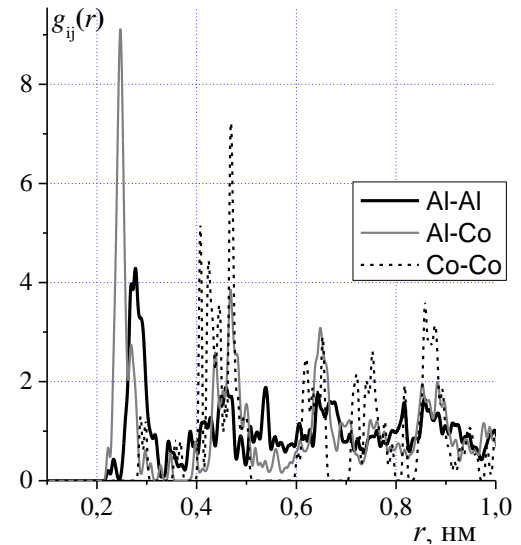


Рис. 3.22. Парціальні ФПРА, розраховані для орторомбічної $Al_{13}Co_4$ фази [291].

У табл. 3.7 показані найближчі парціальні міжатомні відстані. Найкоротшими є відстані у парах Al-Co, що підтверджує пріоритетність гетеро атомних взаємодій у формуванні структури розплавів Al-Co. Розраховані із парціальних координаційних чисел, значення параметра Уоррена-Коулі (Табл. 3.7) теж вказують на присутність хімічного локального порядку у бінарних розплавах.

Табл. 3.7. Значення $R_1(i-j)$ та параметру α_p для розплавів Al-Co.

$\chi(\text{Co}), \text{ ат.}\%$	$R_1(\text{Al-Al}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Al-Co}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Co-Co}), \text{ нм}$	α_p
10	$0,268 \pm 0,002$	$0,254 \pm 0,002$	$0,289 \pm 0,002$	-0,005
14	0,264	0,253	0,286	-0,009
18	0,265	0,251	0,274	-0,012
20	0,262	0,249	0,271	-0,019
23,5	0,261	0,249	0,269	-0,025
26	0,261	0,245	0,265	-0,026
28,5	0,262	0,244	0,262	-0,029
38	0,261	0,240	0,256	-0,031
70	0,259	0,241	0,251	-0,020
80,5	0,259	0,242	0,248	-0,009

Таким чином, локальне атомне впорядкування у розплавах Al-Co і

ближній порядок апроксиманту $O-Al_{13}Co_4$ мають декілька спільних рис. По-перше, це кореляція між розподілом найближчих парціальних міжатомних відстаней в рідкому та кристалічному стані. По-друге, значна висота другого піку кривих $g_{CoCo}(r)$ для розплавів із вмістом кобальту від 18 до 26 ат.%, що узгоджується з ФПРА для атомів Co у структурній моделі $O-Al_{13}Co_4$. Все це свідчить про збереження хімічної природи локального впорядкування атомів при переході від рідкого до кристалічного (або квазікристалічного) станів.

Відомо, що зі збільшенням вмісту Al відбувається пониження симетрії кристалічної ґратки від кубічної (AlCo) до орторомбічної (Co_4Al_{13}) та моноклінної (Co_4Al_{13} , Co_2Al_9). Одночасно відбувається зменшення найближчої відстані між атомами Co і Al від 0,2478 нм (CoAl) до 0,2375 нм (Co_2Al_9), що може бути пов'язано з підсиленням ковалентної складової у хімічному зв'язку. Все це приводить до посилення хімічного локального порядку, проявом якого є новий структурний масштаб (середній порядок) у розташуванні атомів Co і передпик на кривих СФ розплавів.

У літературі передпик пов'язують із середнім порядком, який зумовлений існуванням атомних кластерів на зразок інтерметалідів [292,293]. Це, в певній мірі, корелює з одержаною інформацією. Однак, твердження про існування стабільних кластерів, склад яких відповідає інтерметалічним сполукам є, у випадку металічних розплавів, не цілком коректним. Детальний аналіз локальної структури рідких металів дав змогу встановити, що значну роль у формуванні локальної структури відіграє щільне некристалічне пакування атомів [294]. Утворення такого типу пакування – це загальна властивість систем із металічним зв'язком. Ймовірність реалізації щільного некристалічного пакування зростає зі збільшенням ступеня заповнення простору атомами – величиною, яка залежить від атомної густини, радіусу атомів та від топології їх розташування. Поява ковалентної складової у міжатомній взаємодії регламентує можливість утворення щільного пакування, не дозволяючи йому реалізуватися в повній мірі. Аналогічне

твердження стосується і хімічного локального порядку, реалізації якого перешкоджає формування топологічного порядку.

Згідно проведеного аналізу, в бінарних розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co) зберігаються певні риси хімічного локального порядку, які характерні для відповідних кристалічних фаз. Однак, це не дає змоги стверджувати існування стабільних кластерів по типу інтерметалідів. Потрібно врахувати, що при формуванні металічних розплавів значну роль відіграє реалізація щільного некристалічного пакування, яке при формуванні невеликих кластерів є більш енергетично вигідним, ніж кристалічні структури [295]. Такий тип пакування атомів формується на основі політетраедричних кластерів. При цьому реалізується великий спектр різноманітних за формою та розмірами політетраедричних пакувань: прості та розгалужені ланцюжки, компактні п'ятичленні кільця та структури на їх основі, тощо. У металічних розплавах потрібно враховувати можливість реалізації, як хімічного локального впорядкування зв'язаного з енергетикою міжатомних взаємодій, так і щільного некристалічного пакування атомів. Аналіз отриманих даних дає можливість стверджувати, що для розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co) є узгоджене співіснування щільного некристалічного пакування та хімічного локального порядку.

Для подальшого аналізу, із структурних моделей розплавів розраховувались криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом $P(\Theta)$ у найближчому оточенні атомів, які наведені на рис. 3.23. Слід зауважити, що для рідких металів із щільним некристалічним пакуванням атомів кутовий розподіл характеризується наявністю двох піків при $\sim 57^\circ$ та $\sim 108^\circ$. Перший з них, більш високий, відповідає куту у слабodeформованому тетраедрі, а другий реалізується у некристалічних кластерах із симетрією п'ятого порядку. Наприклад, він існує в пакуванні п'яти слабodeформованих тетраедрів, що утворюють пентагональну біпіраміду – декаедр.

Розподіли $P(\Theta)$ у зв'язках Al-Al-Al та Al-Co-Al, форма яких майже не змінюється в концентраційному інтервалі від 14 до 28,5 ат.% Co, свідчать про реалізацію щільного некристалічного пакування у розплавах. Зміни у положенні та висоті піків цих розподілів, що спостерігаються при переході від розплаву $Al_{74,5}Co_{28,5}$ до $Al_{19,5}Co_{80,5}$, можуть бути пов'язані з суттєвою зміною щільності пакування атомів. З іншого боку, розподіли $P(\Theta)$ у зв'язках Co-Al-Co та Co-Co-Co виявляють залежність від складу розплавів у концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію. При збільшенні

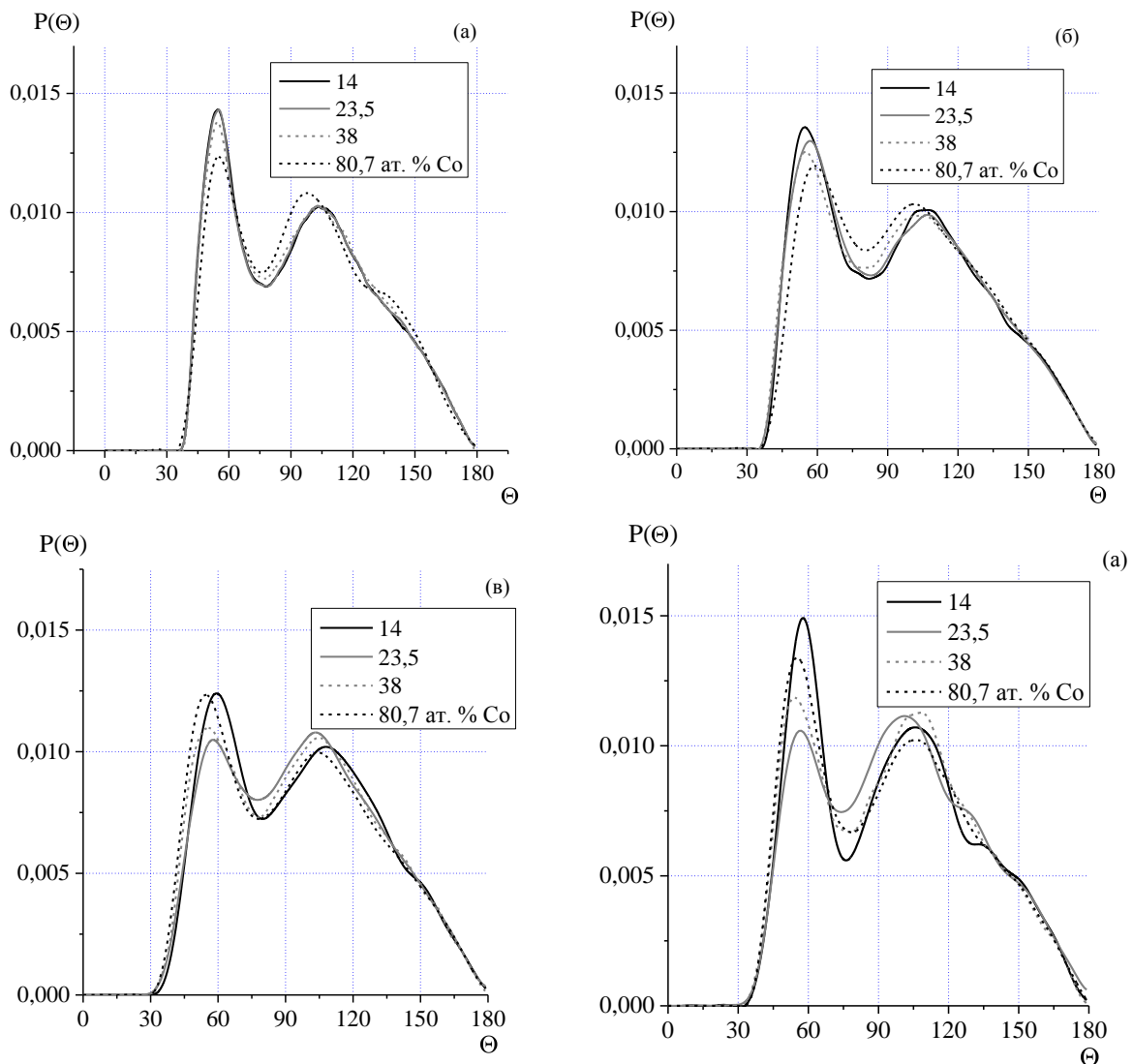


Рис. 3.23. Криві розподілу кутів у зв'язках атом-атом-атом $P(\Theta)$ для бінарних Al-Co розплавів: Al-Al-Al (а), Al-Co-Al (б), Co-Al-Co (в), Co-Co-Co (г).

вмісту кобальту висота першого піку (при $\sim 57^\circ$) проходить через мінімум, а висота другого піку (при $\sim 108^\circ$) – через максимум при вмісті від 23,5 до 38 ат.% Co. Така поведінка кутових розподілів корелює зі значенням параметра α_p (табл. 3.7) та висотою передпіку на кривих СФ. Зменшення ймовірності реалізації кута при $\sim 57^\circ$ у зв'язках Co-Al-Co та Co-Co-Co свідчить про зменшення безпосередніх контактів між атомами Co. Разом з тим, для цих зв'язків зростає ймовірність реалізації кута при $\sim 108^\circ$, що вказує на зростання відстані між атомами перехідного металу.

Якщо припустити, що в локальному оточенні відстань між атомами складає R_1 , то можна оцінити відстань між атомами ПМ у розплаві, як $R_1\sqrt{2-2\cos 108^\circ} \approx 1,62R_1$, що відповідає розташуванню атомів перехідного металу у другій координаційній сфері один одного. Таким чином, форма кривих $P(\theta)$ у локальному оточенні атомів Co є результатом одночасної присутності у розплаві щільного некристалічного пакування атомів та хімічного локального порядку.

У Табл. 3.8 наведені значення математичного сподівання ($\langle K_{\text{сфер}} \rangle$) та середньоквадратичного відхилення ($\sigma_{\text{сфер}}$) кривих розподілу коефіцієнту сферичності ПВ. Слід звернути увагу на суттєву різницю між характеристиками поліедрів, побудованих навколо атомів Co та Al, в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію. Оскільки поліедр Вороного пов'язаний з локальним оточенням атому в його центрі, то можна говорити про відмінності ближнього порядку, що реалізується навколо атомів Al та Co. Для розплаву $\text{Al}_{19,5}\text{Co}_{80,5}$, навпаки, параметри ПВ для обох типів атомів співпадають між собою, що свідчить про структурну однорідність розплаву при високому вмісті Co. На концентраційних залежностях $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$ спостерігаються певні особливості в околі 23,5 ат. % Co, які більш чітко виявляються для поліедрів, утворених атомами Co.

Таблиця 3.8 Значення параметрів розподілу $K_{\text{сфер}}$ та кількості атомів у полі тетраедричних кластерах ікосаедричної типу ξ для розплавів Al-Co.

$\chi(\text{Co}), \text{ ат.}\%$	Al		Co		$\xi, \%$
	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	
0	$0,686 \pm 0,001$	$3,9 \pm 0,05$	–	–	$4,6 \pm 0,5$
10	0,688	3,6	0,669	4,2	6,5
14	0,687	3,7	0,665	4,6	7,0
18	0,687	3,9	0,672	4,5	6,0
20	0,690	3,8	0,669	4,4	6,0
23,5	0,691	3,6	0,673	4,3	6,5
26	0,692	3,8	0,677	4,4	6,5
28,5	0,688	3,8	0,670	4,5	6,5
38	0,687	3,8	0,677	4,2	3,0
70	0,684	3,9	0,686	4,0	6,0
80,5	0,682	3,8	0,687	3,9	9,5
100	–	–	0,7	3,5	10,5

Низькі значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ і досить високі значення $\sigma_{\text{сфер}}$ свідчать про низьку щільність пакування атомів у розплавах, порівняно, наприклад, із рідким кобальтом. Це може бути пов'язано з присутністю хімічного впорядкування атомів у розплаві, як результат інтенсивної взаємодії між атомами Al та Co, що заважає реалізації щільного некристалічного пакування у повній мірі. Разом з тим, для розплавів з вмістом 23,5 та 26 ат.% Co, які відповідають декагональній фазі та її апроксиманту $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, значення коефіцієнту сферичності більше, а його середньоквадратичне відхилення менше, ніж для інших розплавів з близьким вмістом компонентів, що вказує на високу щільність пакування для них.

Як і у випадку бінарних розплавів Al-Mn та Al-Fe, структурним елементом компактних політетраедричних кластерів є пентагональна біпіраміда - декаедр. Кількість атомів, що входять у вказані атомні кластери наведено у табл. 3.8. Отримані значення свідчать про те, що, у порівнянні з розплавами Al-Fe та Al-Mn, в розплавах Al-Co менша кількість атомів

приймає участь у формуванні політетраедричних кластерів. Проте ця кількість більша ніж для рідкого Al. Для виділених політетраедричних кластерів були побудовані розподіли парціальних міжатомних відстаней (рис. 3.24а), які містять два найбільш імовірних значення міжатомних відстаней: $\sim 0,26$ нм та $\sim 0,44$ нм взаємопов'язаних між собою.

Складовою одиницею політетраедричних кластерів є декаедр (рис. 3.24б), що складається з семи атомів: п'ять з них розташовуються майже в одній площині, утворюючи фігуру, близьку до правильного п'ятикутника (ступінь правильності залежить від деформації тетраедрів), а два інших розташовуються зверху і знизу. Відомо, що у правильному п'ятикутнику кут при вершині складає 108° . Якщо екваторіальне кільце декаедра містить атоми Co, як це показано на рис. 3.22б), то, підставляючи відстань $R_1 = 0,26$ нм у теорему косинусів, одержимо, що відстань між атомами ПМ складає близько 0,43 нм. Розраховане значення узгоджується з величиною R_p (табл. 3.6), яка визначає мінімальний масштаб кореляцій в розташуванні атомів Co та зумовлює появу передпіку на кривих СФ. Таким

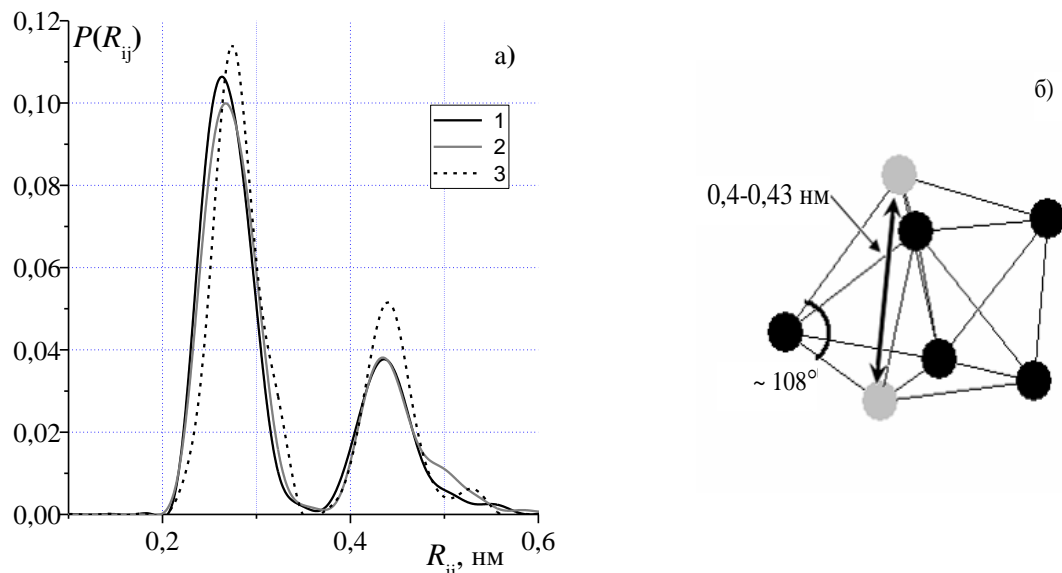


Рис. 3.24. Розподіл міжатомних відстаней (а) у полі тетраедричних кластерах розплаву $Al_{76,5}Co_{23,5}$: Al–Al (1), Al–Co (2), Co–Co (3). Структурна одиниця політетраедричних кластерів – декаедр (б).

чином, у бінарних розплавах Al-Co має місце узгодженість між середнім порядком, причиною якого є хімічне локальне впорядкування атомів, та характерними відстанями, що реалізуються у політетраедричних кластерах.

Природа хімічного локального порядку зумовлена існуванням у розплавах зв'язків ковалентного типу між атомами перехідного металу та алюмінію, що приводить до зменшення відстані між ними. З іншого боку, утворення політетраедричних кластерів можливе за умови невеликої різниці між атомними радіусами компонентів. Як правило, посилення одного з типів впорядкування (хімічного локального впорядкування або щільного некристалічного пакування у вигляді політетраедричних кластерів) відбувається на фоні ослаблення іншого. В даному випадку спостерігається їх одночасна присутність у розплавах: утворення політетраедричних кластерів ікосаедричної типу у яких, за рахунок хімічного локального атомного впорядкування, атоми ПМ схильні локалізуватися на відстані $\sim 0,44$ нм один від одного. Таким чином, у розплавах Al-Co реалізується компроміс між реалізацією зв'язків ковалентного типу між різносортними атомами та необхідністю максимального заповнення простору за рахунок реалізації щільного некристалічного пакування.

Існує певна кореляція між локальним впорядкуванням атомів в кристалічних, квазікристалічних фазах та розплавах системи Al-Co. Так, координаційним поліедром для деяких атомів Co та Al в структурі Al_5Co_2 є деформований ікосаедр, а найбільш короткі відстані реалізуються в парах Al-Co ($0,234-0,26$ нм) [296]. Відстані у парах Al-Al, Co-Co складають $0,261-0,296$ нм та $0,291$ нм, відповідно. У частини атомів Co в локальному оточенні знаходяться виключно атоми Al, а інші мають сусідами 10 атомів Al і 2 атоми Co. Відстані між атомами Co, які розташовані в центрі ікосаедричних поліедрів складають $0,4148$ нм. Структура моноклінної та орторомбічної модифікацій $Al_{13}Co_4$ представляє собою сітку з декагональних кілець [297,298], у яких найближчі відстані реалізуються у парах Al-Co.

Координаційними поліедрами атомів Al є поліедри Франка-Каспера та ікосаедри, а у випадку атомів Co – це п'ятишаркові тригональні призми. Згідно ФПРА (рис. 3.22) та даних, представлених в роботі [299], в цих структурах найближчі відстані Al-Co складають $\sim 0,25$ нм, Al-Al $\sim 0,275$ нм, а мінімальна відстань у парах Co-Co складає $\sim 0,29$ нм. Однак, переважна більшість атомів кобальту знаходяться на відстанях від 0,4 до 0,5 нм один від одного. У структурі Al_5Co_2 немає безпосередніх контактів між атомами ПМ, а усереднені відстані складають 0,247 нм для Co-Al і 0,284 нм для Al-Al. Координаційними поліедрами атомів Al є деформований ікосаедр та п'ятивершинний поліедр Франка-Каспера, а для атомів Co – тришаркова тригональна призма [300].

Одержані результати дають змогу зробити висновок про те, що локальна структура розплавів Al-Co в області складів багатих алюмінієм має спільні риси з локальною структурою атомів відповідних квазікристалічних фаз та їх апроксимантів. Як і в твердих фазах, у розплаві одночасно реалізуються хімічний локальний порядок та некристалічні політетраедричні кластери.

3.4. Розплави системи Al-Ni.

Діаграма бінарної системи Al-Ni (рис. 3.25) характеризується наявністю шести інтерметалічних фаз: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_4Ni_3 , $AlNi$, Al_3Ni_5 , $AlNi_3$ [215, 242, 244]. При загартовуванні розплавів утворюється квазікристалічна D-фаза [301-303] (рис 3.25б), утворення якої вимагає більших швидкостей охолодження ніж для D-фази у Al-Co. Встановлено, що D-фаза, склад якої лежить в інтервалі від 24 до 31 ат.% Ni, має періодичність 0,4 нм (D_1). При більшому вмісті Al утворюється D_4 фаза з періодичністю 1,6 нм. Склад D_1 -фази лежить в околі Al_3Ni , що є її кристалічним апроксимантом.

Велика практична значимість сплавів алюмінію з нікелем обумовлена їх високою жаростійкістю, міцністю та твердістю [304,305], а також здатністю бінарних Al-Ni та потрійних розплавів на їх основі до утворення

квазікристалічних фаз [200].

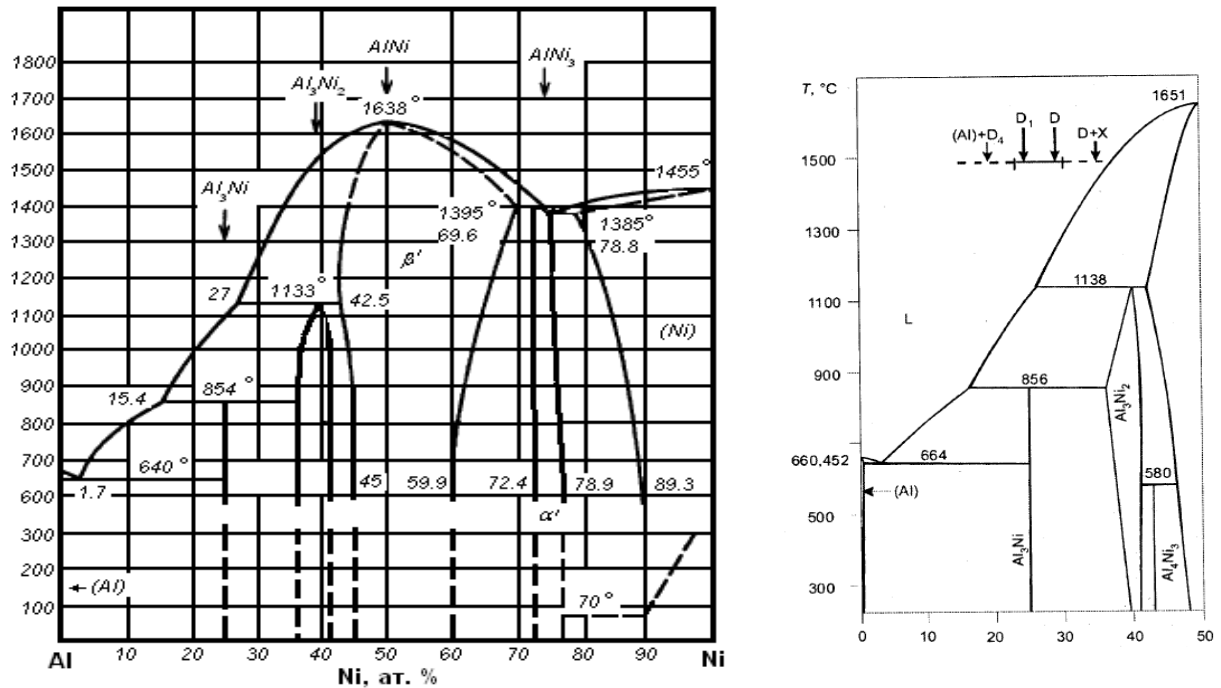


Рис 3.25. Діаграма стану системи Al-Ni (а) [215]; область діаграми, в якій утворюються квазікристалічні фази (б) [244].

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню розплавів Al-Ni, експериментальні структурні дані отримані у широкому концентраційному діапазоні представлені лише у роботах [74,78]. Зокрема, у [74,77,128] проведено аналіз атомного впорядкування розплавів Al-Ni лише на основі структурних параметрів експериментальних кривих СФ та ФПРА. У роботі [78], окрім експериментальних даних, представлені результати МД-моделювання, що дало можливість отримати та проаналізувати парціальні параметри локального впорядкування атомів.

Найбільш детально експериментальними та модельними методами [76, 119, 126,127,129,132] були досліджені окремі розплави Al-Ni. Тому необхідне комплексне (експериментальне та модельне) дослідження цієї системи в широкому концентраційному інтервалі з використанням парціальних структурних параметрів та характеристик розбиття Вороного-Делоне.

Нами було досліджено зразки сплавів з вмістом 10, 18, 25, 28, 32, 40, 75, 90 ат.% Ni. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що сплави $Al_{90}Ni_{10}$ та $Al_{82}Ni_{18}$ містять дві фази - Al та Al_3Ni . Фазовий склад сплавів $Al_{72}Ni_{28}$, $Al_{68}Ni_{32}$, $Al_{60}Ni_{40}$ та $Al_{25}Ni_{75}$ узгоджується з діаграмою стану, а сплав $Al_{10}Ni_{90}$ є твердим розчином на основі нікелю. Рентгенодифракційне дослідження розплавів проведено при температурах на ~ 50 К вище лінії ліквідус [306]. Експериментальні криві СФ та ФПРА представлено на рис. 3.26 та 3.27. Криві СФ для розплавів $Al_{90}Ni_{10}$ та $Al_{82}Ni_{18}$ характеризуються асиметрією лівої гілки першого піку, положення якої співпадає з першим піком на СФ рідкого Al, що узгоджується із результатами отриманими для розплавів Al-ПМ (ПМ = Co, Fe Mn). Це вказує про існування елементів структури по типу рідкого Al у розплавах Al-Ni при вмісті останнього більше 80 ат.% .

Як видно з представлених рисунків і структурних параметрів у Табл. 3.9,

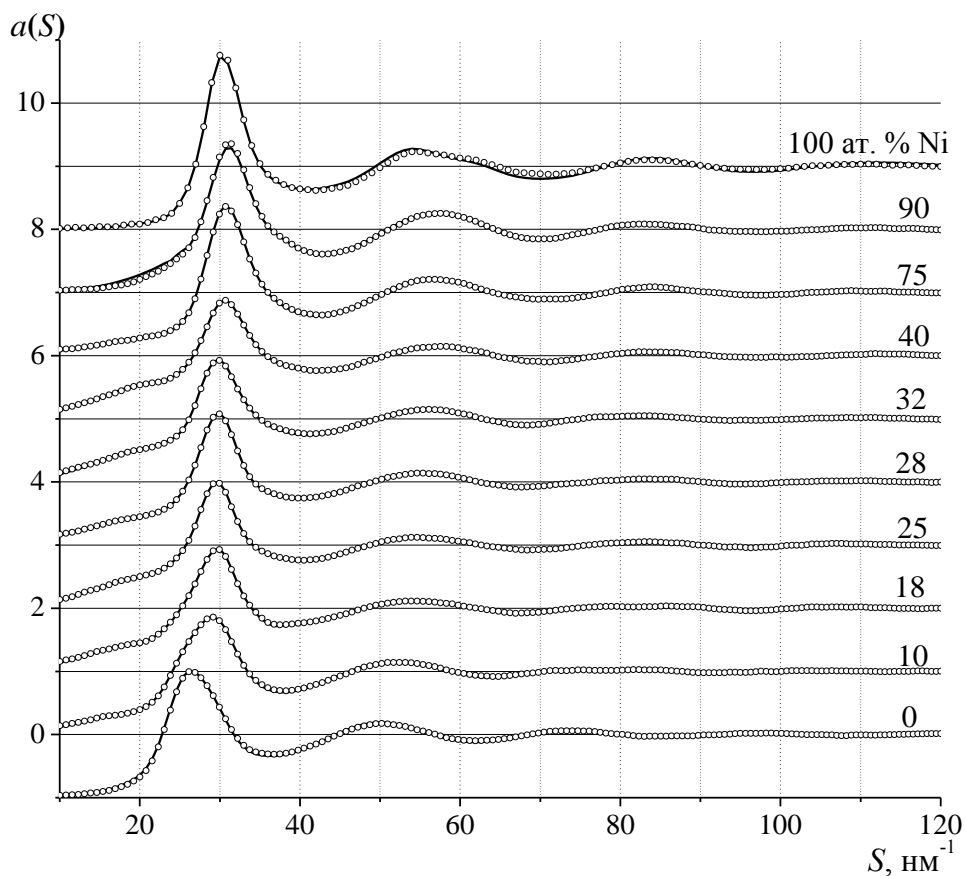


Рис. 3.26. Експериментальні (°°°) і модельні (—) криві СФ бінарних розплавів Al-Ni.

найбільш помітні зміни кривих СФ та ФПРА спостерігаються при переході від рідкого Al до $Al_{90}Ni_{10}$, що супроводжується суттєвим зміщенням положення перших піків. З іншого боку, криві СФ та ФПРА для розплаву $Al_{10}Ni_{90}$ та рідкого Ni є подібними. Це свідчить про помітний вплив добавок Ni на структуру рідкого Al і, навпаки, майже відсутність змін структурних параметрів при додаванні Al до рідкого Ni.

Концентраційні залежності R_l та S_l суттєво відрізняються від адитивних (табл. 3.9), досягаючи екстремуму при 40 ат. % Ni. Таку залежність можна пояснити пріоритетністю взаємодії різносортних атомів, що узгоджується з характером концентраційних залежностей фізико-хімічних та термодинамічних властивостей розплавів Al-Ni – значна компресія мольних об'ємів [203, 209], від'ємні відхилення активностей [268,307], максимуми на кривих в'язкості і електроопору [308-310]. Для прикладу, на рис. 3.28а

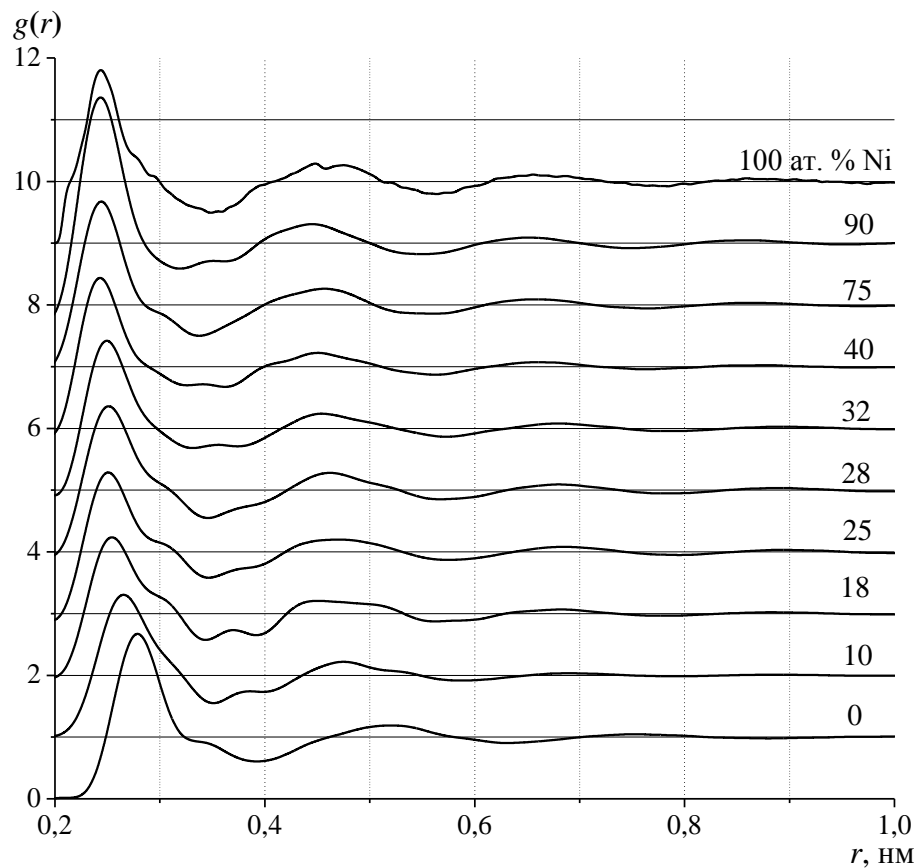


Рис. 3.27. Функції парного розподілу атомів бінарних розплавів Al-Ni.

наведено термодинамічні функції змішування розплавів Al-Ni [311], які мають від'ємні значення в усій концентраційній області з мінімумом в околі еквіатомного складу. Це пояснюють утворенням у розплавах асоціатів по типу інтерметалідів. Результати дослідження поверхневого натягу розплавів Al-Ni [279,312] теж вказують на відхилення від ідеальності (рис. 3.28б).

Отримані нами данні узгоджуються із результатами дослідження розплавів Al-Ni, представлені в роботах [74,77], які свідчать про скорочення R_1 при переході від рідкого алюмінію до бінарних розплавів.

Таблиця 3.9. Структурні параметри розплавів Al-Ni.

x_{Ni} , ат.%	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	$a(S_p)$	R_p , нм
0	973	26,7 ± 0,1	2,12	0,278 ± 0,002	–	–	–
10	1133	29,1	1,85	0,266	17,0 ± 0,5	0,15	0,46 ± 0,02
18	1403	29,6	1,93	0,257	18,6	0,31	0,42
25	1423	29,7	1,96	0,254	18,9	0,33	0,41
28	1473	29,9	2,06	0,253	19,0	0,35	0,41
32	1653	29,8	1,92	0,250	19,0	0,35	0,41
40	1813	30,5	1,85	0,244	19,2	0,37	0,40
75	1693	30,7	2,34	0,245	–	–	–
90	1753	31,1	2,27	0,243	–	–	–
100	1823	30,6	2,31	0,243	–	–	–

Існування коротких гетероатомних відстаней у розплавах Al-Ni (3-30 ат.% Ni) підтверджують також дані EXAFS-досліджень [217]. Результати дослідження електронної структури [313] вказують, що зі збільшенням концентрації Al збільшується частка ковалентності зв'язку у алюмінідах нікелю, що зумовлено переходом частини заряду Al в d-зону Ni. Повне заповнення d-зони відбувається для бінарного сплаву при вмісті 55 ат.% Al [314]. Результати дослідження алюмінідів нікелю [315] свідчать про існування чіткої гібридизації між p(Al)- та d(Ni)- електронами. Наявність p-d-гібридизації дає змогу пояснити суттєве скорочення міжатомних зв'язків із ростом вмісту нікелю у бінарних розплавах Al-Ni.

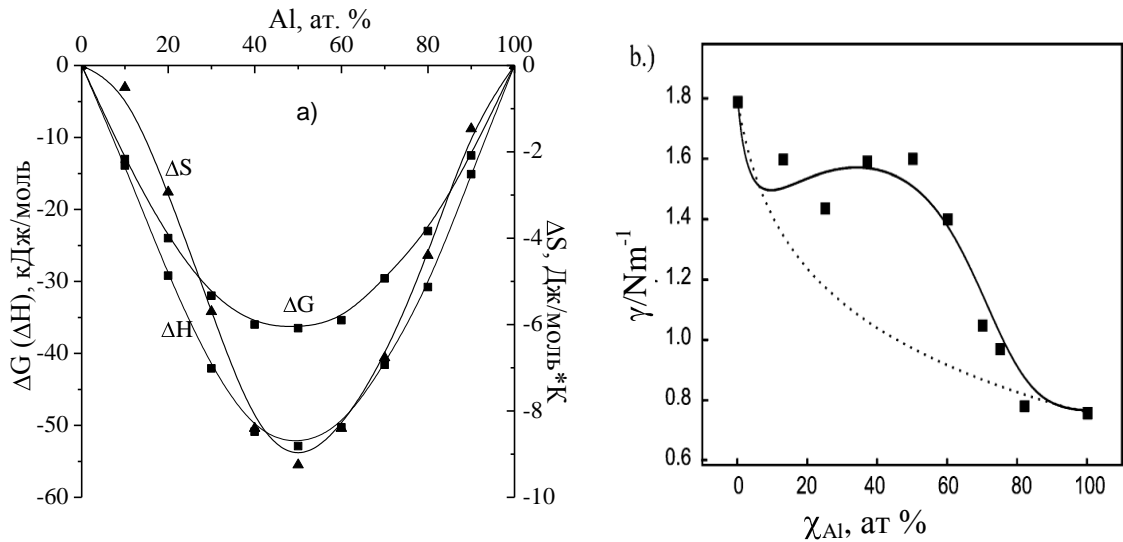


Рис. 3.28. Термодинамічні функції змішування (а) при 1773К [311] та ізотерма поверхневого натягу (б) при 1670 К [312] для Al-Ni розплавів.

Характерною особливістю експериментальних кривих СФ розплавів у концентраційній

області 10–40 ат.% Ni є передпик в інтервалі $14\text{--}21 \text{ нм}^{-1}$

(рис. 3.29а). В табл. 3.9 представлено

положення (S_p), висоту $a(S_p)$ передпіку, а також значення R_p , розраховане за

рівн. (1.20). Одержані результати свідчать про те, що висота та положення передпіку суттєво змінюються в

концентраційному інтервалі до 18 ат.% Ni. Подальші зміни S_p і $a(S_p)$ з ростом концентрації Ni до 40 ат.% співрозмірні з точністю їх визначення.

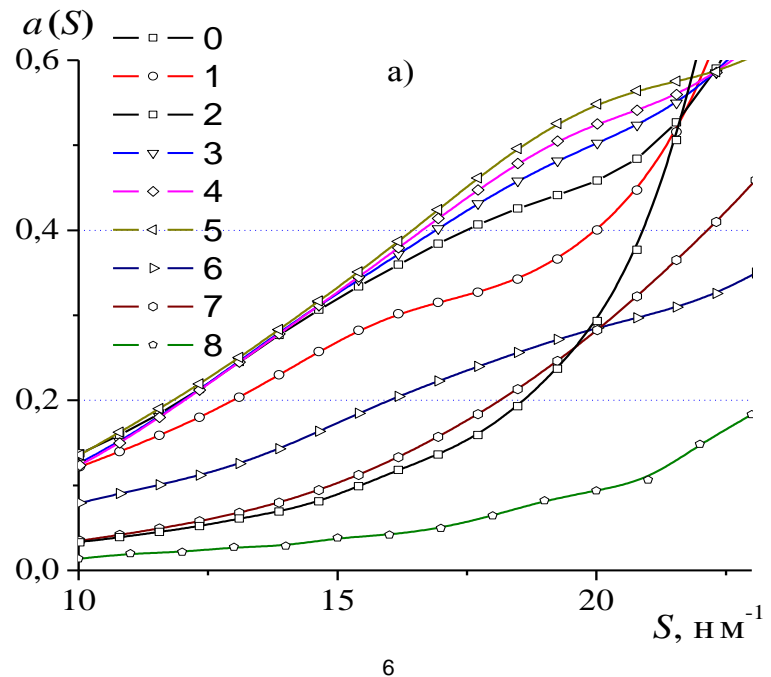


Рис. 3.29. Експериментальні криві СФ розплавів Al-Ni в області передпіку: 10 (1), 18 (2), 25 (3), 32 (4), 40 (5), 75 (6), 90 (7) та 100 ат. % Ni (8).

Наявність передпіку на експериментальних кривих СФ для розплавів Al-Ni корелює із літературними даними [77,78,128]. Зазвичай, його існування пов'язують з присутністю кореляції у розташуванні атомів розплаву на середніх масштабах, проте, по різному трактують причину їх виникнення. Результати рентгенодифракційного дослідження [74] вказують на інтенсивну взаємодію різносортих атомів та присутність у розплавах атомних кластерів на зразок інтерметалічних сполук. Такі висновки зроблені на основі традиційної методики аналізу з використанням структурних параметрів дифракційних кривих. Існування кластерів на зразок інтерметалічних сполук, на думку авторів, підтверджується збіжністю між положеннями рефлексів кристалічної сполуки Al_3Ni_2 та областю передпіку ($13-19 \text{ nm}^{-1}$) на кривих структурного фактору. Передпик існує для розплавів з вмістом 25–50 ат.% Ni, досягаючи найбільшої висоти для розплаву $Al_{60}Ni_{40}$, що корелює з нашими результатами. Аналогічна причина виникнення передпіку вказується і в роботах [77,316], у яких представлено дані рентгенодифракційного дослідження розплавів складу $Al_{97,5}Ni_{2,5}$ та $Al_{75}Ni_{25}$ при різних температурах. Наприклад, використовуючи левітаційну методику дослідження металічних розплавів, у [316] було одержано КІ для частково закристилізованого розплаву зразків $Al_{75}Ni_{25}$. Кристалізація починається при 1373 К і в області малих значень вектора дифракції (рис. 3.30) - pojawiaються піки, положення яких корелює з рефлексамі Al_3Ni_2 (вертикальні лінії).

У роботі [76] представлено результати нейтронографічного дослідження розплаву $Al_{80}Ni_{20}$. Передпик зафіксовано на кривих загального СФ ($18,6 \text{ nm}^{-1}$) та парціального $a_{NiNi}(S)$, який був отриманий безпосередньо із експерименту. Показано, що передпик $a_{NiNi}(S)$ на та “премінімум” на кривій $a_{AlNi}(S)$ пов'язані із хімічним локальним порядком у досліджуваному розплаві.

Для розрахунку парціальних характеристик розплавів Al-Ni нами було проведено моделювання структури методом ОМК, використовуючи літературні дані густини розплавів [203,209,317,318].

Розраховані парціальні криві СФ та ФПРА представлено на рис. 3.31.

Подібно до розглянутих раніше розплавів Al-ПМ, криві $a_{AlAl}(S)$ та $g_{AlAl}(r)$ характеризуються слабкою асиметрією перших піків, що корелює з положеннями перших піків на СФ та ФПРА для рідкого алюмінію.

Передпик реєструється лише на кривих $a_{NiNi}(S)$, а його положення (S_p) знаходиться в межах $17-19 \text{ nm}^{-1}$. Мінімальна відстань кореляції між атомами Ni становить $0,41 - 0,45 \text{ nm}$, що корелює із областю другого піку на $g_{NiNi}(r)$ для розплавів $Al_{90}Ni_{10}$, $Al_{82}Ni_{18}$, $Al_{75}Ni_{25}$, $Al_{68}Ni_{32}$ і $Al_{60}Ni_{40}$. Перераховані особливості $a_{NiNi}(S)$ і $g_{NiNi}(r)$ узгоджуються з експериментальними [76] та модельними парціальними СФ для розплаву $Al_{80}Ni_{20}$ [78, 127, 129, 132]. Інша особливість парціальних кривих полягає у суттєвій відмінності їх між собою, що свідчить про відмінності локального оточення атомів Al і Ni.

У Табл. 3.10 представлено значення парціальних міжатомних відстаней ($R_1(i-j)$) у розплавах Al-Ni. Найбільш короткі зв'язки реалізуються між різносортними атомами, що узгоджується із припущенням про інтенсивну гетероатомну взаємодію.

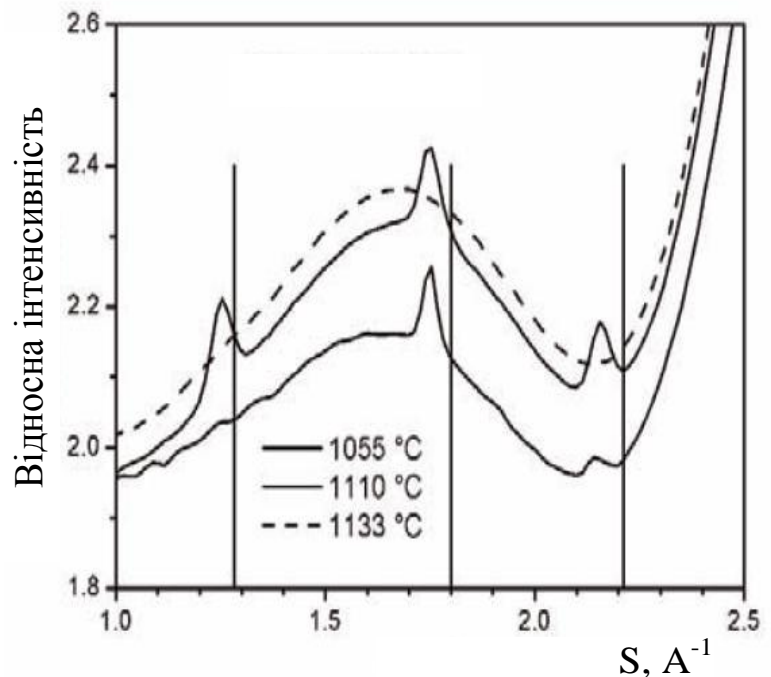


Рис. 3.30. Передпик на кривих інтенсивності розплаву $Al_{75}Ni_{25}$ [316]. Пояснення в тексті.

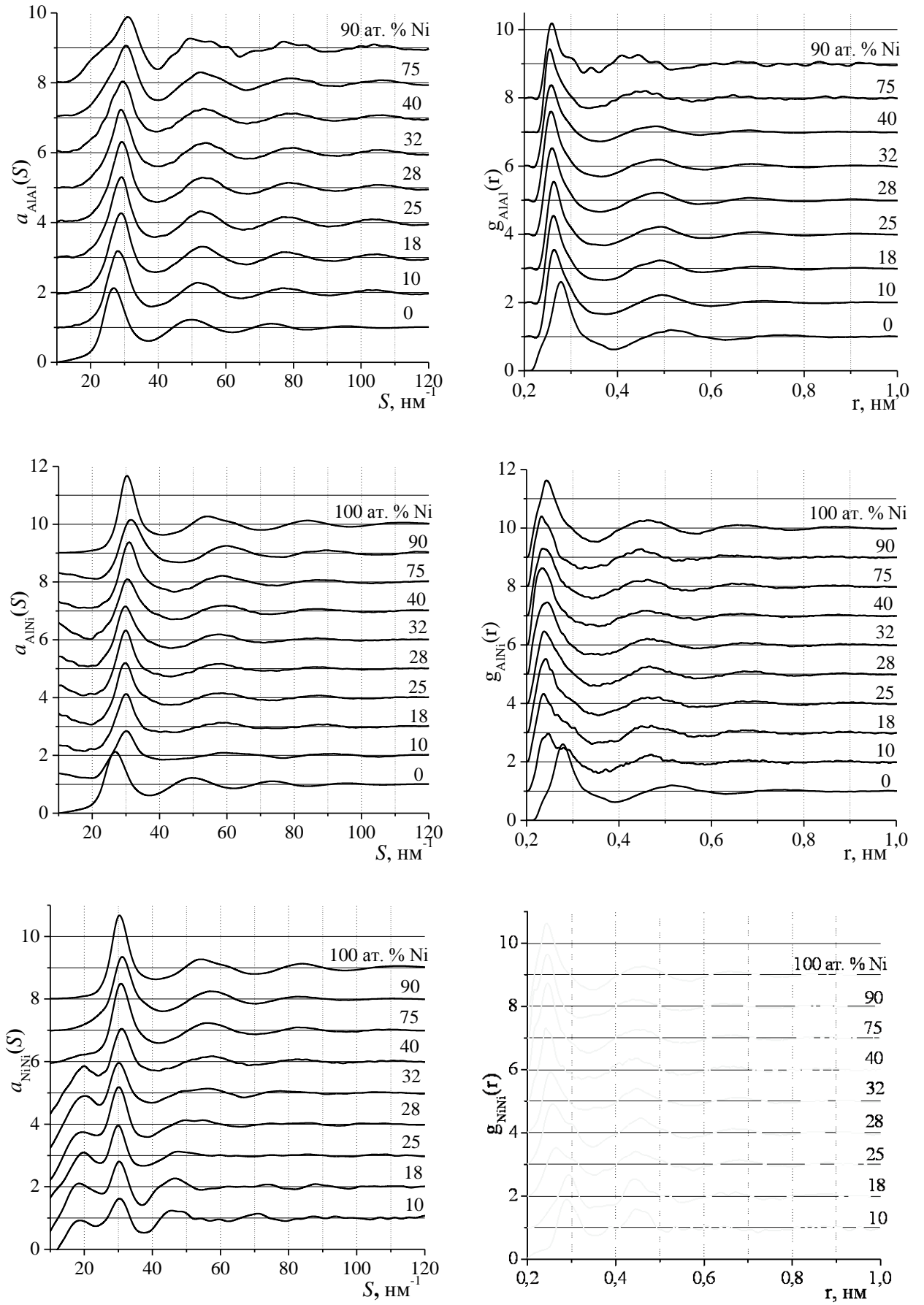


Рис. 3.31 Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) розплавів Al-Ni.

У таблиці також наведено літературні парціальні міжатомні відстані. В окремих випадках спостерігається непогане узгодження [217], проте розбіжність полягає у коротших відстанях Ni-Ni [76,127]. Проте у [76] відмічається, що визначення $R_1(\text{Ni-Ni})$ затруднене дублетною формою першого піку $g_{\text{NiNi}}(r)$.

Значення параметра Уоррена-Коулі (табл. 3.10) вказують, що для всіх досліджених розплавів переважають координації між різносор্তними атомами. Це приводить до зменшення прямих контактів Ni-Ni та відхилення від вихідної стехіометрії розплаву. З іншого боку, хімічний ближній порядок приводить до появи кореляції між атомами Ni на значних відстанях ($R_p(\text{Ni-Ni})$) і реалізації у розплаві середнього порядку.

Таблиця 3.10. Значення $R_1(i-j)$ та параметра α_p для розплавів Al-Ni.

x_{Ni} , ат. %		T , К	$R_1(\text{Al-Al})$, нм	$R_1(\text{Al-Ni})$	$R_1(\text{Ni-Ni})$	α_p
10	*	973	$0,268 \pm 0,002$	$0,255 \pm 0,002$	$0,291 \pm 0,002$	-0,006
	[217]	1103	–	0,246	0,288	-
15	[217]	1233	–	0,247	0,280	-
18	*	1133	0,264	0,249	0,291	-0,012
20	[76]	1330	0,282	0,254	(0,236;0,298)	-
	[217]	1273	–	0,248	0,291	-
	[271]	1300	0,277	0,250	0,250	-
25	*	1403	0,263	0,246	0,278	-0,019
	[217]	1253	–	0,250	0,284	-
	[275]	1573	0,276	0,250	0,258	-
28	*	1423	0,262	0,245	0,270	-0,020
30	[217]	1673	–	0,255	0,290	-
32	*	1473	0,259	0,243	0,262	-0,028
40	*	1653	0,258	0,239	0,252	-0,037
50	[217]	1573	0,288	0,244	0,260	
75	*	1813	0,259	0,242	0,248	-0,026
	[217]	1573	0,304	0,244	0,244	-
90	*	1693	0,261	0,241	0,245	-0,006

* - результати отримані в даній роботі.

Висота передпіку на експериментальних кривих СФ (табл. 3.9) корелює зі значенням параметра α_p , що є додатковим свідчить про взаємозв'язок хімічного локального порядку і середнього порядку у розплавах.

Розраховані зі структурних моделей розплавів криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом $P(\Theta)$ представлено на рис. 3.32. Порівняльний аналіз одержаних даних свідчить про те, що криві розподілу кута у зв'язках Al-Al-Al (рис. 3.32а) та Al-Ni-Al (рис. 3.32б) (характеризують орієнтаційне впорядкування атомів Al навколо інших атомів) мало змінюються з ростом

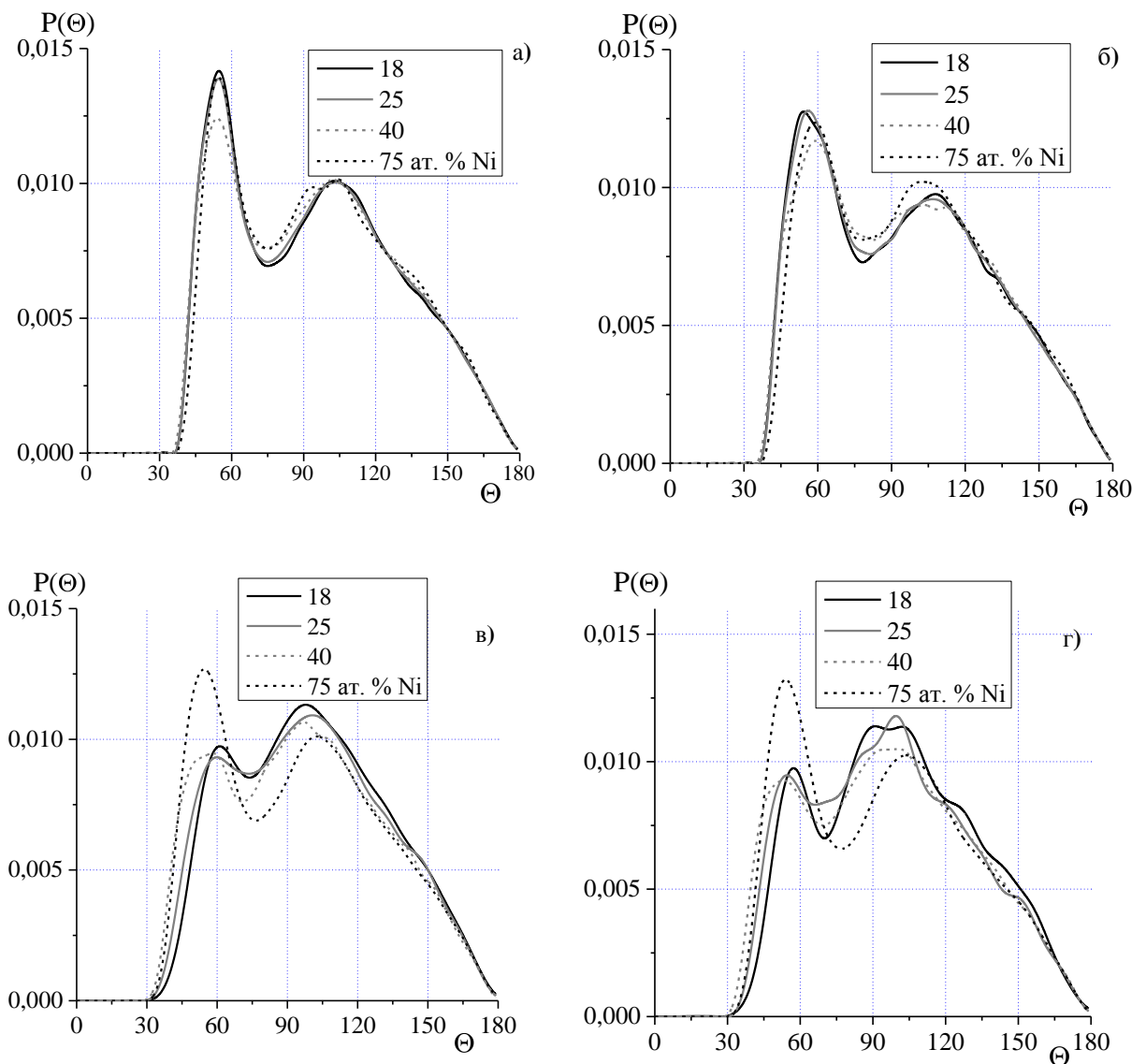


Рис. 3.32. Криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом для розплавів системи Al-Ni: Al-Al-Al (а), Al-Ni-Al (б), Ni-Al-Ni (в), Ni-Ni-Ni (г).

вмісту Ni. З іншого боку, криві, що характеризують орієнтаційну кореляцію розподілу атомів Ni (Ni-Al-Ni (рис. 3.32в) та Ni-Ni-Ni (рис. 3.32г)), є більш чутливими до зміни концентрації. Також слід звернути увагу на більшу висоту піку в області 100-110 °. на кривих $P(\Theta)$ для зв'язків Ni-Al-Ni (рис. 3.32в) та Ni-Ni-Ni (рис. 3.32г), одержаних для розплавів з переважаючим вмістом алюмінію. Як вже було показано раніше для розплавів Al-Co, це свідчить про локалізацію атомів ПМ у другій координаційній сфері один відносно одного. При переході до розплаву складу $Al_{25}Ni_{75}$ криві набувають форми, характерної для щільного некристалічного пакування.

Хімічний локальний порядок є характерним для кристалічних фаз бінарної системи Al-Ni. Відомо, що зі збільшенням вмісту алюмінію відбувається пониження симетрії кристалічної ґратки алюмінідів нікелю від кубічної (AlNi) до орторомбічної (Al_3Ni) та тригональної (Al_3Ni_2). Одночасно відбувається зменшення найближчої відстані між атомами Ni і Al від 0,25 нм (AlNi) до 0,2417 нм (Al_3Ni), що зумовлено підсиленням ковалентної складової у хімічному зв'язку між різносортними атомами. Для структури Al_3Ni найбільш короткими є відстані між різносортними атомами і знаходяться в інтервалі 0,242–0,252 нм, а атоми Ni не мають прямих контактів один з одним і знаходяться на відстані ~0,41 нм. У гексагональній структурі Al_3Ni_2 [256] найближчими сусідами атомів Ni є 5 атомів Al на відстані 0,2445 нм та 3 атома Al на 0,253 нм. Атоми Al знаходяться на відстані 0,275-0,29 нм один від одного. Локальний порядок у декагональній фазі [301] та метастабільній кристалічній Al_9Ni_2 є ізоструктурним до Al_9Co_2 , у для якої характерним є хімічне локальне впорядкування, а координаційним поліедром деяких атомів алюмінію є ікосаедр.

У табл. 3.11 представлено значення параметрів розподілів коефіцієнту сферичності ПВ: $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$, які мають особливості в області 25–32 ат.% Ni. З літератури відомо [244], що квазікристалічні фази декагонального типу

одержують загартовуванням розплавів із вказаного концентраційного інтервалу. Таким чином, структурні моделі розплавів, які відповідають області існування квазікристалічних фаз, мають вищі значення коефіцієнту сферичності та нижчі значення середньоквадратичного відхилення, порівняно з іншими. Як і для розплавів Al-Co вказані ефекти найбільш помітні для ПВ, побудованих навколо атомів Ni. У таблиці також наведено кількість атомів (ξ), які беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів із ікосаедричною симетрією. Отримані значення ξ менші порівняно із відповідними величинами для розплавів Al-Mn, Al-Fe та Al-Co.

Таблиця 3.11 Значення параметрів розподілу $K_{\text{сфер}}$ та кількості атомів у політетраедричних кластерах ξ для розплавів Al-Ni.

$\chi(\text{Ni})$, ат.%	Al		Ni		ξ , %
	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}$, %	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}$, %	
0	$0,686 \pm 0,001$	$3,9 \pm 0,05$	–	–	$4,5 \pm 0,5$
10	0,688	3,6	0,656	4,7	4,0
18	0,687	3,7	0,661	4,6	3,5
25	0,688	3,6	0,665	4,5	3,5
28	0,690	3,7	0,672	4,3	6,0
32	0,683	3,9	0,664	4,4	4,0
40	0,679	4,1	0,659	4,5	2,0
75	0,687	3,7	0,689	3,8	9,5
90	0,68	3,7	0,686	3,7	9,0
100	-	-	0,702	3,3	9,5

Найменша кількість політетраедричних кластерів ікосаедричного типу спостерігається для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$, який має найбільшу ступінь хімічного локального впорядкування (табл. 3.10). З іншого боку розплав $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$, який потрапляє в концентраційну область формування декагональної фази, характеризується екстремальним значенням ξ . Одержана інформація підтверджує зростання щільного некристалічного пакування атомів у розплавах, схильних до утворення квазікристалічних фаз. Зростання цього типу пакування атомів супроводжується появою в металічних розплавах

політетраедричних кластерів ікосаедричного типу [319].

3.5. Розплави системи Al-Cu.

Згідно діаграми стану система Al-Cu (рис. 3.33) характеризується великою кількістю бінарних фаз, склад та структура яких детально представлені у [215,242]. Незважаючи на численні спроби, утворення квазікристалічних фаз у цій бінарній системі не зафіксовано, хоча добре відомими є квазікристалічні фази у системах Al-Cu-ПМ (ПМ – Fe, Co, Ni [249]). Потрібно звернути увагу на те, що у системі Al-Cu утворюються метастабільні вакантно-впорядковані фази (vacancy-ordered phases) [249,320]. Структура таких фаз базується на структурі B2 (CsCl) з композиційною модуляцією (вилучення атомів ПМ та формування вакансій) вздовж напрямку (111). У деяких роботах такі структури (ζ -Al₃Cu₄, γ -Al₄Cu₉, oF-Al_{43,2}Cu_{56,8}, oI-Al_{41,3}Cu_{58,7} і т.д.) розглядаються як додатковий різновид апроксимантів квазікристалічних фаз для систем Al-Cu-ПМ [321-323].

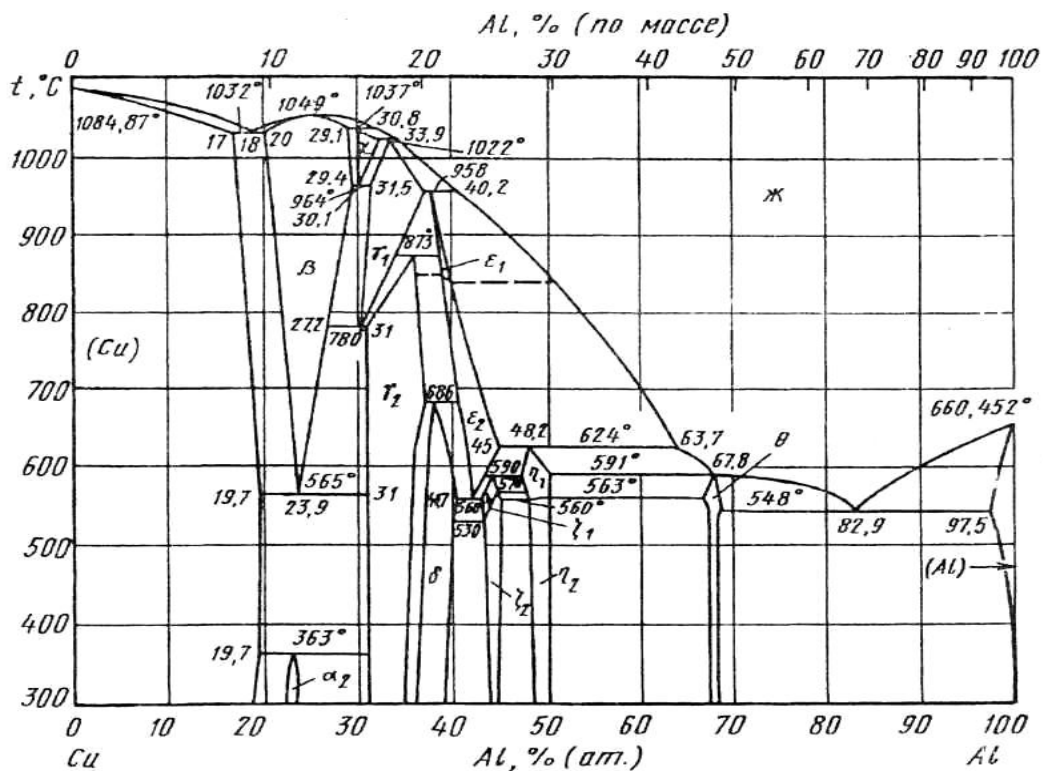


Рис. 3.33. Діаграма стану бінарної системи Al-Cu [194].

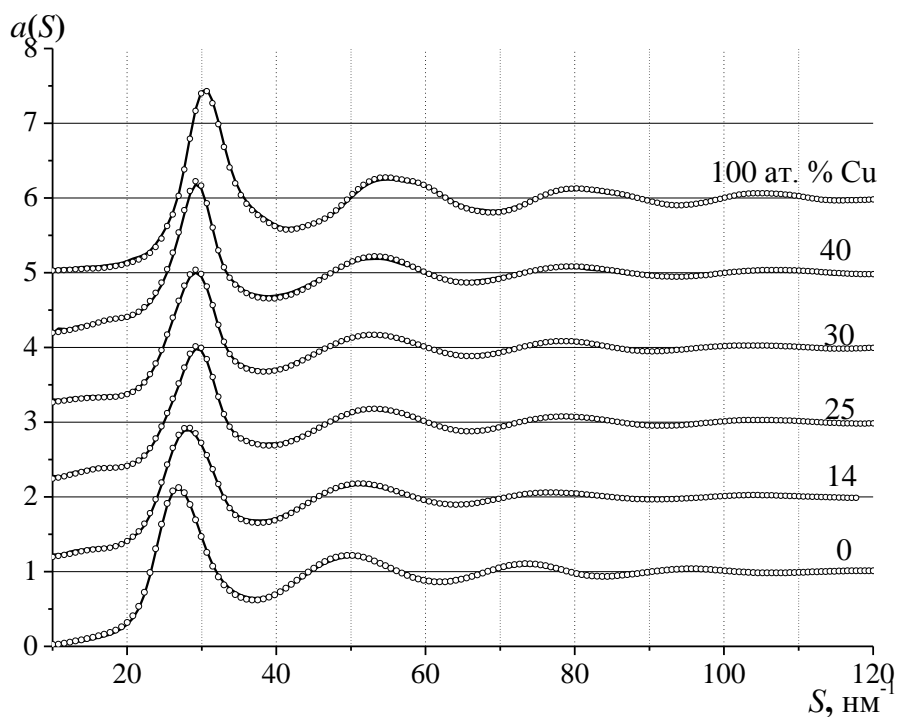


Рис. 3.34. Експериментальні (°°°) і модельні (—) криві СФ розплавів Al-Cu.

Нами було здійснено дослідження зразків сплавів Al-Cu з вмістом 14, 25, 30, 40 ат.% Cu. Рентгенофазового аналізу показав, що фазовий склад бінарних сплавів узгоджуються з діаграмою стану: сплав $Al_{86}Cu_{14}$ містить фази (Al) (55 мас.%) та Al_2Cu (45 мас.%), $Al_{75}Cu_{25}$ - (Al) (18 мас.%), фаза Al_2Cu (82 мас.%), $Al_{70}Cu_{30}$ - фаза Al_2Cu , а $Al_{60}Cu_{40}$ - фази Al_2Cu та η_2 .

Рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Cu та рідкої міді проведено при температурі на ~ 50 К вище ліквідус [324,325]. Як і у випадку розплавів Al-ПМ (Mn, Fe, Ni, Co) спостерігається значні зміни кривих СФ та ФПРА (рис. 3.34-3.35) при високому вмісті алюмінію та асиметрія на лівій гілці першого піку СФ (при $n_{Cu} < 25$ ат.%), що співпадає з положенням першого піку СФ для рідкого Al. Одержані значення R_1 (Табл. 3.12) добре узгоджуються з результатами у [77]: $R_1 = 0,266$ нм для розплаву $Al_{83}Cu_{17}$, $R_1 = 0,260$ нм для $Al_{66}Cu_{33}$. Основні зміни параметрів S_1 та R_1 відбуваються в інтервалі 0 - 25 ат.% Cu (табл. 3.12). Залежність R_1 від вмісту Cu корелює із від'ємними відхиленнями від адитивності ізотерм питомого об'єму [205,312] та максимумом при ~ 25 ат. % Al для електричного опору розплавів Al-Cu [326]. У роботі [327] аномальна концентраційна залежність електричної провідності у рідкому стані пояснюють s-d-гібридизацією зв'язку Al-Cu.

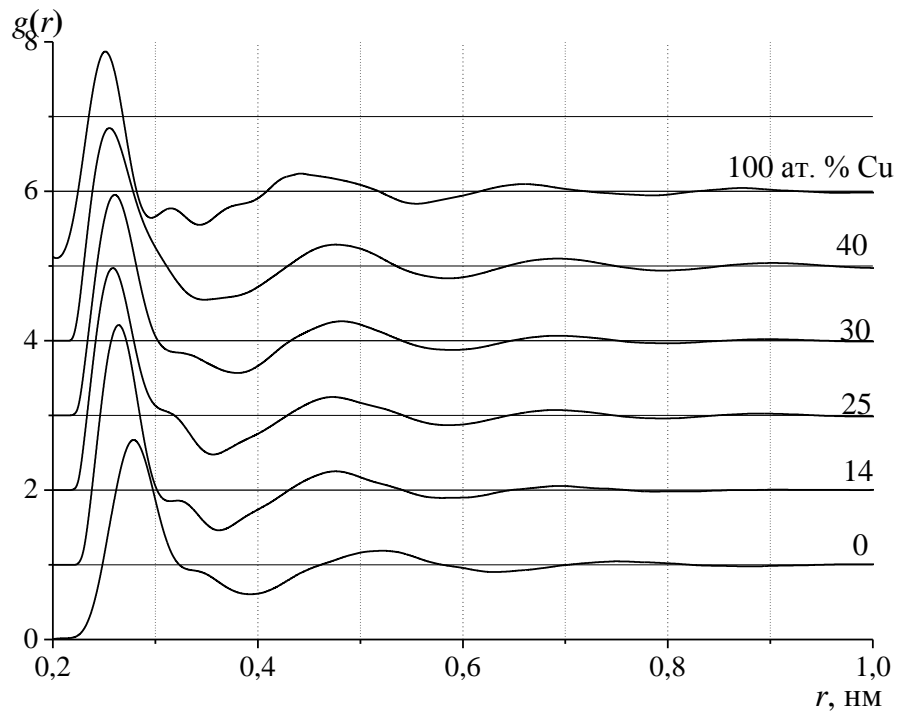


Рис. 3.35. Функції парного розподілу атомів розплавів Al-Cu.

На кривих СФ розплавів реєструється передпік (рис. 3.34), параметри якого наведені у табл. 3.12. Висота передпіку для розплавів Al-Cu є нижчою ніж для розплавів Al-Ni, Al-Fe та Al-Co. Таблиця 3.12. Структурні параметри розплавів Al-Cu.

x_{Cu} , ат. %	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	R_p , нм
0	973	$26,7 \pm 0,1$	2,12	$0,278 \pm 0,002$	—	—
14	943	28,2	1,87	0,266	$15,0 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,02$
25	943	28,9	1,91	0,260	15,4	0,50
30	983	29,1	1,92	0,261	15,1	0,51
40	1083	29,3	2,21	0,260	16,7	0,46
100	1353	30,0	1,66	0,254	—	—

На рис. 3.36 показані криві $a_{ij}(S)$ (а,б,в) та $g_{ij}(r)$ (г,д,е), які були розраховані із ОМК-моделей. Наявність елементів структури рідкого Al підтверджується асиметрією першого піку $a_{AlAl}(S)$ (рис. 3.36а). На відміну від $a_{AlPM}(S)$ розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) на кривій $a_{AlCu}(S)$ відсутній “премінімум” в області малих S (рис. 3.36б), що вказує на менш інтенсивну взаємною у парах Al-Cu. На кривих $a_{CuCu}(S)$ (рис. 3.36в) реєструється

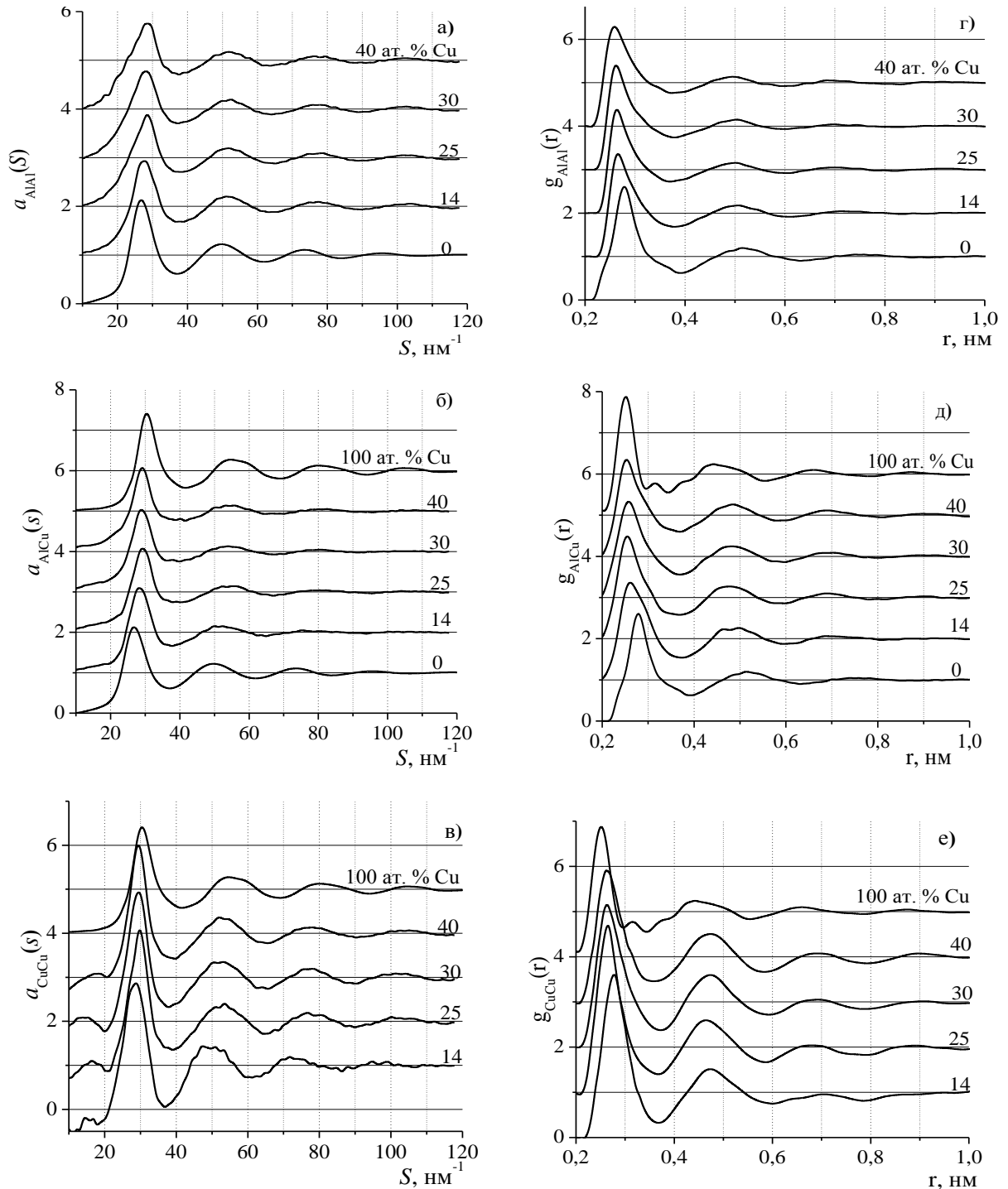


Рис. 3.36. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) бінарних розплавів Al-Cu.

передпик, проте його висота є значно меншою ніж на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni). Можна відмітити, що криві $a_{\text{AlCu}}(S)$ (рис. 3.36а) теж містять слабкий передпик. Отриманий результат може свідчити, що механізм утворення передпіку на експериментальних СФ Al-Cu може відрізнятися від запропонованого раніше для розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) - специфічне впорядкування ПМ, яке обумовлено хімічним локальним порядком за рахунок інтенсивних взаємодій між різносортними атомами.

Табл.3.13 Значення $R_1(i-j)$ та параметру α_p для розплавів Al-Cu.

$\chi(\text{Cu}), \text{ ат. \%}$	$R_1(\text{Al-Al}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Al-Cu}), \text{ нм}$	$R_1(\text{Cu-Cu}), \text{ нм}$	α_p
14	$0,266 \pm 0,002$	$0,265 \pm 0,002$	$0,277 \pm 0,002$	0,023
25	0,261	0,259	0,263	0,034
30	0,261	0,259	0,264	0,033
40	0,261	0,258	0,264	0,044

Згідно даних табл.3.13, найбільш короткі відстані реалізуються між різносортними атомами. Аналогічна ситуація має місце у розплавах Al-Mn, Al-Fe, Al-Co та Al-Ni однак, необхідно звернути увагу на ряд відмінностей між розплавами Al-Cu та Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni). На відміну від останніх, у розплавах Al-Cu відсутня значна різниця між парціальними $R_1(i-j)$ (за виключенням розплаву $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$). Розраховані значення параметра Уоррена-Коулі α_p (табл. 3.13) вказують на те, що у розплавах Al-Cu, на відміну від розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni), є перевага у координації між односортними атомами. Це, в першу чергу, стосується координації Cu-Cu. Таким чином, згідно з отриманих даних взаємодія між різносортними атомами у розплавах Al-Cu менш інтенсивна і її роль у формуванні структури є слабшою, у порівнянні з розплавами Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) [328].

Локальний атомний порядок в розплавах Al-Cu досліджувався з використанням кривих розподілу кута $P(\Theta)$ у зв'язках атом-атом-атом (рис. 3.37). Характерною ознакою всіх кривих є слабка залежність форми та положення піків від вмісту компонентів, за винятком кривої $P(\Theta)$ у зв'язках

Cu-Cu-Cu при переході від розплаву $Al_{60}Cu_{40}$ до рідкої міді. Подібні між собою криві $P(\Theta)$ для зв'язків Cu-Al-Cu та Cu-Cu-Cu (рис. 3.37в,г) демонструють більшу ступінь впорядкованості атомів Cu відносно один одного, у порівнянні з впорядкованістю атомів Al. Криві $P(\Theta)$ для зв'язків Cu-Al-Cu, Cu-Cu-Cu (рис. 3.37в,г) суттєво відрізняються від аналогічних кривих ПМ-Al-ПМ, ПМ-ПМ-ПМ для розплавів Al-Ni, Al-Co, Al-Mn. В першу чергу це стосується значної висоти піків при $\sim 58^\circ$ та $\sim 108^\circ$ для Al-Cu, що є характерною ознакою щільного некристалічного пакування.

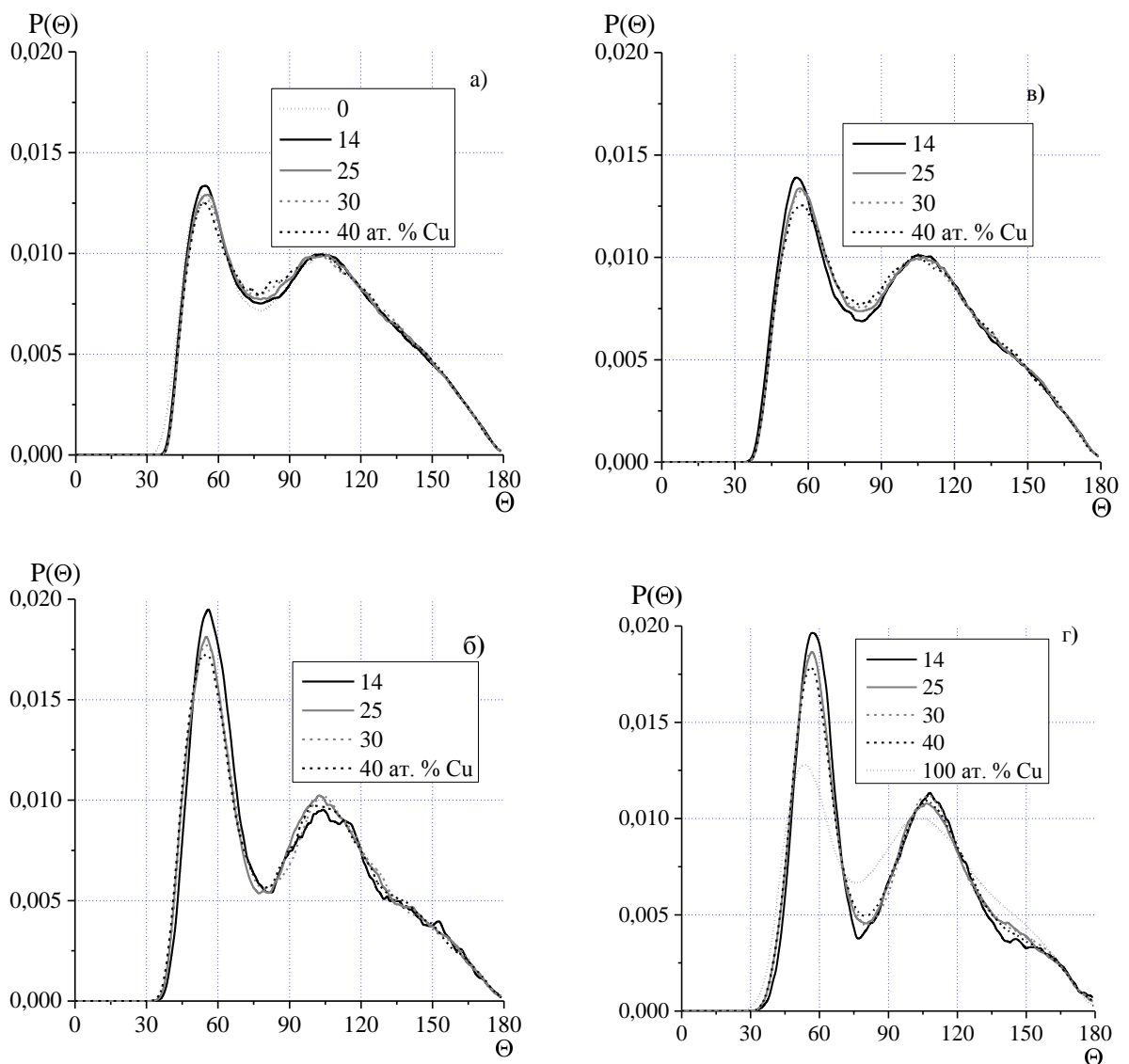


Рис. 3.37. Криві розподілу кутів у зв'язках атом-атом-атом для розплавів системи Al-Cu: Al-Al-Al (а), Al-Cu-Al (б), Cu-Al-Cu (в), Cu-Cu-Cu (г).

Як було показано раніше, для щільного некристалічного пакування у розплавах характерним є утворення політетраедричних кластерів із симетрію п'ятого порядку. Якщо три атоми знаходяться у безпосередньому контакті, (у слабодетформованому тетраедрі), то значення кута між ними становить $\sim 60^\circ$. При реалізації пакування п'яти слабодетформованих тетраедрів – декаедра, в його екваторіальному п'ятикутному кільці реалізується кут $\sim 108^\circ$. В політетраедричних кластерах ймовірність виникнення кутових кореляцій, що відповідають $\sim 108^\circ$, є нижчою, ніж для трьох контактуючих атомів у слабодетформованому тетраедрі. Як правило співвідношення між висотою піків при $\sim 58^\circ$ та $\sim 108^\circ$ становить 2:1. Саме така картина спостерігається у розплавах Al-Cu для розподілів у зв'язках Cu-Al-Cu, Cu-Cu-Cu, що свідчить про схильність атомів Cu до входження у політетраедричні кластери.

У табл.3.14 представлені значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та $\sigma_{\text{сфер}}$ кривих розподілу $K_{\text{сфер}}$ для ПВ. Найбільш помітні зміни локальної атомної структури відбуваються при переході від рідкого алюмінію до бінарного розплаву з вмістом 25 ат.% Cu. Нижчі, у порівнянні з чистими компонентами, значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$, у поєднанні з більш високими значеннями $\sigma_{\text{сфер}}$ свідчать про зменшення щільності пакування атомів у концентраційному інтервалі 0-25 ат.% Cu. При подальшому зростанні вмісту міді до 40 ат.% Cu суттєвих змін у щільності пакування атомів у розплавах Al-Cu не спостерігається.

Таблиця 3.14 Значення параметрів розподілу $K_{\text{сфер}}$ та кількість атомів у політетраедричних кластерах ξ для розплавів Al-Cu.

$\chi(\text{Cu}), \text{ ат.}\%$	Al		Cu		$\xi, \%$
	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$	$\sigma_{\text{сфер}}, \%$	
0	$0,686 \pm 0,001$	$3,9 \pm 0,05$	–	–	$4,5 \pm 0,5$
14	0,673	4,45	0,677	4,5	4,0
25	0,66	5,25	0,658	5,6	5,0
30	0,661	5,25	0,664	5,45	7,5
40	0,656	5,4	0,662	5,55	7,0
100	-	-	0,695	3,5	11,5

За допомогою перколяційного дослідження сітки Вороного були виділені політетраедричні кластери з ікосаедричною симетрією. Кількість атомів, які беруть участь у формуванні таких кластерів наведена у табл. 3.14. Результати аналізу складу політетраедричних кластерів та розподілу відстаней між атомами для кожної структурної моделі розплавів Al-Cu виявляють існування певних особливостей, які не характерні для розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni). Виявилось, що дані кластери містять більший відсоток атомів міді у порівнянні із стехіометрією розплавів. Наприклад, кластери у розплаві $Al_{86}Cu_{14}$ містять ≈ 34 ат. % Cu, а у розплаві $Al_{60}Cu_{40}$ ≈ 64 ат. % Cu. Тобто, атоми міді виявляють схильність до входження у політетраедричні кластери витісняючи атоми Al у більш розупорядковані області розплаву. Одержаний результат узгоджується з даними кутового розподілу $P(\theta)$ у зв'язках Cu-Al-Cu, Cu-Cu-Cu (рис. 3.37), які підтверджують існування між атомами Cu впорядкування, характерного для політетраедричних кластерів. Таким чином, у бінарних розплавах Al-Cu, на відміну від розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni), політетраедричні кластери характеризуються підвищеним вмістом атомів Cu, що приводить до більш частих контактів між ними. Порівняно з бінарними розплавами Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni), у яких хімічний локальний порядок формується, головним чином, за рахунок переважної координації атомів ПМ атомами Al, у розплавах Al-Cu значну роль також має взаємодія між атомами ПМ.

В структурі Al_2Cu в локальному оточенні атомів реалізуються наступні найближчі міжатомні відстані: Al-Cu – 0,2585 нм, Al-Al – від 0,2745 до 0,322 нм, Cu-Cu – 0,244 нм. Отже, у розплаві зберігаються контакти між атомами Cu, які характерні для кристалічної сполуки Al_2Cu . Співвідношення між атомами Al та Cu в політетраедричних кластерах розплаву складу $Al_{86}Cu_{14}$ складає 1 : 2,33, тобто, близьке до 1 : 2. Цей факт дає можливість зробити припущення, що локальний порядок у флуктуаційних областях підвищеної густини, якими є вказані кластери, близький до інтерметаліду

Al_2Cu . Дійсно, координаційним поліедром атома Cu в Al_2Cu є тетрагональна антипризма з двома додатковими вершинами $[\text{CuAl}_8\text{Cu}_2]$, в якій присутні пентагональні кільця з атомів різного сорту [65], а співвідношення атомів Al та Cu складає $8 : 3 = 1 : 2,67$, що досить близьке до значення, одержаного для політетраедричних кластерів розплаву складу $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$.

Висновки до розділу 3.

1. Проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів бінарних систем Al-ПМ ($\text{ПМ} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) при температурах на 50 К вище лінії ліквідус. Одержано експериментальні криві загального СФ та ФПРА. На їх основі розраховано параметри локального впорядкування атомів.
2. Здійснено моделювання структури розплавів за допомогою методу ОМК на основі експериментальних кривих СФ та аналіз парціальних характеристик їх локального атомного впорядкування. Показано, що значне скорочення величини найближчої міжатомної відстані (R_1) у розплавах із переважаючим вмістом Al в основному обумовлено зменшенням відстані між різносортовими атомами. Це вказує на пріоритетність гетероатомних взаємодій у формуванні структури розплавів.
3. Встановлено хімічна природа локального впорядкування атомів у розплавах Al-ПМ , що максимально проявляється в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію. Локальне хімічне атомне впорядкування визначається підвищеною, порівняно зі стехіометричною, координацією атомів ПМ атомами Al , внаслідок чого перші витісняються у другу координаційну сферу один одного. Найкоротші відстані реалізуються між різносортовими атомами. Зафіксовано, що хімічний локальний порядок залежить від вмісту ПМ , досягаючи екстремальних значень для розплавів, склад яких відповідає існуванню інтерметалічних сполук.
4. Наявність передпіку ідентифікує середній порядок в розплавах при переважаючому вмісті алюмінію, що зумовлено кореляцією у розташуванні

атомів ПМ на відстанях 0,4–0,5 нм, основною причиною яких є хімічна природа локального впорядкування атомів.

5. На основі аналізу структурних моделей з використанням методу Вороного-Делоне встановлено, що значну роль у формуванні локального порядку розплавів Al-ПМ відіграє щільне некристалічне пакування атомів. Реалізація такого атомного пакування безпосередньо зв'язана з існуванням політетраедричних кластерів ікосаедричного типу.

6. Показано, що в концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію, співіснують топологічний та хімічний типи атомного впорядкування. Це призводить до виникнення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, в яких атоми ПМ локалізуються в пентагональних кільцях на відстані 0,42–0,46 нм один від одного. Присутність зазначених кластерів у бінарних розплавах може бути передумовою виникнення квазікристалічних фаз та їх кристалічних апроксимантів, атомна будова яких характеризується одночасною присутністю хімічного локального порядку та координаційних поліедрів атомів політетраедричного типу.

7. Відсутність квазікристалічних фаз у бінарній системі Al-Cu може бути пов'язана з тим, що розплави вказаної системи демонструють інший тип хімічного локального порядку ніж бінарні розплави систем Al-Mn, Al-Fe, Al-Co, Al-Ni.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

242. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х тт.: Т.1 / Под ред. Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
243. Лысов В. И. Квазикристаллы. Структура и свойства / В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская // Неорганическое материаловедение: энциклопедическое издание в 2 т. / Под общей ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода.– К.:

Наукова думка, 2008. – Т.1.– С.382-404.

244. Грушко Б. Образования квазикристаллов и родственных структур в системах алюминия с переходными металлами. I. Двойные системы, образованные алюминием с 3d-переходными металлами / Б. Грушко, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия.– 2004.- №1/2.– С.83-98.
245. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue // Prog. Mater. Sci. 43 (1998) 365-520.
246. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. - Кн.1. М.: Машиностроение, 2001. Т.3. - 2001. – 872 с.
247. Schaefer R. J. Formation and stability range of the G phase in the Al-Mn system / R. J. Schaefer, F.S. Biancaniello, J.W. Cahn // Scripta Met. – 1986. - V.20, №10. – P. 1439-1444.
248. Stable and metastable phase equilibria in the Al-Mn system / J. L. Murray, A. J. McAlister, R. J. Schaeffer et al. // Met. Trans. A. – 1987. – V.18, №14. – P. 385-392.
249. Steurer W. Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals / W. Steurer // Z. Kristallogr.– 2004.- V.219.– P.391-446.
250. Ellner M. The structure of the high-temperature phase MnAl(h) and the displacive transformation from MnAl(h) into Mn₅Al₈ / M. Ellner // Met. Trans. A. – 1987. – V.21, №6. – P. 1669-1672.
251. Shechtman D. Metallic phase with long-range order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // Phys. Rev. Lett.– 1984.– V.53.– P.1951-1953.
252. Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis / L. Bendersky // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V.55, №14. – P.1464-1463.
253. Gillessen F. Nucleation and formation of quasicrystalline phases in undercooled Al-Mn melts / F. Gillessen, D.M. Herlach // Mater. Sci. Eng. A.

- 1991. – V.134. – P.1220-1224.
254. Li X.Z. The structure model of Al-Mn decagonal quasicrystal based on a new Al-Mn approximant / X.Z.Li, K.H.Kuo // *Phil. Mag. B.* – 1992. – V.65, №3.– P.525-533.
255. Shoemaker C.B. Structure of μ -MnAl₄ with composition close to that of quasicrystal phases / C.B. Shoemaker, D.A.Keszler, D.P. Shoemaker // *Acta Cryst. B.* – 1989. – V.45 – P.13-20.
256. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 2./ У. Пирсон.- М.: Мир, 1977. – 471 с.
257. Чижиков В.А. / Квазикристалл как локально деформированная кристаллическая структура / В.А. Чижиков // *Кристаллография.* – 2004.– Т.49, №4.– С. 610-620.
258. Абрикосов Н.Х. Получение и исследование соединений марганца с алюминием и кремнием / Н.Х. Абрикосов, Л.Д. Иванова, Н.М. Роднянская // *Неорганические материалы.* – 1969. – Т.5, №4.– С. 797-798.
259. Hiraga K. The structure of quasicrystals studied by atomic-scale observations of transition electron microscopy / K. Hiraga // *Adv. Imaging and Electron Phys.*–2002.– V.122.– P.1-86.
260. Bendersky L. Quasicrystals and quasicrystal-related phases in the Al-Mn system/ L. Bendersky // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1988. – V.99. – P.331-334.
261. Li X.Z. The structural model of Al–Mn decagonal quasi-crystal based on a new Al–Mn approximant / X.Z. Li, K.H. Kuo // *Philos. Mag.* – 1992. – V.B65. – P.525-533.
262. Li X.Z. Structural models of high-order approximants of the Al–Mn–Pd decagonal quasicrystal / X.Z. Li, H.L. Li, F. Frey et al. // *Philos. Mag.* – 1995. – V.B71. – P.1101-1110.
263. Dubois J.M. Chemical isomorphism and partial pair distribution functions in decagonal Al–Mn / J.M. Dubois, C. Janot // *Europhys. Lett.* – 1988. – V.5. –

- P. 235-240.
264. Sadoc A.L. Structural relationships between non-crystalline phases in Al-Mn and Al-Fe-Cr systems through EXAFS measurements / A.L. Sadoc; J.M. Dubois // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1989.- V.1. – P. 4283-4296.
265. Роїк О. Ренгенодифракційне дослідження розплавів Al-Mn / О.Роїк, С. Галушко, В. Казіміров та інш. // *Вісник КНУ ім. Т. Шевченка, серія “Хімія”.* – 2008. - Випуск 46, с.41-43.
266. Роик А.С. Исследование ближнего и среднего порядков в расплавах Al-Mn / А.С. Роик, С.Н. Галушко, А.В. Самсонников и др. // *Металлы.* – 2009. - №3. – С. 25-33.
267. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка / Б.Р. Гельчинский, Л.П. Анчарова, А.И. Анчаров Т.Ш. Шатманов . - Фрунзе.: Илим, 1987, - 221 с.
268. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия // М.: *Металлургия.* 1983. – 160 С.
269. Zaitsev J.I. Thermodynamic properties of Al-Mn, Al-Cu, and Al-Fe-Cu melts and their relations to liquid and quasicrystal structure / A.I. Zaitsev, N.E. Zaitseva, R.Yu. Shimko et al // *Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V.20. - 114121 (4 pp).
270. Shabanova I.N. Cluster structure of the $Al_{186}Mn_{14}$ system in the liquid state / I.N. Shabanova, A.V. Murin, A.V. Kholzakov // *J. Elect. Spectr. Rel. Phen.* – 2007. - V.156-158. – P. 372–374.
271. Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials Volume 204, 1984, 183 p (DOI 10.1007/BFb0025745, ISBN978-3-540-13359-9) Springer Berlin, Heidelberg (глава Definition of partial structure factors and compositional short range order (CSRO) 10-19).
272. Akinlade O. Thermodynamics of liquid Al-Fe alloys / O. Akinlade,

- R.N. Singh, F. Sommer // *J. Alloys and Comp.* – 2000. – V.299. – P.163–168.
273. Kontio A. New study of the structure of MnAl_6 / A. Kontio, P. Coppens // *Acta Cryst. B.* – 1981. – V.37. – P. 433-435.
274. Pavlyuk V.V. Structure refinement of orthorhombic MnAl_3 / V.V. Pavlyuk, T.I. Yanson, O.I. Bodak et al // *Acta Cryst. C.* – 1995. – V. 51. – P.792–794.
275. Kreiner G. The crystal structure of $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$ / G. Kreiner, D. Holland-Moritz, G. Jacobs, I. Egry // *J. Alloys Compd.* – 1997. – V.261, №.1-2. – P. 83-104.
276. Predel B. Al-Fe (Aluminium – Iron) / B.Predel // *Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Binary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data".* – Berlin, Heidelberg: Springer, 1991. –V. 5A. – P. 168-173.
277. Grushko B. Stable and metastable quasicrystals in Al-based alloy systems with transition metals. / B. Grushko, T.Ya. Velikanova // *J. Alloys and Comp.* – 2004. – V.367. – P.58-63.
278. Roik O.S. 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
279. Egry I. The surface tension of liquid aluminium-based alloys / I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, Yu. Plevachuk // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V.495. – P.14–18
280. Black P.J. The structure of FeAl_3 . / P.J. Black // *Acta Crystallogr.*— 1955. — Vol. 8, no. 1. — P. 43–48.
281. Corby R.N. The structure of FeAl_2 by anomalous dispersion methods [Text] / R. N. Corby, P. J. Black // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* ”— 1973. ”— Vol. 29, no. 12. ”— P. 2669–2677.
282. Grushko B. Decagonal quasicrystals in Al-Co and ternary alloys containing Cu and Ni / B. Grushko, D. Holland-Moritz, K. Bickmann // *J. Alloys Comp.* - 1996. – V.236, №1-2. – P. 243-252.

283. Schroers J. Undercooling and solidification behaviour of a metastable decagonal quasicrystalline phase and crystalline phases in Al-Co / J. Schroers, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach et al // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V.228.- P. 990-994.
284. Menon J. Polytypism in a decagonal quasicrystalline Al-Co phase / J. Menon, C. Suryanarayana, G. Singh // J. Appl. Crystall. – 1989. – V.22. – P. 96-99.
285. Saito M. Convergent-beam electron diffraction and electron microscope study on decagonal quasicrystals of Al-Cu-Co and Al-Co alloys / M. Saito, K. Tsuda, K. Tanaka et al // Mater. Sci. Eng. A. – 1994. – V.181-182. – P. 805-810.
286. Freiburg C Once more about monoclinic $Al_{13}Co_4$ / C. Freiburg, B. Grushko, R. Wittenberg, W. Reichert // Materials Science Forum. – 1996. – V.228-231. – P.583-586.
287. Роик А.С. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co / А.С. Роик, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // ЖСХ. – 2006. - Т.47, №4. - с. S157-S162.
288. Roik O.S. Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys / O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii // J. Mol. Liq. – 2009. – V.145. – P.129-134.
289. Левин Е.С., Гельд П.В., Аюшина Г.Д. Электросопротивление жидких сплавов кобальта с алюминием //Изв. ВУЗов – Цветная металлургия. – 1972. – №5. – С. 111-115.
- 290.** Novakovic R., Tanaka T. Bulk and surface properties of Al-Co and Co-Ni liquid alloys // Physica B. – 2006. – V.371, Issue 2. – P. 223–231.
291. Grin Y. Crystal structure of orthorhombic Co_4Al_{13} / Y. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. J. Peters // J. Alloys Comp. – 1994. - V.206. – P. 243–247.
292. Xu R. Nanometre superstructure in liquid alkali-thallium alloys / R. Xu, P. Verkerk, W.S. Howells, G.A. de Wijs, F. van der Horst, W. van der Lugt // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V.5, №50. – P. 9254-9260.

293. Lin Z. Origin of the prepeak in the structure factors of liquid and amorphous Al-Fe-Ce alloys / Z. Lin, W. Youshi, B. Xuifang, L. Hui, W. Weimin, L. Jingguo, L. Ning // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – V.11, №50. – P. 7959-7969.
294. Роик А.С. Моделирование и анализ структуры жидких металлов методами обратного Монте-Карло и Вороного-Делоне / А.С. Роик, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Журн. структ. химии.* – 2004. - Т.45, №4. - С. 682-690.
295. Полухин В.А. Геометрия ближнего порядка в жидких, аморфных и наноразмерных фазах металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин // *Расплавы.* – 2004. – №5. – С. 6-24.
296. Newkirk J.B. The refinement of the Co_2Al_5 structures / J.B. Newkirk, P.J. Black, A. Damjanovic // *Acta Cryst.* – 1961. – V.14, Part 5. – P. 532-533.
297. Ma X.L., Kuo K.H. Decagonal Quasicrystal and Related Crystalline Phases in Slowly Solidified Al-Co Alloys // *Metallurg. Trans.* – 1992. – V.23A, №4. – P. 1121-1128.
298. Freiburg C., Grushko B., Wittenberg R., Reichert W. Once More about Monoclinic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ // *Materials Science Forum.* – 1996. – V.228-231. – P.583-586. Transtec Publications, Switzerland, 1996.
299. Widom M. Atomic correlations in AlCo decagonal approximant phases / M. Widom, E. Cockayne // *Physica A.* – 1996. – V.232. – P.713-722.
300. Boström M. The Co_2Al_9 structure type revisited / M. Boström, H. Rosner, Y.M. Prots // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V.631. – P. 534–541
301. Li X.Z. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al-Ni alloys / X.Z. Li, K.H. Kuo // *Phil. Mag. Lett.* – 1988. – V.58, №3. – P.167-171.
302. Pohla C. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al---Ni alloys / C. Pohla, P.L. Ryder // *Acta Mat.* – 1997. – V.45, №5. – P.2155-2166.
303. Grushko B. High-Ni Al-Ni-Co decagonal phase / B. Grushko, D. Holland-

- Moritz // Scripta Mat. - 1996. – V.35, №10. – P. 1141-1146.
304. Поварова К.Б. Структура и свойства ($\beta+\gamma$) – сплавов системы Ni-Al-Co. // К.Б.Поварова, Б.С.Ломберг, С.А. Филин и др. // Металлы. – 1994. – №3. – С. 77-84.
305. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. –М.: Металлургия, 1979. – 640 С.
306. Роик А.С. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni / А.С.Роик, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // Металлы – 2006. – №3. – С.24-31.
307. Yong Du Thermodynamic assessment of the Al-Ni system / Yong Du, N. Clavaguera // J. Alloys and Comp. – 1996. – V.237. – P. 20-32.
308. Левин Е.С. Исследование некоторых физико-химических свойств расплавов Ni-Al / Е.С. Левин, Г.Д. Аюшина // Известия АН СССР. Металлы. – 1971. – №1. – С. 227-229.
309. Левин Е.С. Электропроводность сплавов Ni-Al / Е.С. Левин, Г.Д. Аюшина // Известия АН СССР. Металлы.–1972. – №5. – С. 143-146.
310. Kehr M. Viscosity of the binary system Al-Ni / M. Kehr, M. Schick, W. Noyer, I. Egry // High Temp.-High Pres. – 2008. - V.37. - P. 361–369.
311. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів / В. С. Судавцова, В. А. Макара, В. І. Галініч. – К.: 2005. – 189 С.
312. Egry I. Surface Tension and Density of Liquid Metallic Alloys Measured by Electromagnetic Levitation / I. Egry, J. Brillo // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – V.54. – P.2347–2352
313. Ланда А.И. Расчет термодинамических и кинетических характеристик расплавов переходного металла с простым методом нелокального модельного псевдопотенциала. Применение к системе Ni-Al / А.И. Ланда, А.А. Юрьев, М.В. Романкевич и др. // Расплавы. –1991. – №2. – С. 20-39.
314. Wenger A. Charge transfer in the Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-Al measured by soft

- X-ray spectroscopy / A. Wenger, G. Burri, S. Steineman // Sol. State Commun. –1971.–V.9, №13. – P. 1125-1128.
315. Shabanova I.N. Experimental and theoretical investigations of the electronic structure of Ni–X (X = Al, Si, P) systems / I.N. Shabanova, N.S. Terebova, Yu.S. Mitrokhin // J. Electron Spect. Relat. Phen. – 2004. – V.137–140. – P.565–568.
316. Mathiak G. Versatile Levitation Facility for Structural Investigations of Liquid Metals / G. Mathiak, J. Brillo, I. Egry et al // Micrograv. sci. tech. – 2006. – V.18, №3-4. – P.67-71.
317. Fang L. Measurement and analysis of liquid density of Ni–Al binary alloys / L. Fang, S.F. Zhang, F. Xiao et al // J. Alloys Comp. – 2009. – V.439, №.1-2 – P.465-470.
318. Giuranno D. Surface tension and density of Al-Ni alloys / D. Giuranno, A. Tuissi, R. Novakovic, E. Ricci // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V.55, №9. – P. 3024–3028.
319. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Геометрия ближнего порядка в жидких, аморфных и наноразмерных фазах металлов // Расплавы. – 2004. – №5. – С.6-24.
320. El-Boragy M. Crystal structure of Cu_3Al_2 (H) and CuAl (R) / M. El-Boragy, R. Szepan, K. Schubert // J. Less-Common Met. – 1972. – V.29. – P. 133-140.
321. Dong C. The concept of the approximants of quasicrystals / C. Dong // Scripta Met. et Mat. – 1995. – V.33, №2. – P. 239-243.
322. Dong C. Surface properties of the B2-based approximants in relation to quasicrystals / C. Dong, L.-M. Zhang, E. Belin-Ferre et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V.304-306. – P. 172–177.
323. Dong C. Al–Cu approximants and associated B2 chemical-twinning modes / C. Dong, Q.-H. Zhang, D.-H. Wang, Y.-M. Wang // Micron. – 2000. – V.31. – P. 507–514.
324. Роїк О.С. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Cu /

- О.С. Роїк, С.М. Галушко, В.П. Казіміров та ін. // Укр. хім. ж. – 2008. – Т.74, №1. – С.32-36.
325. Roik O.S. Medium-range order in Al-based liquid binary alloys / O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii, S.M. Galushko // J. Mol. Liq. – 2010. – V.151. – P.42-49.
326. Bretonnet J.L. Electrical transport properties of the liquid Al-Cu alloys / J.L. Bretonnet, J. Auchet, J.G. Gasser // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V.117-118, №1. – P.395-398.
327. Plevachuk Y. Density, viscosity, and electrical conductivity of hypoeutectic Al-Cu liquid alloys / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych et al // Metall. Mater. Trans. A. – 2008. – V.39, №12. – P.3040-3045
328. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. Закономерности формирования структуры двойных расплавов Al-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni, Cu) / А.С. Роик, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // Металлы. – 2014 – №1. - С. 28-39.

РОЗДІЛ 4. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ Al З 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ.

Наступним етапом систематичного дослідження структури розплавів Al з ПМ був аналіз ближнього порядку у потрійних розплавах, з використанням результатів для бінарних. Відомо, що додавання третього компонента (як правило, перехідного металу) сприяє утворенню та стабілізації (за рахунок ентропії змішування [329]) квазікристалічних фаз. Тому дослідження потрійних розплавів, які схильні до формування квазікристалічних фаз, у порівнянні із бінарними має важливе значення для розуміння процесів їх утворення. Також для розробки швидкозагартованих сплавів є необхідною інформація про вплив компонентів на формування атомної структури.

В цьому розділі наведені результати дослідження, метою яких було встановлення впливу хімічної природи, вмісту ПМ на структуру базових бінарних розплавів. При виборі складу досліджуваних розплавів основним критерієм була область утворення квазікристалічних фаз та близьких по складу потрійних інтерметалічних сполук. Можна відмітити, що у літературі відсутні роботи, присвячені систематичному дослідженню впливу третього компонента на структуру бінарних розплавів Al-ПМ.

4.1. Розплави систем Al-Ni-ПМ (ПМ = Co та Fe).

Використовуючи експериментальні та модельні методи, було здійснено дослідження розплавів Al-Ni-Fe, Al-Ni-Co [330,331]. Потрійні розплави складу $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$, $Al_{72,5}Co_{14,5}Ni_{13}$, що відповідають області утворення квазікристалічних фаз [249,332,333], досліджували при декількох температурах, а $Al_{80}Co_{10}Ni_{10}$, $Al_{65}Co_{17,5}Ni_{17,5}$, $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$, $Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$ при температурі на ~ 50 К вище ліквідус. Враховуючи те, що у досліджених зразках Al-Ni-Fe вміст Ni суттєво переважає вміст Fe, для співставлення можна брати бінарну систему Al-Ni. У випадку розплавів Al-Ni-Co за базові потрібно прийняти обидві системи Al-Ni та Al-Co.

Дослідження структури розплавів системи Al-Ni-Fe.

В концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію потрійна система Al-Ni-Fe містить велику кількість твердих розчинів на основі бінарних сполук [334,335]: $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_5Fe_2 , Al_2Fe . В цій же області існують кристалічні $(\text{Ni,Fe})_2\text{Al}_9$ або τ_1 , $\text{Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ або τ_2 , Al_5NiFe і одна квазікристалічна (τ_3) стабільні фази. Фаза τ_1 ($P2_1/a$) ізоструктурна інтерметаліду Co_2Al_9 , τ_2 ($P6_3/mmc$) має структуру типу Co_2Al_5 . Стабільна квазіперіодична фаза τ_3 декагонального типу (склад близький до $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$) характеризується періодичністю 0,411 нм вздовж осі 10-го порядку [332,335]. Дві метастабільні декагональні фази ($P\bar{1}0m2$, $P10_5/mmc$), утворюються при вищому вмісті Fe – $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10-17}\text{Fe}_{20-10}$ та $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{17-20}\text{Fe}_{13-10}$. В роботі [337] запропоновано модель D-фази, яка містить два типи кластерів розміром близько 2 нм: перший має дзеркальну симетрію, інший – симетрію 5-го порядку, якими декорується пентагональна мозаїка Пенроуза. У роботі [338] запропонована інша модель, де основною структурною одиницею є колоноподібний декагональний кластер діаметром $\sim 3,2$ нм.

Склад та температура зразків для рентгенодифракційного дослідження у рідкому стані представлені у табл. 4.1 [331]. Експериментальні та модельні СФ, а також ФПРА для розплавів Al-Ni-Fe представлено на рис. 4.1. У табл. 4.1 наведено отримані структурні параметри у порівнянні із даними для бінарних розплавів Al-Ni з близьким вмістом Al. Має місце незначне зміщення положення першого піку СФ у напрямку більших S при зростанні вмісту ПМ, що корелює з концентраційною залежністю S_1 для розплавів Al-Ni (табл. 3.9). Висота першого піку СФ для $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$, який схильний до утворення квазікристалів, має максимальне значення, що свідчить про більш високий рівень структурної організації атомів у цьому розплаві. Можна зазначити, що висота першого піку СФ зростає при переході від бінарних Al-Ni до потрійних Al-Ni-Fe розплавів (при близькому вмісті Al).

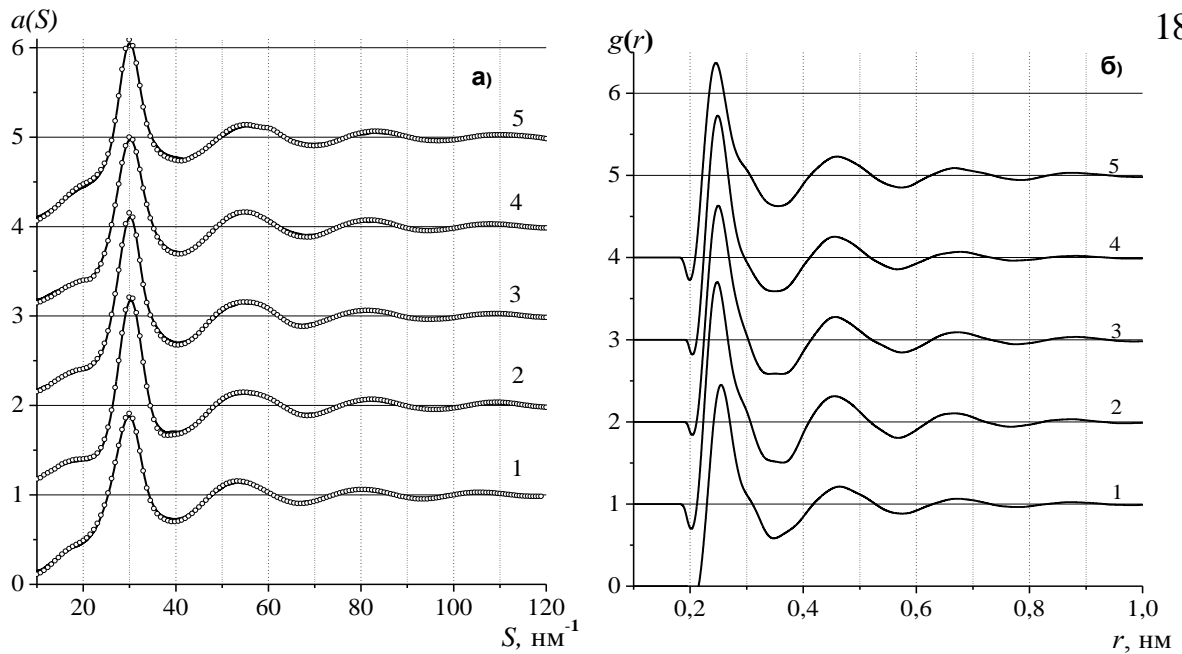


Рис. 4.1. Експериментальні (°) і модельні (—) криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів: $\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$ при 1233 К (1), $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ при 1253 (2), 1353 (3), 1473 К (4), $\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$ при 1553 К (5).

Крива СФ (рис. 4.1а) розплаву $\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$ характеризується слабкою асиметрією першого піку СФ. Як і у випадку бінарних розплавів $\text{Al}_{90}\text{Ni}_{10}$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$, положення напливу на лівій гілці першого піку при $\sim 26 \text{ nm}^{-1}$ корелює з положенням першого піку СФ рідкого алюмінію. Таким чином, у бінарних та потрійних розплавах із вмістом алюмінію більше 80 ат.% локальне впорядкування атомів характеризується присутністю елементів локального порядку, притаманних рідкому алюмінію

Таблиця 4.1. Структурні параметри розплавів Al-Ni-Fe.

Склад	T, К	S_1, nm^{-1}	$a(S_1)$	R_1, nm	S_p, nm^{-1}	W, %	R_p, nm
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403±5	29,7±0,1	1,93	0,257±0,002	18,6±0,5	19	0,42±0,02
$\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$	1233	29,9	1,90	0,256	18,5	16	0,42
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$	1473	29,9	2,06	0,253	19,0	21	0,41
$\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$	1253	30,3	2,19	0,251	17,0	18	0,455
	1353	30,1	2,13	0,252	17,5	16	0,44
	1473	30,1	1,99	0,252	17,7	13	0,435
$\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$	1653	29,8	1,92	0,250	19,0	24	0,41
$\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$	1553	30,2	2,09	0,248	19,1	17	0,405
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1813	30,5	1,85	0,244	19,2	25	0,40

Порівняння значень R_1 для бінарних та потрійних розплавів (табл. 4.1) доводить, що додавання заліза практично не впливає на міжатомну відстань. На нашу думку, локальний атомний порядок у досліджених Al-Ni-Fe розплавах формується на основі впорядкування по типу розплавів Al-Ni, оскільки для розплавів Al-Fe значення R_1 більші. Отриманий результат вказує про збереження у потрійному розплаві інтенсивної взаємодії між атомами алюмінію і ПМ, яка характерна для Al-Ni розплавів. З іншого боку, рівень структурної організації потрійних розплавів є вищим. Це можна пояснити тим, що додавання порівняно невеликої кількості заліза, як конкурента нікелю, може призводити до більшого впорядкування у парах Al-Ni і, як наслідок, до зміни пакування атомів у розплаві. Більш детальний аналіз цього питання представлено при розгляді результатів моделювання структури розплавів. Подібно до розплавів Al-Ni, на кривих структурного фактору потрійних розплавів спостерігається передпик в області $13\text{--}22\text{ nm}^{-1}$ (рис. 4.2а), який є ознакою присутності середнього порядку.

Згідно даних, представлених у табл. 4.1, положення передпіку для розплавів $\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$ та $\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$ узгоджується з його положенням для

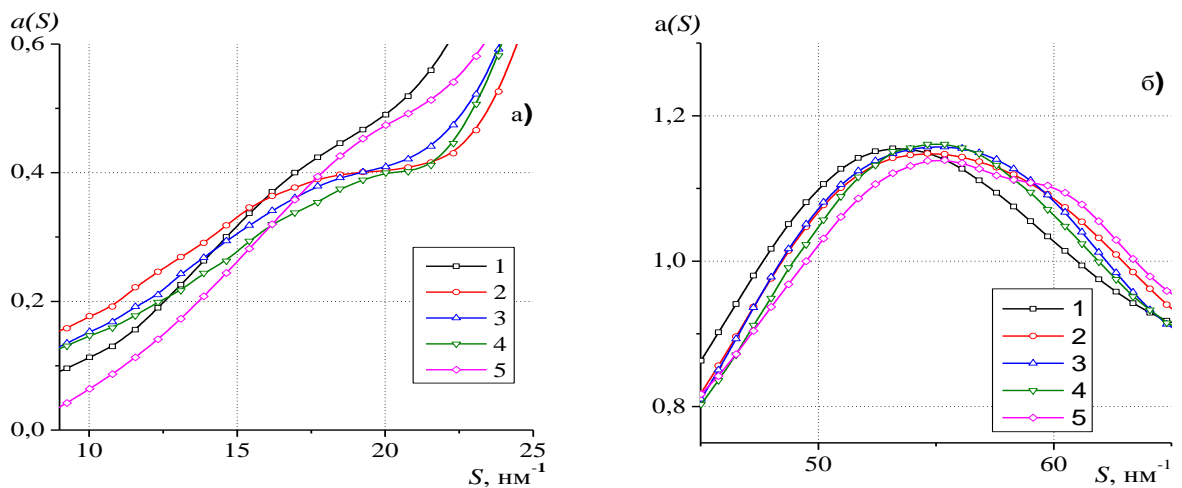


Рис. 4.2. Експериментальні криві СФ в області передпіку (а) та другого піку (б) для розплавів: $\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$ при 1233 К (1), $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ при 1253 К (2), 1353 К (3), 1473 К (4), $\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$ при 1553 К (5).

розплавів Al-Ni близького складу, а для розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ величина S_p менша, ніж для відповідного бінарного розплаву. Іншою особливістю кривих СФ потрійних розплавів є вплив на правій гілці другого піку (рис. 4.3б). Дана особливість СФ не була зафіксована для бінарних розплавів Al-Ni, проте має місце для розплавів Al-Fe. Значення R_p (табл. 4.1) корелюють із асиметрією другого піку ФПРА, що особливо помітно для розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ при 1253 К (рис. 4.1б). Із підвищенням температури висота передпіку та асиметрія другого піку ФПРА зменшуються.

Для кількісної оцінки внеску передпіку у формування структури розплаву розраховували значення $W = A_p / (A_{\max} + A_p)$, де A_p і A_{\max} – значення площі передпіку та першого піку на експериментальних кривих структурного фактору. Було встановлено, що підвищення температури приводить до зменшення величини W . Отже впорядковані структурні формування, які пов’язані із існуванням передпіку, руйнуються при зростанні температури.

Для опису парціальних властивостей потрійних розплавів використовувалось квазібінарне наближення [220, 339], згідно якого парціальні характеристики розплавів розраховували, не розділяючи атоми Ni та Fe, а криві $a_{\text{AlNi}}(S)$, $a_{\text{AlFe}}(S)$, $a_{\text{NiNi}}(S)$, $a_{\text{NiFe}}(S)$, $a_{\text{FeFe}}(S)$ перераховували у парціальні функції $a_{\text{АПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ (ПМ = Fe/Ni) (див. Розділ 2). Одержані парціальні СФ та відповідні їм ФПРА представлено на рис. 4.3.

Парціальні криві $a_{\text{АПМ}}(S)$ містять так званий “премінімум” в області малих значень вектора дифракції (рис. 4.3б), що є результатом інтенсивної взаємодії між атомами ПМ і Al та існування хімічного локального порядку. Передпик присутній тільки на парціальних кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ (рис. 4.3в), що узгоджується з даними для бінарних розплавів Al-Ni. Оцінка відстані мінімальної кореляції між атомами ПМ дає значення в межах 0,42–0,45 нм. Цей результат узгоджується з формою парціальних кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 4.3е), що виявляють значну висоту другого піку у вказаному інтервалі відстаней.

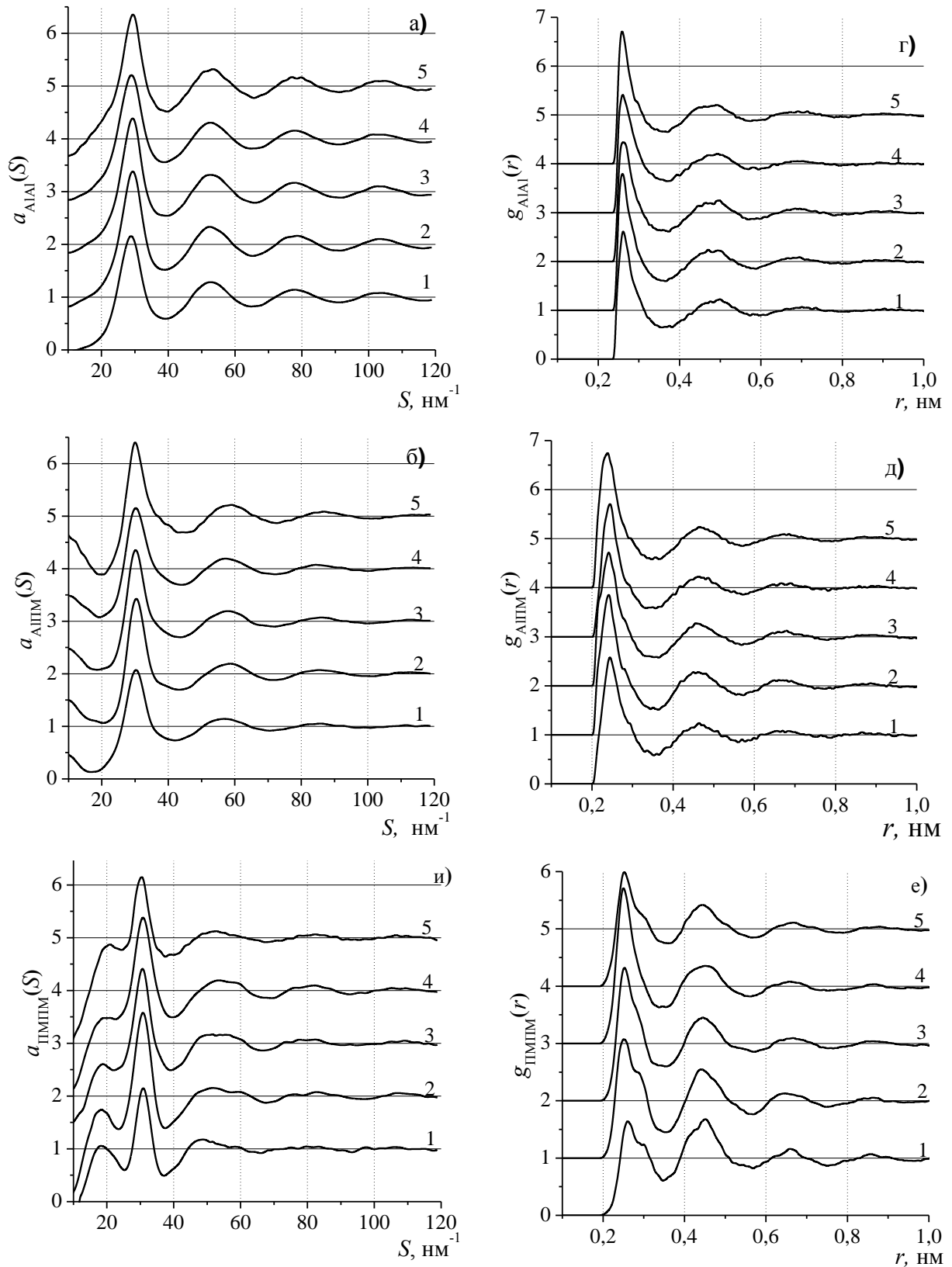


Рис. 4.3. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) потрійних розплавів $\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$ при 1233 К (1), $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ при 1253 (2), 1353 (3), 1473 К (4), $\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$ при 1553 К (5).

Таблиця 4.2. Найближчі парціальні міжатомні відстані $R_1(i-j)$ у потрійних (Al-Ni-Fe) та подвійних (Al-Ni) розплавах.

Склад	T, К	R_1 , нм	$R_1(\text{Al-Al})$	$R_1(\text{Al-ПМ})$	$R_1(\text{ПМ-ПМ})$
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	$0,257 \pm 0,002$	$0,264 \pm 0,002$	0,249	0,291
$\text{Al}_{81,5}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{3,5}$	1233	0,256	0,265	0,250	0,262
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$	1473	0,253	0,262	0,245	0,270
$\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$	1253	0,251	0,262	0,245	0,258
	1353	0,252	0,264	0,246	0,258
	1473	0,252	0,266	0,247	0,257
$\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$	1653	0,250	0,259	0,243	0,262
$\text{Al}_{61,5}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{7,5}$	1553	0,248	0,263	0,242	0,259
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1813	0,244	0,258	0,239	0,252

З аналізу одержаних даних можна зробити висновок, що подібно розплавам бінарної системи Al-Ni, середній порядок у Al-Ni-Fe зумовлений специфічними кореляціями між атомами ПМ, причиною виникнення яких є хімічне локальне впорядкування.

В табл. 4.2 представлено парціальні міжатомні відстані $R_1(i-j)$ для Al-Ni-Fe та Al-Ni розплавів із близьким вмістом Al. Згідно одержаних даних, найкоротші відстані у потрійних розплавах реалізуються між атомами ПМ та Al. Крім того, значення $R_1(\text{Al-ПМ})$ помітно скорочуються з ростом вмісту ПМ, що корелює з даними для розплавів Al-Ni. Аналіз значень $R_1(i-j)$ (табл. 4.2) показує, що основна відмінність між бінарними та потрійними розплавами полягає у реалізації більш коротких відстаней між атомами перехідних металів для Al-Ni-Fe. Наприклад, скорочення загального R_1 (табл. 4.2) для розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$, у порівнянні з розплавом $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$, пояснюється не більш інтенсивною взаємодією між різносортовними атомами, а скороченням відстані у парах ПМ-ПМ.

Отримана при дослідженні розплавів структурна інформація корелює із ближнім порядком бінарних та потрійних фаз у багатому на алюміній куті діаграма системи Al-Ni-Fe. Вказані фази характеризуються переважною гетероатомною координацією та короткими зв'язками у парах Al-ПМ. Можна

відмітити відносно низьку висота першого піку $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 4.3е) при температурах поблизу лінії ліквідус (зменшення прямих контактів у парах ПМ-ПМ), та високий другий пік (витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один одного).

Висота перших піків на кривих $a_{\text{AlAl}}(S)$, $a_{\text{AlПМ}}(S)$, $g_{\text{AlAl}}(r)$ та $g_{\text{AlПМ}}(r)$ при підвищенні температури зменшується, що узгоджується з принципами формування структури металічних розплавів, де збільшення температури призводить до розмивання локального атомного впорядкування. З іншого боку, температурна залежність висоти першого та другого піків кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ має специфічний характер: зростанням температури приводить до збільшення висоти першого та зменшення висоти другого піку. Поясненням такої аномальної залежності від температури є наявність у досліджуваних потрійних розплавах хімічного локального атомного впорядкування та середнього порядку. Підвищення температури розплаву $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ приводить до зменшення висоти передпіку на експериментальних кривих СФ (рис. 4.1а) та парціальних кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ (рис. 4.3в), що вказує на розмиття середнього порядку з ростом температури і, відповідно, супроводжується зменшенням висоти другого піку кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$. З точки зору локального хімічного впорядкування збільшення температури приводить до зростання прямих контактів ПМ-ПМ. Це зумовлює зменшення висоти другого та підвищення висоти першого піків на $g_{\text{ПМПМ}}(r)$, відбувається структурна гомогенізація розплавів з ростом температури.

Існування хімічного впорядкування атомів підтверджують також розподіли кутів у зв'язках атом-атом-атом, одержані зі структурних моделей (рис. 4.4). Порівняно з іншими кривими, розподіли кутів у зв'язках ПМ-ПМ-ПМ та ПМ-Al-ПМ характеризуються заниженою висотою першого піку при $\sim 58^\circ$ і завищеною висотою другого при $\sim 108^\circ$, що корелює з відповідними кривими $P(\theta)$ для бінарних розплавів Al-Ni (рис. 3.28).

В рамках методу Бхатія-Торнтонна (див. Розділ.1, рівн. (1.27)) було отримано парціальні СФ: $A_{NN}(S)$, $A_{CC}(S)$, що описують кореляції густина-густина, концентрація-концентрація, відповідно. На рис.4.5 а,б представлено $A_{NN}(S)$ і $A_{CC}(S)$ для розплавів $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$, $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ та $Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$.

Як згадувалося раніше, наплив на другому піку експериментальних СФ рівноважних та переохолоджених розплавів пов'язують з присутністю ІП, який, найбільш імовірно, має топологічну природу. У розділі 2 було показано, що експериментальні криві СФ для Al-Ni, Al-Co, Al-Cu розплавів не мають особливостей форми другого піку, однак у випадку розплавів бінарних систем Al-Mn та Al-Fe присутня асиметрія (наплив) другого піку. Криві СФ розплавів Al-Ni-Fe теж характеризуються асиметричною формою другого піку, що найбільш чітко проявляється для розплаву $Al_{61,6}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$ при 1553 К (рис. 4.2), що корелює із $A_{NN}(S)$ (див. вставку до рис. 4.5а). Отже вказана особливість другого піку на експериментальних СФ зумовлена кореляціями густина-густина.

У відповідності з парціальними $A_{NN}(S)$, найвищий ступінь топологічного локального порядку (локальний порядок, що зумовлений пакуванням атомів) реалізується для розплаву $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$. Це підтверджується максимальною висотою першого піку на $A_{NN}(S)$. З підвищенням температури висота першого піку $A_{NN}(S)$ зменшується, а форма другого піку стає симетричною

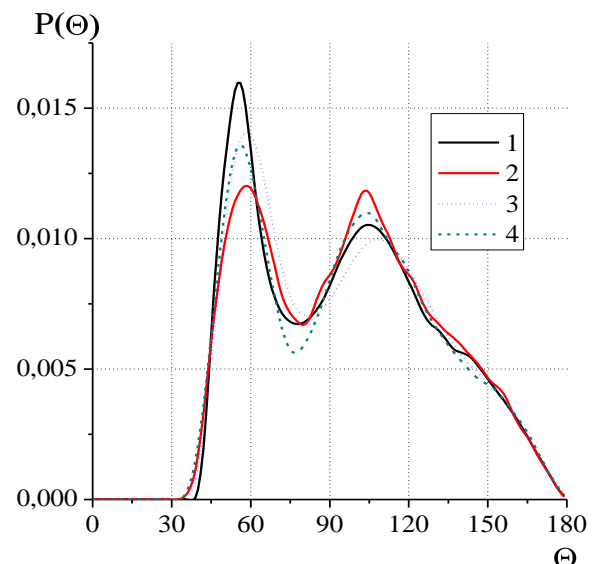


Рис. 4.4 Криві розподілу кутів у зв'язках: Al-Al-Al (1), ПМ-Al-ПМ, Al-ПМ-Al (3), ПМ-ПМ-ПМ (4) для розплаву $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К.

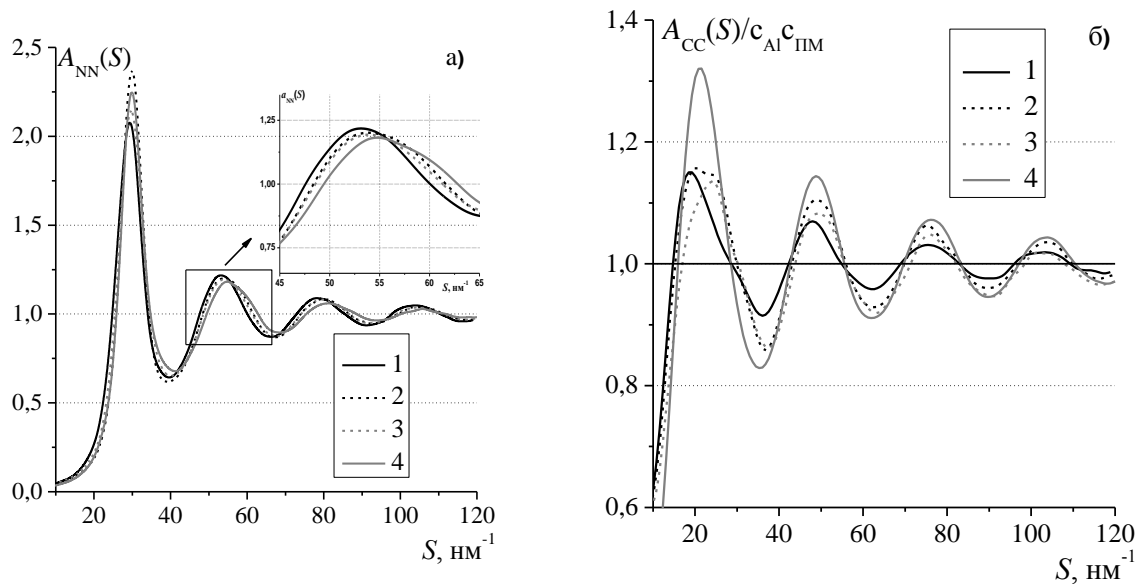


Рис. 4.5. Парціальні структурні фактори $A_{NN}(S)$ (а) та $A_{CC}(S)/c_{Al}c_{PIM}$ (б) для розплавів: $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$ при 1233 К (1), $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К (2), 1473 К (3), $Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$ при 1553 К (4).

Частина першого піку на кривих $A_{CC}(S)$ (рис. 4.5б) співпадає з положенням передпіку на кривих загальних СФ (рис. 4.1а), що підтверджує гіпотезу, згідно якої передпик (а також середній порядок у розплавах) та хімічний локальний порядок є взаємопов'язаними.

З підвищенням температури розплаву $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$

зменшується ліве плече першого піку $A_{CC}(S)$, який зсувається в напрямку більших значень вектора дифракції. Така трансформація форми $A_{CC}(S)$ корелює із температурною залежністю висоти передпіку на кривих СФ.

На рис. 4.6 представлено розраховані з $A_{CC}(S)$ функції

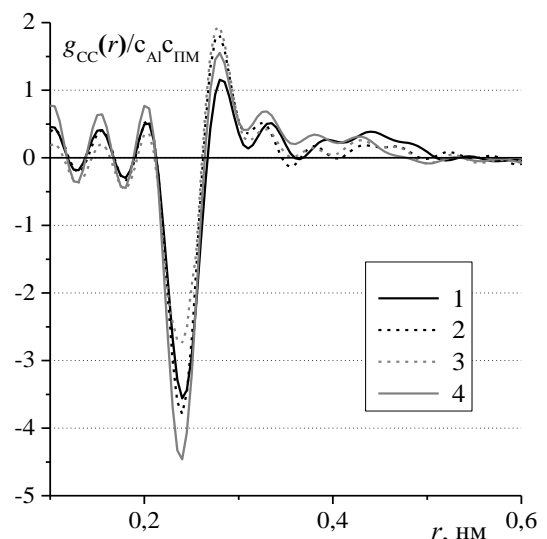


Рис. 4.6. Криві $g_{CC}(r)/c_{Al}c_{PIM}$ для розплавів: $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$ при 1233 К (1), $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К (2), 1473 К (3), $Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$ при 1553 К (4).

$g_{CC}(r)$. Дані криві мають глибокий мінімум при 0,245 нм, що вказує на переважно гетероатомну координацію атомів у найближчому оточенні, що корелює з даними $R_{АПМ}$, розрахованими з парціальних ФПРА (табл. 4.2). З підвищенням температури і зменшенням вмісту перехідного металу глибина мінімуму на кривих $g_{CC}(r)$ зменшується.

Зменшення передпіку та напливу на другому піку СФ із ростом температури було зафіксоване для розплавів Al-Fe-Co [33], Al-Fe [340], Al-Fe-Ce [341]. У роботі [33] наведено парціальні СФ Бхатія-Торнтонна, які узгоджуються із нашими даними: розщеплення другого піку $A_{NN}(S)$ та узгодження першого піку $A_{CC}(S)$ з областю передпіку.

У табл. 4.3 представлено математичне сподівання ($\langle K_{сфер} \rangle$) та середньоквадратичне відхилення ($\sigma_{сфер}$) кривих розподілу коефіцієнтів сферичності для ПВ, побудованих навколо атомів Al та ПМ. Отримані дані свідчать, що щільне некристалічне пакування атомів максимально реалізується в розплаві $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К. Це підтверджують максимальні значення $\langle K_{сфер} \rangle$ та найменші значення $\sigma_{сфер}$

Таблиця 4.3. Параметри розподілів $K_{сфер}$ і частки атомів у політетраедричних кластерах ікосаедричного типу розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni.

Склад	T, К	$\langle K_{сфер} \rangle$		$\sigma_{сфер}, \%$		$\xi, \%$
		Al	ПМ	Al	ПМ	
$Al_{82}Ni_{18}$	1403	0,687±0,001	0,659	3,7±0,05	4,6	4,2±0,1
$Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$	1233	0,686	0,655	3,7	4,7	5,8
$Al_{72}Ni_{28}$	1473	0,690	0,672	3,7	4,3	6,4
$Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$	1253	0,698	0,674	3,3	4,3	11,1
	1353	0,696	0,671	3,4	4,3	7,2
	1473	0,693	0,670	3,6	4,5	5,5
$Al_{68}Ni_{32}$	1653	0,683	0,664	3,9	4,4	4,5
$Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$	1553	0,698	0,670	3,4	4,3	6,0
$Al_{60}Ni_{40}$	1813	0,679	0,659	4,1	4,5	2,1

. Порівняння параметрів $K_{сфер}$ для розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni свідчить, що при великому вмісті Al (~82 ат.%) значних розбіжностей не спостерігається.

Коли ж частка ПМ зростає, то, відповідно, зростають розбіжності між параметрами бінарних та потрійних розплавів. Таким чином, додавання Fe до розплавів Al-Ni сприяє реалізації щільного некристалічного пакування.

Було встановлено, що у випадку розплаву $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К має місце високий вміст кластерів з ікосаедричного типу (табл. 4.3), кількість яких зменшується з підвищенням температури, що підкреслює їх чутливість до перегріву. Для вказаних кластерів були розраховані криві розподілу міжатомних відстаней та кутів у зв'язках атом-атом-атом (4.8а,б). По-перше, найбільша висота другого піку реалізується для координації ПМ-ПМ, що узгоджується із переважним розташуванням атомів ПМ у другій координаційній сфері один одного. По-друге, величина відношення висот другого та першого піків приймає максимальне значення для $P(\theta)$ у зв'язках ПМ-Al-ПМ. Отже, порівняно з бінарними Al-Ni розплавами, розплави Al-Ni-Fe характеризуються більшою узгодженістю між хімічним локальним впорядкуванням та щільним некристалічним пакуванням.

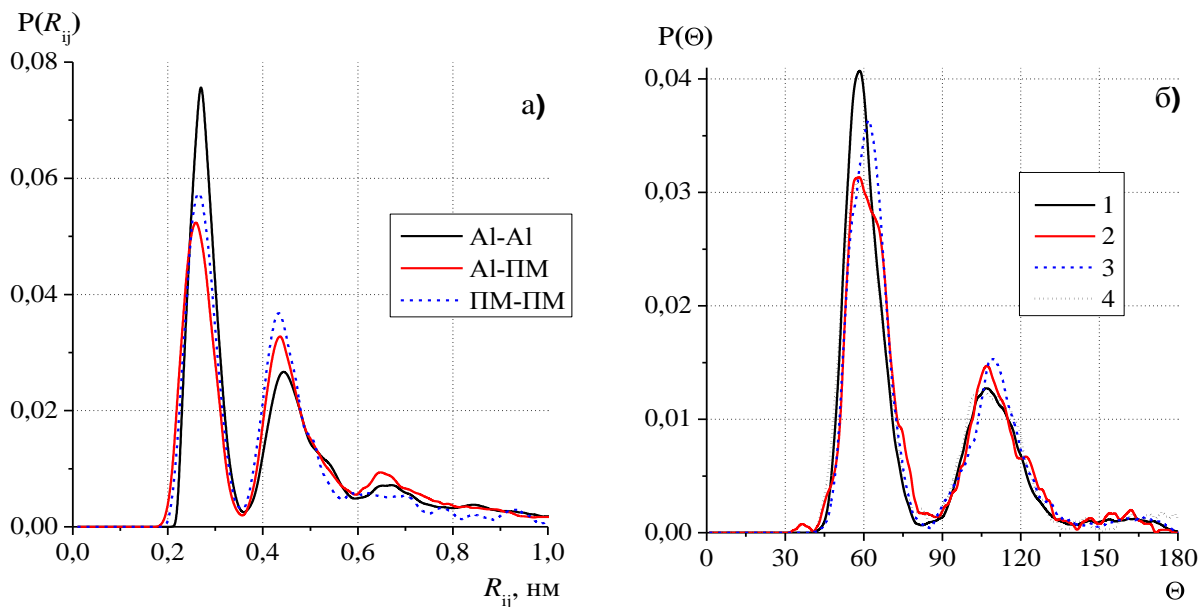


Рис. 4.7. Криві розподілу імовірності міжатомних відстаней (а) та кутів у зв'язках (б): Al-Al-Al (1), ПМ-Al-ПМ, Al-ПМ-Al (3), ПМ-ПМ-ПМ (4) у політетраедричних кластерах для розплаву $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 К.

Координаційні поліедри ікосаедричної симетрії та локальне хімічне атомне впорядкування мають місце у кристалічних та квазікристалічних фазах, які можуть формуватись у потрійній системі Al-Ni-Fe. Наприклад, у фазі $Al_9(Ni,Fe)_2$ та Al_5NiFe атоми ПМ переважно ізольовані один від одного [65,342] і знаходяться на відстанях 0,41–0,43 нм. Крім того, локальне оточення певної частини атомів у цих кристалічних фазах реалізується на базі поліедрів, які можна віднести до політетраедричних пакувань з елементами ікосаедричного типу. Так, у структурі типу Al_5Co_2 атоми Al утворюють деформовану тетрагональну призму навколо атомів ПМ, а у структурі типу Al_5Co_2 атоми Al формують ікосаедричне оточення навколо атомів ПМ. Схожа картина має місце у D-фазі складу $Al_{72}Ni_{18}Fe_{10}$ [343].

Таким чином, можна зробити висновок про те, що особливості структури потрійних розплавів Al-Ni-Fe – співіснування хімічного локального впорядкування атомів та політетраедричних кластерів ікосаедричного типу – корелюють з локальною структурою близьких за складом кристалічних та квазікристалічних фаз.

Дослідження структури розплавів системи Al-Ni-Co.

Потрійна система Al-Ni-Co – одна з найбільш детально досліджених систем, у яких можливе одержання квазікристалічних фаз [344]. Про існування стабільної квазікристалічної D-фази у сплаві $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ (τ_1 -фаза), вперше повідомлялося у роботі [333]. Пізніше було встановлено, що вона існує у широкому концентраційному інтервалі розташованому вздовж лінії $Al_{73}Co_{27}-Al_{69}Ni_{31}$ [345]. Структура та склад цієї фази, а також її кристалічних апроксимантів детально досліджувались у [249,346,347]. Існує декілька структурних модифікацій D-фази: D_1 -фаза з високим вмістом Ni та D_2 -фаза з високим вмістом Co, які характеризуються періодичністю 0,41 та 0,82 нм вздовж осі десятого порядку, а також суперструктури типу SI та SII, що формуються при низьких температурах. Загальним мотивом структури всіх

модифікацій декагональних фаз є колоноподібний кластер діаметром ~ 2 нм з пентагональною симетрією [348].

Ароксимантами D-фази у системі Al-Ni-Co відносять: $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, $\tau_2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ та тверді розчини на їх основі, $\text{Al}_9\text{Co}_2\text{Ni}$ (τ_2 -фаза, *Immm*). W-Al-Co-Ni фаза є апроксимантом пентагональної модифікації квазікристалів. Для квазікристалічних фаз та їх апроксимантів характерним є хімічний ближній порядок - переважна координація атомів Al навколо атомів ПМ, що пояснюється у [349] більш сильною взаємодією в парах Al-Ni та Al-Co, ніж Al-Al. Атоми ж ПМ проявляють тенденцію до розташування один відносно одного на більших відстанях. Основною структурною одиницею є пентагональна біпіраміда (декаедр) із атомів ПМ, розташованих на відстані 0,45–0,49 нм один від одного [249]. При температурах нижче 1275 К по перитектичній реакції утворюється потрійна фаза τ_3 -фаза (відома також, як X-фаза), що базується на сполуці складу $\text{Al}_{67,5}\text{Co}_{18,5}\text{Ni}_{14,0}$.

Для дослідження нами були приготовлені сплави складу $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$ та $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$ та здійснено їх рентгенофазовий аналіз, який узгоджується з діаграмою стану. Рентгенодифракційне дослідження та моделювання структури розплавів проведено при різних температурах (табл. 4.4) [330]. Необхідні значення атомної густини потрійних розплавів було розраховано на основі експериментальних даних густини граничних бінарних розплавів Al-Ni [203,209] та Al-Co [203], згідно рівн. (4.1).

Експериментальні та модельні структурні фактори досліджених розплавів узгоджуються між собою в межах похибки (рис. 4.8а). На всіх кривих СФ присутній передпик в області $13\text{--}21 \text{ нм}^{-1}$, висота якого зменшується при підвищенні температури. На відміну від Al-Ni-Fe, в досліджених розплавах Al-Ni-Co наплив на правому схилі другого піку СФ практично відсутній. Ще однією відмінністю між експериментальними кривими СФ розплавів цих потрійних систем є специфічна форма третього піку у вигляді розщеплення, яка спостерігається при температурах поблизу

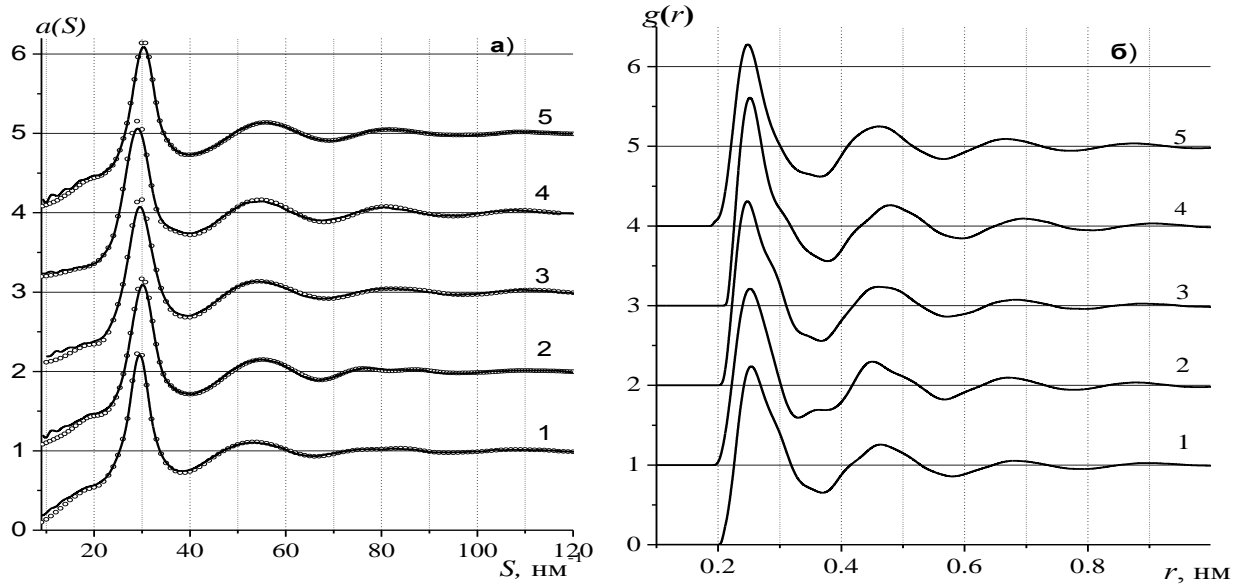


Рис. 4.8. Експериментальні (точки) і модельні (лінії) криві СФ розплавів (а) та ФПРА (б): $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ при 1473 К (1), $\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$ при 1473 (2), 1533 (3), 1673 К (4), $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$ при 1473 К (5).

лінії ліквідус для розплавів $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ та $\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$. З підвищенням температури третій пік на кривих СФ стає більш симетричним (рис. 4.8а).

Експериментальні ФПРА (рис. 4.8б) характеризуються асиметрією другого піку та збільшенням висоти першого піку із ростом температури. Така поведінка ФПРА, подібно до розплавів Al-Ni-Fe, свідчить про хімічну природу локального впорядкування атомів. Структурні параметри Al-Co-Ni та Al-Ni, Al-Co розплавів представлено в табл. 4.4. У розплавах Al-Ni-Co значення R_1 є коротшими, ніж у Al-Ni, Al-Co. Положення передпіку (S_p) для потрійних розплавів корелює з відповідними значеннями для бінарних.

Парціальні ФПРА та СФ розплавів (рис. 4.9) були розраховані в квазібінарному наближенні (рівн. (4.2) та (4.3)). Встановлено, що парціальні СФ для Al-Co-Ni виявляють ті ж самі особливості, що були раніше зазначені для розплавів Al-Ni-Fe: передпік реєструється лише на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, а на кривих $a_{\text{АПМ}}(S)$ спостерігається “премінімум”. З підвищенням температури передпік і “премінімум” зникають. При цьому зменшується аномально високий другий та зростає перший пік на парціальних функціях $g_{\text{ПМПМ}}(r)$.

Таблиця 4.4. Структурні параметри розплавів Al-Ni-Co.

Склад	T, К	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$a(S_1)$	$R_1, \text{нм}$	$S_p, \text{нм}^{-1}$	W, %	$R_p, \text{нм}$
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403±5	29,7±0,1	1,93	0,257±0,002	18,6±0,5	19	0,42±0,02
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$	1403	29,7	2,27	0,256	17,5	16	0,44
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$	1473	29,5	2,25	0,253	18,8	17	0,41
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$	1473	29,9	2,06	0,253	19,0	21	0,41
$\text{Al}_{74,5}\text{Co}_{28,5}$	1593	30,4	2,19	0,252	18,5	17	0,42
$\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$	1473	30,1	2,14	0,249	18,7	17	0,41
	1533	29,6	2,13	0,250	17,8	10	0,43
	1673	29,0	2,12	0,251	15,2	8	0,50
$\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$	1653	29,8	1,92	0,250	19,0	24	0,41
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$	1473	30,2	2,14	0,247	19,2	19	0,40
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1813	30,5	1,85	0,244	19,2	25	0,40

Збільшення температури також приводить до зсуву положення першого піку кривих $g_{\text{АПМ}}(r)$ у напрямку більших значень R_1 (А-ПМ). Все це свідчить про існування у потрійних Al-Co-Ni розплавах хімічного впорядкування атомів, подібного до зафіксованого раніше для розплавів Al-Ni, Al-Co та Al-Ni-Fe.

З одержаних значень парціальних міжатомних відстаней (табл. 4.5) видно, що найкоротші відстані реалізуються в парах Al-ПМ, які близькі до відповідних величин у бінарних (Al-Ni, Al-Co) розплавах. Зі збільшенням вмісту ПМ спостерігається скорочення цих зв'язків, що корелює з термодинамічними даними по ентальпії змішування у розплавах Al-Ni, Al-Co [334]. Величина відстані ПМ-ПМ (ПМ = Co, Ni) у структурних моделях потрійних розплавів менша, ніж для розплавів Al-Ni і близька до відповідної величини в Al-Co. Потрібно відмітити, що квазікристалічні фази та їх апроксиманти характеризуються короткими зв'язками Al-ПМ [350-352]. Атоми ПМ, як правило, відокремлені один від одного атомами Al та знаходяться на відстанях $\sim 0,46$ нм один від одного.

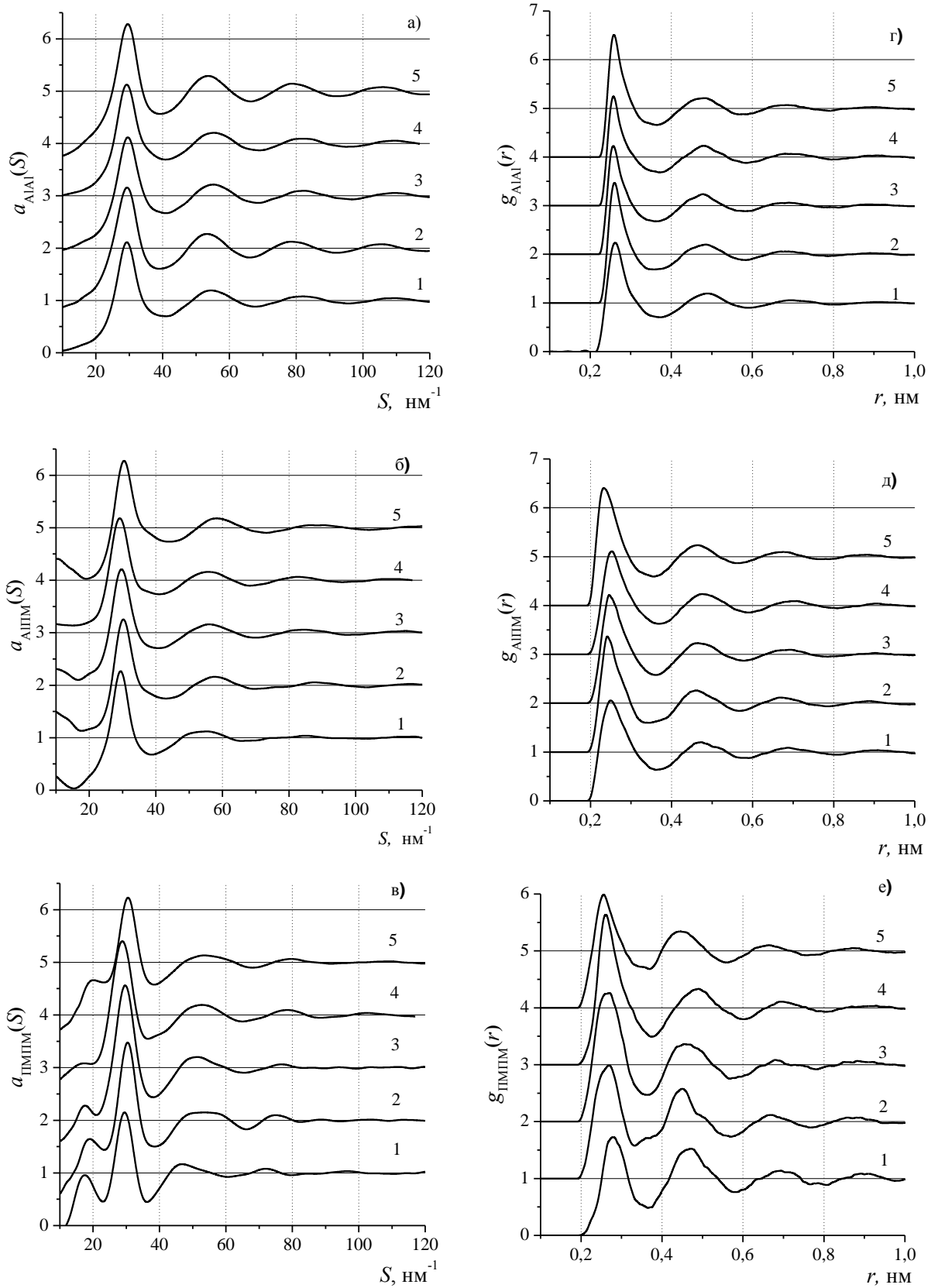


Рис. 4.9. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) потрійних розплавів $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ при 1473 К (1), $\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$ при 1473 (2), 1533 (3), 1673 К (4), $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$ при 1473 К (5).

Таблиця 4.5. Парціальні міжатомні відстані $R_1(i-j)$ у потрійних Al-Co-Ni та бінарних Al-Ni(Co) розплавах із близьким вмістом Al.

Склад	T, K	R_1 , нм	$R_I(\text{Al-Al})$, нм	$R_I(\text{Al-ПМ})$	$R_I(\text{ПМ-ПМ})$
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	$0,257 \pm 0,002$	$0,264 \pm 0,002$	0,249	0,291
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$	1403	0,256	0,262	0,249	0,271
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$	1473	0,253	0,260	0,249	0,280
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$	1473	0,253	0,262	0,245	0,270
$\text{Al}_{74,5}\text{Co}_{28,5}$	1593	0,252	0,262	0,245	0,263
$\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$	1473	0,249	0,256	0,243	0,263
	1533	0,250	0,256	0,246	0,262
	1673	0,251	0,255	0,249	0,260
$\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$	1653	0,250	0,259	0,243	0,262
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$	1473	0,247	0,256	0,239	0,256
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1813	0,244	0,258	0,239	0,252

Наші результати, які вказують на реалізацію найкоротших відстаней у парах Al-ПМ, а також зменшення частки прямих контактів між атомами ПМ, можуть слугувати непрямими доказами того, що міжатомна взаємодія у розплавах та кристалічних й квазікристалічних фазах має багато спільного.

На основі парціальних $a_{\text{AlAl}}(S)$, $a_{\text{AlПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ були одержані функції $A_{\text{NN}}(S)$ та $A_{\text{CC}}(S)$ (рис. 4.10). Як і в розплавах Al-Ni-Fe, положення першого піку $A_{\text{CC}}(S)$ корелює з положенням передпіку на кривих загального СФ. З підвищенням температури інтенсивність напливу на лівій стороні першого піку $A_{\text{CC}}(S)$ зменшується, що корелює зі зменшенням висоти передпіку на експериментальних кривих СФ. Функція $A_{\text{NN}}(S)$ не виявляє асиметричної форми другого піку, яка спостерігалася для розплавів Al-Ni-Fe. Це може бути пов'язано з ускладненням реалізації великих політетраедричних кластерів у потрійних розплавах Al-Ni-Co. Найбільш сприятливими для утворення політетраедричних кластерів є два фактори: висока щільність пакування та однакові відстані у локальному оточенні атомів. При наявності більш коротких та довгих зв'язків у розплавах ускладнюється реалізація політетраедричного локального порядку.

Таблиця 4.6. Параметри розподілів $K_{\text{сфер}}$ та вміст атомів (ξ) у кластерах ікосаедричної типу для розплавів Al-Co-Ni та Al-Ni, Al-Co.

Склад	$T, \text{ K}$	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$		$\sigma_{\text{сфер}}, \%$		$\xi, \%$
		Al	TM	Al	TM	
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	$0,687 \pm 0,001$	0,659	$3,7 \pm 0,05$	4,6	$4,2 \pm 0,1$
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$	1403	0,690	0,668	3,8	4,4	6,8
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$	1473	0,683	0,667	3,9	4,5	4,2
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$	1473	0,690	0,672	3,7	4,3	6,4
$\text{Al}_{74,5}\text{Co}_{28,5}$	1593	0,688	0,669	3,8	4,5	4,7
$\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$	1473	0,686	0,672	3,8	4,5	7,5
	1533	0,685	0,682	3,8	4,1	6,0
	1673	0,685	0,686	3,8	3,9	4,6
$\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$	1653	0,683	0,664	3,9	4,4	4,5
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Ni}_{17,5}$	1473	0,691	0,676	3,6	4,0	6,4
$\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$	1813	0,679	0,659	4,1	4,5	2,1

У табл. 4.6 представлено основні характеристики розподілів ПВ та вміст атомів у поліетраедричних кластерах ікосаедричної типу для структурних моделей Al-Ni-Co та Al-Ni, Al-Co розплавів. Зафіксовано відмінність у значеннях математичного сподівання та середньоквадратичного відхилення розподілів $K_{\text{сфер}}$ для ПВ, побудованих навколо атомів Al та ПМ, що вказує на різний характер впорядкування їх локального оточення Найближче оточення

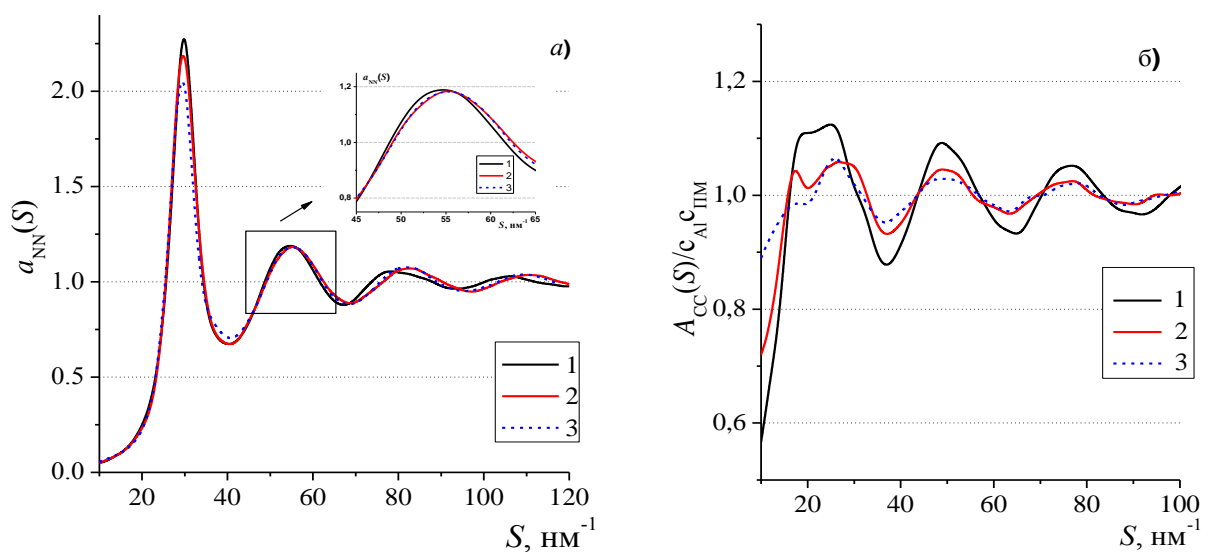


Рис. 4.10. Функції $A_{\text{NN}}(S)$ (а) і $A_{\text{CC}}(S)/c_{\text{Al}}c_{\text{TM}}$ розплавів $\text{Al}_{72,5}\text{Co}_{14,5}\text{Ni}_{13}$ при 1473 К (1), 1533 К (2), 1673 К (3).

атомів Al є більш однорідним та впорядкованим (більші значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та менші $\sigma_{\text{сфер}}$). Схожа картина спостерігається і у випадку бінарних розплавів. З підвищенням температури різниця між вказаними параметрами розподілів ПВ помітно зменшується. Аналіз вмісту атомів в некристалічних політетраедричних кластерах (ξ , %) у бінарних та потрійних розплавах вказує, що у випадку потрійних розплавів (за виключенням зразка $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$) більш розвинуте політетраедричне атомне впорядкуванням ікосаедричного типу. Максимальний вміст кластерів такого типу має місце для розплаву, який відповідає концентраційній області існування квазікристалічних фаз та їх кристалічних апроксимантів.

4.2. Розплави систем Al-Cu-ПМ (ПМ = Fe, Co та Ni).

Із літературних даних відомо, що часткова заміна атомів Cu у бінарних розплавах Al-Cu на атоми інших 3d-перехідних металів сприяє утворенню квазікристалічних фаз [353] при загартовуванні із рідкого стану, що може бути обумовлено різним характером ближнього порядку у Al-Cu та Al-Cu-ПМ розплавах. Тому було здійснено порівняльний аналіз ближнього порядку в розплавах Al-Cu-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) та Al-Cu.

Дослідження структури розплавів системи Al-Cu-Fe.

Концентраційна область діаграми системи Al-Cu-Fe з переважаючим вмістом алюмінію характеризується наявністю великої кількості твердих розчинів на основі стабільних та метастабільних бінарних сполук (AlFe , Al_3Fe_2 , Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Cu , Al_2Cu , AlCu) [354], чотирьох потрійних фаз: $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ або τ_1 ($Cmcm$), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}/\tau_2$ ($P4/mnc$), $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}/\tau_3$ ($P\bar{3}m1$) та $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}/\tau_4$, що має ґратки типу $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$. Також присутня стабільна ікосаедрична квазікристалічна фази τ_i , до апроксимантів якої $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($C2/m$) та $\mu\text{-Al}_5\text{Fe}_2$ ($P6_3/mmc$), а також τ_3 [355,356]. Про існування стабільної I-фази (τ_i), яка існує в невеликому концентраційному інтервалі в

околі $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ [357], вперше повідомлено у [358]. Цікавим є те, що ця фаза в дійсності співпадає з не ідентифікованою ψ -фазою в системі Al-Cu-Fe, про яку повідомлялося у 1939 році [359]. Результати, одержані за допомогою диференціального термічного аналізу сплавів Al-Cu-Fe [329], вказують, що у стабілізації I-фази визначальну роль відіграє ентропія змішування.

На СФ розплав $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_6$, отриманому за допомогою нейтронодифракційного дослідження [81], було зафіксовано значний наплив на правій гілці другого піку, що пов'язується з існуванням ікосаедричного ближнього порядку та передпіку, що ідентифікує середній порядок у розплавах. І передпик, і наплив зі зменшенням температури дослідження стають більш інтенсивними. Базуючись на одержаних результатах, автори роботи [81] роблять висновок про існування в переохолоджених розплавах не лише окремих ікосаедрів, але й більших політетраедричних агрегатів, як, наприклад, додекаедри. Однак, зроблені висновки мають загальний характер, оскільки ґрунтуються лише на існуванні зазначених особливостей кривих СФ без детального аналізу парціального локального атомного впорядкування.

Нами було здійснено рентгенодифракційне дослідження та моделювання структури розплав $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ при температурі 1403 К (на ~ 50 К вище лінії ліквідус) та розплав $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при температурах 1323 К (T_L), 1373 К (T_L+50), 1473 К (T_L+150) і 1573 К (T_L+250) [360], де T_L – температура плавлення. Склад досліджених розплавів, згідно діаграми стану [354], відповідає τ_2 - та I - фазам.

Експериментальні та модельні криві СФ, а також експериментальні ФПРА показані рис. 4.11. Можна відмітити наявність передпіку та асиметрії другого піку на отриманих. На рис. 4.12 представлено збільшені області експериментальних кривих СФ, що містять передпик та наплив на другому піку. Вказані особливості більш чітко проявляються для розплав $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, склад якого потрапляє в область існування I-фази. З підвищенням температури їх інтенсивність зменшується.

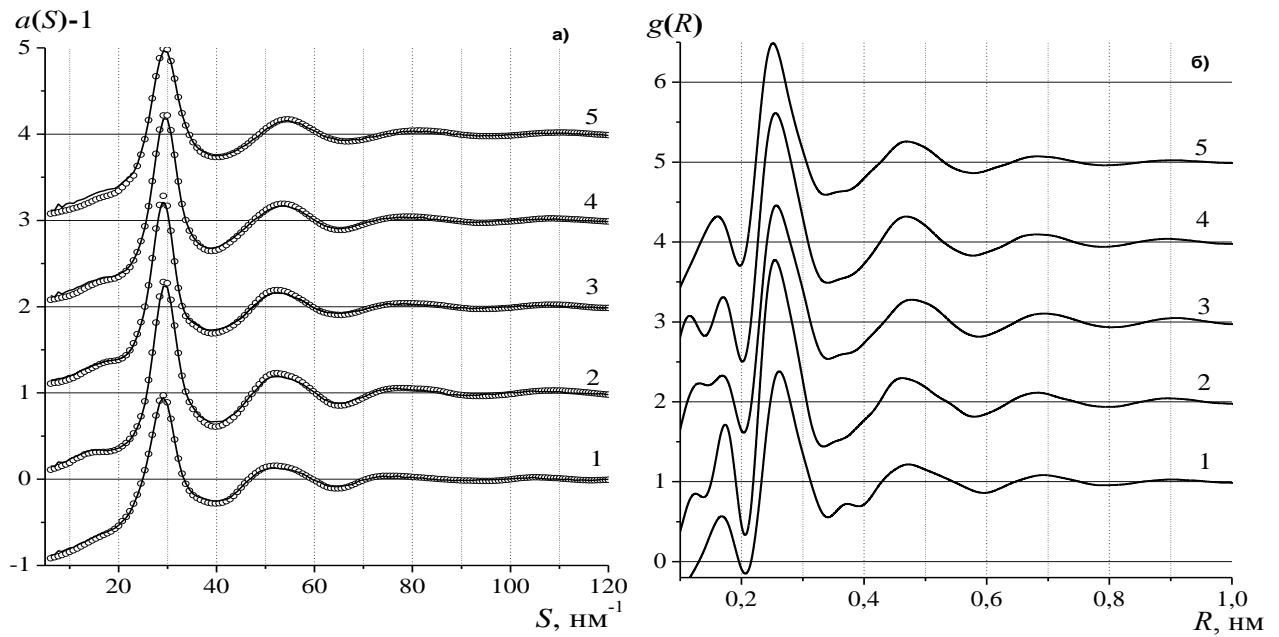


Рис. 4.11. Експериментальні (°) і модельні (-) СФ (а) та ФПРА (б) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ при 1403 К (1), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при 1323 (2), 1373 (3), 1473 (4) і 1573 К (5).

Цікавим є той факт, що асиметрія другому піку на кривих СФ більш чутлива до перегріву, ніж передпик. Наприклад, для розплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при T_L+150 вплив відсутній, а передпик зберігається (рис. 4.12), хоча висота його стає меншою. Це може пояснюватися більшою стабільністю хімічного локального впорядкування (причина передпіку), порівняно з атомними кластерами з ІБП (причина напливу).

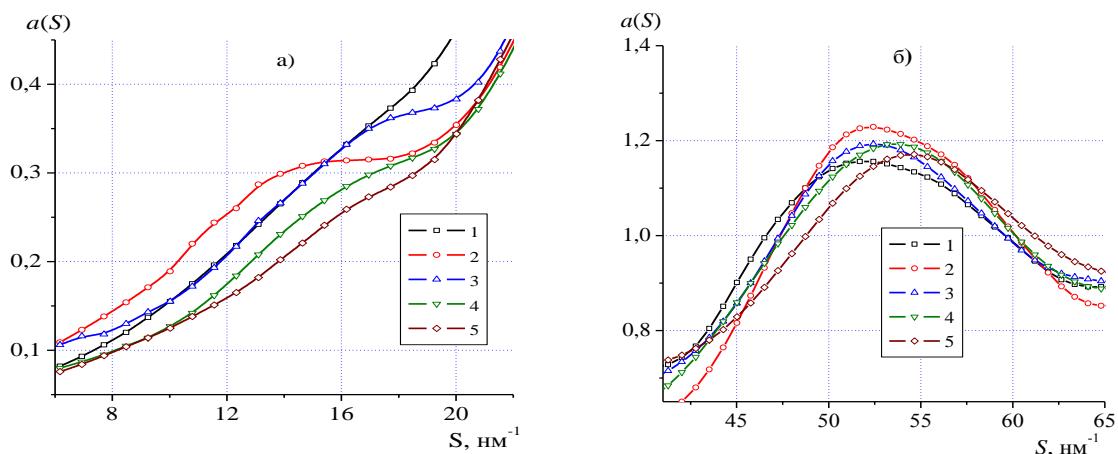


Рис. 4.12. Експериментальні криві СФ для розплавів $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ при 1403 К (1), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при 1323 К (2), 1373 К (3), 1473 К (4) і 1573 К (5) в області передпіку (а) і другого піку (б).

Існування ІБП у потрійних розплавах Al-Cu-Fe підтверджують результати дослідження величини відносного переохолодження $\Delta T/T_L$ ($\Delta T = T_L - T$, де T_L – температура ліквідус) [105,107,361]. Згідно проведених досліджень, найменше значення $\Delta T/T_L$ має місце у випадку утворення з переохолодженого розплаву I-фази. Це вказує на існування кореляції між локальною структурою розплаву і квазікристалічної фази, що забезпечує найменше значення енергетичного бар'єру в процесі зародкоутворення

Параметри перших піків на експериментальних кривих СФ та ФПРА представлено в табл. 4.7. При збільшенні вмісту перехідних металів у розплавах, величина S_1 зміщується у бік більших, а R_1 – у напрямку менших значень, що є загальною властивістю досліджених бінарних та потрійних розплавів Al з ПМ. Максимальна висота перших піків СФ та ФПРА реалізується для розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ при 1323 К, а з підвищенням температури вона зменшується. При цьому значення S_1 та R_1 практично не змінюються, що узгоджується з даними для розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni-Co. Значення параметрів кривих СФ та ФПРА (S_1 , $a(S_1)$ та R_1) потрійних розплавів та відповідних бінарних розплавів Al-Cu близькі за величиною. Разом з тим, для розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ значення R_1 суттєво менші, ніж для розплаву $Al_{60}Cu_{40}$, що свідчить про посилення міжатомної взаємодії при переході від бінарного до потрійного розплаву.

Таблиця 4.7. Структурні параметри розплавів Al-Cu-Fe та близьких за вмістом алюмінію розплавів Al-Cu, Al-Fe.

Склад	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	W , %	R_p , нм
$Al_{70}Cu_{30}$	983±5	29,1±0,1	1,92	0,261±0,002	15,1±0,5	11	0,51±0,015
$Al_{70}Fe_{30}$	1493	29,9	2,45	0,254	15,0	12	0,52
$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	1403	29,1	1,95	0,262	17,5	14	0,44
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	1323	29,5	2,25	0,255	15,1	15	0,51
	1373	29,3	2,23	0,256	16,6	16	0,47
	1473	29,5	2,19	0,256	16,5	11	0,47
	1573	29,5	1,97	0,254	17,2	9	0,45
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	29,3	2,21	0,260	16,7	12	0,46

Відомо, що І-фаза має високий електроопір на рівні 3000 мкОм·см [355], зумовлений переважно ковалентною природою міжатомних зв'язків, що призводить до появи мінімуму на кривій густини станів електронів поблизу рівня Фермі [362]. Таким чином, скорочення R_1 для розплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ вказує на існування певної структурної спорідненості між ним та І-фазою.

Як і для розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni-Co підвищення температури розплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ зменшує висоту передпіку і, відповідно, рівень впорядкованості атомів на середніх масштабах (рис. 4.12, табл. 4.7) з паралельним згладжуванням напливу на другому піку ФПРА (рис. 4.11). При зростанні температури відбувається зменшення відстані мінімальної кореляції R_p , як результат прогресуючої структурної гомогенізації розплаву.

Розрахунок парціальних СФ та ФПРА розплавів (рис. 4.13а-е) здійснено в рамках квазібінарного наближення з використанням ОМК моделей. Як видно з рис. 4.13в, передпик реалізується на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$. Оцінка значення $R_p(\text{ПМ-ПМ})$ дає значення в діапазоні від 0,42 до 0,5 нм, що відповідає другому піку на $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 4.13е). Як і для раніше досліджених розплавів на основі алюмінію це можна пояснити реалізацією хімічного локального впорядкування за рахунок інтенсивної взаємодії Al-ПМ. Останнє підтверджується найкоротшими відстанями у парах Al-ПМ (табл. 4.8). Існування сильної взаємодії у парах Al-ПМ підтверджується наявністю “премінімуму” на $a_{\text{AlПМ}}(S)$, який був відсутній для бінарних розплавів Al-Cu. Також на хімічне впорядкування у досліджених розплавах вказує параметр Уоррена-Коулі (α_p), мінімальне значення якого реалізується для розплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при 1323 К ($\alpha_p = -0,021$). З підвищенням температури параметр збільшується, досягаючи значення $\alpha_p = 0,004$ при 1573 К.

Можна відмітити, що відстані у парах ПМ-ПМ перевищують відстані Fe-Fe та Cu-Cu у бінарних розплавах (табл. 4.8). Це може бути пов'язано з тим, що система Cu-Fe характеризується розшаруванням у рідкому стані поблизу ліквідус, що зумовлює відштовхування між атомами Fe та Cu.

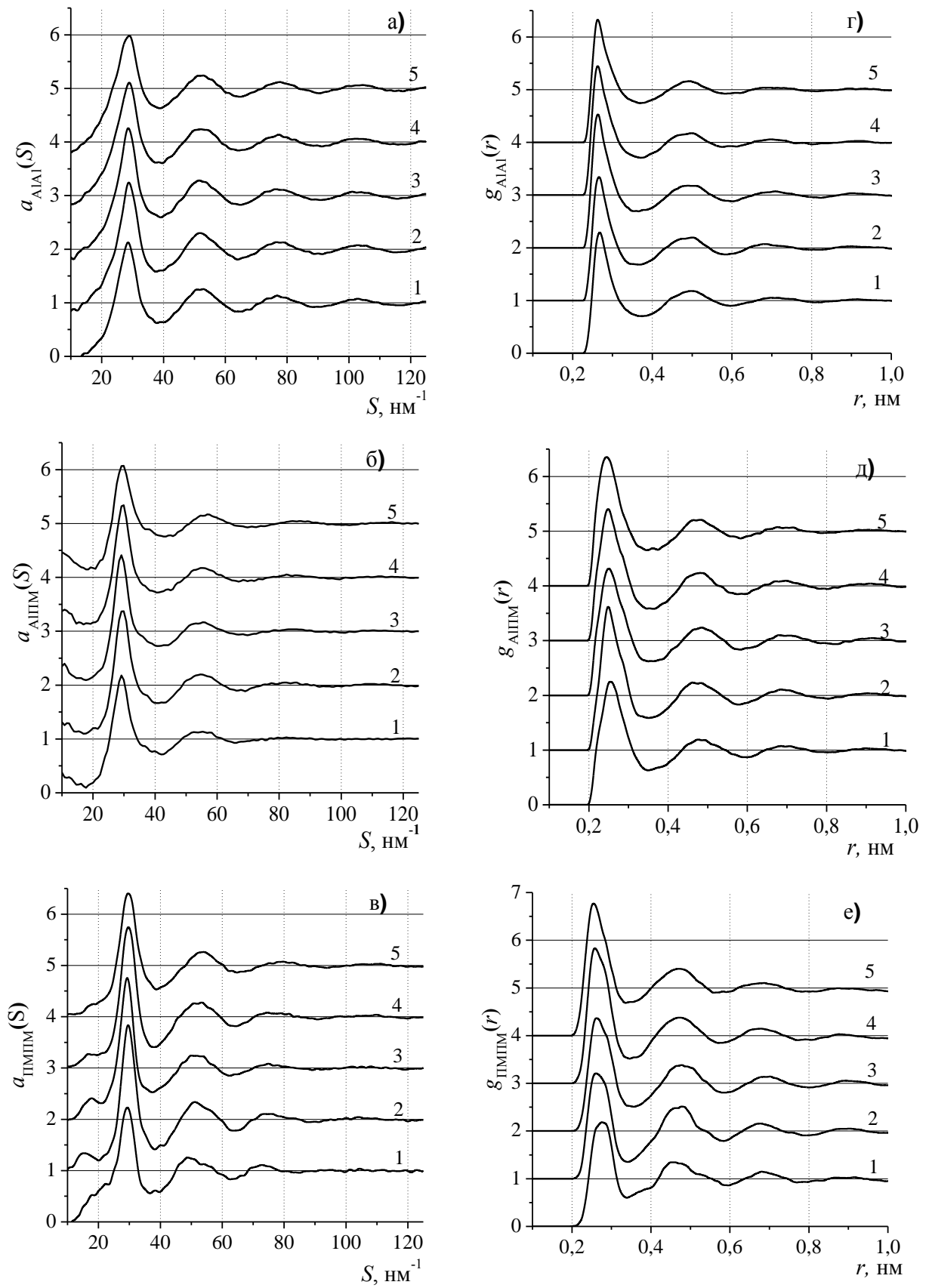


Рис. 4.13. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) розплавів: $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ при 1403 К(1), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ при 1323 (2), 1373 (3), 1473 (4) і 1573 К(5).

Таблиця 4.8. Значення найближчих міжатомних відстаней у розплавах Al-Cu-Fe та близьких за вмістом алюмінію Al-Cu, Al-Fe

Склад	T, К	R_1 , нм	$R_{1(Al-Al)}$	$R_{1(Al-ПМ)}$	$R_{1(ПМ-ПМ)}$
$Al_{70}Cu_{30}$	983	$0,261 \pm 0,002$	$0,261 \pm 0,004$	0,259	0,264
$Al_{70}Fe_{30}$	1493	0,254	0,258	0,254	0,262
$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	1403	0,262	0,267	0,255	0,277
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	1323	0,255	0,265	0,249	0,268
	1373	0,256	0,264	0,250	0,268
	1473	0,256	0,264	0,250	0,265
	1573	0,254	0,264	0,249	0,259
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	0,260	0,261	0,258	0,264

Ця особливість зберігається у розплавах Al-Cu-Fe, зумовлюючи порівняно великі значення $R_1(ПМ-ПМ)$. При збільшенні температури $R_1(ПМ-ПМ)$ значно скорочується у порівнянні з $R_1(Al-Al)$ і $R_1(Al-ПМ)$.

Для додаткового аналізу впорядкування у досліджених розплавах було одержано парціальні $A_{CC}(S)$ та $A_{NN}(S)$ (рис. 4.14). На першому піку $A_{CC}(S)$ є наплив, положення якого частково потрапляє в область існування передпіку (рис. 4.14а). При підвищенні температури висота передпіку зменшується і, одночасно, розмивається ліве плече першого піку $A_{CC}(S)$.

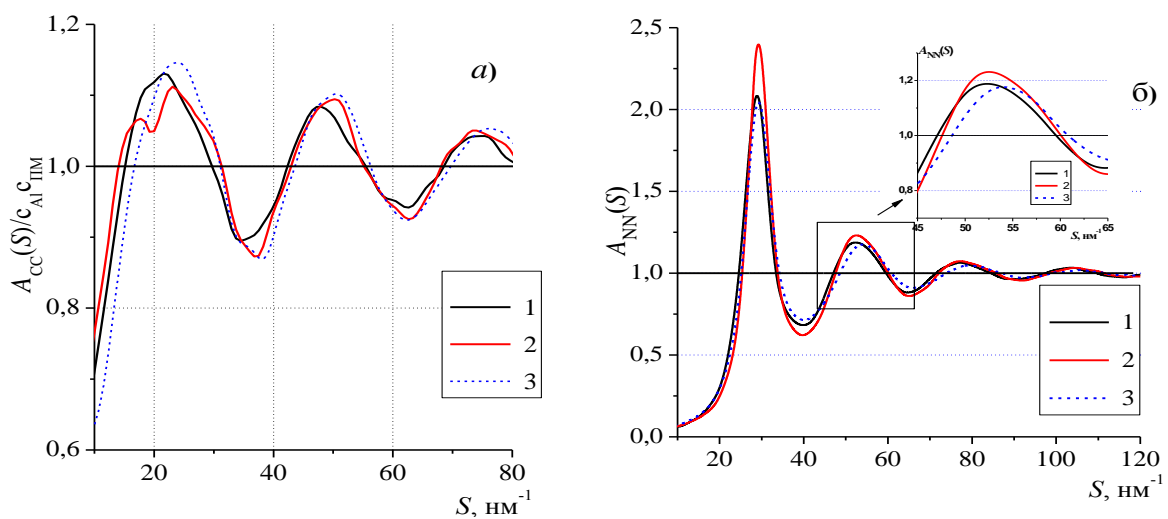


Рис. 4.14. Парціальні СФ $A_{CC}(S)/c_{Al}c_{ПМ}$ (а) та $A_{NN}(S)$ (б) для розплавів: $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ при 1403 К (1), $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ при 1323 К (2) та 1573 К (3).

Оскільки крива $A_{CC}(S)$ відповідає за кореляції концентрація-концентрація, то це є ще одним підтвердженням взаємозв'язку між передпіком для розплавів Al-Cu-Fe та хімічним локальним атомним впорядкуванням. Парціальні криві $A_{NN}(S)$ (рис. 4.19а) виявляють асиметричну форму другого піку СФ, що найбільш помітно у випадку розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ при 1323 К. Це вказує на топологічну природу напливу на другому піку СФ. Наші результати узгоджуються з даними, одержаними на основі нейтронодифракційного дослідження розплавів алюмінію з перехідними металами [33,114,363].

Для з'ясування ступеня політетраедричного локального порядку у розплавах було здійснено розбиття структурних моделей на симплекси Делоне та здійснено їх аналіз. Для кожного атому було встановлено кількість слабodeформованих тетраедрів, у формуванні яких він бере участь. Велика кількість слабodeформованих тетраедрів у локальному оточенні атомів свідчить про політетраедричний тип пакування. Максимальна кількість слабodeформованих

тетраедрів ($N = 20$) може реалізуватися у тому випадку коли атом знаходиться в центрі правильного ікосаедра.

На рис. 4.15 показано розподіл числа слабodeформованих тетраедрів у локальному оточенні атомів для структурних моделей розплавів системи Al-Cu-Fe. При підвищенні температури розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$

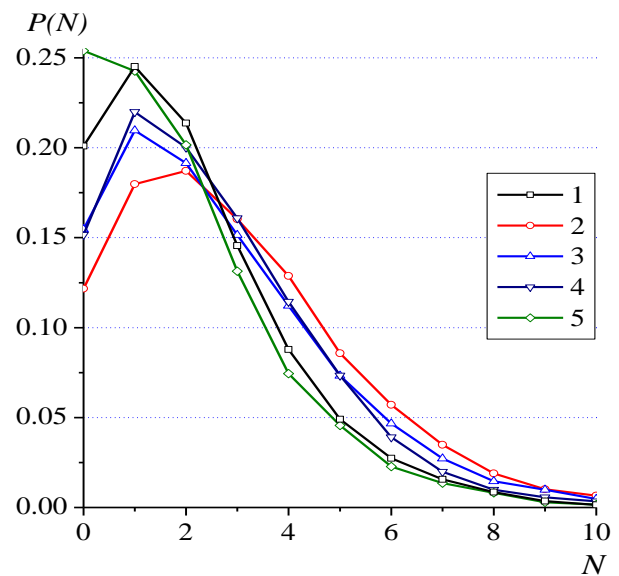


Рис. 4.15. Розподіл слабodeформованих тетраедрів в локальному оточенні атомів: $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ при 1403 К (1), $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ при 1323 (2), 1373 (3), 1473 (4) і 1573 К (5).

спостерігається зменшення локального політетраедричного впорядкування (зменшується частка атомів зі значним вмістом слабдеформованих тетраедрів у своєму найближчому оточенні). Такі зміни корелюють зі зміною форми другого піка на експериментальному структурному факторі цього розплаву, який з підвищенням температури набуває симетричної форми. Співставлення розподілів $P(N)$ для розплавів $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ (1403 К) і $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ (1373 К), що відповідають тетрагональній τ_2 -фазі та квазікристалічній I-фазі, свідчить про більший ступінь політетраедричного порядку в останньому випадку.

Отримані дані щодо впорядкування у потрійних розплавах Al-Cu-Fe мають багато спільного із локальним порядком у кристалічних та квазікристалічних фазах для цієї системи. Наприклад, у τ_2 та I фазах реалізується локальне впорядкування атомів, обумовлене переважаючою координацією атомів ПМ атомами Al і відсутністю контактів ПМ-ПМ. У кристалічній гратці τ_2 -фази найбільш короткі відстані існують у парах Al-ПМ (0,248–0,252 нм), найближчі відстані між атомами Al складають 0,273 нм, а атоми перехідних металів, як правило, розташовуються на значно більших відстанях один від одного. Тільки частина атомів Cu містить у своєму оточенні атоми Cu на відстані 0,261 нм та 0,303 нм, а інші атоми Cu(Fe) знаходяться в інтервалі 0,42–0,47 нм. У апроксимантах ікосаедричної фази $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ [364] та $\mu\text{-Al}_5\text{Fe}_2$ спостерігається аналогічна картина: атоми ПМ мають у локальному оточенні лише атоми Al [365], а атоми Fe розташовуються на значних відстанях один від одного. Також всі розглянуті кристалічні та квазікристалічні фази характеризуються наявністю у їх структурі елементів ікосаедричної симетрії. Великі лінійні розміри елементарних комірок їх кристалічних структур дозволяють реалізуватися різноманітним поліедрам Франка-Каспера та ікосаедрам, не порушуючи трансляційну симетрію кристалу.

Дослідження структури розплавів системи Al-Cu-Co.

Кут діаграми стану Al-Cu-Co з переважаючим вмістом Al містить тверді розчини на основі бінарних сполук Al_9Co_2 , Al_5Co_2 , Al_2Cu , $M-Al_{13}Co_4$, $AlCo$, $AlCu$, потрійні кристалічні фази Al_7CoCu_2 ($P4/mnc$), Al_6CoCu_3 (τ_3), τ' -фазу (близька за складом до $Al_{36}Co_3Cu_{24}$) та D-фазу. Фази τ_3 і τ' відносяться до вакантно-впорядкованих фаз, які зустрічаються у системі Al-Cu, Al-Ni, а також у потрійних системах Al-Cu-Ni і Al-Cu-Co [249,349,366]. Квазікристалічна D-фаза в системі Al-Cu-Co була вперше одержана при загартовуванні розплаву складу $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [367]. Пізніше було виявлено інші стабільні декагональні квазікристали з періодами 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 нм [368], які утворюються в концентраційній області вздовж лінії $Al_3Co-AlCu$ $Al_{69}Cu_8Co_{23}$ та $Al_{61}Cu_{24}Co_{15}$ [369]. Апроксимантом D-фази є фаза $M-(Al,Cu)_{13}Co_4$ (твердий розчин на основі $M-Al_{13}Co_4$) [370]. На основі детальних досліджень [249], проведених за допомогою електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції, встановлено, що базовою структурною одиницею D-фази та її кристалічних апроксимантів є колоноподібні кластери декагональної форми діаметром ~ 2 нм, що мають пентагональну симетрію. У цих кластерах можна виділити пентагональні кільця з атомів ПМ з ребром 0,47 нм і пентагональні кільця з атомів Al з ребром 0,29 нм. Згідно структурної моделі D-фази, у потрійній системі Al-Cu-Co найкоротші зв'язки реалізуються між атомами Al та ПМ; атоми ПМ знаходяться один від одного на більших відстанях.

Для дослідження розплавів були виплавлені вихідні зразки складу $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$ $Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$ та $Al_{71}Cu_6Co_{23}$. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що зразок $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$ містить фазу Al_4Cu_9 і апроксимант D-фази складу $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, в зразку складу $Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$ присутні Al_4Cu_9 і Al_7Cu_2Co . Наявність фази Al_4Cu_9 (γ -фази) в обох випадках не узгоджується з діаграмою стану, що обумовлено нерівноважними умовами кристалізації.

Рентгенографічне дослідження розплавів $Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$ та $Al_{71}Cu_6Co_{23}$

було здійснено при температурах на ~ 50 К вище лінії ліквідус. Розплав складу $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{19,5}\text{Co}_{16,5}$, що відповідає концентраційній області існування D-фази, було досліджено при 1373, 1443 та 1543 К [371]. Експериментальні СФ та ФПРА розплавів представлено на рис. 4.16а,б, а отримані структурні параметри в табл. 4.10. На відміну від розплавів Al-Cu-Fe, значення R_1 , S_1 для розплавів Al-Cu-Co практично не залежать від складу. Зазначена відмінність

обумовлена тим, що при зменшенні частки Al у ряду сплавів $\text{Al}_{71}\text{Cu}_6\text{Co}_{23} \rightarrow \text{Al}_{64}\text{Cu}_{19,5}\text{Co}_{16,5} \rightarrow \text{Al}_{60}\text{Cu}_{29}\text{Co}_{11}$ одночасно зменшується частка Co і зростає вміст Cu. Як було показано раніше, для розплавів Al-ПМ (ПМ – Mn, Fe, Co, Ni), при зменшенні вмісту алюмінію відбувається скорочення R_1 . В той час значення R_1 для розплавів Al-Cu суттєво більші, ніж для Al-Co, тому заміна атомів Co на Cu у розплавах Al-Cu-Co повинно призводити до збільшення значення R_1 . Взаємний вплив цих двох ефектів зумовлює слабку концентраційну залежність R_1 та S_1 . Слід зазначити, що для розплавів Al-Cu-Co з близьким вмістом алюмінію отримані значення R_1 знаходяться ближче до відповідних величин для розплавів Al-Cu, ніж для Al-Co.

На всіх кривих СФ в діапазоні 12 - 22 nm^{-1} реєструється передпик та

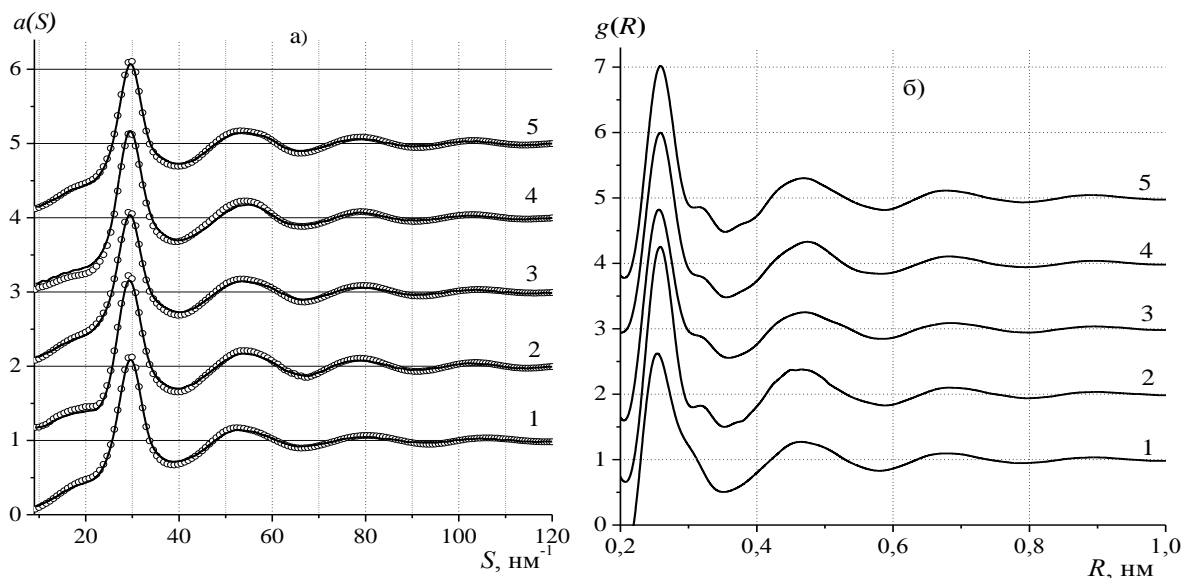


Рис. 4.16. Експериментальні ($\circ\circ\circ$) та модельні криві (—) СФ (а) та ФПРА (б) розплавів системи Al-Cu-Co: 1 – $\text{Al}_{71}\text{Cu}_6\text{Co}_{23}$ при 1413 К; 2, 3, 4 – $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{19,5}\text{Co}_{16,5}$ при 1373, 1443, 1543 К; 5 – $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{29}\text{Co}_{11}$ при 1483 К.

плече на висококутовій гілці другого піку. Із ростом температури ці особливості СФ суттєво, що обумовлено поступовим переходом до більш структурно однорідного стану розплавів.

Одержані нами результати добре узгоджуються з літературними даними. Наприклад, у роботі [82] методом нейтронної дифракції було одержано загальний СФ для розплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, що містить незначний передпік та наплив на другому піку. Ріст температури зумовлював зменшення їх інтенсивності. Авторами здійснено моделювання кривої СФ при значеннях $40 \text{ nm}^{-1} < S < 115 \text{ nm}^{-1}$ за допомогою розмиття різноманітних кластерів та розрахунку дифракційної картини для них. Найкращий опис експериментальних даних досягнуто для ікосаедричного кластеру, в центрі якого знаходиться атом ПМ, а у вершинах атоми Al.

Таблиця 4.10. Структурні параметри досліджених розплавів Al-Cu-Co та близьких за вмістом алюмінію Al-Cu, Al-Co.

Склад	$T, \text{ K}$	$S_1, \text{ nm}^{-1}$	$A(S)$	$R_1, \text{ nm}$	$S_p, \text{ nm}^{-1}$	$R_p, \text{ nm}$
$\text{Al}_{74,5}\text{Co}_{28,5}$	1593	$29,7 \pm 0,1$	2,19	$0,252 \pm 0,001$	$18,5 \pm 0,5$	$0,42 \pm 0,02$
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_6\text{Co}_{23}$	1413	29,7	2,11	0,259	18,2	0,43
$\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$	983	29,1	1,92	0,261	15,1	0,51
$\text{Al}_{64}\text{Cu}_{19,5}\text{Co}_{16,5}$	1373	29,5	2,23	0,258	17,9	0,43
	1443	29,6	2,05	0,258	18,5	0,42
	1543	29,5	2,18	0,260	16,0	0,47
$\text{Al}_{62}\text{Co}_{38}$	1823	29,7	2,3	0,251	17,5	0,44
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$	1083	29,3	2,21	0,260	16,7	0,46
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{29}\text{Co}_{11}$	1483	29,7	2,09	0,257	18,4	0,42

З отриманих ОМК-моделей були розраховані парціальні СФ та ФПРА (рис. 4.17а–е) з використанням квазібінарного наближення. Одержані парціальні криві свідчать про те, що передпік на загальному СФ є наслідком кореляцій у парах ПМ-ПМ. Розрахована з положення передпіку відстань мінімальної кореляції між атомами ПМ становить $0,42\text{--}0,45 \text{ nm}$, що відповідає області другого піку кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$. Підвищення температури розплаву $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{19,5}\text{Co}_{16,5}$ нівелює цей ефект (рис. 4.18д).

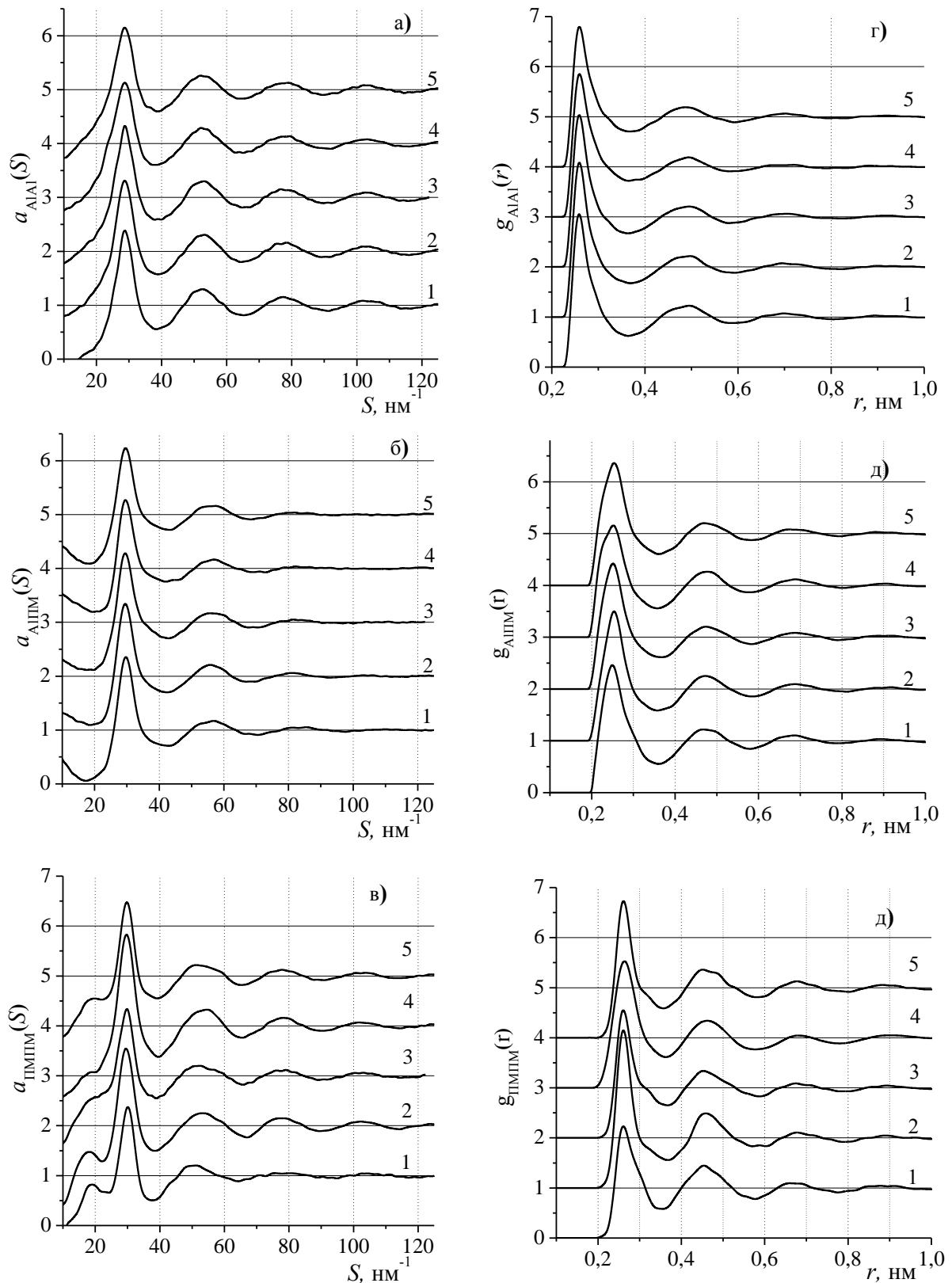


Рис. 4.17. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) потрійних розплавів системи Al-Cu-Co: 1 – $Al_{71}Cu_6Co_{23}$ при 1413 К; 2, 3, 4 – $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$ при 1373, 1443, 1543 К; 5 – $Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$ при 1483 К.

Розраховані з парціальних ФПРА найближчі міжатомні відстані представлено у табл. 4.11 разом з аналогічними величинами для розплавів Al-Co, Al-Cu з близьким вмістом Al. Найкоротша відстань реалізується в координації Al-ПМ, вказуючи на її пріоритетну роль у формуванні структури та фізико-хімічних властивостей розплавів Al-Cu-Co, а найбільші у парах ПМ-ПМ. Отримані дані узгоджується з результатами [216,372], де структуру розплавів $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ (при 1300 К) досліджували методом EXAFS для К-краю поглинання Co. Було показано, що локальне оточення атомів Co містить більш ніж 90 % атомів Al на відстані 0,254 нм. Атоми Co знаходяться на більших відстанях від атомів Cu (0,274 нм). Характер впорядкування атомів у досліджених розплавах на ближніх та середніх відстанях корелює із відповідними твердими фазами. Наприклад, для D-фази та її кристалічних апроксимантах $m-Al_{13}Co_4$, $o-Al_{13}Co_4$, $\tau_2-Al_{13}Co_4$ [373] характерним є відсутність прямих контактів між ПМ

На рис. 4.18 представлено парціальні $A_{CC}(S)$ та $A_{NN}(S)$, що характеризують хімічний та топологічний порядок у розплавах Al-Cu-Co.

Таблиця 4.11. Парціальні міжатомні відстані для потрійних (Al-Cu-Co) та бінарних (Al-Cu, Al-Co) розплавів.

Склад	T , К	R_1 , нм	$R_1(Al-Al)$	$R_1(Al-ПМ)$	$R_1(ПМ-ПМ)$
$Al_{74,5}Co_{28,5}$	1593	0,252	$0,262 \pm 0,002$	0,245	0,263
$Al_{71}Cu_6Co_{23}$	1413	0,259	0,264	0,254	0,264
$Al_{70}Cu_{30}$	983	0,261	0,261	0,259	0,264
$Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$	1373	0,258	0,262	0,254	0,263
	1443	0,258	0,262	0,254	0,264
	1543	0,260	0,263	0,254	0,266
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	0,260	0,261	0,258	0,264
$Al_{62}Co_{38}$	1823	0,251	0,261	0,240	0,256
$Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$	1483	0,257	0,262	0,253	0,264

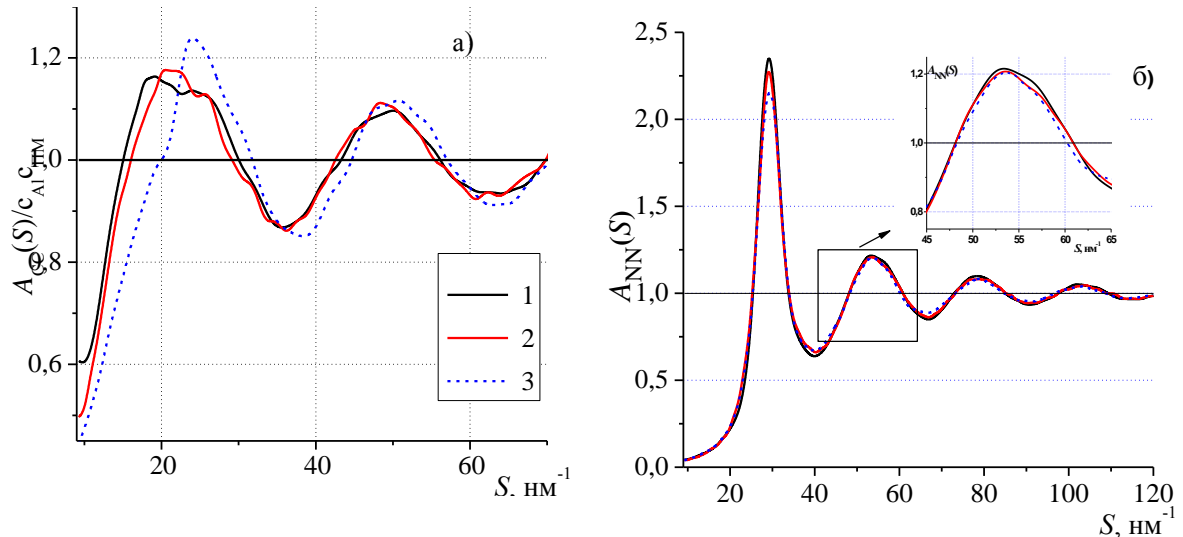


Рис. 4.18. Парціальні СФ $A_{CC}(S)/c_{Al}c_{PIM}$ (а) та $A_{NN}(S)$ (б) для розплаву $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$ при 1373 К (1), 1443 К (2), 1543 К (3).

Можна відмітити кореляцію у положенні передпіку та плеча на першого піку $A_{CC}(S)$, а також асиметричну форму другого піку кривої $A_{NN}(S)$, що, по аналогії із аналізом розплавів Al-Ni-Co, Al-Ni-Fe та Al-Cu-Fe, вказує на хімічну природу передпіку та топологічну природу асиметрії другого піку.

Додатково був проведений аналіз структури розплавів за допомогою розбиття простору структурних моделей на поліедри Вороного та розрахунку кривих розподілу їх $K_{сфер}$, параметри яких представлено в табл. 4.12.

Таблиця 4.12. Значення $\langle K_{сфер} \rangle$ та $\sigma_{сфер}$ кривих розподілу $K_{сфер}$ для ПВ в структурних моделях розплавів Al-Cu-Co.

Склад	T, К	$\langle K_{сфер} \rangle$		$\sigma_{сфер}$, %	
		Al	ПМ	Al	ПМ
$Al_{74,5}Co_{28,5}$	1593	$0,688 \pm 0,001$	$0,668 \pm 0,001$	$3,8 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,05$
$Al_{71}Cu_6Co_{23}$	1413	0,695	0,672	3,4	4,5
$Al_{70}Cu_{30}$	983	0,661	0,664	5,25	5,45
$Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$	1373	0,697	0,674	3,4	4,4
	1443	0,692	0,673	3,6	4,4
	1543	0,689	0,679	3,8	4,6
$Al_{62}Co_{38}$	1823	0,687	0,677	3,8	4,2
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	0,656	0,662	5,4	5,6
$Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$	1483	0,690	0,672	3,7	4,6

Порівняльний аналіз характеристик ПВ бінарних та потрійних розплавів (табл.4.12) показує, що при переході від бінарних $Al_{74,5}Co_{28,5}$ та $Al_{70}Cu_{30}$ до потрійного $Al_{71}Cu_6Co_{23}$, або від $Al_{60}Cu_{40}$, $Al_{62}Co_{38}$ до $Al_{60}Cu_{29}Co_{11}$ спостерігається підвищення значення $\langle K_{сфер} \rangle$ та зниження $\sigma_{сфер}$. Така зміна характеристик ПВ доводить, що у потрійних розплавах щільність атомного пакування є вищою у порівнянні із близькими за вмістом алюмінію подвійними розплавами. Можна також зазначити, що значення $\langle K_{сфер} \rangle$ та $\sigma_{сфер}$ у випадку розплавів Al-Cu-Co та Al-Cu-Fe систем (табл. 4.9) близькі між собою і суттєво відрізняються від Al-Cu, що свідчить про суттєвий вплив добавок Co та Fe на щільність атомного пакування базових розплавів Al-Cu. Підвищення температури зумовлює структурну гомогенізацію розплаву $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$ - зменшується щільність атомного пакування та вирівнювання характеристик розподілів коефіцієнту сферичності для ПВ, побудованих навколо атомів різних типів, що раніше було зафіксовано для потрійних розплавів Al-Ni-Fe, Al-Ni-Co, Al-Cu-Fe.

4.3. Вплив добавок 3d-перехідних металів на локальну структуру розплавів бінарних систем Al-Cu та Al-Mn.

4.3.1. Порівняння локальної структури потрійних розплавів складу $Al_{62}Cu_{25,5}ПМ_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni).

Потрійні розплави Al-Cu-ПМ, на відміну від Al-Cu, мають схильність до утворення квазікристалічних фаз. Для того, щоб оцінити та порівняти вплив ПМ на структуру розплавів Al-Cu, було здійснено рентгенодифракційне дослідження розплавів $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$, $Al_{62}Cu_{25,5}Mn_{12,5}$ при декількох температурах [374]. При виборі складу розплавів було враховано наявність дифракційних даних для розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. Також було враховано концентраційні області формування декагональної та ікосаедричної фаз в системах Al-Cu-Mn [375] та Al-Cu-Ni [376].

У [376] було показано, що в області існування інтерметаліду $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$ (τ -фаза) існують вакантно-впорядковані фази (τ_1 -фази), структура яких базується на послідовному заміщенні вузлів кубічної ґратки CsCl атомами (Cu , Ni). Було встановлено, що структура D-фази та τ_1 -фаз взаємопов'язані. При загартовуванні розплавів Al-Cu-Mn отримують I- або D-фази [377]. За складом D-фаза відповідає $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, а її кристалічним апроксимантом є $\text{Al}_{29}\text{Cu}_4\text{Mn}_6$ (τ_1) ($Bbmm$). В цій концентраційній області також міститься фаза $\text{Al}_{11}\text{Cu}_5\text{Mn}_3$ (τ_2). У літературі відсутні роботи по дослідженню структури розплавів Al-Cu-Ni , Al-Cu-Mn із переважним вмістом Al .

На рис. 4.19 представлено експериментальні СФ розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ при 1533, 1633, 1733, 1833 К та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ при 1003, 1073, 1233, 1273 К. Для обох розплавів на кривих СФ спостерігаються особливості у вигляді передпіку та асиметричної форми другого піку, які найбільш чітко проявляються поблизу лінії ліквідус, а з підвищенням температури поступово деградують. Висота передпіку для $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ при 1533 К менша ніж для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$, проте, більша ніж для $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$.

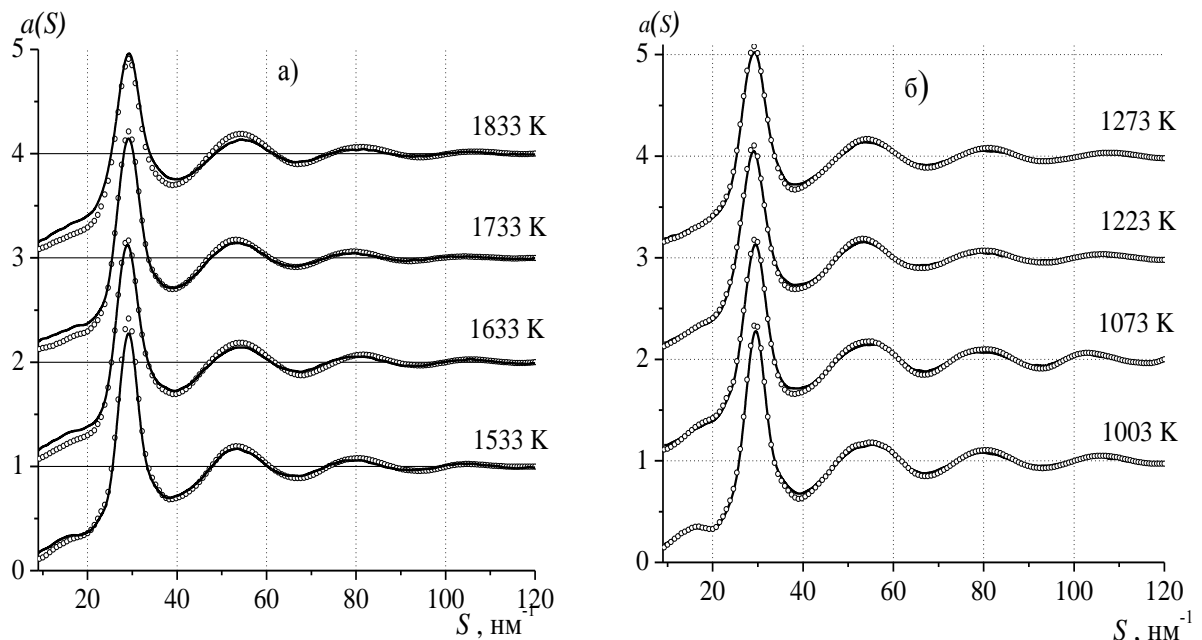


Рис. 4.19. Експериментальні (°°°) та модельні (—) криві СФ розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ (а) та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ (б) при різних температурах.

Для розплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ при 1003 К висота передпіку більша, ніж для розплавів $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ та $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$, відповідно. На кривих СФ розплавів $\text{Al}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ відсутня асиметрія другого піку, яка має місце в розплавах $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$. В цілому, криві СФ для розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ демонструють слабку залежність від росту температури, а основні зміни пов'язані зі зменшенням висоти першого піку, передпіку та ослабленням асиметрії другого піку (рис. 4.19).

Порівняння експериментальних кривих СФ розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{TM}_{12,5}$ (TM = Mn, Fe, Ni) та бінарного розплаву $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ при температурі поблизу лінії ліквідус (рис. 4.20) показує, що часткова заміна атомів міді на атоми ПМ приводить до більш чіткого прояву передпіку та появи напливу на другому максимумі. Вказані особливості стають більш інтенсивними в ряду $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5} \rightarrow \text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5} \rightarrow \text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$. Отримана інформація вказує на залежність середнього порядку та ІБП, ознаками яких передпик та асиметрія, від хімічної природи ПМ.

Підвищення температури слабо впливає на значення структурних параметрів (S_1 , R_1) розплавів (табл. 4.14), а зменшення висоти першого піку на СФ є загальною властивістю металічних розплавів і обумовлено розмиттям локальної атомної структури внаслідок інтенсифікації теплового руху.

Порівняння структурних параметрів розплавів $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{ПМ}_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni) виявляє суттєве зменшення

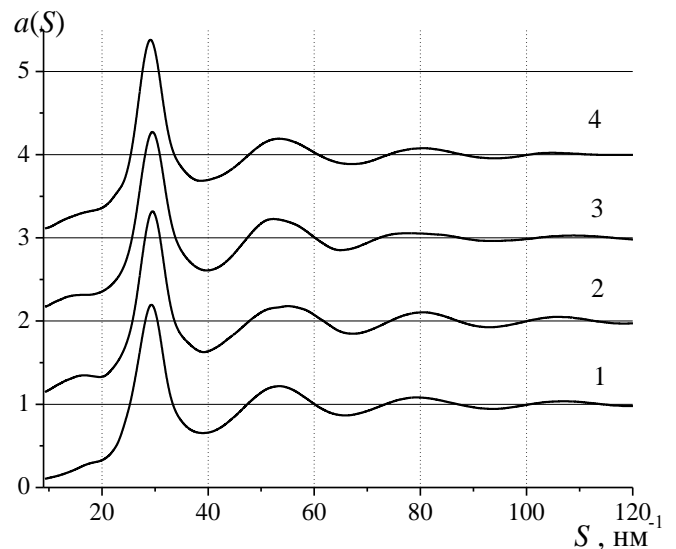


Рис. 4.20. Експериментальні криві СФ для розплавів: $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ (1), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{ПМ}_{12,5}$, де ПМ = Mn (2), Fe (3) чи Ni (4).

величини R_1 при частковій заміні атомів Cu на інший 3d-перехідний метал. Таку зміну найбільш імовірної відстані в локальному оточенні атомів розплавів можна пояснити на прикладі $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$. З табл. 4.14 видно, що найменше значення R_1 реалізується в розплаві $Al_{60}Ni_{40}$, як результат більш сильної гетеро атомної взаємодії у порівнянні з розплавом $Al_{60}Cu_{40}$. Отже, зміна локального порядку при частковій заміні атомів Cu на атоми Ni обумовлена посиленням взаємодії між різносортовними атомами. Відомо, що ентальпія змішування розплавів Al-Cu-Ni при 1700 К характеризується від'ємними значеннями [378]. Максимальні (за модулем) значення ентальпії змішування граничних бінарних розплавів складають -53 кДж/моль для Al-Ni ($n_{Ni} = 0,5$), -18 кДж/моль для Al-Cu ($n_{Cu} = 0,6$) та 3 кДж/моль для Cu-Ni ($n_{Ni} = 0,5$) [378]. Додавання міді приводить до зменшення ентальпії змішування потрійних розплавів Al-Cu-Ni [378,379]. Це також підтверджують результати роботи [380], згідно якої мінімум енергії Гіббса ($-42,8$ кДж/моль) знаходиться поблизу складу $Al_{45}Cu_{10}Ni_{45}$.

Таблиця 4.13. Структурні параметри розплавів $Al_{62}Cu_{25,5}P_{12,5}$ (P = Ni, Mn, Fe) та $Al_{60}P_{40}$ (P = Cu, Ni, Mn).

Склад	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S)$	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	R_p , нм
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	29,3±0,1	2,21	0,260±0,002	16,7±0,5	0,46±0,02
$Al_{60}Ni_{40}$	1813	30,5	1,85	0,244	19,2	0,40
$Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$	1533	29,2	2,43	0,256	16,0	0,48
	1633	29,2	2,20	0,255	16,2	0,48
	1733	29,2	2,20	0,258	17,6	0,44
	1833	29,2	2,00	0,257	—	—
$Al_{62}Cu_{25,5}Mn_{12,5}$	1003	29,5	2,33	0,254	15,0	0,51
	1073	29,5	2,18	0,256	17,2	0,45
	1233	29,3	2,11	0,256	16,9	0,46
	1273	29,4	2,06	0,255	17,0	0,46
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	1323	29,5	2,25	0,255	15,1	0,51
	1373	29,3	2,23	0,256	16,6	0,47
	1473	29,5	2,19	0,256	16,5	0,47
	1573	29,5	1,97	0,254	17,2	0,45
$Al_{60}Mn_{40}$	1523	28,5	2,30	0,267	18,0	0,43

Цікавий результат одержано для розплаву складу $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ значення R_1 для якого менше, ніж для бінарних розплавів із близьким вмістом алюмінію $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ та $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$. Таку трансформацію локальної атомної структури при частковій заміні атомів Cu на Mn вже не можна пояснити лише посиленням взаємодії між атомами Al та ПМ. Тут потрібно враховувати вплив взаємодії між атомами Cu та Mn на формування локального атомного впорядкування.

Структурні моделі розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ та $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ згенеровані методом ОМК добре узгоджуються з експериментальними даними (рис. 4.19). Парціальні криві СФ та ФПРА розраховані із структурних моделей у квазібінарному наближенні, представлено на рис. 4.21 разом з відповідними кривими для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$. Аналіз кривих свідчить про те, що $a_{ij}(S)$ для потрійних розплавів подібні між собою, проте, відрізняються від таких для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$. В першу чергу це стосується $a_{\text{AlPM}}(S)$ та

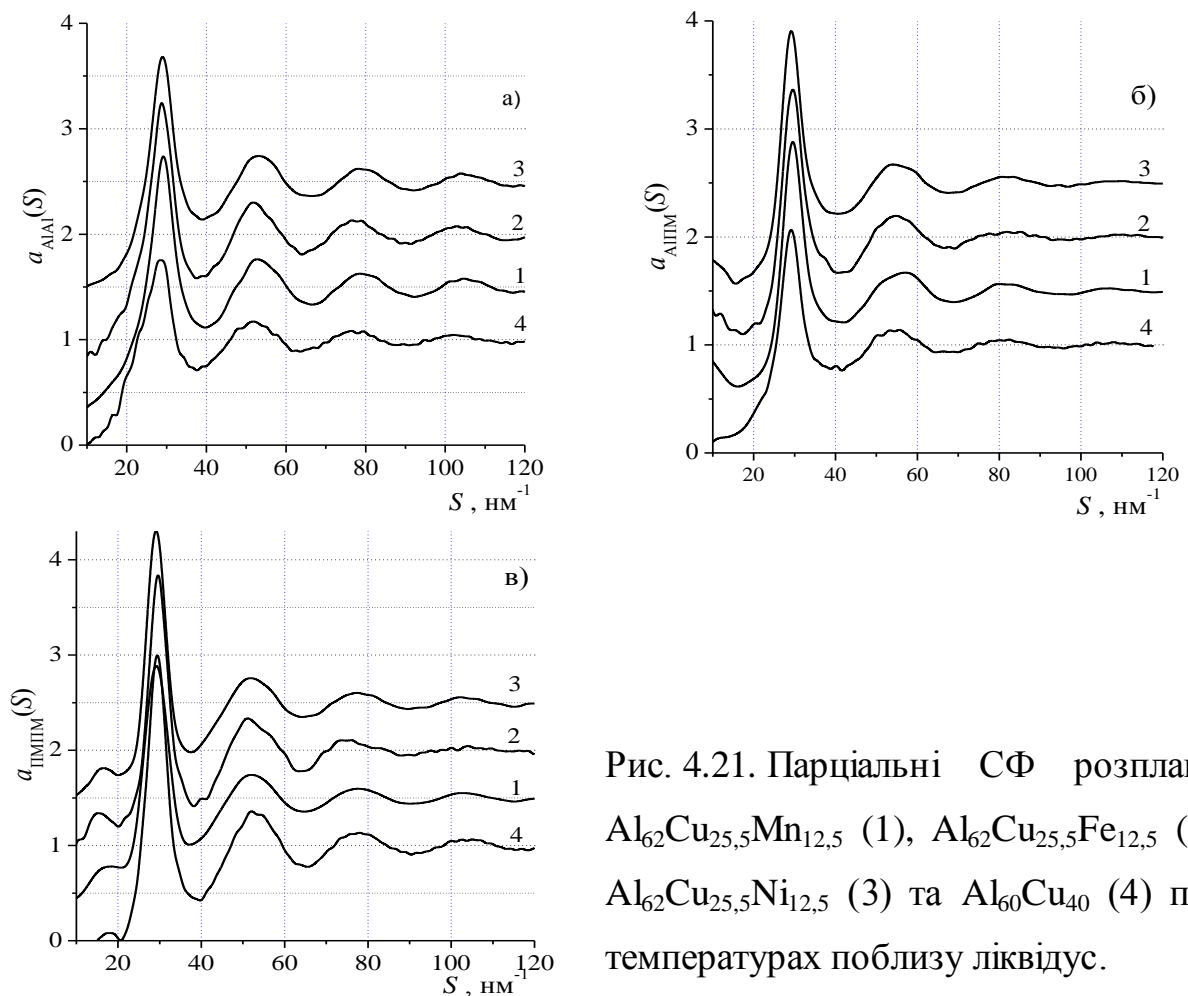


Рис. 4.21. Парціальні СФ розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$ (1), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ (2), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$ (3) та $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ (4) при температурах поблизу ліквідус.

$a_{\text{ПМПМ}}(S)$, де для розплаву $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ відсутній “премінімум”, а передпік малоінтенсивний. Одержані з парціальних ФПРА значення найближчих міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ (табл. 4.14) для потрійних розплавів є близькими, за виключення розплаву складу $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, для якого характерні більші значення відстаней Al-Al та ПМ-ПМ. Найменше значення у парах Al-ПМ вказує на пріоритетність взаємодії між атомами Al і ПМ та його визначальний вплив на структуру. Порівняння величини $R_1(\text{Al-TM})$ потрійних розплавів із $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ свідчить, що відстань у парах Al-ПМ для останнього є суттєво більша.

Таблиця 4.14. Парціальні міжатомні відстані в розплавах $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{ПМ}_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni) та $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$.

Склад	T, K	$R_1(\text{Al-Al}), \text{нм}$	$R_1(\text{Al-TM})$	$R_1(\text{TM-TM})$
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$	1083	$0,261 \pm 0,002$	$0,258 \pm 0,002$	$0,264 \pm 0,002$
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$	1003	0,259	0,250	0,261
	1073	0,260	0,252	0,263
	1233	0,260	0,253	0,264
	1273	0,261	0,252	0,262
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	1323	0,264	0,249	0,266
	1373	0,264	0,250	0,267
	1473	0,264	0,251	0,265
	1573	0,265	0,252	0,266
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$	1533	0,259	0,251	0,262
	1633	0,258	0,251	0,262
	1733	0,259	0,252	0,263
	1833	0,260	0,253	0,262

Характер пакування атомів у структурних моделях також було проаналізовано за допомогою розбиття Вороного-Делоне. З аналізу представлених у табл. 4.15 даних можна зробити висновок, що в бінарному розплаві $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ (менші значення $\langle K_{\text{сфер}} \rangle$ та більші σ) пакування атомів менш щільне ніж у потрійних розплавах $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{ПМ}_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni). Для останніх характерний вищий ступінь реалізації щільного некристалічного пакування, яке формується за рахунок локального політетраедричного пакування атомів.

Таблиця 4.15. Характеристики розподілів $K_{\text{СФ}}$ для ПВ, побудованих навколо атомів Al та ПМ для розплавів $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{ПМ}_{12,5}$ (ПМ = Mn, Fe, Ni) та $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$.

Склад	$\langle K_{\text{сфр}} \rangle$		$\sigma, \%$	
	Al	ТМ	Al	ТМ
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$	$0,656 \pm 0,001$	0,662	$5,4 \pm 0,05$	5,55
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Mn}_{12,5}$	0,687	0,684	3,9	4,15
	0,685	0,683	3,85	4,10
	0,681	0,682	3,9	4,20
	0,680	0,677	4,05	4,30
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	0,690	0,679	3,80	4,50
	0,689	0,674	3,90	4,60
	0,685	0,676	4,30	4,90
	0,679	0,668	4,50	5,10
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{12,5}$	0,687	0,686	4,00	4,20
	0,682	0,684	4,20	4,35
	0,679	0,681	4,55	4,65
	0,673	0,677	4,70	4,70

4.3.2. Структура розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$

Вплив добавок ПМ (Co та Ni) на локальну структуру розплавів Al-Mn було проаналізовано на основі дослідження розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ при температурах на ~ 50 К вище ліквідус [381]. Обрані склади відповідають кристалічним сполукам Al_4MnCo [382] та $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$ [383]. Експериментальні криві СФ (рис. 4.22а) характеризуються наявністю передпіку та асиметричною формою другого піку. Порівняння ФПРА потрійних розплавів (рис. 4.22б) указує, що більший вміст ПМ для розплаву $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ зумовлює зміщення першого піку у бік менших значень R , а другий пік набуває помітної асиметрії. Параметри експериментальних кривих СФ та ФПРА розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ разом із даними для відповідних бінарних представлено у табл. 4.13.

Раніше було показано, що часткова заміна атомів Cu на Co або Ni у бінарних Al-Cu розплавах приводить до підсилення інтенсивності міжатомної взаємодії і суттєвого скорочення міжатомних відстаней. Схожа

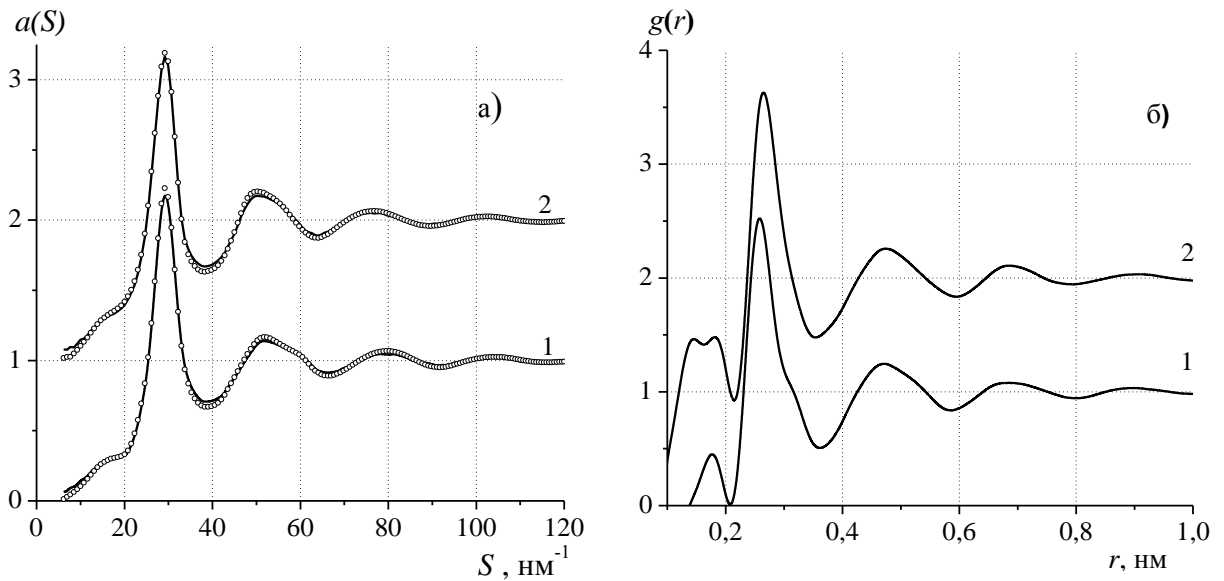


Рис. 4.22. Експериментальні (°°°°) та модельні (—) СФ (а) та ФПР (б) розплавів: $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ при 1393 К (1) та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ при 1233 К (2).

ситуація має місце і при частковій заміні атомів Mn на Ni або Co в бінарних розплавах Al-Mn (табл. 4.13), що супроводжується зменшенням відстані $R_1(\text{Al-ПМ})$. Одержаний результат корелює з даними термодинамічних досліджень, згідно яких ентальпії змішування для бінарних розплавів Al-Co та Al-Ni мають більші від'ємні значення, у порівнянні з аналогічними характеристиками для розплавів Al-Mn.

Таблиця 4.16. Структурні параметри розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$, $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$.

Склад сплаву	T , К	S_1 , nm^{-1}	S_p	R_1 , нм	R_p	$R_{1(\text{Al-Al})}$	$R_{1(\text{Al-ПМ})}$	$R_{1(\text{ПМ-ПМ})}$
$\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$	1393	30,0	16,7	0,257	0,46	0,263	0,251	0,268
$\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$	1523	28,5	18,0	0,267	0,43	0,265	0,262	0,273
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$	1233	29,7	16,3	0,265	0,47	0,268	0,263	0,280
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	1353	28,3	15,8	0,269	0,49	0,269	0,268	0,278
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	29,6	18,6	0,257	0,41	0,264	0,249	0,291

Згідно представлених у роботі [384] даних, для розплавів Co-Mn характерні невеликі від'ємні відхилення ентальпії змішування від ідеальності, що також дає внесок у зменшення величини $R_1(\text{ПМ-ПМ})$ у $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$,

порівняно з розплавами Al-Mn. Схожа ситуація має місце і для $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$, оскільки максимальне (за модулем) значення ентальпії змішування розплавів Mn-Ni при 1773 К складає $-11,2$ кДж/моль при 40 ат.% Mn [385]. Однак, в даному випадку потрібно враховувати низький вміст Ni, що приводить до менш суттєвого зменшення $R_1(\text{ПМ-ПМ})$. Коротшу відстань $R_1(\text{Al-ПМ})$ для розплаву $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ можна пояснити енергетичною нерівноцінністю міжатомної взаємодії в парах Al-Ni та Al-Mn. Наприклад, ентальпія змішування розплаву $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Mn}_{25}$ [379], залишаючись від'ємною за знаком, помітно менша за абсолютною величиною, порівняно з $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$. У попередніх розділах було показано, що існування асиметрії другого піку ФПРА пов'язано з присутністю передпіку на кривих СФ.

Одержані криві парціальних СФ потрійних розплавів свідчать про присутність передпіку тільки на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, що обумовлює значну висоту другого піку на $g_{\text{ПМПМ}}(r)$. Значення $R_{1(i-j)}$ (табл. 4.16) вказують на пріоритетну роль взаємодії між атомами Al та ПМ. Це корелює з характером хімічного зв'язку у відповідних кристалічних фазах, де значна частка ковалентності [386]. При плавленні, імовірно, відбувається металізація ковалентних зв'язків, проте, певні риси міжатомного зв'язку у твердому стані залишаються і в розплаві. Хімічний локальний порядок характерний також для кристалічної сполуки $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$, де найближче оточення окремих атомів Mn та всіх атомів Ni повністю складається з атомів Al. Про наявність локального хімічного впорядкування також вказують розрахований параметр Уоррена-Коулі для розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ ($\alpha_p = -0,04$) та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ ($\alpha_p = -0,032$). Можна відмітити, що для розплаву $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ переважна різносортна координацію атомів (Al-ПМ) проявляється більш чітко.

Розрахований в рамках Бхатія-Торнтонна $A_{\text{NN}}(S)$ для обох досліджених розплавів має чітко виражену асиметрію другого піку (Рис. 4.23), що, як було показано вище, є ознакою присутності в розплаві політетраедричних некристалічних кластерів.

Аналіз модельних конфігурацій методом Вороного-Делоне показав, що політетраедричні кластери ікосаедричного типу характеризуються хімічним локальним порядком, у перевага координації Al-ПМ [381].

Результати аналізу ближнього порядку у розплавах корелюють з локальною структурою атомів відповідних кристалічних сполук. Координаційними поліедрами деяких атомів Mn та всіх атомів Ni

у кристалічній сполуці $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$ є ікосаедри. Координаційні поліедри атомів Al мають 10–13 вершин і походять, переважно, від пентагональних призм. Таким чином, у розплаві $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ зберігаються не лише певні риси хімічного ближнього порядку твердої фази, але й характер політетраедричного атомного пакування у ближньому оточенні атомів. Великі розміри елементарної комірки та ікосаедрична симетрія в локальному атомному оточенні цієї фази дозволяють розглядати її, як кристалічний апроксимант квазікристалічної фази.

Незважаючи на детальний аналіз структурних моделей розплавів, результати якого представлено у Розділах 2 та 3, залишаються нез'ясованими декілька питань: 1) чи є хімічний локальний порядок та щільне некристалічне пакування конкуруючими факторами при формуванні ближнього та середнього порядку у досліджених розплавах; 2) яким чином відбувається узгодження цих типів локального атомного впорядкування при формуванні структури багатоконпонентних розплавів; 3) як пояснити малу висоту або

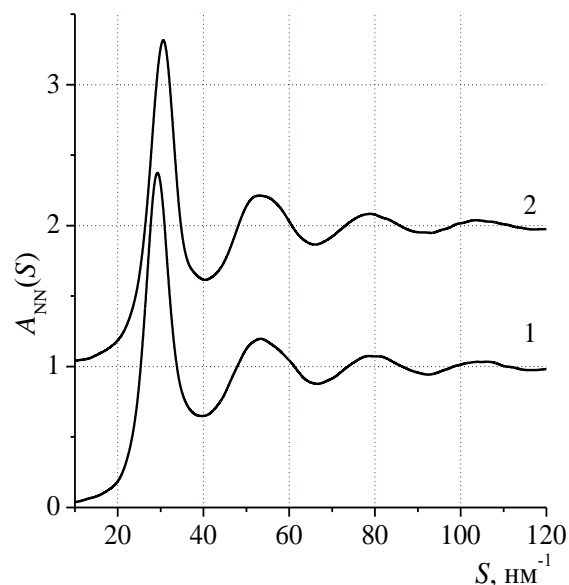


Рис. 4.23. Парціальні СФ $A_{NN}(S)$ (б) для розплавів $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{16,5}\text{Co}_{16,5}$ (1) та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ (2).

відсутність передпіку на експериментальних кривих СФ бінарних розплавів із переважаючим вмістом перехідних металів, хоча у розплаві реалізується локальне хімічне впорядкування атомів; 4) яким чином локальний хімічний порядок та політетраедричне пакування атомів впливають на формування середнього порядку у досліджуваних розплавах. Детальний розгляд цих петень наведено в Розділі 6.

Висновки до розділу 4.

1. Здійснено рентгенодифракційне дослідження розплавів потрійних систем Al-Ni-Fe(Co), Al-Cu-Mn(Fe, Co, Ni), Al-Mn-Co(Ni) у концентраційній області з переважаючим вмістом алюмінію при температурах поблизу лінії ліквідус. Розплави, які відповідають області утворення квазікристалічних фаз, досліджено у широкому температурному інтервалі.
2. Проведено моделювання структури потрійних розплавів методом ОМК з використанням експериментальних кривих СФ. У рамках квазібінарного наближення одержано парціальні криві структурного фактору, функції парного розподілу атомів, значення міжатомних відстаней, КЧ та розподіли кутів у зв'язках атом-атом-атом. Здійснено детальне дослідження локальної структури розплавів із використанням методу Вороного-Делоне.
3. Встановлено, що хімічне локальне впорядкування атомів у потрійних розплавах подібне за природою до бінарних розплавів. Показано, що часткова заміна атомів Cu (Mn) у бінарних розплавах Al-Cu та Al-Mn на атоми Fe (Co, Ni) приводить до посилення ролі хімічної складової у формування локального впорядкування атомів та скорочення міжатомних зв'язків Al-ПМ.
4. Одержані результати свідчать про те, що передпик та наплив на висококутовій гілці (асиметрична форма) другого піку кривих СФ у трикомпонентних розплавах проявляються більш чітко, ніж у базових бінарних розплавах із близьким вмістом алюмінію. Максимальні значення висоти передпіку та інтенсивності напливу реалізуються в розплавах,

схильних до утворення квазікристалічних фаз. Показано, що з ростом температури чіткість прояву зазначених особливостей помітно зменшується. При цьому, наплив на другому піку виявляється більш чутливим до перегріву розплаву, ніж передпик, що свідчить про більшу стабільність структурних утворень відповідальних за існування передпіку.

5. Проведений аналіз характеру впорядкування атомів на ближніх та середніх масштабах показав, що передпик є наслідком існування локального хімічного впорядкування, а наплив на другому піку пов'язаний з топологічним впорядкуванням атомів у розплаві.

6. Встановлено узгодженість (взаємозв'язок) хімічного локального порядку та топологічного порядку для потрійних розплавів, що приводить до виникнення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, в яких атоми перехідного металу локалізуються на відстані 0,42–0,46 нм в пентагональних кільцях. Вміст політетраедричних кластерів у потрійних розплавах вищий, ніж у відповідних бінарних з близьким вмістом алюмінію, та досягає максимального значення для розплавів, схильних до утворення квазікристалічних фаз.

7. Показано існування кореляції (спорідненості) між атомним впорядкуванням на ближніх та середніх масштабах для потрійних розплавів і відповідних їм кристалічних та квазікристалічних фаз. Після плавлення зберігаються основні риси хімічного локального впорядкування та політетраедричного атомного пакування, що характерні для відповідних твердих фаз.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

329. Holland-Moritz D. Melting entropy of Al-based quasicrystals / D. Holland-Moritz, I. R. Lu, G. Wilde [et al.] // *J. Non -Cryst. Solids.* – 1999.– V. 250-252. – P. 829–832.
330. Roik O.S. Short and medium-range order in liquid ternary $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, and $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17.5}\text{Ni}_{17.5}$ alloys / O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolski // *Z. Naturforsch. A.* – 2010. - V.65. - P.123-131.
331. Роик А.С. Взаимосвязь химического и икосаэдрического локальных упорядочений в расплавах Al-Ni-Fe / А.С. Роик, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // *ЖСХ.* – 2011. - Т.51, №2. - С.320-328.
332. Grushko B. Decagonal quasicrystals in Al—Ni—Co: generality and particulars / B. Grushko, M. Döblinger // *Z. Kristallogr.*– 2004.- V.219, №7.– P.447-455.
333. Tsai A. New Decagonal Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co Alloys Prepared by Liquid Quenching / A. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *Materials Transaction.* – 1989. – V.30, №2. – P. 150-154.
334. Budberg P. Aluminium – Iron – Nickel / P. Budberg, A. Prince // *Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data".* – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. –V. 11A2. – P. 329-358.
335. Raghavan V. Al-Fe-Ni (Aluminum-Iron-Nickel) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2010. – V.31, №5. – P.455-458.
336. Abe H. Atomic short-range order in an $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{18}\text{Fe}_{10}$ decagonal quasicrystal studied by anomalous x-ray scattering / H. Abe, K. Yamamoto, S. Matsuoka and Y. Matsuo // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2007. – V.19. – 466201 (14pp).
337. Saitoh K. Structural study of an $\text{Al}_{73}\text{Ni}_{22}\text{Fe}_5$ decagonal quasicrystal by high-

- angle annular darkfield scanning transmission electron microscopy / K. Saitoh, M. Tanaka, A. P. Tsai // *J. Electron Microsc.* – 2001. – V.50. – P. 197–203.
338. Hiraga K. The structure of an Al–Ni–Fe decagonal quasicrystal studied by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy / K. Hiraga, T. Ohsuna // *Mater. Trans. JIM.* – 2001. – V.42. – P. 894–896.
339. Maret M. Neutron scattering study of quasicrystal-forming liquid alloys: $Al_{71}Pd_{19}M_{10}$ ($M = Mn_y(FeCr)_{1-y}$) / M. Maret, J.M. Dubois, P. Chieux // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1993. – V.156-158. – P. 918–922.
340. W. Li Medium-range order structure in $Al_{80}Fe_{20}$ alloy during rapid solidification / W. Li, C. Hongri, Z. Jingxiang et al // *Phys. Lett. A* – 2002 – V.301. – P. 477–483.
341. Zhang L. Short-range and medium-range order in liquid and amorphous $Al_{90}Fe_5Ce_5$ alloys / L. Zhang, Y. Wu, X. Bian et al. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2000 – V.262. – P. 169-176.
342. Ellner M. Zur Struktur der ternären Phase $FeNiAl_5$ / M. Ellner, T. Röhrer // *Z. Metallkd.* – 1990. – V.81. – P. 847–849.
343. Abe H. Atomic short-range order in an $Al_{72}Ni_{18}Fe_{10}$ decagonal quasicrystal studied by anomalous x-ray scattering / H. Abe, K. Yamamoto, S. Matsuoka, Y. Matsuo // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2007. – V.19. – P. 466201 (14 pp).
344. Velikanova T. Aluminium – Cobalt – Nickel / T. Velikanova, K. Korniyenko, V. Sidorko // *Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data"*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. –V. 11A1. – P. 360-370.
345. Yurechko M. /A comparative study of the Al–Co–Pd and Al–Co–Ni alloy systems / M. Yurechko, B. Grushko, T.Ya. Velikanova, K. Urban // *J. Alloys Comp.* – 2004. – V.367, №1-2. – P. 20-24.

346. Hiraga K. / A new crystalline phase related to an Al–Ni–Co decagonal phase / K. Hiraga, T. Ohsuna, S. Nishimura // *J. Alloys Comp.* – 2001. – V.325, №1-2. – P. 145-150.
347. Grushko B. / Quasicrystals and related structures in Al-Ni-Co / B. Grushko, D. Holland-Moritz // *J. Alloys Comp.* – 1997. – V.262-263. – P. 350-355.
348. Hiraga K. An ordered arrangement of columnar clusters of atoms in a rhombic quasiperiodic lattice in an Al–Ni–Co decagonal phase / K. Hiraga, T. Ohsuna, S. Nishimura, M. Kawasaki // *Phil. Mag. Lett.* – 2001. – V.81, №2. – P. 109-115.
349. Widom M. First-principles interatomic potentials for transition-metal aluminides. III. Extension to ternary phase diagrams / M. Widom, I. Al-Lehyani, J.A. Moriarty // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V.62, № 6. – P. 3648–3657.
350. Zhang B. $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$, a new approximant of the decagonal quasicrystal in the A-Co-Ni system / B. Zhang, V. Gramlich, W. Steurer // *Z. Kristallogr.* – 1995. – V.210. – P.498-503.
351. Al-Lehyani I. Transition-metal interactions in aluminum-rich intermetallics / I Al-Lehyani, M. Widom, Y. Wang et al // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64. – P.075109 (7 pp)
352. Grin Y. The structure of the ternary phase Co_2NiAl_9 (Y_2) / Y. Grin, K. Peters, U. Burkhardt et al // *Z. Kristallogr.* – 1998. – V.213. – P.364–368.
353. He L. X. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified aluminum – copper alloy $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co or Ni}$) / L. X. He, Y. K. Wu, K. H. Kuo // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1988. – V. 7. – P. 1284–1286.
354. Wang C.P. Aluminium – Copper – Iron / C.P. Wang, X.J. Liu, L. Zhang, K. Ishida // *Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data"*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. –V. 11A2. –

- P. 1-37.
355. Tsai A. P. "Back to the future" – an account discovery of stable quasicrystals / A. P. Tsai // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36, № 1. – P. 31–38.
356. Dong C. Al–Cu approximants and associated B2 chemical-twinning modes / C. Dong, Q.-H. Zhang, D.-H. Wang, Y.-M. Wang // *Micron.* – 2000. – V.31. – P. 507–514
357. About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation / F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1991. – V. 133. – P. 383–387.
358. Tsai A.P. Preparation of a new Al-Cu-Fe Quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1987. – V.6. – P. 1403-1405.
359. Bradley A.J. An x-ray study of slowly cooled Iron-Copper-Aluminium alloys. Part II. Alloys rich in Aluminium / A.J. Bradley, H.J. Goldschmidt // *J. Inst. Met.* – 1939. – V.65. – P. 403-418.
360. Роик А.С. Исследование локального порядка расплавов системы Al-Cu-Fe соответствующих кристаллической и квазикристаллической фазам / А.С. Роик, С.М. Галушко, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский. // *Металлы.* – 2012. - №5. – С78-87.
361. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co / D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach [et al.] // *Acta mater.* – 1998. – V. 46, № 5. – P. 1601–1615.
362. Мильман Ю. В. Квазикристаллы. Структура и свойства / Ю. В. Мильман // *Неорганическое материаловедение; энциклопедическое издание: в 2 т. [Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода]* – К. : Наукова думка, 2008. – Т. 1.– С. 382–404.
363. Simonet V. Local order in liquids forming quasicrystals and approximant phases / V. Simonet, F. Hippert M. Audier, R. Bellissent // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.65. – P.024203 (11 pp)
364. Freiburg C. An Al₁₃Fe₄ phase in Al-Cu-Fe alloy system / C. Freiburg, B.

- Grushko // *J. Alloys Compd.* – 1994. – V. 210. – P. 149–152.
365. Saito K. $Al_{13}M_4$ -type structures and atomic models of their twins / K. Saito, K. Sugiyama, K. Hiraga // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – V. 294–296. – P. 279–282.
366. El-Boragy M. Crystal structure of Cu_3Al_2 (H) and $CuAl$ (R) / M. El-Boragy, R. Szepan, K. Schubert // *J. Less-Common Met.* – 1972. – V.29. – P. 133-140.
367. He L. X. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified aluminum – copper alloy $Al_{65}Cu_{20}M_{15}$ ($M = Mn, Fe, Co$ or Ni) / L. X. He, Y. K. Wu, K. H. Kuo // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1988. – V. 7. – P. 1284–1286.
368. Grushko B. A comparative study of decagonal quasicrystalline phases / B. Grushko, K. Urban // *Phil. Mag. B.* – 1994. – V. 70, № 5. – P. 1063–1075.
369. Grushko B. A study of the Al-Cu-Co phase diagram and the solidification of alloys containing decagonal phase / B. Grushko // *Phase Trans.* – 1993. – V.44. – P. 99–110.
370. Dong J. Extended X-ray absorption fine-structure study of the local-structure of quasi-crystalline $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ in the decagonal phase / J. Dong, K.Q. Lu, Yang H., Q. Shan // *Philos. Mag. B.* – 1991. – V.64. – P. 599–609.
371. Roik O.S. Structure of liquid Al–Cu–Co alloys near the quasicrystal-forming range / O.S. Roik, S.M. Galushko, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov and V.E. Sokolskii // *J.Non-Cryst. Sol.* – 2011. – V. 357, N3. – P 1147-1152
372. Egry I. EXAFS investigation on quasi-crystal-forming melts / I. Egry, G. Jacobs, D. Holland-Moritz // *J. Non – Cryst. Solids.* – 1999. – V. 250 – 252. – P. 820 –823.
373. Widom M. Atomic correlations in AlCo decagonal approximant phases / M. Widom, E. Cockayne // *Physica A.* – 1996. – V. 232. – P. 713–722.
374. Roik O.S. The structure of the liquid $Al_{62}Cu_{25.5}TM_{12.5}$ ($TM = Mn, Ni, Fe$) alloys / O.S. Roik, V.P. Kazimirov, S.M. Galushko // *Phys. Chem. Liq.* – 2013. – V. 51. – P. 21–32.

375. Lukas H.L. Aluminium – Copper – Manganese / H.L. Lukas // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data". – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. –V. 11A2. – P. 79-97.
376. Prince A. Aluminium – Copper – Nickel / A. Prince, K.C. Hari Kumar Liu, L. Zhang, K. Ishida // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data". – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. –V. 11A2. – P. 104-126.
377. Maamar S. On the transition of the icosahedral and decagonal phases towards equilibrium phases in Al-Cu-Mn alloys / S. Maamar, M. Harmelin // Phil. Mag. Lett. – 1991. – V.64. – P.343-348.
378. Stolz U. K. Determination of the enthalpy of mixing of liquid Aluminium-Copper-Nickel ternary alloys / U. K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer // Z. Metallk. – 1993. – V.84, №8. – P. 552– 556.
379. Hu R. X. Review: Experimental enthalpies of formation of compounds in Al-Ni-X systems / R.X. Hu, P. Nash // J. Mater. Sci. – 2006. – V.41. – P. 631–641.
380. Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al-Cu-Ni-Si alloys / V. T. Witusiewicz, I. Arpshofen, H. –J. Seifert [et al.] // Thermochim. Acta. – 2000. – V. 356, №1–2. – P. 39–57.
381. Ройк А.С. Изменение ближнего порядка в двойных сплавах Al-Mn при частичном замещении атомов марганца атомами никеля или кобальта / А.С. Ройк, В.П. Казимиров, С.Н. Галушко, В.Э. Сокольский // Металлы. – 2013. - №1. – С.69-77
382. Krajci M. Covalent bonding and band-gap formation in ternary transition-metal di-aluminides: Al_4MnCo and related compounds / M. Krajci, J. Hafner

- // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 30. – P. 7201 – 7219.
383. Robertson K. The determination of the crystal structure of $\text{Ni}_4\text{Mn}_{11}\text{Al}_{60}$ / K. Robertson // Acta Cryst. – 1954. – V. 7, № 6–7. – P. 494 – 497.
384. Huang W. An assessment of the Co-Mn system / W. Huang // CALPHAD – 1989. – V. 13, № 3. – P.231– 242.
385. Термодинамические свойства двойных жидких сплавов Mn-Ni / Г. И. Баталин, В. А. Стукало, Н. Я. Нецименко [и др.] // Ж. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 10. – С. 2469 – 2471.
386. Krajci M. Covalent bonding and bandgap formation in transition-metal aluminides: di-aluminides of group VIII transition metals / M. Krajci, J. Hafner // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 23. – P. 5755 – 5784.

РОЗДІЛ 5. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al₃Si ТА 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ.

Заевтектичні сплави на основі Al-Si (вміст кремнію більше 12 ат %) широко використовуються в різних галузях машинобудування завдяки поєднанню таких властивостей як зносостійкість, легкість, міцність тощо [387,388]. Застосування надшвидкого загартовування із розплаву дозволяє отримувати сплави з дрібною та однорідною мікроструктурою (від мікронних до нанометрових розмірів), а також збільшення розчинності компонентів у твердих розчинах, що зумовлює більш високу механічну міцність і поліпшену корозійну стійкість [156, 389, 390]. Крім того, заевтектичні швидкозагартовані сплави Al-Si можуть бути поліпшені шляхом легування Cr, Mn, Fe, Co, Ni за рахунок формування термічно стабільних інтерметалічних сполук рівномірно диспергованих в Al матриці.

Потрібно відмітити, що загартовані заевтектичні сплави Al-Si із добавками перехідних металів є перспективними конструкційними матеріалами для різних галузей промисловості, однак при їх формуванні із рідкого стану необхідно контролювати утворення небажаних фаз, які погіршують властивості. Наприклад, присутність дендритних кристалів фази β -Al₃FeSi фаз викликає погіршення механічних властивостей [391]. Тому важливою є інформація про взаємозв'язок між ближнім порядком у розплавах та відповідних стабільних чи метастабільних твердих фаз. З іншого боку швидко загартовані сплави, як правило, отримують у вигляді тонких стрічок, які необхідно піддати гарячій консолідації. Вказана термічна обробка може викликати укрупнення мікроструктури і виділення небажаних фаз, що зумовлює погіршення механічних властивостей. Тому також необхідним є дослідження мікроструктури і фазових змін під час нагрівання/охолодження загартованих із рідкого стану сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Ni, Co, Fe, Mn).

5.1. Розплави системи Al-Si.

Діаграма стану Al-Si відноситься до простого евтектичного типу і характеризується невеликою розчинністю компонентів в твердому стані [215]. Наприклад, максимальна розчинність Si в Al становить 1,5 ат.% при 850 К. Точка евтектики знаходить при вмісті 12,2 ат.% Si та 850 К.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Si проведено при вмісті 6, 10, 18, 21, 26, 35, 60 та 80 ат.% Si та температурі на 50 °С вище ліквідус [392]. Для аналізу температурної еволюції локальної атомної структури, розплави з вмістом 21, 35 та 60 ат.% Si були досліджені при декількох температурах. Рідкий Si досліджувався при 1743 К. Експериментальні криві СФ та ФПРА розплавів Al-Si при температурах поблизу ліквідус наведені на рис. 5.1, а значення структурних параметрів в табл. 5.1.

Як видно з рис. 5.1а, форма СФ слабо залежать від складу зразків в інтервалі 0-10 ат. % Si. Починаючи із розплаву $Al_{82}Si_{18}$, на правому схилі першого піку з'являється наплив, який при подальшому росту вмісту Si

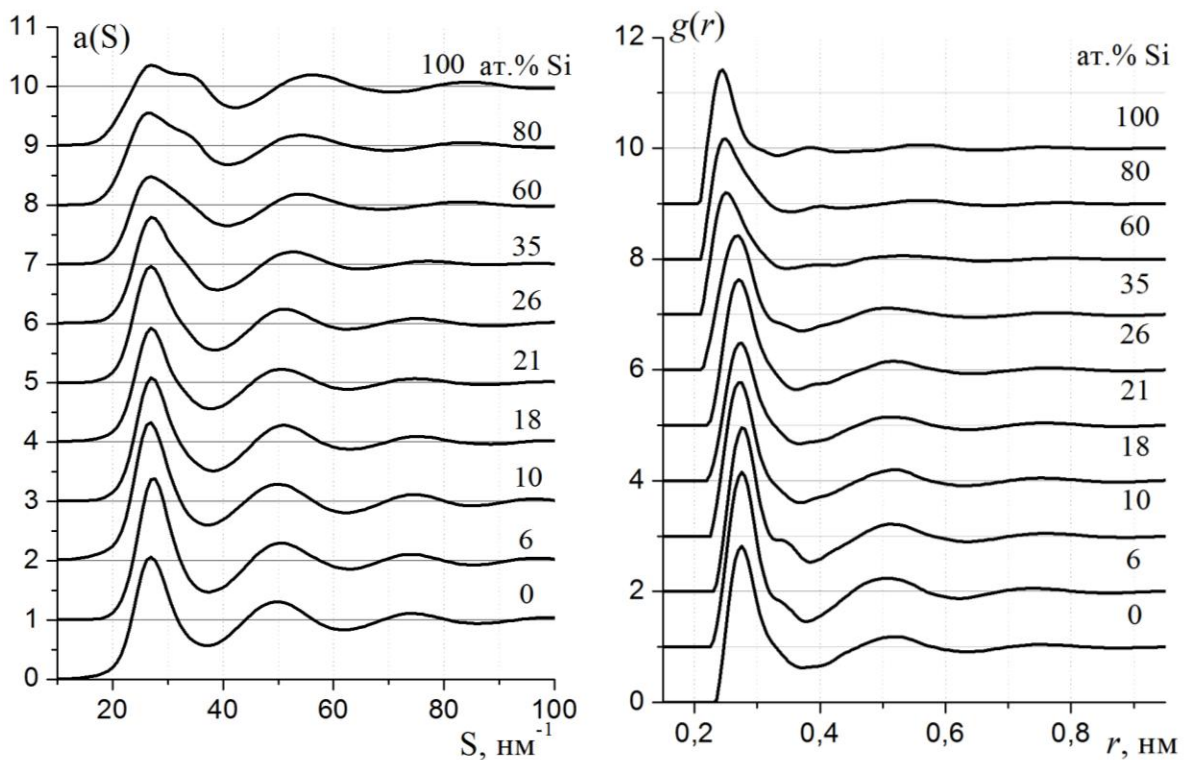


Рис. 5.1. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів бінарної системи Al-Si при температурах на 50 К вище ліквідус.

більш чітко проявляється на СФ, перший максимум ($a(S_1)$) якого зменшується (табл. 5.1). Для розплавів $Al_{40}Si_{60}$ та $Al_{20}Si_{80}$ цей наплив трансформується у побічний максимум, положення якого співпадає із відповідною особливістю СФ рідкого Si. Також із збільшенням вмісту Si відбувається затухання та зсув більш далеких осциляцій СФ в напрямку більших значень S . Як наслідок крива СФ розплаву $Al_{20}Si_{80}$ подібна до рідкого Si. Схожу поведінку демонструють криві ФПРА (рис. 5.1б): подібна форма ФПРА для розплавів $Al_{94}Si_6$, $Al_{90}Si_{10}$ та рідкого Al. Зміни відбуваються починаючи із вмісту 18 ат. % Si - розширення першого максимуму та затухання дальніх осциляцій. ФПРА для $Al_{40}Si_{60}$, $Al_{80}Si_{20}$ є подібними до відповідної кривої для рідкого Si.

Таблиця 5.1 Експериментальні та модельні параметри розплавів Al-Si.

$\chi(Si)$, ат. %	T, K	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм (експеримент)	R_1 , нм (модель)	$g(R_1)$	Z_1 (експ)	Z_1 (модель)
0	973	26,8	2,06	0,279	-	2,81	10,2	-
6	953	27,2	2,39	0,28	-	3,15	10,5	-
10	893	26,8	2,34	0,281	0,279	2,96	10,1	9,8
18	1003	27,1	2,09	0,277	0,277	2,78	9,8	9,5
21	1003	26,9	1,92	0,278	0,276	2,49	9,4	9,3
	1053	26,8	1,87	0,278	-	2,38	9,3	-
	1173	26,8	1,85	0,278	-	2,37	9,3	-
	1223	27,0	1,77	0,28	-	2,34	9,1	-
	1303	27,0	1,81	0,277	-	2,35	9,1	-
26	1113	26,8	1,96	0,276	0,275	2,64	9,3	9,1
35	1223	27,0	1,79	0,274	0,272	2,42	8,8	8,8
	1573	27,7	1,54	0,271	-	2,34	8,2	-
	1773	27,9	1,65	0,271	-	2,38	8,2	-
60	1483	26,9	1,48	0,258	0,258	2,24	7,9	8,2
	1733	27,9	1,46	0,259	-	2,25	7,8	-
	1833	28,4	1,42	0,259	-	2,23	7,6	-
80	1653	26,5	1,55	0,254	0,254	2,17	7,2	7,2
100	1743	26,9	1,36	0,248	-	2,41	6,4	-

* $\Delta T = 5$ K, $\Delta S = 0,2$ нм⁻¹, $\Delta R = 0,002$ нм, $\Delta Z = 0,1$

Отримана інформація дозволяє зробити ряд узагальнень. В структурі доевтектичних розплавів домінуючим є вплив рідкого Al, про що свідчить подібність кривих СФ та ФПРА. Для заевтектичних розплавів із ростом вмісту кремнію на вказаних кривих починають проявлятися особливості структури рідкого Si. Вже при вмісті кремнію ≥ 60 ат. % структура бінарних розплавів формується на основі локальної атомної структури рідкого Si.

Як видно із табл. 5.1, положення першого максимуму (S_1) на кривих СФ практично не змінюється у всій концентраційній області. В той же час, найближча міжатомна відстань (R_1) зменшуються із ростом вмісту кремнію тільки при вмісті кремнію ≥ 18 ат, що корелює із даними [393], де зафіксована незмінність R_1 при вмісті кремнію до 12 ат.%. Також в концентраційній області від 18 до 100 ат. % Si спостерігається зменшення КЧ (Z_1) досліджених нами розплавів. Максимальне значення КЧ, $a(S_1)$ та $g(R_1)$ має місце для розплаву $Al_{94}Si_6$, що вказує про зростання структурної організації алюмінієвої матриці при невеликих добавках кремнію.

Нами також була використана мікронеоднорідна модель для дифракційних даних бінарних Al-Si розплавів при температурі поблизу лінії ліквідус. Модельні СФ розплавів розраховується за

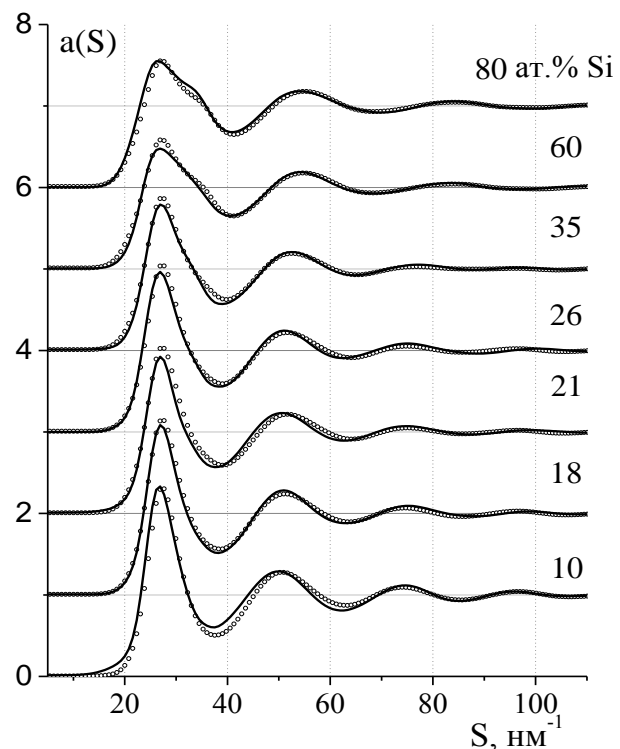


Рис. 5.2. Експериментальні (точки) та модельні (лінії) СФ розплавів Al-Si поблизу лінії ліквідус.

наступною формулою:

$$a(S) - 1 = \frac{n_{Si} - m_{Si}}{n_{Si} - q_{Si}} \cdot \frac{K_{Si}^2}{K_{Si,q}^2} \cdot (a_q(S) - 1) + \frac{m_{Si} - q_{Si}}{n_{Si} - q_{Si}} \cdot \frac{K_{Si}^2}{K_{Si,n}^2} \cdot (a_n(S) - 1), \quad (5.1)$$

де $a_n(S)$, $a_q(S)$ – експериментальні СФ для розплавів, склад яких відповідає прийнятим мікрогрупованням, (m_{Si}, n_{Si}, q_{Si}) , $(K_{Si}, K_{Si,n}, K_{Si,q})$ – вміст та відносна розсіювальна здатність Si у розплаві та мікрогрупованнях. Непогане узгодження між експериментальними та модельними кривими СФ (рис.5.3), а також параметрів R_1 та Z_1 (табл.5.1) було досягнуто при використанні експериментальних СФ рідкого кремнію та розплаву $Al_{94}Si_6$.

Розплави $Al_{79}Si_{21}$, $Al_{65}Si_{35}$ та $Al_{40}Si_{60}$ були досліджені в широкому температурному інтервалі. Для всіх складів при збільшенні температури зменшується КЧ та висота перших піків кривих СФ та ФПРА (поступове розмиття локального атомного впорядкування). Можна відмітити, що при збільшенні вмісту Si чутливість структурних параметрів до перегріву зменшується та відсутність залежності R_1 від температури. Також при збільшенні температури зменшується побічний максимум на СФ (Рис. 5.3),

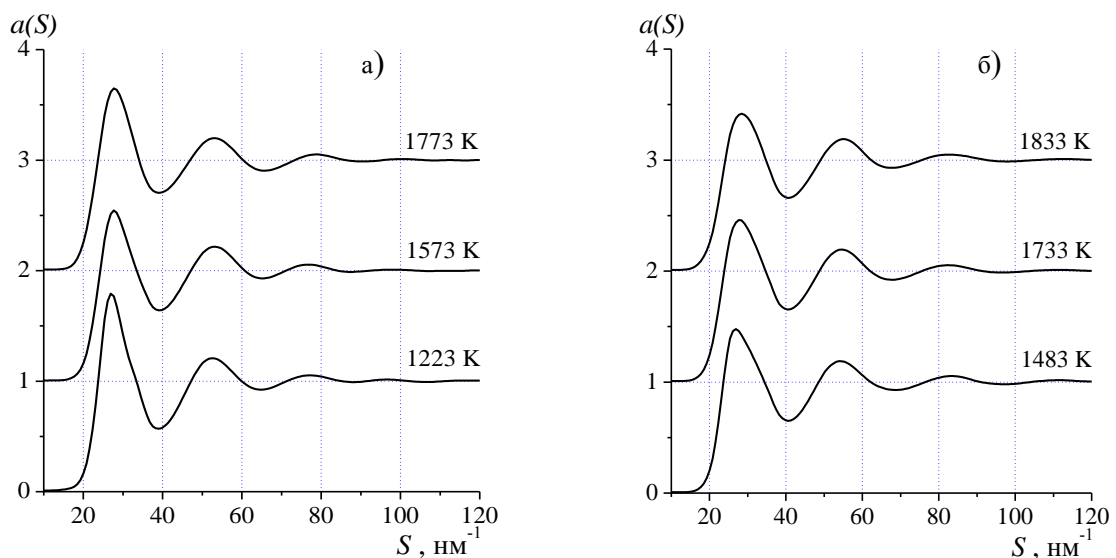


Рис. 5.3. Експериментальні структурні фактори для розплавів $Al_{65}Si_{35}$ (а) та $Al_{40}Si_{60}$ при різних температурах.

який є характерною ознакою структури рідкого Si. Яку пояснюють існуванням в розплаві елементів ковалентного зв'язку між атомами Si. На нашу думку, поступове виродження побічного максимуму може свідчити про металізацію залишкових Si-Si зв'язків ковалентного типу, що приводить до зростання структурної однорідності.

5.2. Локальна атомна структура розплавів потрійних систем Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni).

Для дослідження розплавів було вибрано зразки в концентраційній області із переважаючим вмістом алюмінію [394,395]. Склад сплавів обирався таким чином, щоб хоча б один зразок потрапляв в область аморфізації потрійних систем Al-Si-ПМ (ПМ - Mn, Fe, Co, Ni) [396-398]: приблизно 50 – 78 ат. % Al, 12 – 30 ат. % Si та 8 – 20 ат. % ПМ. Склад та температури дослідження потрійних розплавів наведено у Табл. 5.2.

На рис. 5.4-5.7 наведено експериментальні криві СФ та ФПРА потрійних розплавів Al-Si-ПМ поблизу лінії ліквідус. Для порівняння також показані СФ та ФПРА для відповідних бінарних розплавів. Можна відмітити суттєву відмінність між кривими потрійних розплавів та розплаву $Al_{82}Si_{18}$. В той же час, положення та форма максимумів на СФ та ФПРА Al-Si-ПМ та (ПМ - Mn, Fe, Co, Ni) відповідних бінарних розплавів $Al_{86}Mn_{14}$, $Al_{86}Mn_{14}$, $Al_{86}Co_{14}$, $Al_{82}Ni_{18}$ із близьким вмістом ПМ добре узгоджуються. Це свідчить про подібність локальної атомної структури потрійних розплавів Al-Si-ПМ та відповідних бінарних Al-ПМ, а також про ключову роль взаємодії у парах Al-ПМ у формуванні їх структури.

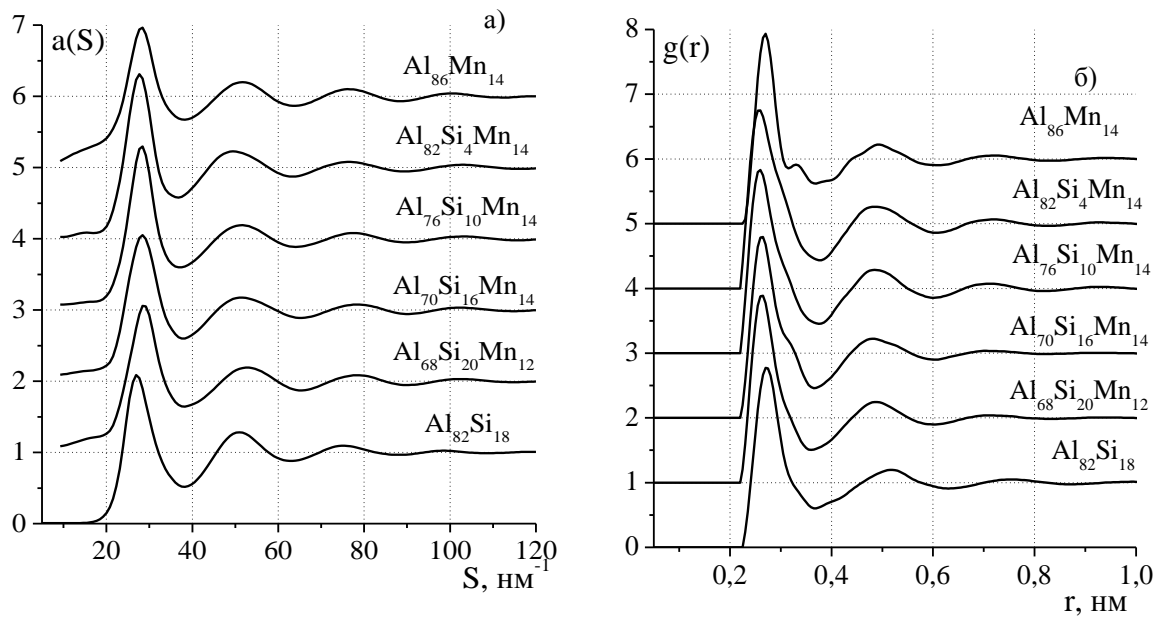


Рис. 5.4. Експериментальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Si-Mn та $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$ при температурі на 50 К вище ліквідус.

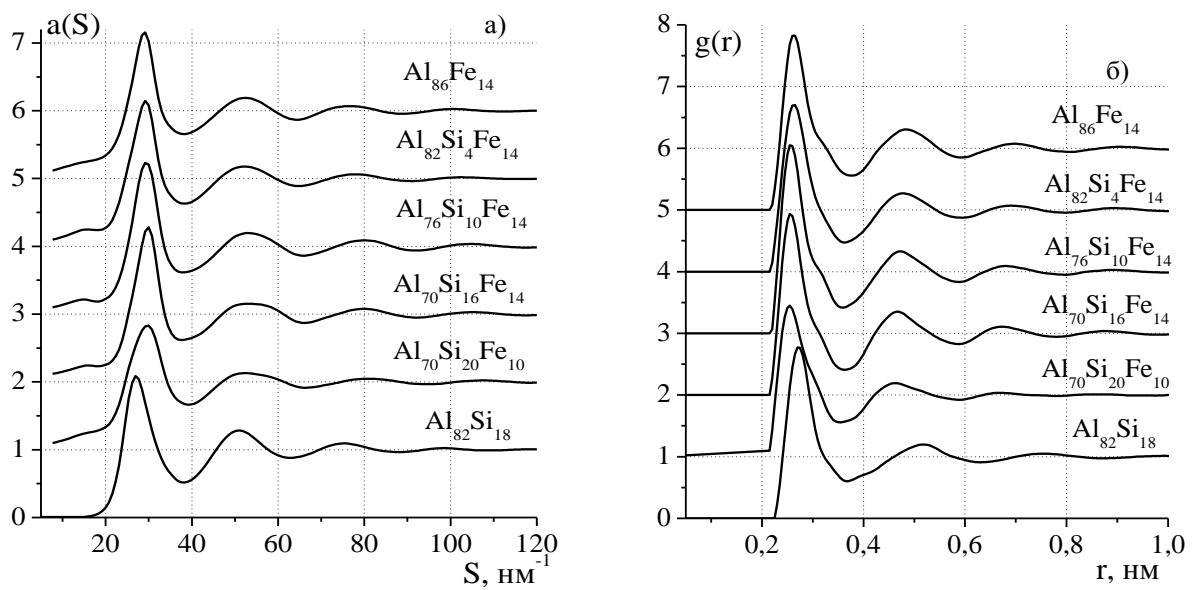


Рис. 5.5. Експериментальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Si-Fe та $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$, $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$ при температурі на 50 К вище ліквідус.

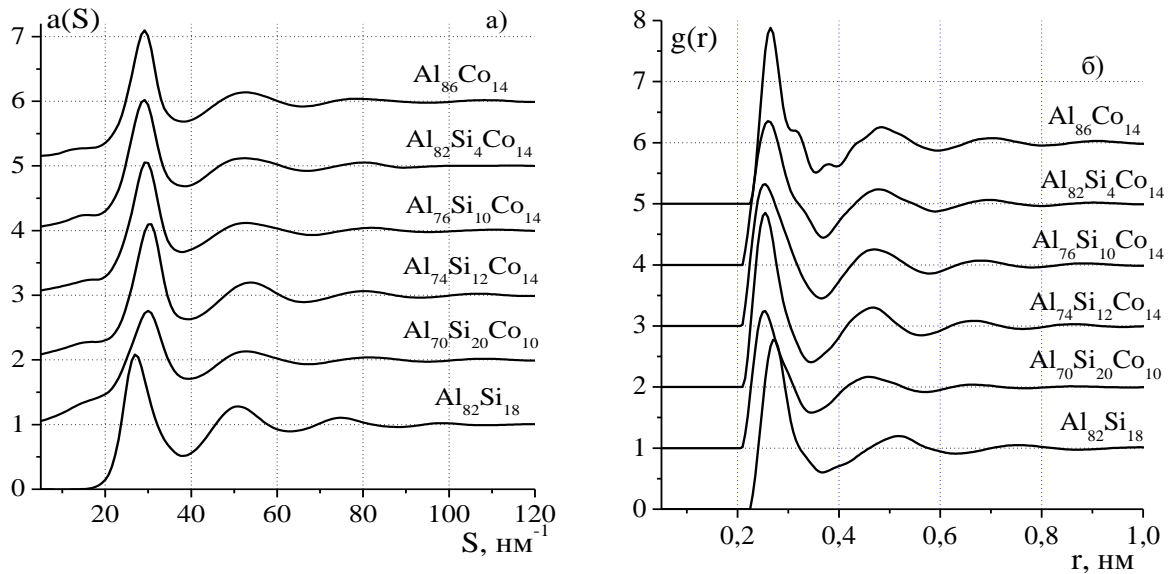


Рис. 5.6. Експериментальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Si-Co у та розплавів $\text{Al}_{86}\text{Co}_{14}$, $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$ при температурі на 50 К вище ліквідус.

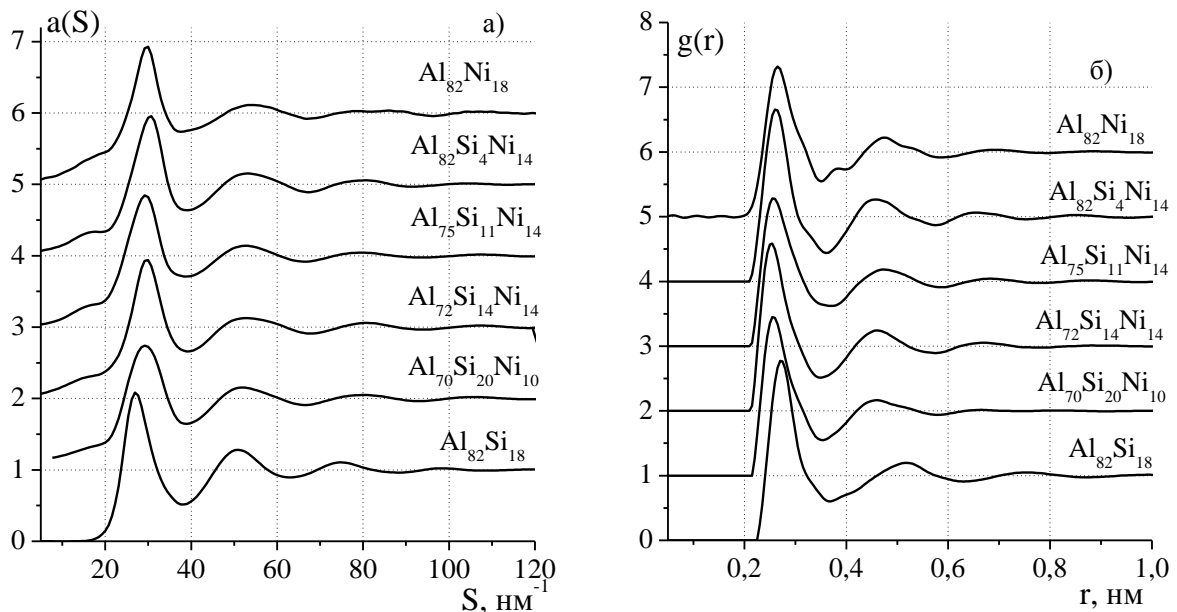


Рис. 5.7. Експериментальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Si-Ni та розплавів $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$, $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$ при температурі на 50 К вище лінії ліквідус.

Структурні параметри кривих СФ та ФПРА розплавів потрійних систем у порівнянні із відповідними бінарними наведені у таблиці 5.2. Співставлення отриманих даних дозволяє зробити ряд узагальнень:

- 1) При переході від розплаву Al-Si до Al-Si-ПМ спостерігаються значні зміни у кривих СФ та ФПРА;

Таблиця 5.2 Структурні параметри для розплавів Al-Si-ПМ, Al-Si та Al-ПМ.

Склад	T, К	S_1 , нм	$a(S_1)$	R_1 , нм	$g(R_1)$	S_p , нм ⁻¹	R_p , нм	L , нм
Al ₈₂ Si ₁₈	1003	27,1	2,10	0,277	2,75	-	-	-
Al ₈₂ Si ₄ Mn ₁₄	1173	27,7	2,30	0,268	2,75	15,0	0,52	-
	1273	27,8	2,40	0,268	2,90	15,0	0,52	-
	1373	27,8	2,10	0,268	2,60	14,5	0,53	-
Al ₇₆ Si ₁₀ Mn ₁₄	1203	28,2	2,30	0,263	2,85	15,0	0,52	-
	1403	27,7	2,35	0,266	2,75	15,0	0,52	-
Al ₇₀ Si ₁₆ Mn ₁₄	1313	28,3	2,05	0,263	2,80	15,5	0,50	-
	1413	28,2	2,05	0,264	2,75	15,0	0,52	-
	1513	28	1,95	0,264	2,55	15,0	0,52	-
Al ₆₈ Si ₂₀ Mn ₁₂	1273	28,8	2,05	0,262	2,85	15,5	0,50	-
	1373	28,3	2,10	0,263	2,90	15,5	0,50	-
	1473	28,5	1,90	0,263	2,60	16	0,48	-
Al ₈₆ Mn ₁₄	1273	28,2	2,00	0,271	2,90	15,5	0,50	-
Al ₈₂ Si ₄ Fe ₁₄	13730	29,4	2,15	0,262	2,7	14,5	0,53	1,6
	1473	29,4	2,00	0,262	2,65	14,5	0,53	1,4
	1573	29,4	2,00	0,262	2,45	13,5	0,53	1,0
Al ₇₆ Si ₁₀ Fe ₁₄	1323	29,4	2,25	0,258	3,05	13,5	0,57	1,6
	1423	29,3	2,1	0,258	2,85	13,5	0,57	1,4
	1523	29,3	2,10	0,258	2,70	14,5	0,57	1,3
Al ₇₀ Si ₁₆ Fe ₁₄	1253	29,5	2,30	0,258	2,95	14,5	0,53	1,3
	1453	29,5	2,05	0,258	2,60	15	0,53	1,0
Al ₇₀ Si ₂₀ Fe ₁₀	1173	29,5	1,90	0,254	2,55	14,5	0,52	1,4
Al ₈₆ Fe ₁₄	1273	28,2	2,1	0,271	2,80	15	0,53	0,9
Al ₈₂ Si ₄ Co ₁₄	1343	29,0	2,05	0,262	2,4	15,5	0,50	1,1
	1443	29,0	2,02	0,262	2,3	16	0,48	0,8
	1543	29,0	1,95	0,262	2,25	16	0,48	0,8
Al ₇₆ Si ₁₀ Co ₁₄	1273	29,6	2,05	0,255	2,35	16,5	0,47	1
	1373	29,6	2,0	0,255	2,35	16	0,48	0,8
Al ₇₂ Si ₁₂ Co ₁₄	1273	30,4	2,1	0,254	2,85	16	0,48	0,9
	1373	30,4	2,1	0,254	2,70	17	0,45	0,7
	1473	30,2	2,0	0,254	2,55	16	0,48	0,6
Al ₇₀ Si ₂₀ Co ₁₀	1213	29,9	1,75	0,252	2,25	17	0,45	0,9
Al ₈₆ Co ₁₄	1443	29,2	2,1	0,260	2,35	14	0,55	0,8

Таблиця 5.2 (продовження)

Склад	T, K	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$a(S_1)$	$R_1, \text{нм}$	$g(R_1)$	$S_p, \text{нм}^{-1}$	$R_p, \text{нм}$	$L, \text{нм}$
$\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$	1003	27,1	2,10	0,277	2,75	-	-	-
$\text{Al}_{82}\text{Si}_4\text{Ni}_{14}$	1153	30,3	1,95	0,257	2,65	16	0,48	1,3
	1203	30,4	2,0	0,257	2,65	16,5	0,47	1
	1303	30,3	1,9	0,257	2,5	16,5	0,47	1
	1403	30,2	1,85	0,255	2,3	16	0,48	0,9
$\text{Al}_{75}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{14}$	1223	29,8	1,85	0,257	2,3	15,5	0,5	1,6
	1373	29,8	1,80	0,258	2,4	15,5	0,5	1,4
$\text{Al}_{72}\text{Si}_{14}\text{Ni}_{14}$	1123	29,9	1,95	0,257	2,65	15,5	0,5	1,1
	1223	29,8	1,95	0,256	2,65	16	0,48	1,1
	1323	29,9	1,95	0,256	2,5	16	0,48	0,9
$\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$	1073	29,6	1,75	0,255	2,45	15	0,51	1,6
	1173	29,5	1,70	0,256	2,4	15	0,51	1,4
	1273	29,6	1,60	0,257	2,25	15,5	0,5	1,3
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	29,7	1,95	0,257	2,25	17,5	0,45	1,1

* $\Delta T = 5 \text{ K}$, $\Delta S_1 = 0,2$, $\Delta S_p = 0,5 \text{ нм}^{-1}$, $\Delta R_1 = 0,002$, $\Delta R_p = 0,01$, $\Delta L = 0,1 \text{ нм}$

- 2) збільшення вмісту кремнію приводить до зменшення найближчої міжатомної відстані R_1 у розплавах (за виключенням розплавів Al-Si-Ni);
- 2) підвищення температури дослідження зумовлює зменшення висоти перших піків на СФ та ФПРА, але не впливає на значення R_1 (в межах похибки);
- 4) на кривих СФ потрійних розплавів присутній передпік та високо кутова асиметрія другого піку, інтенсивність яких з підвищенням температури зменшується;

Згідно термодинамічних даних екстремальні значення ентальпій змішування розплавів становлять: ≈ -5 кДж/моль для системи Al-Si (50 ат.% Si, 1700 К) [399], -17 кДж/моль для Al-Mn (55 ат. % Mn, 1835 К) [268,269], $-20,6$ кДж/моль для Al-Fe (при 43 ат. % Fe та 1873 К) [272], для Al-Co - 35 кДж/моль (при 40 ат. % Co та 1900 К) і ≈ -50 кДж/моль для Al-Ni (при 50 ат. % Ni та 1923 К) [400]. Тому суттєві зміни локальної атомної структури при переході від розплавів Al-Si до Al-Si-ПМ можна пояснити більш

сильною взаємодією у парах Al-ПМ у порівнянні із Al-Si.

Скорочення значення R_1 при зростанні вмісту Si у розплавах Al-Si-ПМ (ПМ - Mn, Fe, Co) (частковій заміні алюмінію на кремній) також узгоджується із результатами термодинамічних досліджень, які указують на значні екстремальні значення ентальпій змішування у випадку ПМ-Si розплавів: -38 кДж/моль для розплавів Fe-Si (при 60 ат. % Fe та 1873 К) [401], -34 кДж/моль для Mn-Si [402] (50 ат. % Mn, 1626 К), -50 кДж/моль для Co-Si (при 50 ат. % Co та 1800 К). Вказані значення свідчать про більш інтенсивні парні взаємодії ПМ-Si порівняно із Al-ПМ у розплавах. З іншого боку наявність стабільних потрійних сполук для систем Al-Si-ПМ разом із термодинамічними даними по дослідженню ентальпій змішування в потрійних розплавах із екстремальними значеннями: -30 кДж/моль для Al-Si-Mn (40 ат. % Mn, 40 ат. % Si, 1750 К) [403], -35,0 кДж/моль для Al-Si-Fe (при 1750 К та вмістом близьким до розплаву $Fe_{50}Si_{50}$) [404], можуть свідчити про свідчать про існування інтенсивних потрійних взаємодій.

На відміну від розплавів Al-Si-ПМ (ПМ - Mn, Fe, Co) для Al-Si-Ni відсутнє скорочення R_1 при заміні алюмінію на кремній. Для того, щоб пояснити отриманий результат необхідно більш детально розглянути вплив ПМ на інтенсивність міжатомної взаємодії у потрійних розплавах. На рис. 5.8 показана різниця ентальпій змішування в залежності від вмісту ПМ для розплавів бінарних систем Al-ПМ та ПМ-Si з

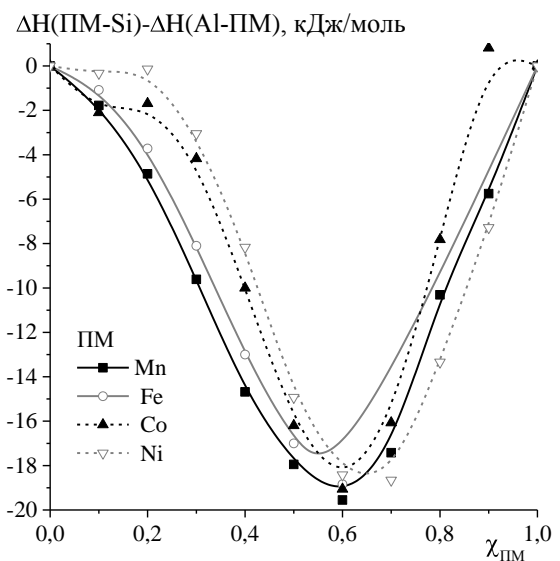


Рис. 5.8. Концентраційна залежність різниці ентальпій змішування розплавів систем ПМ-Si, Al-ПМ. Криві розрахована на основі [268,399,400]

отриманих концентраційних залежностей можна зробити висновок, що збільшення порядкового номеру ПМ у ряду $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ зумовлює зменшення різниці між ентальпіями змішування при переважаючому вмісті алюмінію в розплавах. Як наслідок, відбувається вирівнювання інтенсивності взаємодії у парах Al-ПМ, ПМ-Si і для розплавів Al-Si-Ni не спостерігається скорочення R_1 при заміні Al на Si.

Із параметрів, які пов'язані із передпіком, у Табл.5.2. найбільш чутливими додавання до заміни атомів Al у бінарних розплавах Al-ПМ є значення протяжності області впорядкованого розташування структурних одиниць, які відповідають за середній порядок, (L). Для всіх досліджених систем спостерігається збільшення цієї величини. Зростання температури зумовлює зменшення значення L , що корелює із зменшенням інтенсивності передпіку на СФ (рис.5.9а).

Результати моделювання потрійних розплавів методом ОМК указують, що передпик присутній на парціальних $a_{ПМПМ}(S)$, що узгоджується із результатами дослідження структури у розплавах Al-ПМ. Також для всіх кривих $a_{ПМПМ}(S)$ була зафіксована високо кутова асиметрія другого піку, яка разом з передпіком помітно деградує при підвищенні температури (рис.5.9б).

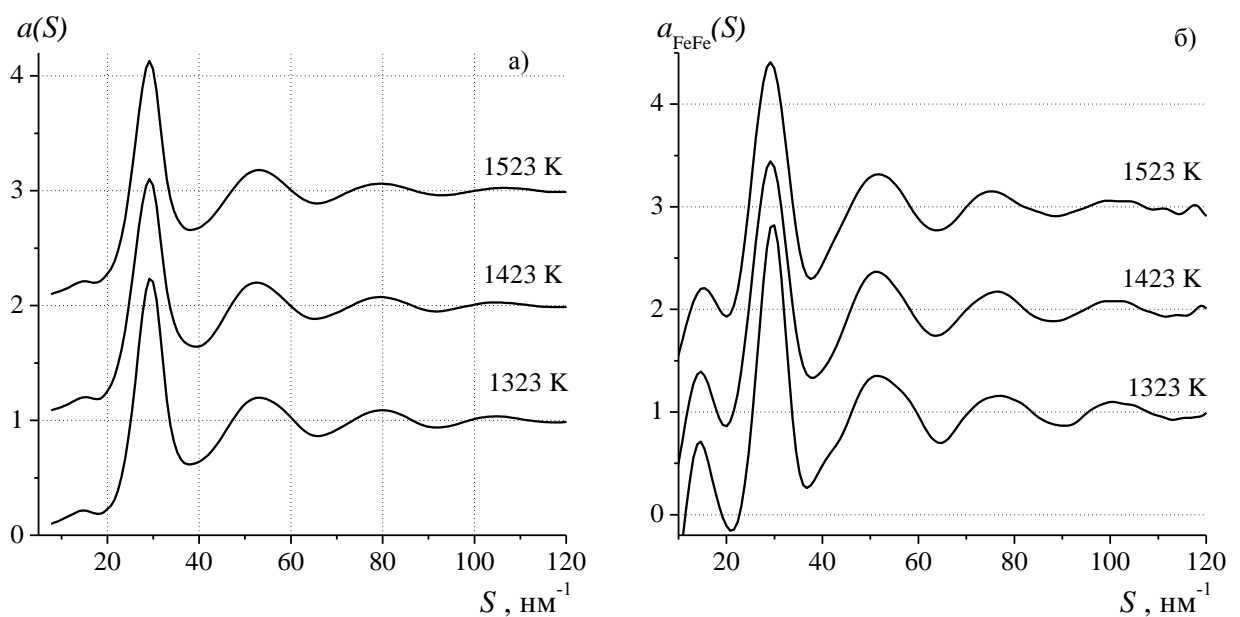


Рис. 5.9. Експериментальні СФ (а) та парціальні $a_{FeFe}(S)$ (б) для розплаву $Al_{76}Si_{10}Fe_{14}$ при різних температурах.

Таблиця 5.3. Параметри розбиття Вороного-Делоне для розплавів Al-Si-ПМ.

Склад	T, К	$\langle K_{\text{сфер}} \rangle$			$\sigma, \%$			ξ
		Al	Si	ПМ	Al	Si	ПМ	
Al ₈₂ Si ₄ Mn ₁₄	1173	0,690	0,684	0,710	3,9	4,3	3,4	13,7
	1273	0,693	0,680	0,708	4,2	4,8	3,7	14,0
	1373	0,682	0,674	0,691	4,2	4,4	3,8	7,1
Al ₇₆ Si ₁₀ Mn ₁₄	1203	0,684	0,677	0,701	4,3	4,6	3,9	10,1
	1403	0,687	0,681	0,700	4,1	4,3	3,8	9,3
Al ₇₀ Si ₁₆ Mn ₁₄	1313	0,683	0,670	0,692	4,4	4,7	4,2	8,2
	1413	0,679	0,669	0,691	4,5	4,8	4,3	6,5
	1513	0,679	0,666	0,687	4,5	4,8	4,3	4,7
Al ₆₈ Si ₂₀ Mn ₁₂	1273	0,673	0,664	0,681	4,8	5,2	4,6	6,0
	1373	0,676	0,668	0,692	4,7	5,0	4,3	5,8
	1473	0,669	0,658	0,669	4,6	5,1	4,8	2,4
Al ₈₂ Si ₄ Fe ₁₄	1373	0,674	0,663	0,680	4,7	5,0	4,6	7,8
	1473	0,667	0,656	0,667	5,2	5,5	5,5	5,6
	1573	0,662	0,648	0,654	5,1	5,7	5,6	2,8
Al ₇₆ Si ₁₀ Fe ₁₄	1323	0,667	0,664	0,687	5,0	5,3	4,6	11,9
	1423	0,676	0,666	0,685	4,6	4,9	4,4	7,6
	1523	0,674	0,662	0,683	4,7	5,5	4,5	6,1
Al ₇₀ Si ₁₆ Fe ₁₄	1253	0,674	0,664	0,681	5,1	5,4	4,8	10,9
	1453	0,670	0,658	0,672	4,9	5,3	5,2	4,7
Al ₇₀ Si ₂₀ Fe ₁₀	1173	0,667	0,655	0,668	4,9	5,5	5,0	2,9
Al ₈₂ Si ₄ Co ₁₄	1543	0,676	0,661	0,680	4,4	4,9	4,6	4,8
	1273	0,676	0,665	0,682	4,5	4,8	4,5	4,6
	1373	0,673	0,656	0,674	4,5	5,0	4,5	2,5
Al ₇₆ Si ₁₀ Co ₁₄	1273	0,672	0,657	0,663	4,5	4,9	4,7	4,9
	1373	0,668	0,651	0,652	4,5	5,2	5,0	3,4
Al ₇₂ Si ₁₂ Co ₁₄	1203	0,670	0,653	0,667	5,0	5,5	5,3	8,2
	1213	0,668	0,652	0,666	5,1	5,5	5,3	7,6
	1473	0,666	0,650	0,661	5,0	5,6	5,2	4,9
Al ₇₀ Si ₂₀ Co ₁₀	1443	0,663	0,644	0,649	4,7	5,2	5,7	1,1
Al ₈₂ Si ₄ Ni ₁₄	1153	0,670	0,655	0,662	4,8	5,15	5,2	5,6
	1203	0,665	0,650	0,653	5,0	5,45	5,55	5,9
	1303	0,662	0,646	0,648	4,9	5,25	5,6	3,1
	1403	0,665	0,652	0,654	4,9	5,30	5,45	2,2
Al ₇₅ Si ₁₁ Ni ₁₄	1223	0,673	0,661	0,672	4,45	4,90	4,75	3,0
	1373	0,669	0,660	0,671	4,35	4,95	4,7	2,7
Al ₇₂ Si ₁₄ Ni ₁₄	1123	0,672	0,659	0,667	4,55	4,95	4,9	4,1
	1223	0,672	0,658	0,665	4,6	5,05	5,1	3,4
	1323	0,669	0,655	0,665	4,7	5,3	5,1	4,1
Al ₇₀ Si ₂₀ Ni ₁₀	1073	0,669	0,656	0,665	4,5	5,0	4,85	2,5
	1173	0,668	0,654	0,662	4,55	5,0	4,9	1,9
	1273	0,668	0,665	0,670	4,65	5,05	5,05	1,7

У таблиці 5.3 наведено характеристики розбиття структурних моделей розплавів Al-Si-ПМ (ПМ - Mn, Fe, Co, Ni) на ПВ та СД: математичне сподівання ($\langle K_{\text{сфр}} \rangle$) та середньоквадратичне відхилення (σ) розподілів коефіцієнту сферичності ПВ, які побудовані навколо різних атомів, та частка атомів (ξ), які знаходяться у політетраедричних кластерах ікосаедричної симетрії. Встановлено, що заміна частини Al на Si помітно впливає на параметри розбиття Вороного-Делоне розплавів Al-Si-Mn, Al-Si-Fe при температурах поблизу лінії ліквідус. Якщо порівняти потрійні розплави із близьким вмістом компонентів, то щільність пакування зменшується в ряду Al-Si-Mn \rightarrow Al-Si-Fe \rightarrow Al-Si-Co \rightarrow Al-Si-Ni. Про це свідчить зменшення ξ та $\langle K_{\text{сфр}} \rangle$ та зростання σ . Зміна останніх двох характеристик найбільш помітна для ПВ навколо атомів ПМ. Для всіх досліджених розплавів кількісний склад політетраедричних кластерів характеризується підвищеним, порівняно із стехіометричним, вмістом атомів ПМ. Підвищення температури призводить до розмиття політетраедричного атомного пакування і, відповідно, зменшення вмісту таких кластерів у розплавах.

Цікавим виявився результат для розплавах Al-Si-Co, Al-Si-Ni. При збільшенні вмісту кремнію до 12-14 ат. % ($\text{Al}_{72}\text{Si}_{12}\text{Co}_{14}$, $\text{Al}_{72}\text{Si}_{14}\text{Ni}_{14}$) кількість атомів у таких кластерах зростає. Проте для розплавів $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ та $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ спостерігається зменшення величини ξ . Із отриманих даних можна зробити висновок, що збільшення інтенсивності взаємодії між атомами може сприяти утворенню політетраедричних кластерів ікосаедричної типу. Проте, коли при перевищенні певної границі їх утворення стає менш імовірним.

5.3. Фазовий склад та мікроструктура загартованих та відпалених аморфно - кристалічних стрічок Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni).

Для всіх загартованих та відпалених аморфно-кристалічних сплавів (стрічок) здійснювалося рентгенофазове дослідження, а отримані

дифрактограми порівнювались із відомими бінарними та потрійними сполуками відповідних діаграм [405-408].

5.3.1. Аморфно-кристалічні сплави $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$, $Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$, $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$

При загартовуванні розплавів $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$, $Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$, $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$ на мідному диску були отримані аморфно-кристалічні стрічки. Згідно даних рентгенофазового аналізу (рис.5.10а) у загартованому зразку присутні наступні фази: аморфна фаза, fcc Al, Si та інтерметалідна сполука α -(AlMnSi) або $(Al_{16}Mn_4Si_3)$. Потрібно відмітити, що α -(AlMnSi) є апроксимантом квазікристалічних фаз та характеризується присутністю ікосаедрів та поліедрів Франка-Каспера в локальному атомному оточенні [409]. Утворення фази α -(AlMnSi) із великою та складною елементарною коміркою при загартуванні говорить про подібність її локальної атомної структури до впорядкування у відповідному розплаві.

На рис. 5.10б показано криві отримані методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). При відпалюванні загартованих стрічок мають місце три піки. Для встановлення природи цих піків було здійснено

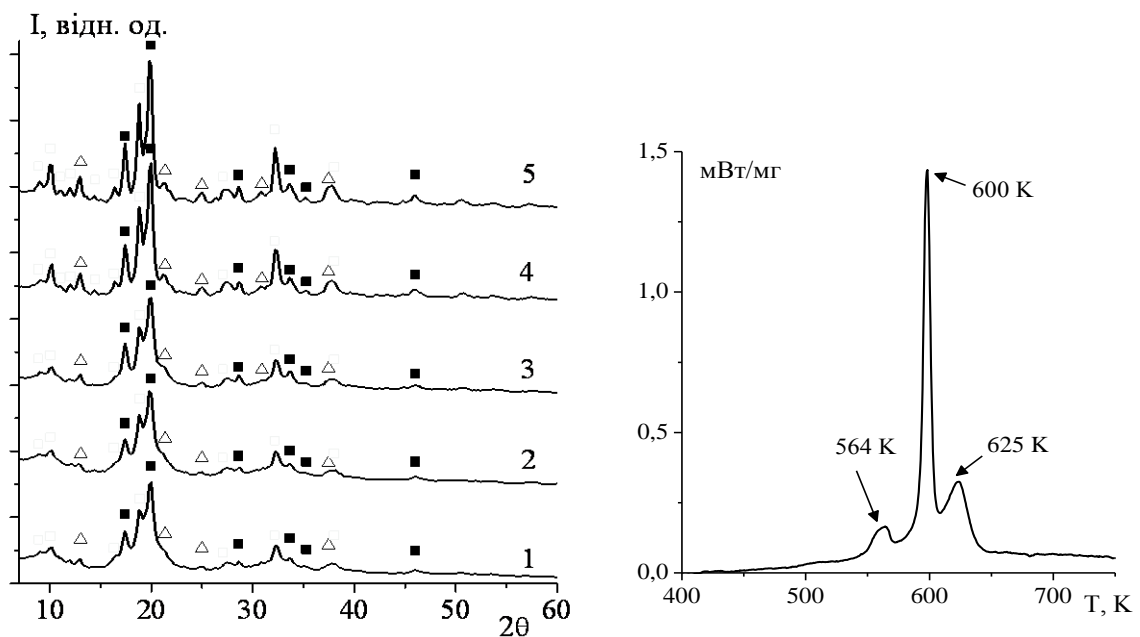


Рис. 5.10. Дифрактограми (MoK_{α}) сплаву $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$ загартованого (1) та відпаленого при 503 (2), 563 (3), 593 (4) та 643 К (5): fcc-Al (■), Si (▲), α -(AlMnSi) (□) (а) та результати його дослідження методом ДСК (б).

відпалювання стрічок та проведено їх рентгенофазове дослідження. Можна відмітити, що пік при 564 К не пов'язаний із кристалізацією, оскільки не зафіксовано змін інтенсивності піків на рис. 5.10. Можливо він пов'язаний із термічною релаксацією аморфної фази. Піки при 600 К пов'язаний із зникненням аморфної фази, яка трансформується у fcc-Al, Si та сполуку α -(AlMnSi). Відпал при 643 К зумовлює тільки збільшення інтенсивності, що свідчить про зростання їх вмісту та кристалів.

На рис.5.11 наведено мікрофотографію (ТЕМ) та електронну дифракцію загартованих стрічок. Отриманий загартований сплав містить аморфну фазу (розмите гало на електронограмі) та нанокристалічні фази (оціночний розмір кристалів становить 40-100 нм). Точкові рефлекси на електронній дифракції відповідають кремнію, а кільця – фазі алюмінію.

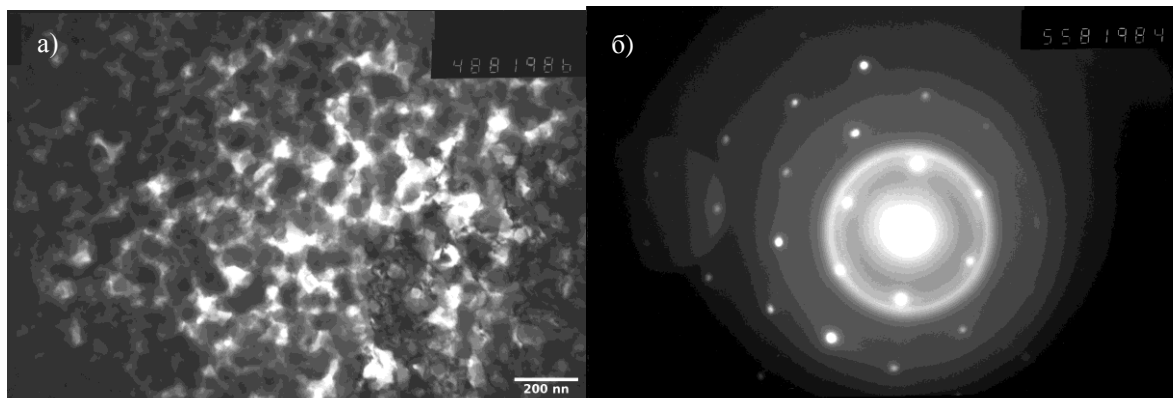


Рис. 5.11. Мікрофотографія (а) та електронна дифракція (б) загартованого сплаву $\text{Al}_{68}\text{Si}_{20}\text{Mn}_{12}$.

Загартований сплав $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{10}$ містить кристалічний Al та аморфну фазу (рис. 5.12а). При відпалюванні $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{10}$ відбувається рекристалізація (рис. 5.12б), які фіксуються на кривих ДСК при 543, 598 та 668 К у вигляді трьох екзотермічних піків. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 5.14а) встановлено, що при 543 К з аморфної фази кристалізується кремній, а при 668 К – інтерметалічна сполука $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$ ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ або τ_6 -фаза) [404]. Дослідження методом ТЕМ показало існування в загартованих сплавах суміші нанокристалів алюмінію (світла область), яким відповідає отримана

мікродифракція та аморфної фази (темна область) (рис. 5.13), розмір яких становить ~ 50 нм.

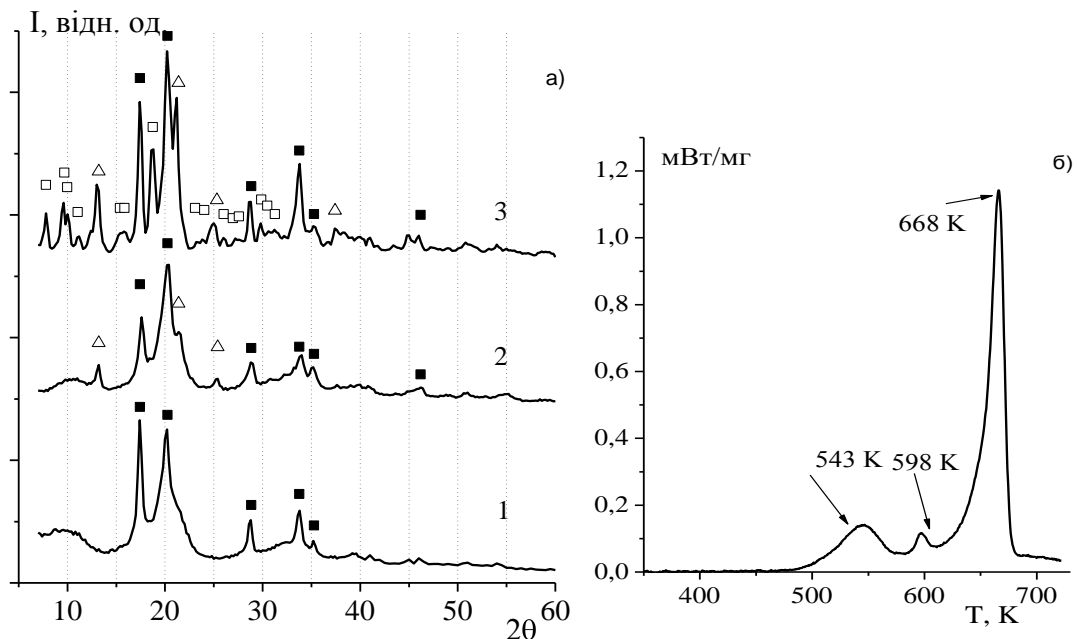


Рис. 5.12 Дифрактограми ($\text{MoK}\alpha$) загартованого (1) та відпаленого при 543 (2) та 683 К (3) сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{10}$ ■ - Al, Δ - Si, □ - фаза $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$ (а) та результати його ДСК дослідження .

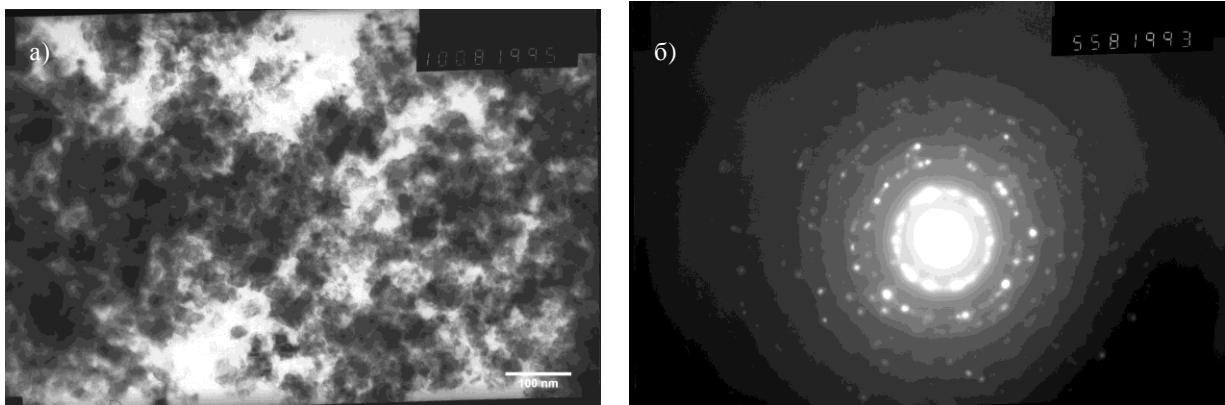


Рис. 5.13. Електронна мікрофотографія (а) та електронограма (б) загартованого сплаву складу $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{10}$.

На основі дифрактограм (рис.5.14) в загартованому аморфно-кристалічному сплаві $\text{Al}_{74}\text{Si}_{12}\text{Co}_{14}$ окрім аморфної фази було ідентифіковано фазу CoSi , існування якої також мікродифракцією електронів (рис. 5.15б). Дифрактограма швидкозанартованого сплаву також містить піки, характерні для фаз чистих алюмінію та кремнію, проте їх інтенсивність надто низька для

коректної ідентифікації.

З іншого боку високодисперсні фази Al та Si були зафіксовані у загартованому зразку за допомогою мікродифракції (рис. 5.15г). Аналіз мікрофотографій (ТЕМ) показав, що загартовані плівки містять аморфну фазу, нанорозмірні (20 - 50 нм) кристали Al та Si (рис. 5.15в), у яких занурені більші кристали CoSi (300 - 500 нм) (рис. 5.15а).

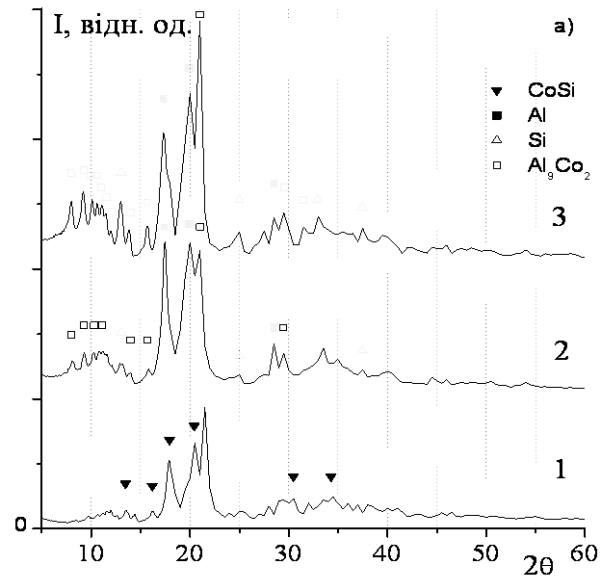


Рис. 5.14 Дифрактограми загартованих (1) та відпалених при 473 (2) та 623 К (3) плівок $Al_{74}Si_{14}Co_{12}$.

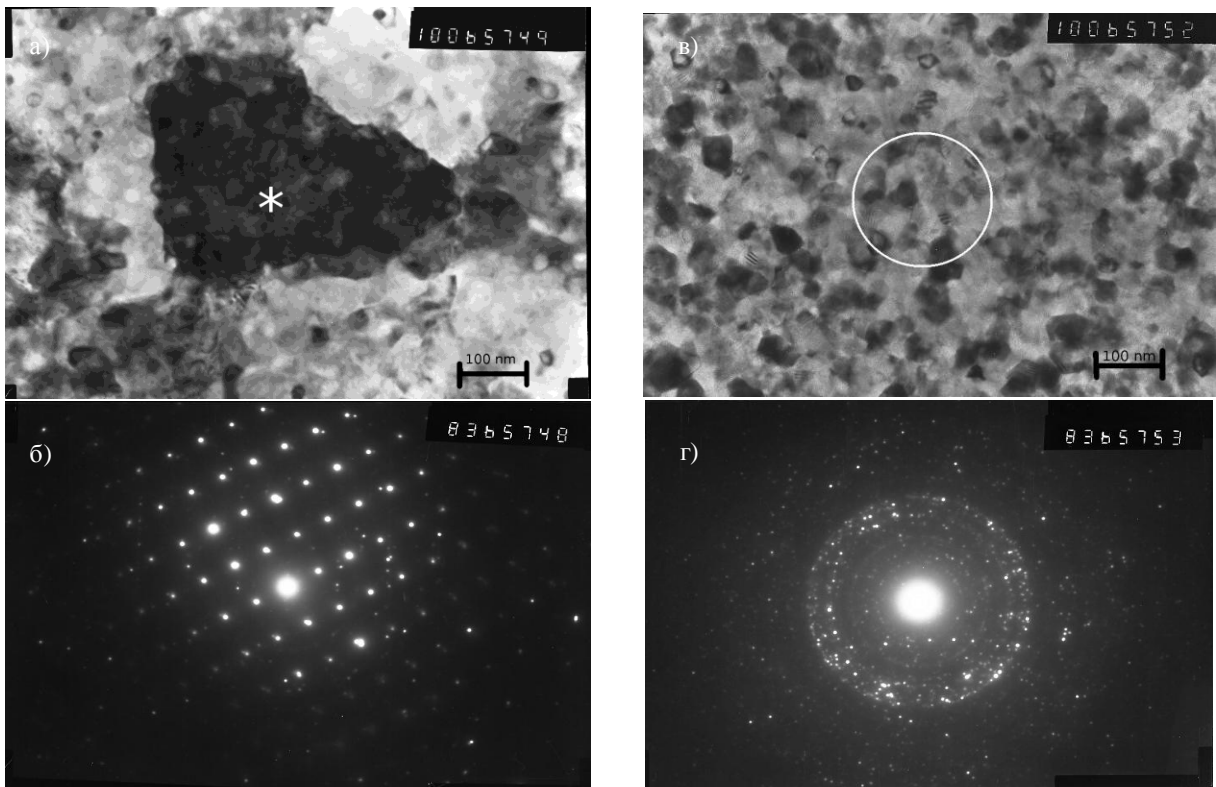


Рис. 5.15 Мікрофотографія (а) та відповідна мікродифракція (б) кристалу CoSi, мікрофотографія (в) та мікродифракція (г) нанорозмірних фаз Al та Si у загартованому $Al_{74}Si_{14}Co_{12}$. Зірочкою на та колом (а, в) позначені області, для яких були отримані мікродифракції.

При відпалюванні загартованої стрічки $Al_{74}Si_{14}Co_{12}$ при 473 К метастабільна для цього складу фаза $CoSi$ трансформується у фази Al_9Co_2 та Si (рис. 5.14). Відпалювання при більшій температурі (673 К) не зумовлює фазових перетворень, а лише ріст кристалів Al_9Co_2 та Si . Утворення метастабільної фази $CoSi$ можна пояснити з точки зору кінетики – вона має більш просту елементарну комірку ($P2_13$) у порівнянні із фазою Al_9Co_2 ($P2_1/c$), що при загартовуванні відіграє значну роль.

5.3.2. Аморфні сплави $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$

Аморфні плівки з незначними домішками кристалічних фаз були отримані при загартуванні методом спінінгування розплавів складу $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$. На рис. 5.16 наведено дифрактограми відповідних загартованих сплавів.

Невеликі піки, що відповідають кристалічному fcc-Al та тетрагональній фазі Al_3FeSi_2 (τ_4 -фаза) із просторою групою $I4/mcm$ спостерігаються для стрічки складу $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$. У випадку сплаву $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ на дифрактограмі присутні мало інтенсивні піки fcc-Al та кубічної фази Si . Аналіз загартованих $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ (1), $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ (2), дифрактограми для сплаву $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$ (3), $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ (4).

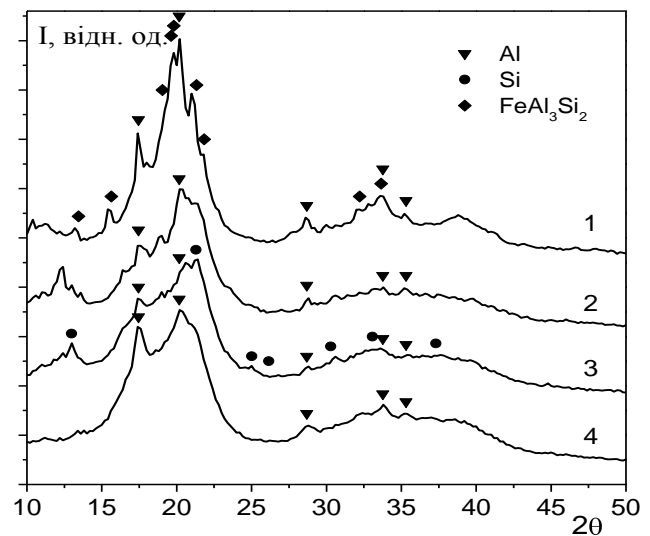


Рис. 5.16 Дифрактограми (MoK α)

$Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ виявив присутність домішок кристалічної fcc-Al фази. Згідно мікрофотографій TEM морфологія загартованих $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ та $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ характеризується наявністю аморфної фази в якій присутні окремі кристаліти розміром від 10 до 200 нм. Для загартованого сплаву

$\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ мікрофотографії вказують на наявність (рис. 5.17) областей аморфної фази у вигляді включень у нанокристалічну фазу (в основному fcc-Al), яка характеризується розмірами кристалів 15-20 нм. Велика кількість нанокристалічної фази по даних TEM не узгоджується із даними дифрактограм для цього зразку (рис. 5.16). На нашу думку це викликано тим, що нанокристалічний алюміній на дифрактограмі проявляє себе у вигляді широких розмитих піків, оскільки згідно формули Шерера чим менші розміри кристалів, тим більше уширення дифракційних піків. Окрім цього підготовка зразку до TEM аналізу – іонне полірування може викликати рекристалізацію аморфної фази за рахунок локальних перегрівів зразку. Для того, щоб уникнути небажаної рекристалізації в подальшому для іонного полірування було використано додаткове охолодження зразку рідким азотом.

Було встановлено, що мікроструктура загартованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ відрізняється від такої для сплавів $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ та $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$. У випадку $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ мікрофотографії TEM (світле поле) виявили двохфазну суміш, яка складається із темних вузлів (аморфна фаза) та тонких розділяючих шарів (кристалічна фаза).

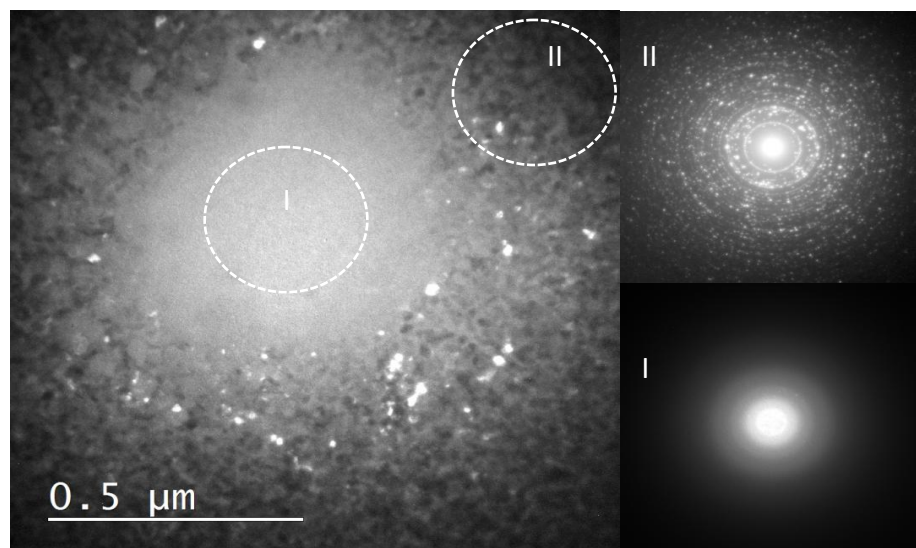


Рис. 5.17 TEM мікрофотографія (світле поле) загартованого сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ та мікродифракції отримані від різних областей I та II.

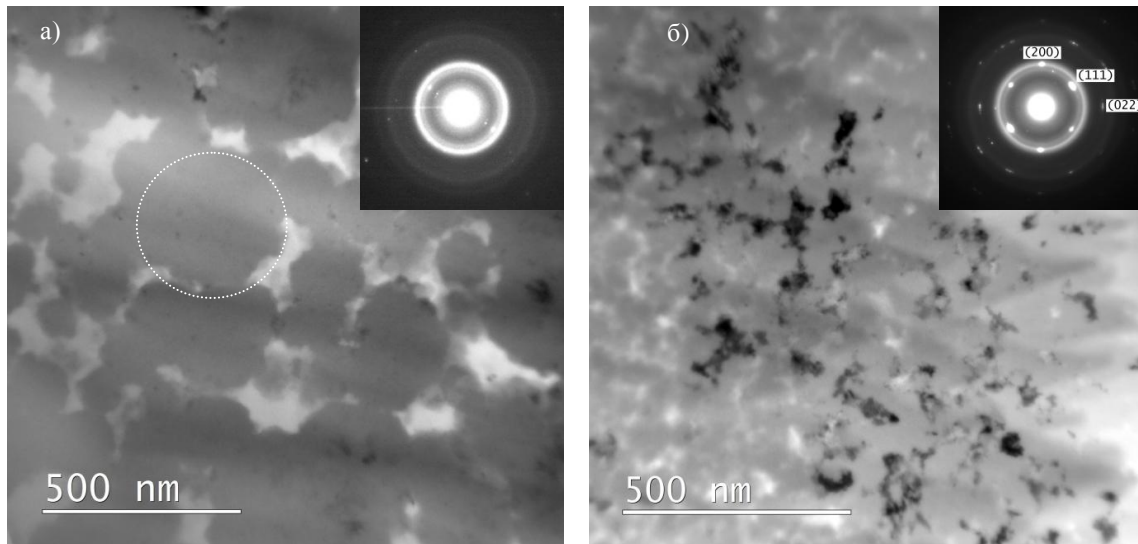


Рис. 5.18 ТЕМ мікрофотографії загартованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ та мікродифракції отримані від аморфної області (а) та від усієї області (б), де присутні гарно орієнтовані (чорні області) смуги переважно із fcc-Al.

Розділяючі смуги складаються переважно із фази fcc-Al, кристали якої орієнтовані вздовж осі $[0\ 1\ 1]$ (рис.5.18б). На мікродифракції присутнє гало від аморфної фази та точкові рефлекси fcc-Al, що свідчить однакову орієнтацію багатьох кристалів fcc-Al в області 1×1 мкм.

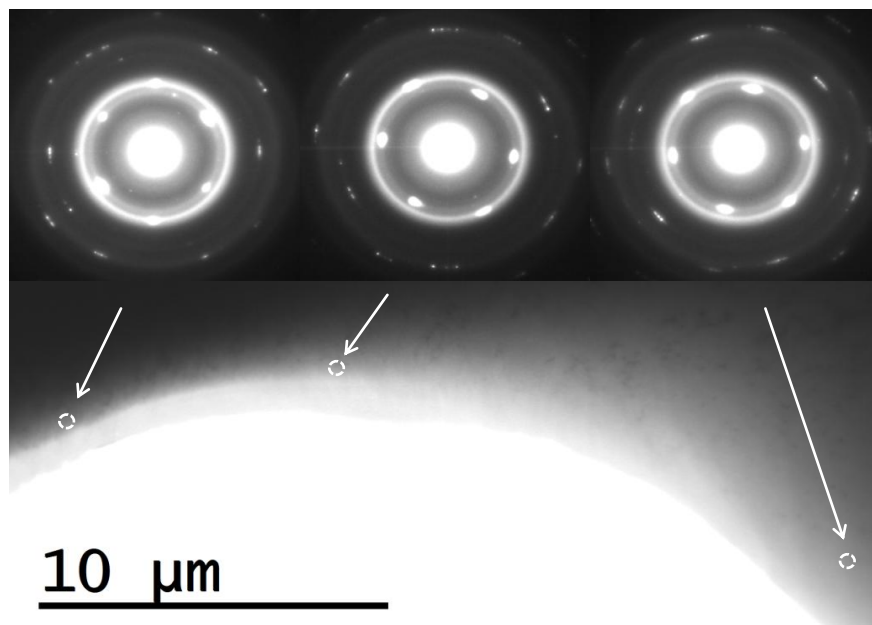


Рис.5.19 Мікрофотографія загартованого $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ та мікродифракції з різних областей, розділених відстанню ~ 10 мкм.

Потрібно відмітити, що кристалічні смуги, які розділяють аморфну фазу мають практично таку ж саму орієнтацію кристалів і на більших масштабах – до 10 мкм (рис.5.19). Пояснення отриманих результатів може бути: 1) кристалічні райони, які розмежовують аморфну фазу, з'єднані між собою і належать до одного монокристала, 2) ці райони сформовані одночасно під час над швидкого загартовування, що зумовило однакову кристалографічну орієнтацію багатьох кристалів. Нахил досліджуваного зразка на декілька градусів виявляє інші області із однаковою орієнтацією кристалів fcc-Al фази.

Отриманий результат є дуже схожим на мікроструктуру загартованого сплаву $Al_{70}Si_{17}Fe_{13}$ представлену у [154,410,411] (рис.5.20). У вказаних роботах отримане розділення аморфної та кристалічної фази пояснюють за рахунок утворенню специфічної аморфної фази, яку називають "q-glass". Кристалічні смуги є результатом кристалізації розплаву, що знаходяться між ростучими аморфними областями. При цьому при рості аморфних областей із розплаву забирається залізо та кремній, і як наслідок кристалізується fcc-Al.

Згідно запропонованої авторами гіпотези нуклеація та ріст даної фази відбувається подібно фазовому переходу першого роду, тобто q-скло це не "заморожена" переохолоджений розплав, а фаза, що росте подібно кристалу, проте не має орієнтаційної та трансляційної симетрії. Можна відмітити, що квазікристалічні фази, які

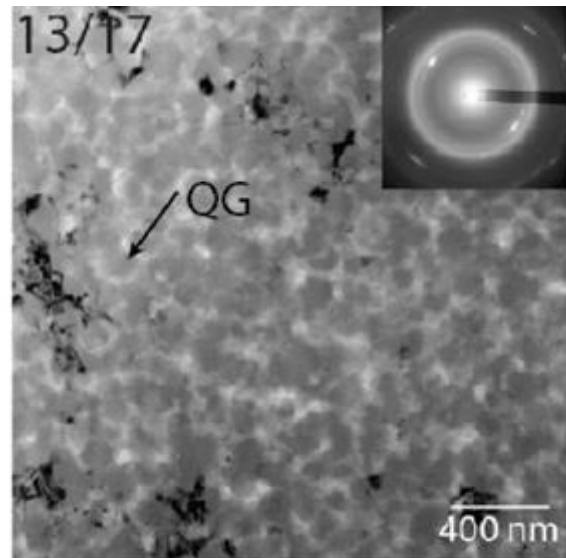


Рис. 5.20 Мікрофотографія ТЕМ загартованого сплаву $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ у [410], яка показує так зване "q-скло" (q-glass - QG).

також отримують при над швидкому загартовуванні з рідкого стану, мають тільки орієнтаційну трансляційну симетрію, на відміну від класичних кристалічних фаз. Однак, гіпотеза, запропонована у [411], не дуже добре узгоджується із нашими експериментальними даними, які вказують на практично однакову орієнтацію кристалів у fcc-Al смугах на областях розміром 10 мкм.

Додатково атомну структуру, склад та мікроструктуру загартованого зразку $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ було досліджено просвічуючою мікроскопією в режимі STEM. На рис.5.21 показано мікрофотографії отримані із використанням детекторів світлого поля (bright-field - BF), темного поля (dark-field - DF) та ,

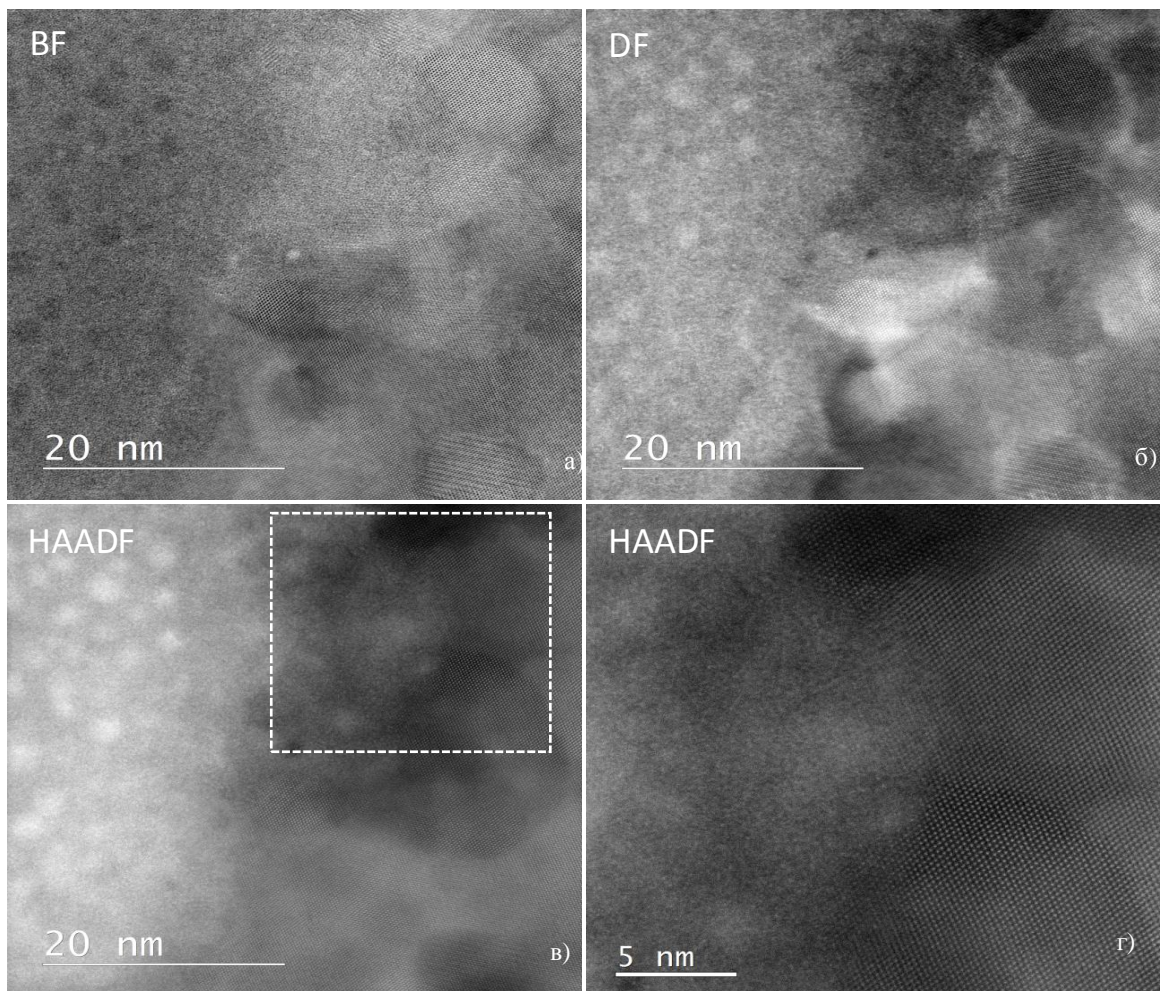


Рис.5.21 Мікрофотографія STEM отримані детекторами світлого поля (а), темного поля (б), HAADF (див. пояснення в тексті) (в), збільшена виділена область (г).

темного поля з реєстрацією висококутових розсіяних електронів (HAADF - high-angle annular dark-field). На всіх мікрофотографія зліва знаходиться аморфна фаза, а справа кристалічні прошарки, які її розділяють (див. рис.5.18). На отриманих мікрофотографіях чітко видно розділення на кристалічну та аморфну області. На рис.5.21г видно розупорядковану атомну структуру аморфної фази та кристалічне впорядкування fcc-Al у [0 0 1] орієнтації. Слід відмітити, що аморфна фаза характеризується наявністю сферичних утворень досить малого розміру (діаметр ≈ 2 нм). Було встановлено, що дані утворення не мають кристалічної структури, а є аморфною фазою з іншим складом, порівняно із оточенням.

На рис. 5.22а HAADF мікрофотографію із аморфною та кристалічною областями, які були проаналізовані методом енергодисперсної рентгенівської (EDX) спектроскопії з отриманням карти розподілу елементів (рис.5.23б). Кількісний розподіл елементів, отриманий скануванням виділеної області, показано на рис.5.22в. Якщо рухатися з ліва на право по скануемій області, то спочатку знаходиться аморфна фаза, склад якої близький до складу зразку (з дещо більшим вмістом заліза у аморфній фазі). Далі знаходиться кристал, номінальний склад якого відповідає Al_3Si_2 , який оточений кристалічною фазою fcc-Al.

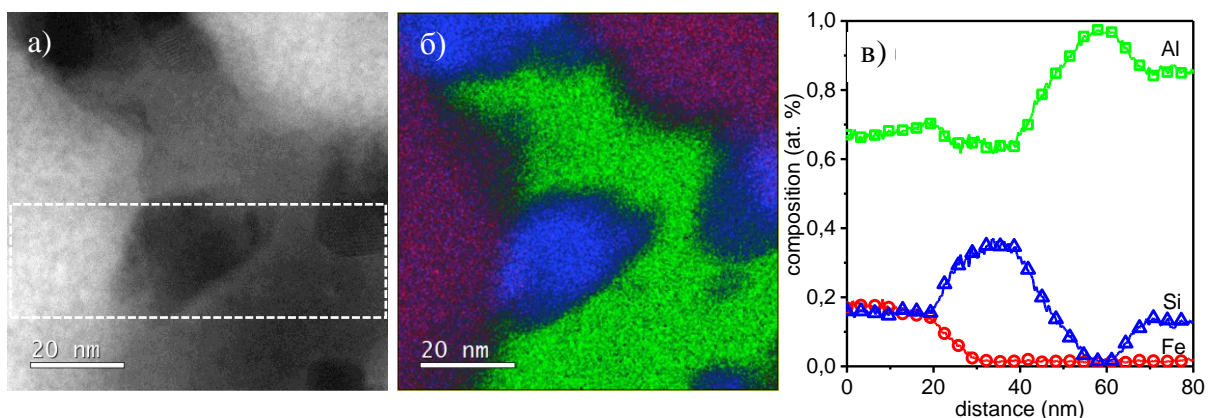


Рис.5.22. Мікрофотографія STEM, отримана детектором HAADF (а), карта розподілу елементів, отримана методом EDX: Al (зелений), Si (синій) і Fe (червоний) та кількісний розподіл елементів у виділеній області (в).

При дослідженні аморфних стрічок $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ методом ДСК було зафіксовано екзотермічні піки при 418 та 548 К (рис. 5.23б). Тому загартовані сплави відпалювалися в вакуумі на протязі 35 хв. при температурах 393, 423 та 573 К з наступним дослідженням рентгенофазовим методом та ТЕМ.

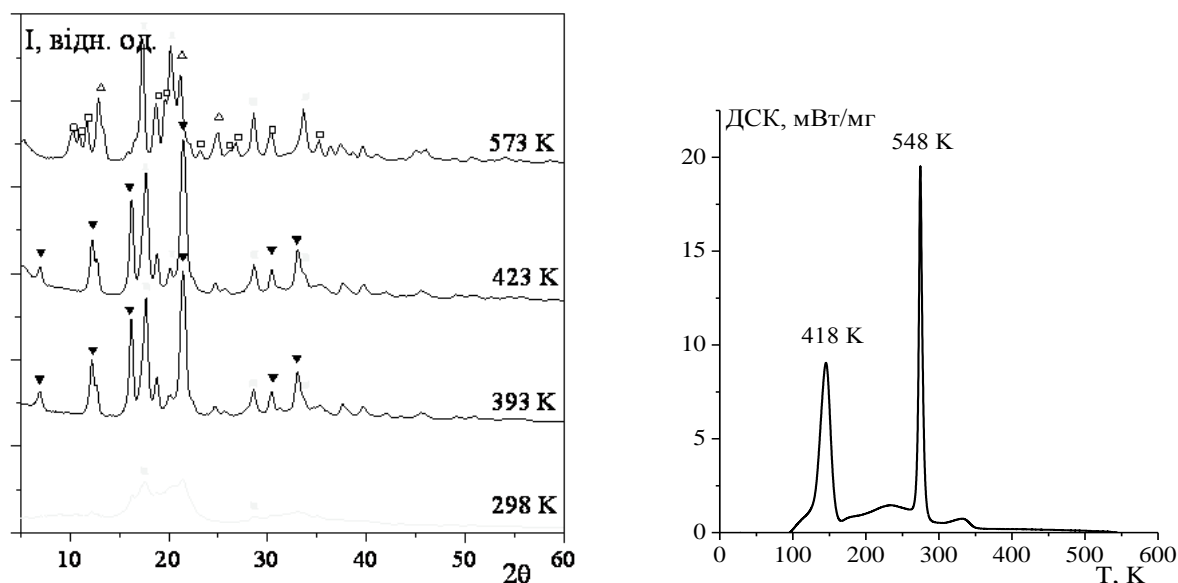


Рис. 5.23 Дифрактограми (а) загартованого та відпаленого при різних T сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ (■ – Al, Δ – Si, □ – Al_3Ni , ▼ – гексагональна фаза) та результати ДСК досліджень цього сплаву (б)

Дифрактограми відпалених зразків показані на рис. 5.23а. На дифрактограмах зразків, відпалених при 393 та 493 К окрім піків fcc-Al присутні рефлекси нової фази, яку не вдалось ідентифікувати за допомогою бази даних PDF-2004. Попередній аналіз дифракційних даних дозволив встановити приналежність цієї фази до гексагональної сингонії з параметрами $a = 0,659 \pm 0,005$ нм, $c = 0,386 \pm 0,005$ нм. На дифрактограмі відпаленого при 573 К сплаву зафіксовано рефлекси притаманні fcc-Al, Si та Al_3Ni фази. Отже гексагональна фаза є метастабільною, перший пік на ДСК відповідає її утворенню, а другий - її трансформациї у fcc-Al, Si та Al_3Ni . Літературний пошук дозволив співвіднести отримані нами дані та утворення гексагональної фази ($a = 0,664$, $c = 0,377$ нм) невідомого складу при відпалюванні аморфного сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{17}\text{Ni}_{13}$ [412,413]

Гексагональна фаза у відпалених при 393 та 493 К стрічках $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$ була зафіксована також методом ТЕМ. На електронограмах фіксуються кільцеві рефлекси від полікристалічних Al та гексагональної фази (рис. 5.24а), а також точкові рефлекси (рис. 5.24б) від монокристалів гексагональної фази в проекції вісі (100). Отримані із даних мікродифракції параметри елементарної комірки гексагональної фази співпадають із даними розрахованими з дифрактограм.

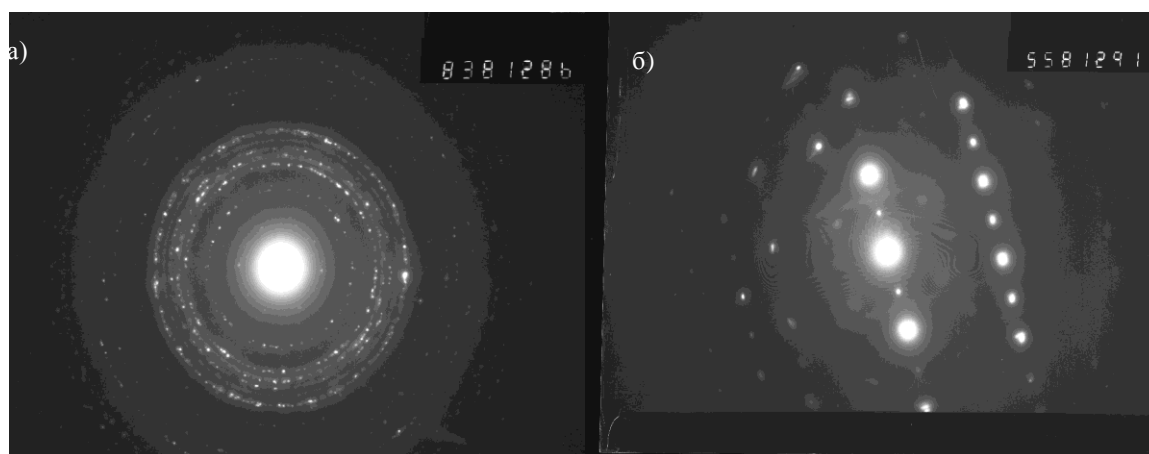


Рис. 5.24. Електронограми отримані від полікристалічних фаз (а) та монокристалу гексагональної фази у відпаленому при 523 К $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$.

На рис. 5.25 наведено ДСК криві загартованих $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ сплавів. Для встановлення відповідності отриманих ендотермічних ефектів до фазових перетворень у досліджуваних зразках було здійснено рентгенофазове дослідження відпалених зразків.

Відпалювання загартованого $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$ також призводить до формування метастабільної гексагональної фази. Було встановлено, що відпалений при 518 К зразок містить виключно вказану фазу – на дифрактограмі присутні рефлекси тільки цієї фази (рис.5.25б). Зростання температури відпалювання до 598 К зумовлює зникнення вказаної фази і появу fcc-Al, Si та орторомбічна Al_3Ni . При більш високих температурах відпалу спостерігається тільки ріст інтенсивності піків для цих фаз.

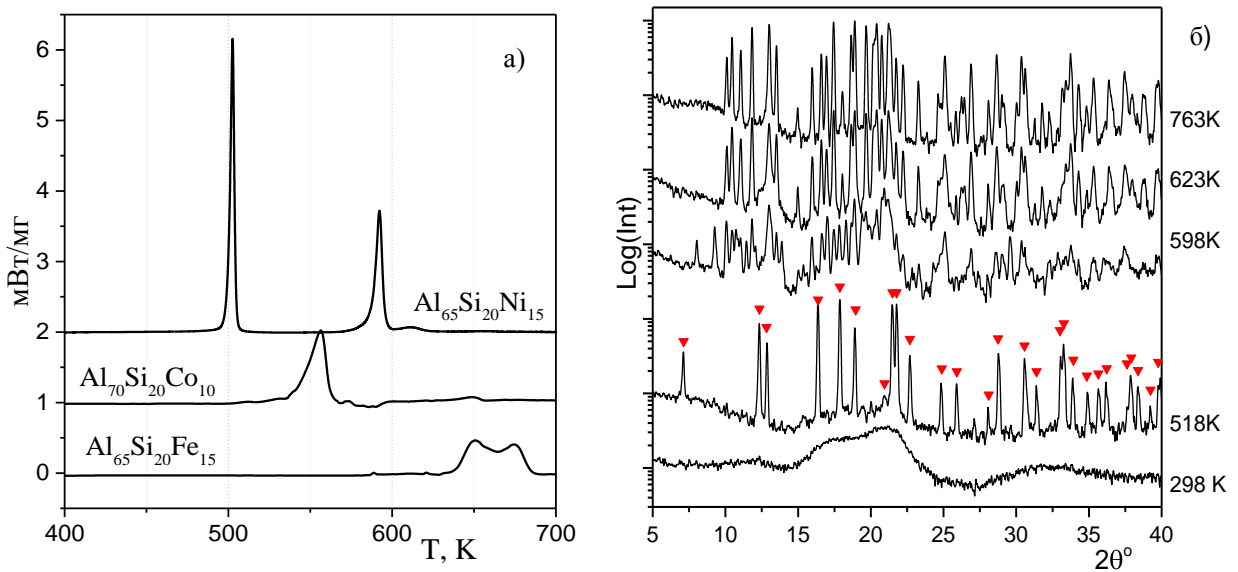


Рис. 5.25 ДСК криві для аморфних стрічок Al-Si-ПМ (а) та дифрактограми (MoK_α) загартованого та відпаленого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ (б) при різних T (\blacktriangledown -гексагональна фаза, fcc-Al, Si та орторомбична Al_3Ni не показані)

На рис. 5.26 наведено мікрофотографію світлого поля відпаленого при 518 K $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ зразку. Встановлено, що зразок містить кристали гексагональної фази розміром від 100 до 600 нм. На вставці показана електронна дифракція для монокристалу гексагональної фази в проекції вісі (0001). Від цієї ж області (виділена пунктиром) було отримано STEM HAADF мікрофотографію (рис.5.26б), яка демонструє атомні колони у даній орієнтації монокристалу. Використовуючи отримані методом енергодисперсної рентгенівської спектроскопії карти розподілів елементів (Al, Ni, Si), які наведено на рис.5.26(в,г,д), було встановлено атомну структуру перерізу монокристалу гексагональної фази перпендикулярно вісі проекції (0001) (рис.5.26б).

Для повної розшифровки структури необхідно мати монокристали невідомої фази, розмір яких достатній для здійснення рентгенодифракційного експерименту. Нажаль, метастабільна природа гексагональної фази не дала змогу отримати монокристали достатнього розміру.

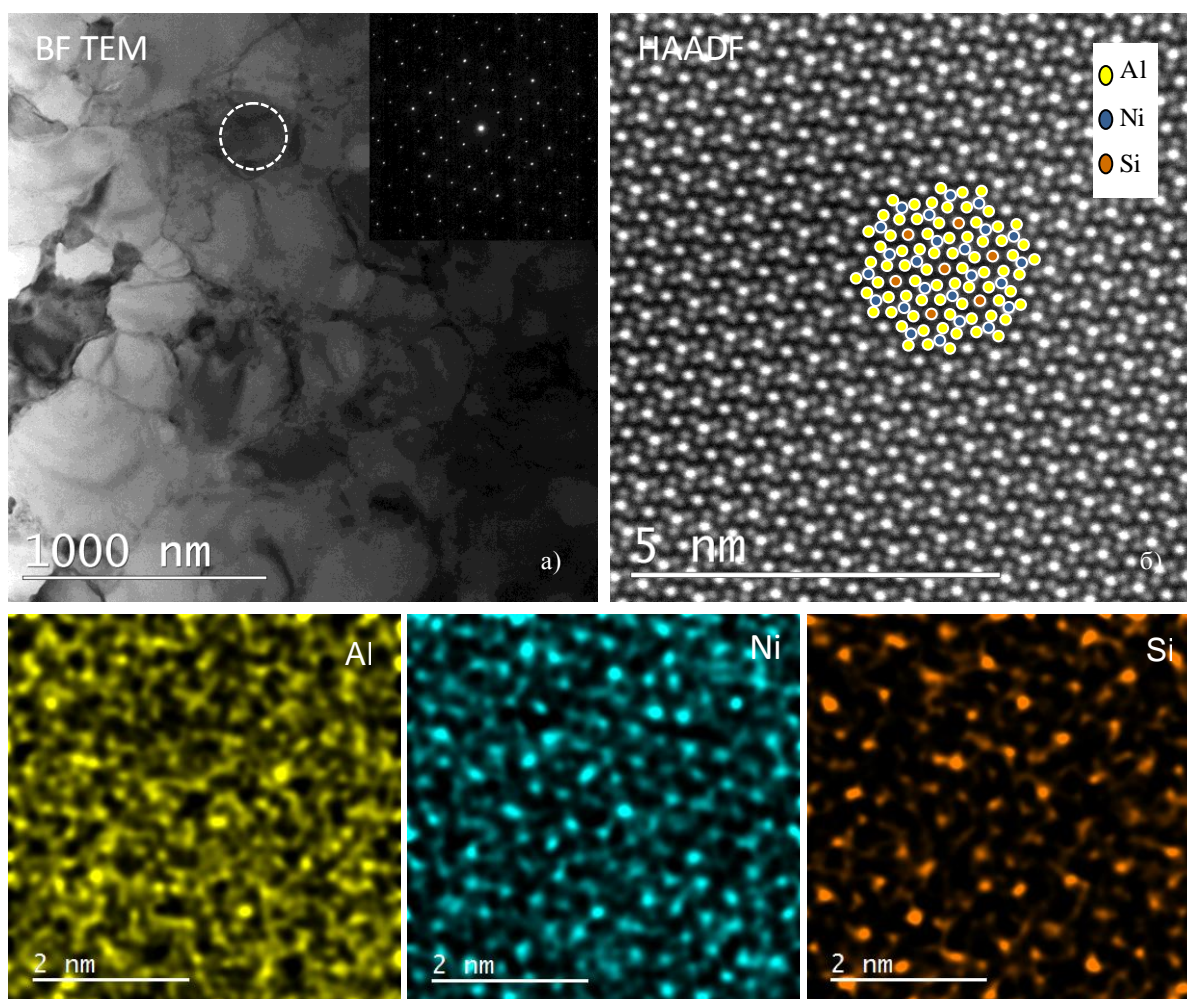


Рис.5.26 Світлопольна мікрофотографія TEM з електронною дифракцією від виділеної області (а) відпаленого при 518 К зразку $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$. Мікрофотографія STEM HAADF від виділеної області (б). Показано атомну структуру та позиції елементів, які отримано із аналізу карт розподілу елементів STEM EDS від цієї ж області.

Проте було отримано порошкову дифракцію високої якості, яку було описано методом Рітвельда (рис.5.27). Для здійснення моделювання методом Рітвельда було запропоновано вихідну елементарну комірку на основі отриманої методом електронної мікроскопії (TEM та STEM) інформації про атомне впорядкування (рис.5.26б). Згідно отриманих нами даних гексагональна фаза має просторову групу 189 (P-62m), $a = b = 0.66216$ нм, $c = 0.37987$ нм, а склад близький до $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{Ni}$.

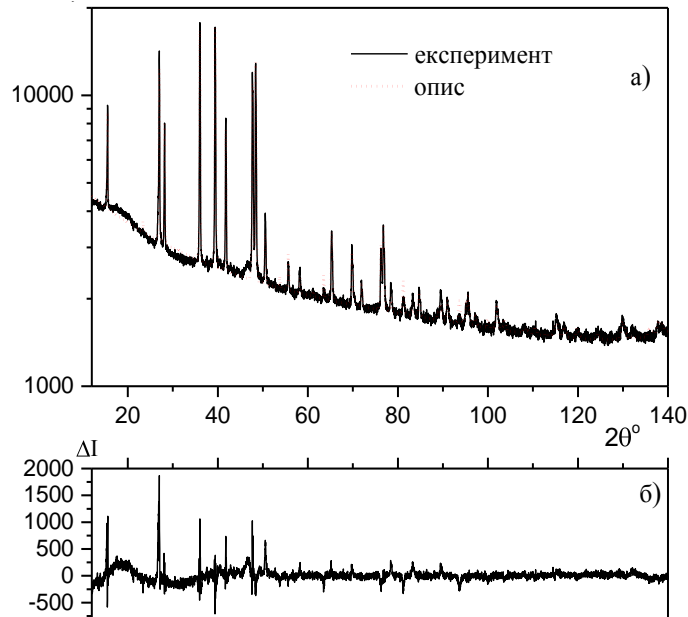


Рис.5.27 Порошкова дифрактограма ($\text{CuK}\alpha$) (чорна лінія) та опис методом Рітвельда (червоний пунктир) (а) відпаленого при 518 К зразку зразку $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$, що містить гексагональну фазу, різниці інтенсивностей між експериментом та теоретичним (б).

Відпалювання $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ при 423 К зумовлює незначний ріст піків притаманних fcc-Al. Зразок відпалений при 523 К не містить аморфної фази, а тільки кристалічні фази fcc-Al, Si та моноклінну Al_9Co_2 . Зростання температури відпалу до 573 К зумовлює збільшення інтенсивності піків вказаних фаз. Таким чином результати рентгенофазового аналізу вказують, що екзотермічний пік при ~ 550 К (рис.5.25а) відповідає трансформації аморфної фази у fcc-Al, Si та Al_9Co_2 .

Для сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ відпалювання при 583К не зумовлює ніяких ефектів – присутня аморфна фаза з домішками fcc-Al та тетрагональної Al_3FeSi_2 (τ_4). Відпалювання при 623К в основному зумовлює невелике збільшення вмісту цих фаз. Також на дифракційних кривих появляються рефлекси від моноклінної фази $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, τ_6) та Si. Відпалювання до 643 К зумовлює значний ріст піків τ_6 фази, зникнення аморфної та τ_4 фаз. Це свідчить, що перший екзотермічний пік можна віднести до утворення τ_6 . При відпалюванні до 698 К відбувається ріст інтенсивності піків для Si та τ_6 фаз.

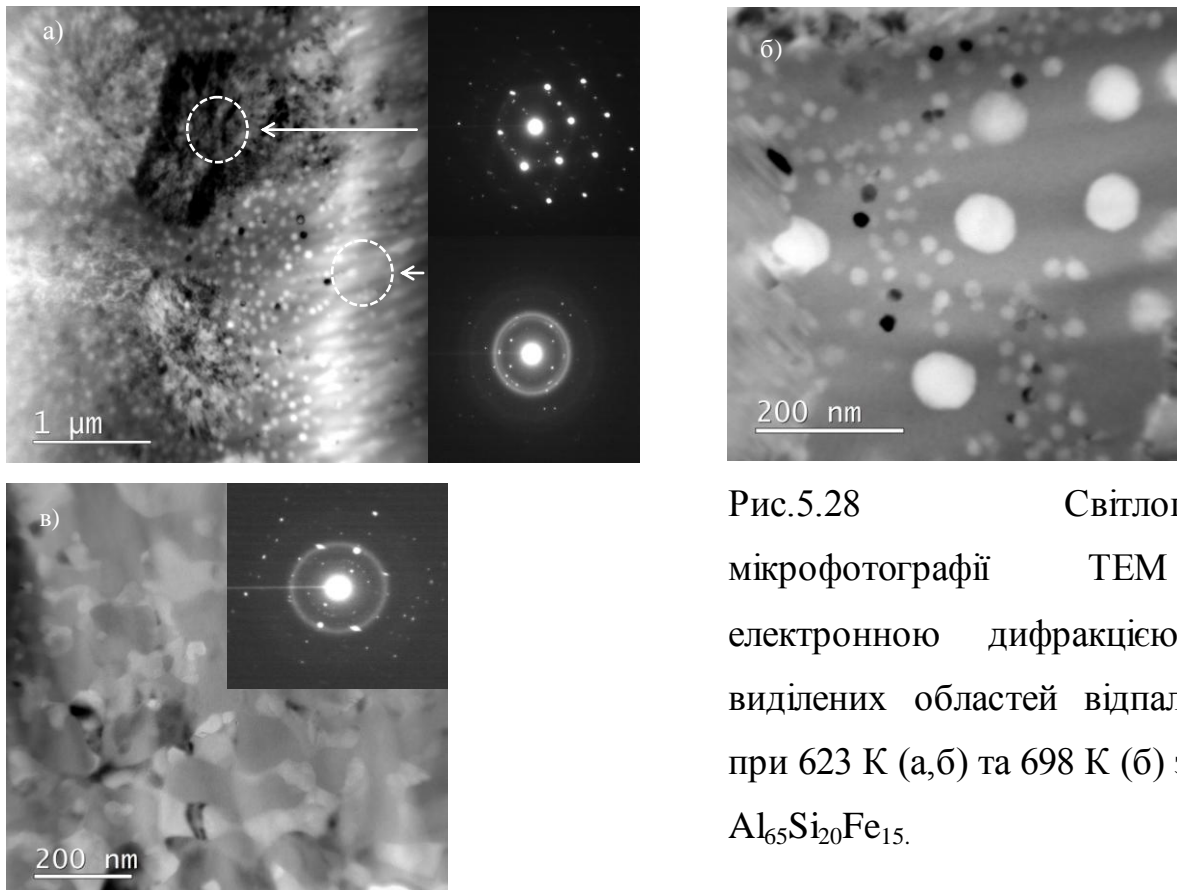


Рис.5.28 Світлопольні мікрофотографії TEM з електронною дифракцією від виділених областей відпаленого при 623 К (а,б) та 698 К (б) зразку $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$.

На рис.5.28 наведено мікрофотографії TEM отримані із застосуванням детектору світлого поля для відпалених при 623 та 698 К загартованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$. Відпалений при 623 К сплав містить аморфну матрицю у якій знаходяться кристали різного розміру: найменші нанокристали розміром 5 нм (рис.5.25б), кристали середнього розміру ≈ 70 нм (рис.5.25б), та великі кристали 1 – 1,5 мкм (рис.5.25а). Останні являють собою випадок так званих “евтектичних колоній”, коли дві фази ростуть колективно (ймовірно τ_4 та Al). Мікрофотографія відпаленого зразку при 698 К виявляє полікристалічну структуру із кристалітами від 30 до 200 нм.

5.3.3. Результати *in-situ* високотемпературного рентгенофазового дослідження загартованих сплавів.

Було здійснено високотемпературне рентгенофазове дослідження загартованих сплавів $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ при

нагріві та охолодженні в діапазоні температур від 800 К до температури плавлення. Для аналізу отриманих даних була здійснена корекція дифрактограм на величину зсуву внаслідок ізотропного теплового розширення. На рис.5.29 наведено результати дослідження зразків методом ДСК в діапазоні від 400 до 1200 К. Також на цих кривих показано схематичну діаграму температурної еволюції метастабільних та стабільних фаз при нагріві зразків. Для побудови схематичної діаграми було використано результати рентгенофазового дослідження відпалених стрічок (попередній підрозділ), а також дані високотемпературного in-situ рентгенофазового дослідження загартованих сплавів. Згідно дифрактограм, отриманих при нагріванні від 800 до температури плавлення, загартований зразок $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ при 828 К містить в основному фазу $\text{Al}_{4,5}\text{FeSi}$ (τ_6 -фаза) та невелику кількість fcc-Al та кубічного Si.

. При зростанні температури до 870 К фаза fcc-Al зникає, чому може відповідати перший екзотермічний пік (848 К) на ДСК див. (Рис.5.29а).

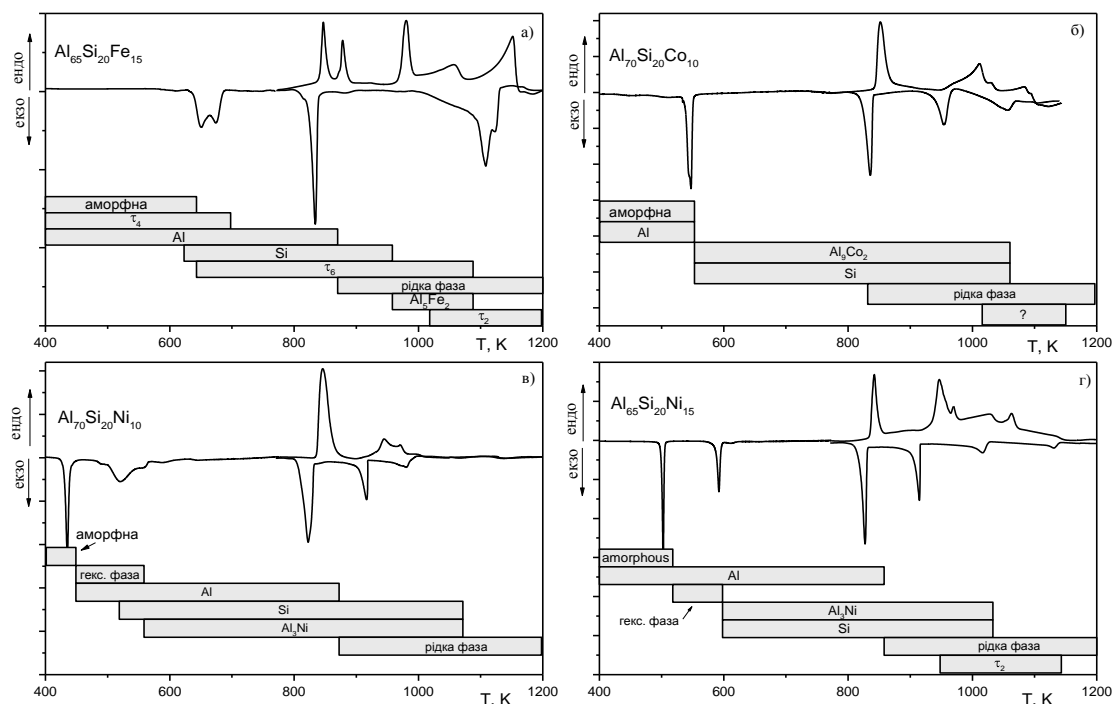


Рис.5.29 ДСК загартованих $\text{Al}_{80-x}\text{Si}_{20}\text{PM}_x$ при нагріванні від 400 до 1200 К та охолодженні до 800 К (10 К/хв). Внизу показано схематичні діаграми температурної еволюції фаз при нагріванні згідно дифракційних даних.

Нажаль не вдалося ідентифікувати якому фазовому переході відповідає другий екзотермічний пік (877 К). Однак необхідно відмітити, що температура зйомки при 870 К знаходиться надто близько і протягом дифракційного експерименту процес, якому відповідає другий пік міг відбутися. Подальше збільшення температури до 958 К зумовлює зникнення піків, що відповідають фазі кремнію та поява піків приналежних Al_5Fe_2 фазі. Починаючи з 1018 К інтенсивність піків для фази Al_5FeSi зменшується і з'являються рефлекси Al_3FeSi (τ_2) [414]. Таким чином пік на ДСК при 980 К може відповідати утворенню τ_2 і Al_5Fe_2 . На дифрактограмах при 1088 К присутні слабкі піки для τ_2 - фази, а при 1198 К присутня тільки рідка фаза. Отже, наступні піки на ДСК при 1047 та 1149 К відповідають зникненню τ_2 плавленню досліджуваного зразку.

При наступному охолодженні отриманого розплаву при температурах 1143 та 1113 К на дифрактограмах присутні по одиночні піки, які важко

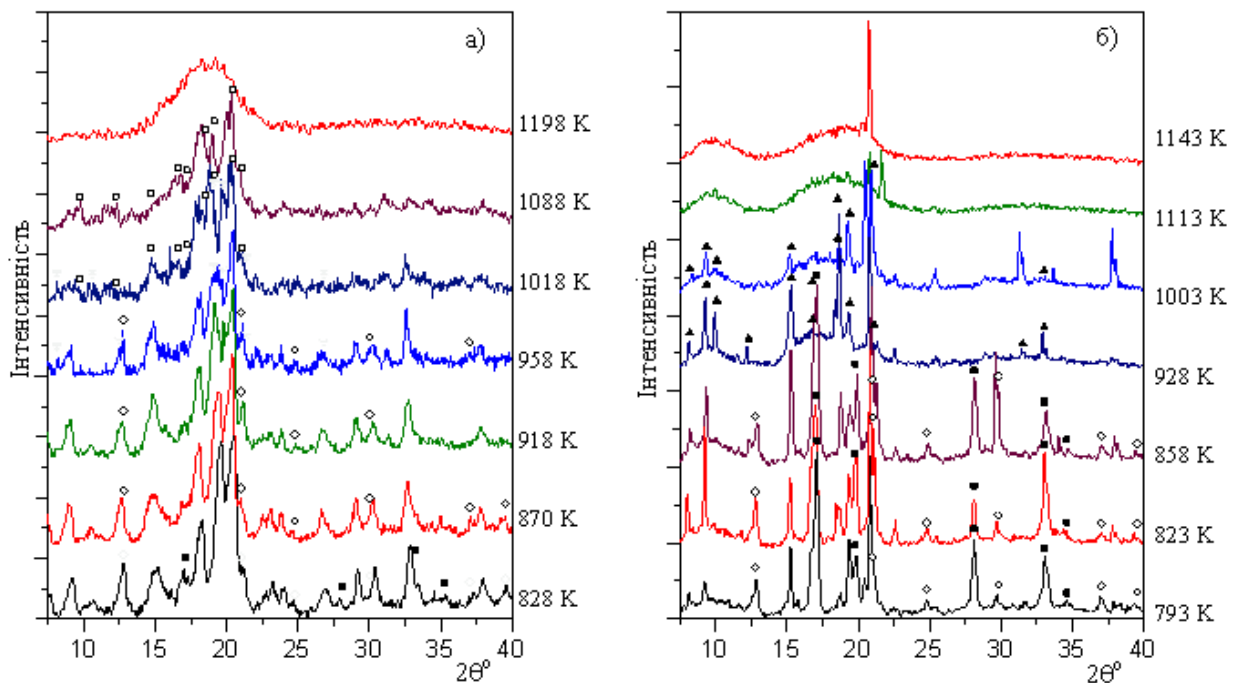


Рис.5.30 Результати in-situ рентгенофазового дослідження загартованого $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ при нагріві (а) та охолодженні із рідкого стану (б). Fcc-Al (■), кремній (◇), Al_5Fe_2 (▼), τ_2 (□) та τ_4 (▲), позначення для τ_6 - фази не наведено для зручності.

ідентифікувати (можливо τ_2). Про присутність τ_4 фази на дифрактограмах можна говорити тільки після охолодження до 1003 К. Отже ендотермічний пік при 1107 К (рис.5.29а) на ДСК відповідає формуванню τ_2 . При 928 К із розплаву починає формуватися фаза Si, а при 858 К - fcc-Al. Порівняння дифрактограм при 828 К (нагрів, рис.5.30а) та при 823 К (охолодження, рис.5.30б) дозволяє відзначити наступні відмінності: 1) до плавлення піки є широкими та розмитими, що вказує про нанорозмірність кристалічних фаз, 2) основною фазою після рекристалізації із аморфного сплаву є τ_6 , а після кристалізації із розплаву - fcc-Al.

Загартований зразок $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ при 828 К містить Al_9Co_2 , Al та Si фази (Рис.5,31а). Нагрівання до 883 К зумовлює зникнення фази Al та появи дифракційної картини характерної для рідини. Цьому процесу відповідає екзотермічний пік на ДСК при 852 К (рис.5.29б). Подальше нагрівання до 963 К призводить до зниження інтенсивності рефлексів для фази Al_9Co_2 . При 1018 К на дифрактограмах появляються піки, які не вдалося ідентифікувати програмою “X’Pert HighScore Plus” із використанням бази даних PDF-2004.

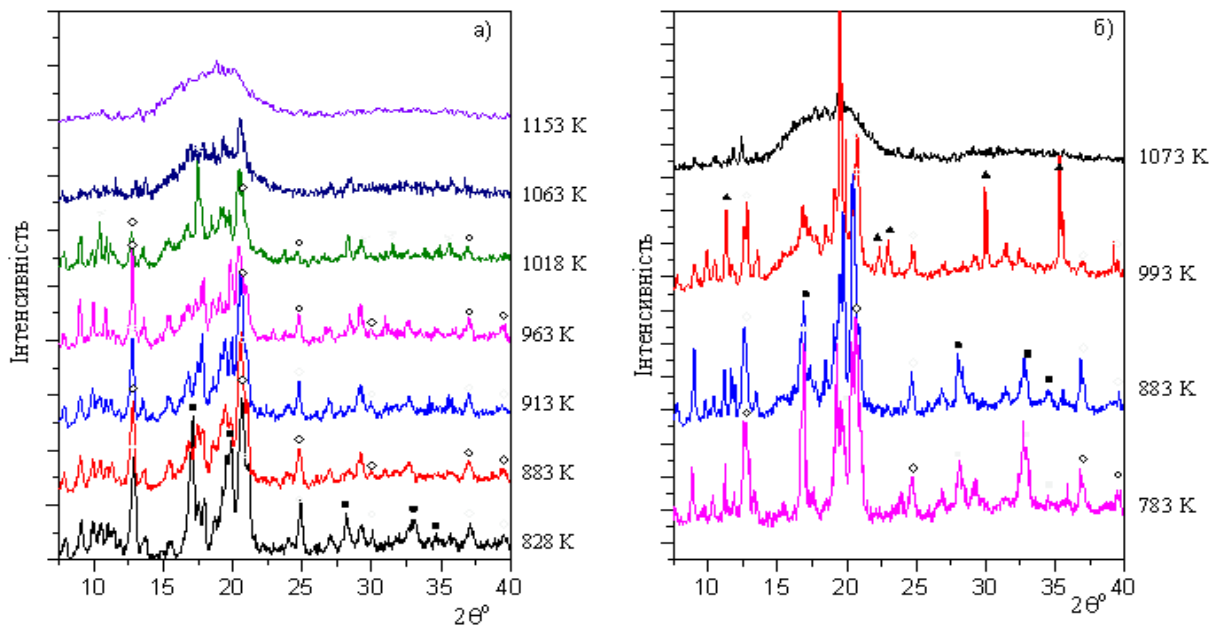


Рис.5.31 Результати in-situ рентгенофазового дослідження $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ при нагріві (а) та наступному охолодженні (б). Fcc-Al (■), кремній (◇), не ідентифіковані фази (▼▲), позначення для Al_9Co_2 не наведено для зручності.

Зникненню Al_9Co_2 і утворенню невідомої фази відповідає пік на ДСК при ~ 1010 К. Невідома фаза зникає тільки при 1153 К. Можна відмітити, що на дифрактограмах починаючи з 1063 К відсутні рефлекси для Al_9Co_2 та Si.

При охолодженні розплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ ендотермічному піку при 1055 К на ДСК відповідає формування невідомої фази, кремнію та Al_9Co_2 фаз. Піку при 952 К відповідає зникнення невідомої фази, що супроводжується ростом вмісту кремнію, Al_9Co_2 та утворенням fcc-Al. При 783 К основними фазами є Si та Al з добавками Al_9Co_2 фази.

Зразок $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ характеризується наявністю фаз fcc-Al, Si та Al_3Ni (Pnma) (Рис.5.32а). Після нагрівання до 858 К зникає фаза fcc-Al, чому відповідає перший пік на ДСК (Рис.5.29г). Дифрактограма при 948 К виявляє піки потрійної фази $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{Ni}_3$ (τ_2), утворенню якої відповідає пік на ДСК при 950 К. Наступне нагрівання до 1033 К зумовлює збільшення інтенсивності рефлексів τ_2 -фази та зменшення вмісту Si та Al фаз. При цьому зростає розмитий фон, що характерний для рідкої фази. Аналіз дифрактограм

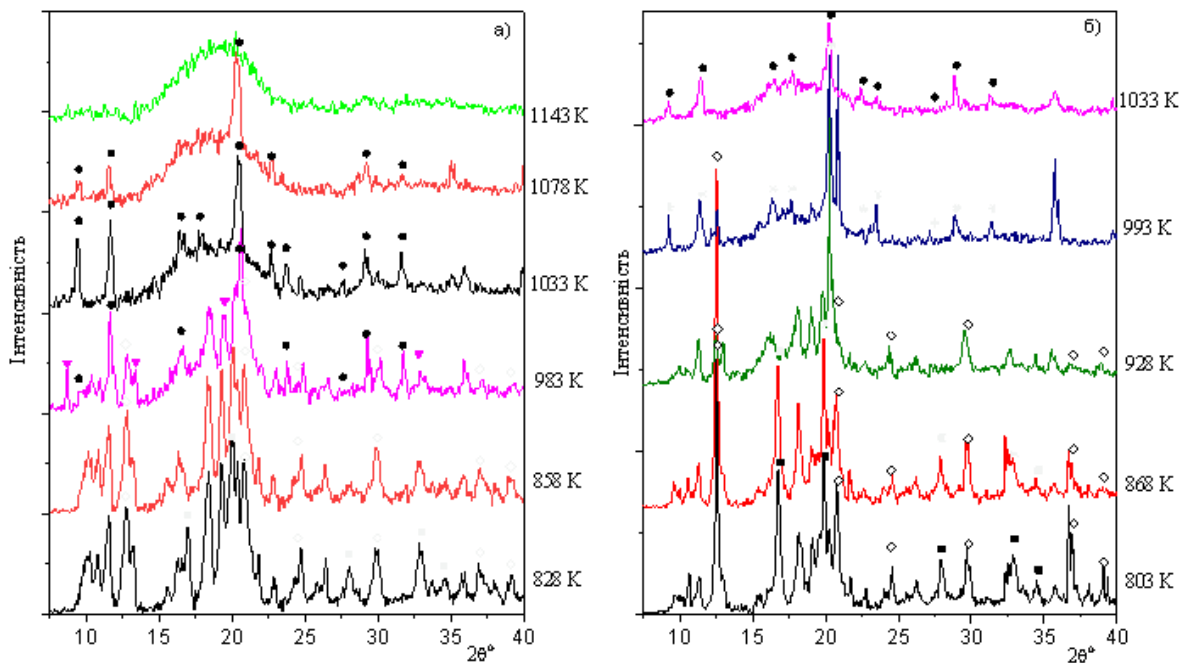


Рис.5.32 Результати in-situ рентгенофазового дослідження $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ при нагріві (а) та охолодженні із рідкого стану (б). Fcc-Al (■), кремній (◇), τ_2 (●), Al_3Ni_4 (▼), позначення для Al_3Ni не наведено для зручності.

при 1033 К виявляє присутність лише однієї кристалічної τ_2 -фази, а при 1143 К присутній тільки розплав. Потрібно відмітити, що при 948 К на дифрактограмі з'являються слабкі піки, які не мають доброго узгодження із даними бази даних PDF-2004, проте вони близькі до рефлексів фази Al_3Ni_4 . При подальшому нагріванні до 1033 К вказані піки зникають.

При охолодженні із рідкого стану, на дифрактограмі при 1118 К з'являються піки невідомої фази, що зникають при 1033 К (Рис.5.32б). Рефлекси τ_2 , Si та Al_3Ni фаз появляються на дифрактограмах при 1033 К, 993 К та 928 К, відповідно, чому відповідає широкий ендотермічний пік на ДСК (рис.5.29г). Нижче 928 К рефлекси τ_2 -фази зникають, чому відповідає пік при 914 К на ДСК. Характеристичні піки fcc-Al фази появляються при охолодженні до 868 К. Порівняння дифрактограм при 828 К (при нагріві) та 803 К (при охолодженні) виявляє, що у першому випадку основною фазою є Al_3Ni , а при охолодженні із розплавів Si та Al.

На рис. 5.33 показані дифрактограми загартованого сплаву $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ при 823 К. Аналіз дифрактограми виявив присутність трьох фаз: Al_3Ni , Si та Al. Нагрівання до 873 К зумовлює зникнення фази Al та зменшення інтенсивностей піків для фаз Al_3Ni , Si. Також при цьому зростає фон притаманний рідкій фазі. Цим процесам відповідає широкий екзотермічний пік на ДСК (рис.5.29в) при 846 К. Подальше збільшення

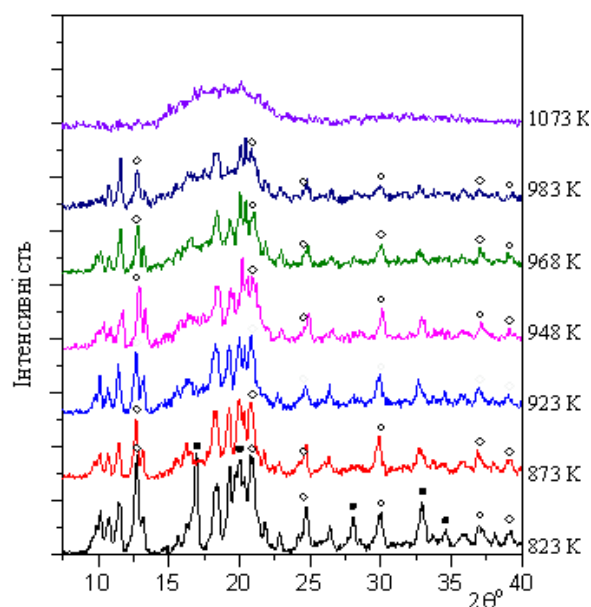


Рис.5.33 Результати дослідження $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ при нагріві. Fcc-Al (■), кремній (◇), рефлекси Al_3Ni не наведено.

температури до 968 К зумовлює поступове зменшення кристалічних піків на дифрактограмах та зростання вмісту розплаву (пік на ДСК при ~ 947 К). При 1073 К зразок містить тільки рідку фазу.

Порівняння локальної атомної структури аморфних сплавів та відповідних розплавів.

На рис.5.33 наведено експериментальні СФ та ФПРА зразків $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ та $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ у рідкому та аморфному стані. Потрібно відмітити, що локальна атомна структура аморфних та рідких зразків має багато спільного, на що вказує подібність експериментальних дифракційних даних. Однак для всіх представлених кривих СФ є характерним присутність більших передпіку та асиметрії на правому плечі другого максимуму. Присутність інтенсивного передпіку та розщепленого другого піку на СФ для аморфного $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ корелює із даними отриманими у [219,410]. Порівняння ФПРА сплавів у рідкому та аморфному стані показує, що зміни у положенні та висоті першого піка при аморфізації є незначними. З іншого боку найбільш значні зміни мають місце для другої та третьої осциляції

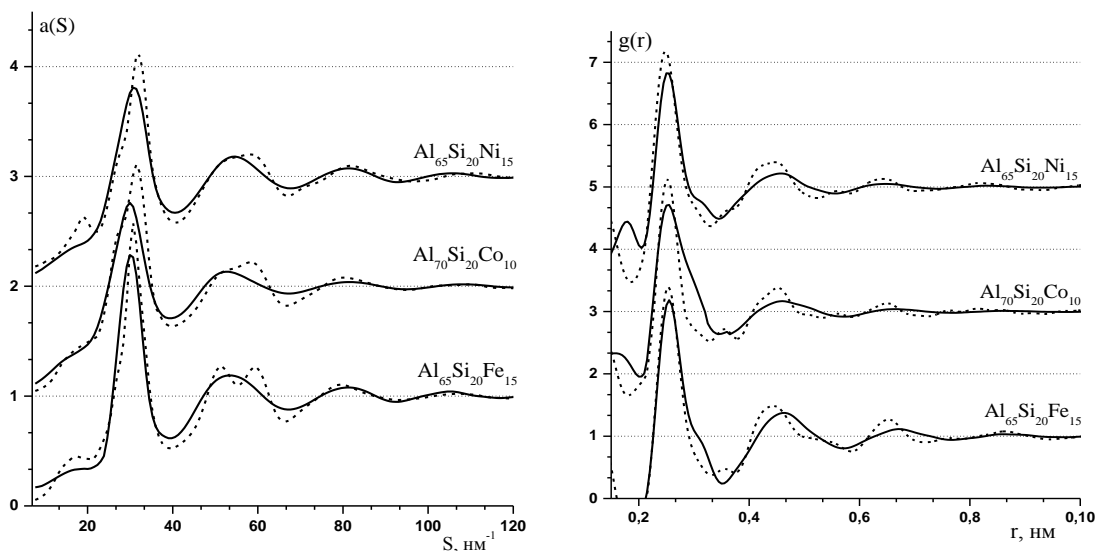


Рис.5.34 Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) рідких (лінія) та аморфних (пунктир) $\text{Al}_{80-x}\text{Si}_{20}\text{PM}_x$.

ФПРА. Для аморфних сплавів затухання даної функції із ростом r є значно меншим. Поясненням отриманих даних наступне: у розплаві та аморфній фазі існують певні кластери, локальна атомна структура яких подібна, про що вказує подібність першого піку на ФПРА. Розмір атомних кластерів, як і ступінь впорядкування між ними, є більшим у випадку аморфної фази, що зумовлює значні відмінності у другій і третій координаційній сфері.

Для більш детального аналізу атомних кластерів було здійснено ОМК та МД моделювання ряду сплавів у рідкому та аморфному стані. Для прикладу на рис. 5.35 наведено узгодження між експериментальними та модельними кривими СФ (для ОМК моделювання) та кривими ФПРА (для МД моделювання) для аморфного сплаву та розплаву однакового складу $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$. Можна відмітити, що модельні криві СФ відтворюють такі особливості експериментальних кривих, як передпик та розщеплення другого піку. З іншого боку криві ФПРА, розраховані із МД моделей, теж непогане узгодження із експериментальними даними. Отримані структурні моделі були використані для розрахунку парціальних кривих СФ та ФПРА.

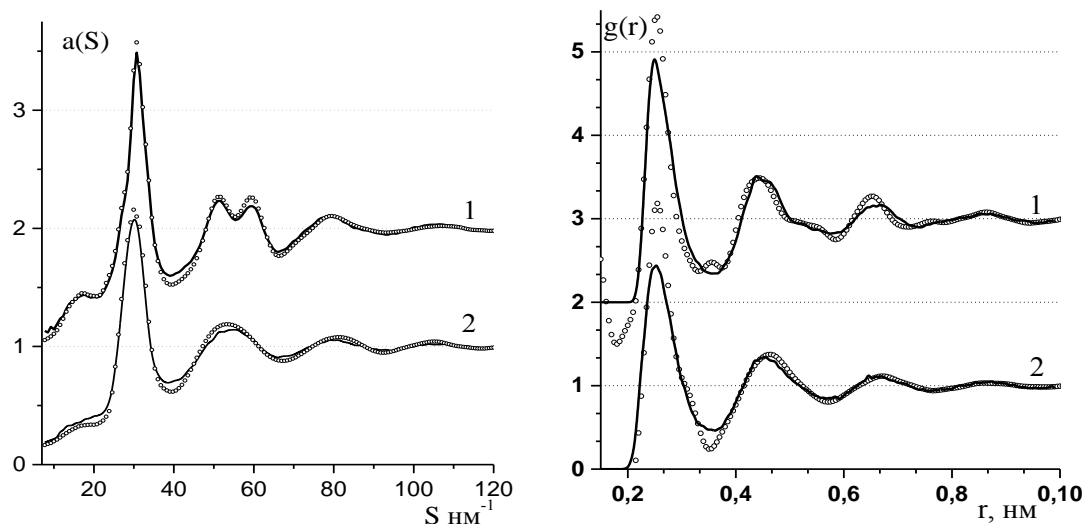


Рис.5.35 Експериментальні (точки) та модельні (лінії) криві $a(S)$ та $g(r)$ аморфного сплаву (1) та розплаву (2) $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$. Результати ОМК моделювання (а), МД моделювання – (б).

Парціальні СФ, отримані із ОМК-моделей рідких та аморфних сплавів, показали, що передпик має місце тільки на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$. Наприклад, на рис.5.36а,в показані парціальні $a_{\text{FeFe}}(S)$ та $a_{\text{AlAl}}(S)$ для сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ у рідкому та аморфному стані. Відповідні їм парціальні $g_{\text{FeFe}}(r)$ та $g_{\text{AlAl}}(r)$ показані на рис.5.36а,в. Перше, більш високому передпіку на парціальному СФ відповідає більш високий другий пік на ФПРА. Розщеплення другого піку присутнє на обох парціальних СФ, проте більш чітким воно є у випадку $a_{\text{FeFe}}(S)$.

Парціальні $g_{\text{FeFe}}(r)$ характеризується більш сильними осциляціями порівняно із $g_{\text{AlAl}}(r)$. Це узгоджується із результатами МД моделювання (рис.5.37а), де парціальні $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ характеризуються високими другим та третім піком. Проте для МД моделей парціальна ФПРА характеризується

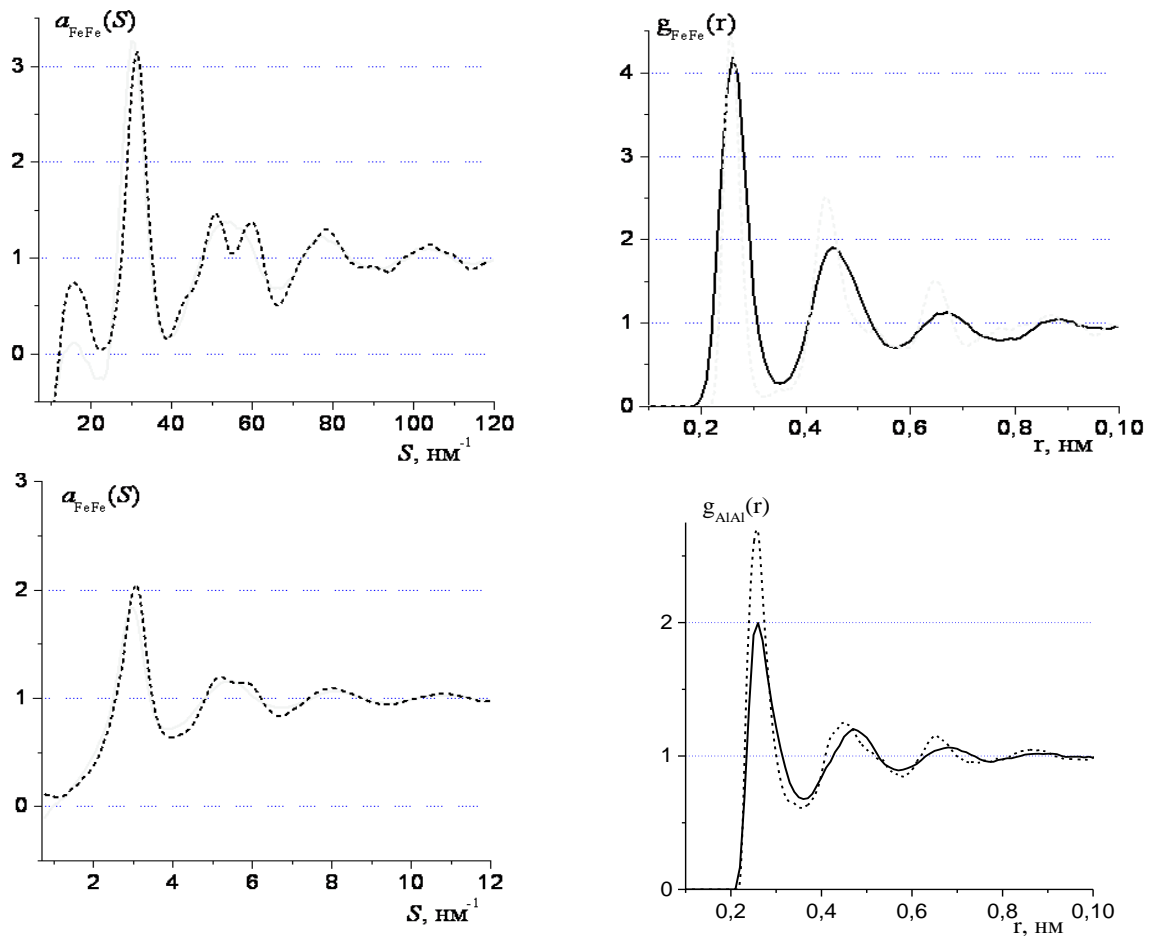


Рис.5.36 Парціальні СФ (а,в) та відповідні їм ФПРА (б,г), отримані із ОМК моделей сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ в аморфному (пунктир) та рідкому (лінії) стані.

меншою висотою першого піку. З огляду на отримані раніше результати зменшення першого піку вказує на зменшення прямих контактів ПМ-ПМ за рахунок інтенсивної взаємодії Al-ПМ та присутності хімічного локального порядку. Отже обоє методів МД та ОМК моделювання підтверджують присутність хімічного ближнього порядку у розплавах Al-Si-ПМ, проте структурних МД моделях його прояви більш очевидні. Потрібно відмітити, що ступінь локального атомного впорядкування підвищується при переході від рідкого до аморфного стану, що проявляється у більш чітких максимумах та мінімумах на ФПРА. Найбільш помітно міняється впорядкування атомів перехідного металу один відносно одного, що показано на прикладі $g_{\text{FeFe}}(r)$ (рис.5.36 та 5.37а)

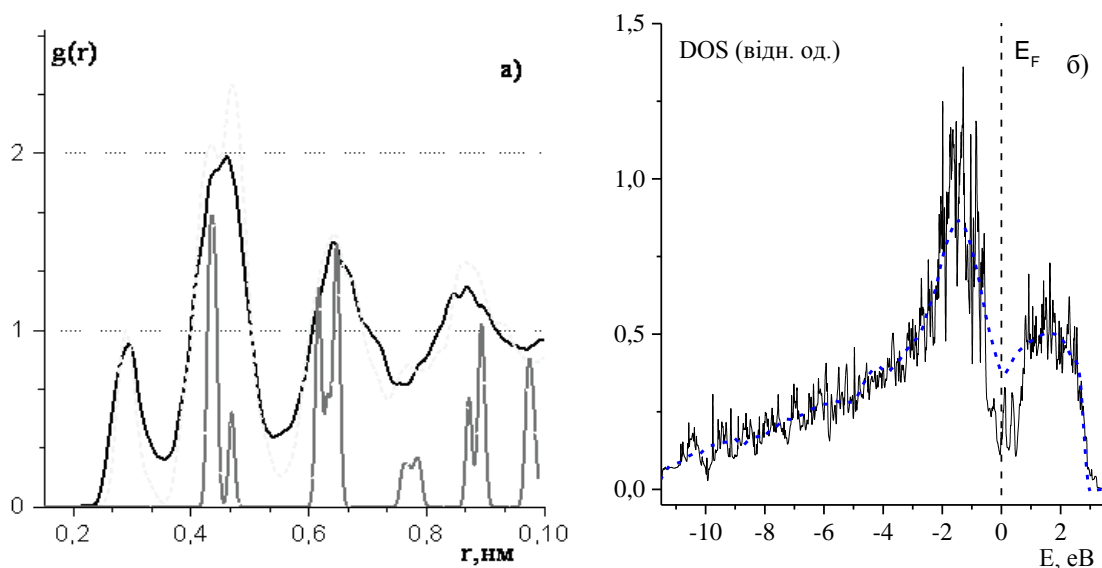


Рис.5.37 Парціальні $g_{\text{FeFe}}(r)$ розраховані для МД моделей розплаву (лінія), аморфного сплаву (пунктир) $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ та τ_6 -фази (сірі лінії) (а). Густина електронних станів розрахована із МД моделі аморфного $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ (пунктир) та кристалічної сполуки $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$ ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) (лінія) (б).

Найбільш імовірні парціальні міжатомні відстані $R_1(i-j)$ розраховані із МД моделей сплавів $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ та $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$ у рідкому та аморфному стані наведені у таблиці 5.4. Короткі відстані $R_1(\text{Al-T})$ та $R_1(\text{ПМ-Si})$ вказують на інтенсивну взаємодію у парах Al-ПМ та T-Si в розплаві та аморфній фазі.

Отже сильні взаємодії у парах Al-Fe та Fe-Si зумовлюють переважну локалізацію атомів Al та Si в першій координаційній сфері атомів Fe і зменшенні прямих контактів Fe-Fe. Схожий ближній порядок має місце у випадку кристалічної сполуки $Al_{4.5}FeSi$ (τ_6 -фази), де прямі контакти Fe-Fe відсутні.

Таблиця 5.4: Найближчі міжатомні парціальні відстані розраховані із МД-моделей розплавів та аморфних сплавів складу $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$.

Склад	Т (К)	$R_{1(i-j)} \pm 0,002$ нм					
		$R_{1(Al-Al)}$	$R_{1(Al-T)}$	$R_{1(Al-Si)}$	$R_{1(T-T)}$	$R_{1(T-Si)}$	$R_{1(Si-Si)}$
$Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ розплав	1200	0,28	0,248	0,266	0,29	0,233	0,26
$Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ розплав	1143	0,28	0,246	0,266	0,274	0,233	0,255
$Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ аморфний	300	0,28	0,247	0,264	0,29	0,234	0,252
$Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ аморфний	300	0,28	0,247	0,264	0,27	0,235	0,247

На рис.5.37 наведено парціальну функцію $g_{FeFe}(r)$, розраховану із кристалічної структури τ_6 -фази, що вказує на подібність впорядкування атомів Fe у рідкій, аморфній та кристалічній фазі. Також було встановлено подібність кривих $g_{NiNi}(r)$, розрахованих із МД моделей рідкого та аморфного сплаву $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ та із кристалічної структури Al_3Ni фази. Також було встановлено подібність між $g_{CoCo}(r)$, розрахованими із ОМК-моделей рідкого та аморфного $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ та кристалічної структури Al_9Co_2 . Отримані результати узгоджуються із рентгенофазовими дослідженнями відпалених загартованих зразків $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, а також їх високотемпературними in-situ дослідженнями: при відпалі аморфної фази у цих зразках відбувається трансформація останньої у кристалічні фази Al_3Ni , Al_9Co_2 та τ_6 . На нашу думку це обумовлено близькістю їх локальної атомної структури.

Про близькість локального порядку також свідчить густина електронних станів (рис.5.37б) розраховані із МД моделей аморфного сплаву $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$

та кристалічної фази $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (τ_6). Наявний мінімум на DOS кривих аморфної та кристалічної фази поблизу рівня Фермі є ознакою стабілізаційного електронного ефекту [415].

Аналіз структурних МД та ОМК моделей рідкої та аморфної фази у зразках Al-Si-ПМ статистично-геометричним методом Вороного-Делоне показав, що у обох випадках математичне сподівання розподілу коефіцієнту сферичності є найбільшим для поліедрів, побудованих навколо атомів алюмінію. Це є непрямим свідченням наявності коротких зв'язків в найближчому оточенні атомів перехідного металу та кремнію. Аналіз політетраедричних угруповань з ікосаедричною симетрією у структурних ОМК-моделях показав, що при переході від рідкої до аморфної фази кількість атомів у таких кластерах значно зростає: з 5,2 до 10,8 % $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$, з 2,5 до 7,3 % для $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$ та з 2 до 4,7 % для $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$. Високий вміст атомів у політетраедричних кластерах корелює із асиметрією (розщепленням) другого піку на кривих СФ. Також було зафіксовано для ОМК та МД моделей, що політетраедричні кластер з ікосаедричною симетрією мають більший вміст ПМ порівняно із стехіометричним.

Проведений аналіз локальної атомної структури рідкої та аморфної фази у сплавах Al-Si-ПМ дозволяє зробити припущення, що у розплаві присутні кластери із інтенсивною міжатомною взаємодією атомів ПМ з атомами алюмінію та кремнію (основна структурна одиниця атом Fe із локальним оточенням із Si та Al). При переході до аморфної фази розмір таких кластерів і впорядкування між ними зростає. При цьому локальне оточення атомів Fe змінюється мало, однак зростає впорядкованість між атомами Fe, які входять у другу та третю координаційну сферу один одного.

Висновки до розділу 5.

1. Проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Si. На основі структурних параметрів та опису дифракційних даних в рамках

мікронеоднорідної моделі встановлено, що для доевтектичних розплавів Al-Si ближній порядок формується на основі розплаву з низьким вмістом Si ($\text{Al}_{94}\text{Si}_6$). Для заевтектичних розплавів зафіксоване впорядкування по типу рідкого Si, яке є визначальним при ≥ 60 ат. % Si. Встановлено, що ріст температури розплавів не впливає на значення R_1 , проте зумовлює зменшення побічного максимуму першого піку СФ, що вказує на металізацію залишкових ковалентних зв'язків Si-Si.

2. Здійснено рентгенодифракційне дослідження та ОМК моделювання структури розплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni). Показано подібність локального атомного впорядкування між дослідженими потрійними та бінарними Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) розплавами із близьким вмістом ПМ. Встановлено, що заміна Al на Si у потрійних розплавах зумовлює скорочення R_1 та зменшення щільності атомного пакування, що зумовлено більш інтенсивною взаємодією в парах ПМ-Si порівняно із Al-ПМ. Показано вплив природи ПМ на формування локальної атомної структури розплавів: в ряду в Al-Si-Mn \rightarrow Al-Si-Fe \rightarrow Al-Si-Co \rightarrow Al-Si-Ni зафіксовано зменшення кількості політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, що можна пояснити підсиленням взаємодії у парах ПМ-Si та Al-ПМ.

3. Встановлено, що на формування аморфної фази має вплив природа та вміст перехідного металу та кремнію: 1) при приблизно однаковому вмісті ПМ та Si здатність до аморфізації зростає в ряду Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni, 2) здатність до аморфізації також росте із збільшенням вмісту ПМ. Аморфні сплави із значною кількістю кристалічних фаз (нанокристалічного розміру) формуються при загартовуванні розплавів $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{68}\text{Si}_{20}\text{Mn}_{12}$ та $\text{Al}_{74}\text{Si}_{12}\text{Co}_{14}$. В останньому випадку загартований зразок містить метастабільну фазу CoSi, що зникає при відпалі. Загартовані сплави із більшим вмістом ПМ чи Si ($\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{20}\text{Co}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{15}$) містять незначні домішки нанокристалічних фаз. Встановлено, що морфологія загартованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{15}$ відрізняється від інших сплавів.

Цей сплав містить двохфазну суміш: аморфні гранули, що розмежовані кристалічними шарами (в основному нанорозмірний fcc-Al). Показано, що кристаліти останнього мають майже однакову орієнтацію на відстані декілька мікронів, що вказує на подібні умови їх формування при загартовуванні або певний взаємозв'язок між окремими кристалітами

4. Відпал загартованих сплавів призводить до росту кристалів нанорозмірної fcc-Al фази. Кубічна фаза Si починає рости протягом відпалювання при 500 – 600 К. Відпалювання Al-Si-Co зумовлює формування fcc-Al, Al_9Co_2 та Si, а Al-Si-Fe - Al, Si, τ_4 та τ_6 фази. Було встановлено формування метастабільної гексагональної фази при відпалюванні загартованих $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ (430 К) та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ (500 К), склад якої близький до Al_6Si_2Ni , а структура (P-62m), $a = b = 0,66216$, $c = 0,37987$ нм. Високотемпературні рентгенофазові дослідження (від 800 К до плавлення) показали, що температурна еволюція фаз у загартованих Al-Si-ПМ в загальному узгоджується із діаграмами стану. Було зафіксовано існування невідомих високотемпературних фаз для зразку $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$.

5. Здійснено порівняльний аналіз локальної атомної структури зразків $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ та $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ у рідкому та аморфному стані, використовуючи дані рентгеноструктурного дослідження та ОМК та МД моделювання. На основі отриманих даних запропоновано гіпотезу про існування у розплаві та аморфному стані атомних кластерів із подібною локальною атомною структурою. Основна структурна одиниця таких кластерів –це атом ПМ із переважним локальним оточенням із Si та Al. При переході до аморфної фази розмір таких кластерів і впорядкування між ними зростає. При цьому локальне оточення атомів ПМ змінюється мало, однак зростає впорядкованість між ними. Встановлено, подібність ближнього порядку у цих атомних кластерах та кристалічних фазах Al_3Ni , Al_9Co_2 та $Al_9Fe_2Si_2$, що є причиною трансформації аморфної фази у вказані кристалічні фази при відпалюванні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

387. Jorstad J. Hypereutectic Al-Si alloys: practical casting considerations. / J. Jorstad, D. Apelian // *Int. J. Metalcast.* – 2009. – V. 3, N 2 – P. 13–36
388. Jorstad J., Apelian D., Hypereutectic Al-Si alloys: Practical casting considerations / J. Jorstad // A. Inoue // *Int. J. Met.* – 2009. – V.3. – P. 13–36.
389. Nikanorova S.P. Structural and mechanical properties of Al–Si alloys obtained by fast cooling of a levitated melt / S.P. Nikanorova, M.P. Volkova, V.N. Gurina // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V.390. – P. 63–69
390. Inoue A., H. Kimura, Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system / A. Inoue // *J. Light Met.* – 2001. – V.1. – P. 31–41.
391. Moustafa M.A. Effect of iron content on the formation of β -Al₅FeSi and porosity in Al–Si eutectic alloys / M.A. Moustaf // *J. Mater. Process. Technol.* – 2009. – V.209. – P. 605–610.
392. Казимиров В.П. Рентгенодифракционное исследование расплавов Al-Si / В.П. Казимиров, А.М. Яковенко, А.С. Муратов и др. // *ЖСХ.* – 2013. - Т.54, приложение №2. - с. S360-S367.
393. Wang W. Study on atomic density changes in the liquid Al-Si alloys by X-ray diffraction method / W. Wang, X. Bian, J. Qin, T. G. Fan // *J. Mat. Sci. Lett.* – 2000. – V.19, №17. – P. 1583-1585.
394. Muratov O.S. 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. Sol.* – 2014. – V.401. – P.44-49.
395. Muratov O.S. X-ray diffraction studies of the Ni-Si and Al-Ni-Si melts / O.S. Muratov, O.S. Roik, V.P. Kazimirov et al // *J. Mol. Liq.* – 2014. – V.200. – P. 213-222.
396. R.O. Suzuki Formation and crystallization of Al-Fe-Si amorphous alloys /R.O. Suzuki, Y. Komatsu, K.F. Kobayashi, P.H. Shingu // *J Mater Sci.* –

1983. – V.18, No.4. – P. 1195–1201.
397. Dunlap R. Amorphization of rapidly quenched quasicrystalline Al- transition metal alloys by the addition of Si / R.A. Dunlap, K. Dini // *J. Mater. Res.* – 1986. – V.1, No.03. – P. 415–419.
398. Inoue A. Ductile aluminium-base amorphous alloys with two separate phases / A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura, T. Masumoto // *J. Mater. Sci. Lett.* - 1987. - V. 6, No. 2. - P. 194–196.
399. Kanibolotsky D. S. Thermodynamic properties of liquid Al–Si and Al–Cu alloys / D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, V. V. Lisnyak // *J. Therm. Analysis and Calorimetry.* – 2002. – V.70. – P. 975–983
400. Sandakov V. Enthalpies of formation of Ni-Al system liquid alloys at 1650 °C / V.M. Sandakov, Yu.O. Esin, P.V. Gel'd // *Zhur. Fiz. Khim.* - 1971. - V.45, No. 7. - P. 1798–1799.
401. Kanibolotsky D.S. Thermodynamics of liquid Fe–Si and Fe–Ge alloys / D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova, N.V. Kotova, V.V. Lisnyak // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2003. - V. 71. - P. 583–591.
402. Shukla A. Thermodynamic assessment of the Si–Zn, Mn–Si, Mg–Si–Zn and Mg–Mn–Si systems / A. Shukla, Y. Kang, A. D. Pelton // *CALPHAD* - 2008. - V.32 - P. 470–477.
403. Du Y. A thermodynamic description of the Al–Mn–Si system over the entire composition and temperature ranges / Y. Du, J. C. Schuster, F. Weitzer et al // *Metall. Mater. Trans. A* - 2004. - V.35A- P.1613-1628.
404. Kanibolotsky D.S. Enthalpy of mixing in liquid Al–Fe–Si alloys at 1750K / D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova, N.V. Kotova, V.V. Lisnyak // *J. Thermochem Acta.* - 2003. - V. 408. - P. 1-7.
405. Raghavan V. Al-Mn-Si (Aluminum-Manganese-Silicon) / V. Raghavan // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2012. – V. 33, No.2. – P. 140–142.
406. Raghavan V. Al-Fe-Si (aluminum-iron-silicon) / V. Raghavan // *Phase Equilib. Diffus.* – 2002. – V. 23, No. 4. – P. 362–366.

407. Raghavan V. Al-Co-Si (Aluminum-Cobalt-Silicon) / V. Raghavan // J. Phase Equilib. Diffus. – 2012. – V. 33, No. 4. – P. 317–321
408. Raghavan V. Al-Ni-Si (Aluminum-Nickel-Silicon) / V. Raghavan // J. Phase Equilib. Diffus. – 2006. – V. 27, No. 5. – P. 505–506.
409. Sugiyama K. Re-Refinement of α -(AlMnSi) / K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga // Acta Crystallogr - 1998. - V.C54- P. 445-447.
410. Chapman K.W. An ordered metallic glass solid solution phase that grows from the melt like a crystal / K.W. Chapman, P.J. Chupas, G.G. Long et al // Acta Materialia. – 2014. – V.62. – P. 58–68
411. Bendersky L.A. Formation of Al-Fe-Si glass that grows from the melt through a first-order transition / L.A. Bendersky, F. Mompiau // J. Alloys and Comp. – 2012. – V.536. – P. 171–174.
412. Legresy M. Characterization and kinetics of the crystallization of Al-Ni-Si amorphous alloys / M. Legresy, M. Audier, P. Guyot // Mat. Sci. Eng. – 1988. – V.97. – P. 385-390
413. Gögebakan M. Structure and crystallization kinetics of amorphous Al-Ni-Si alloy/ M. Gögebakan, M. Okumus // Mater. Sci.-Pol. - 2009. - V. 27, no. 2. - P. 79–87.
414. Raghavan V. Al-Fe-Si (aluminum-iron-silicon) / V. Raghavan // Phase Equilib. Diffus. – 2009. – V. 30, No. 4. – P. 184–188.
415. Gelatt C.D. Theory of bonding of transition metals to nontransition metals / C.D.Gelatt, A.R. Williams, V.L. Moruzzi // Phys. Rev. B. - 1983. - V. 4. – P. 2005-2013

РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Результати дослідження структури бінарних та потрійних розплавів алюмінію з перехідними металами та кремнієм свідчать про значний вплив на її формування мають два фактори: щільне некристалічне пакування та інтенсивність міжатомного зв'язку. Щільне некристалічне пакування атомів обумовлено необхідністю максимального заповнення об'єму в атомній системі, відсутністю направленості металічного зв'язку (високе КЧ) та більш високим розупорядкуванням рідкого стану, порівняно з кристалічним. При цьому у розплаві виникають різноманітні політетраедричні атомні кластери з ікосаедричною симетрією. Хімічне локальне впорядкування є результатом збереження при плавленні ковалентної складової між атомами Al та ПМ.

У попередніх розділах було показано, що на кривих експериментального СФ розплавів Al-ПМ, Al-ПМ₁-ПМ₂, Al-Si-ПМ (при $\chi_{Al} > 50$ ат.%) присутні дві характерні особливості: асиметрія другого піку та передпик в області малих значень вектора дифракції, які пов'язані із ІБП та середнім порядком у розплавах. Потрібно відмітити, що прояв цих особливостей СФ залежить від природи компонентів розплаву. Наприклад, специфічна форма другого піку характерна для рідких Fe, Ni, Co та Cu, де відсутній передпик на СФ. З іншого боку у розплавах Al-ПМ (ПМ = Co, Ni, Cu) присутній передпик за відсутності помітної асиметрії другого максимуму. У потрійних розплавах Al-ПМ₁-ПМ₂ та Al-Si-ПМ реалізуються і передпик, і асиметрія. Тому необхідним є з'ясування природи та особливостей формування щільного некристалічного пакування, а також хімічного локального впорядкування у досліджених металічних розплавах. Враховуючи конкуруючий характер хімічного локального атомного впорядкування та щільного некристалічного пакування, необхідно дослідити випадки, коли вони заважають реалізації один одного або узгоджуються між собою.

Результати проведених дифракційних досліджень показали, що для

рідкого Si та розплавів Al-Si (> 60 ат. % Si) на кривих СФ має місце наплив на правому схилі першого максимуму (побічний максимум). У літературі цю особливість СФ найчастіше пов'язують із неповною металізацією ковалентних взаємодій між атомами кремнію при плавленні. Проте це питання є дискусійним і потребує більш детального дослідження.

6.1. Природа побічного максимуму на СФ рідкого кремнію.

Під час плавлення алмазоподібна структура Si, яка характеризується $KЧ = 4$ та ковалентними зв'язками, трансформується у більш компактну рідину з $KЧ \approx 6$. На відміну від кристалічного, рідкий Si проявляє металічні властивості внаслідок руйнування sp^3 -ковалентних зв'язків. Однак, експериментальні дослідження показали, що у рідкому Si залишається деяка частка направлених міжатомних зв'язків. На це вказує форма СФ та ФПРА, на яких присутні особливості, що не характерні для металічних розплавів [416]: побічний максимум на правому схилі першого піку СФ та малоінтенсивний додатковий максимум на ФПРА при 0,39 нм. Ці особливості стають більш інтенсивними при переохолодженні [417]. Положення побічного максимуму на СФ співпадає із інтенсивним максимумом для аморфного Si, який характеризується ковалентною міжатомною взаємодією. Положення додаткового піку на ФПРА при 0,35–0,39 нм узгоджується із відстанню у кристалічному кремнію. МД моделювання рідкого Si в діапазоні від 1700 до 1100 К [418] показало, що при високих температурах локальна атомна структуру є комбінацією розмитих локальних атомних впорядкувань по типу алмазу та β -олова із перевагою останньої. Із пониженням температури (особливо при переохолодженні) починає переважати впорядкування по типу алмазу.

Нами було здійснено рентгенодифракційне дослідження Si при 1743 К.

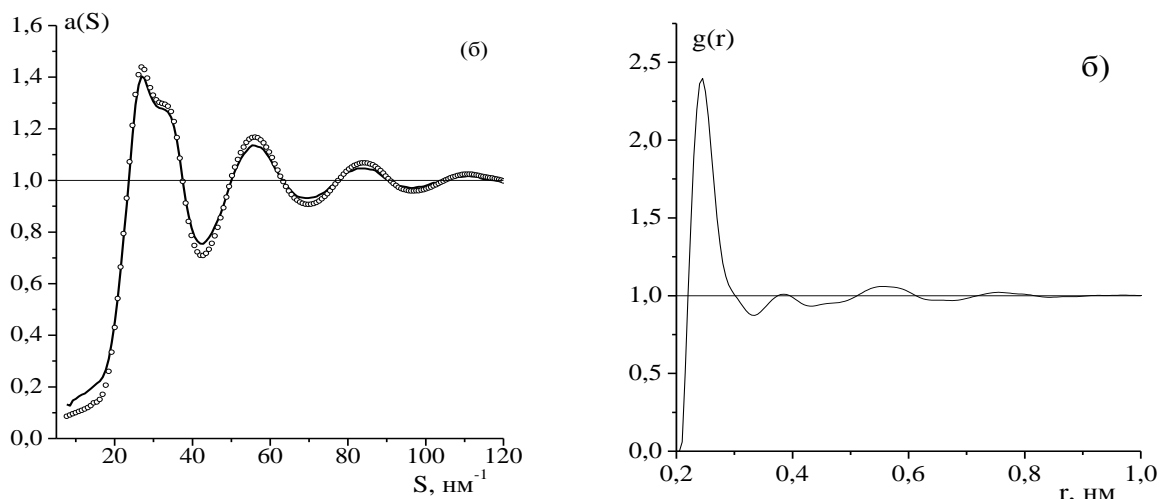


Рис. 6.1. Експериментальний (точки) та розрахований із ОМК моделі (лінія) СФ (а) та експериментальна ФПРА (б) для рідкого Si при 1743 К.

На експериментальних СФ та ФПРА (рис. 6.1.) присутні, згадані вище, додаткові максимуми. ФПРА характеризується гострим першим піком, а подальші осциляції швидко затухають, що узгоджується із припущенням про присутність направлених зв'язків у розплаві. Чітка перша координаційна сфера – це присутність ковалентної складової у найближчих міжатомних зв'язках, а швидке затухання осциляцій – розупорядкованість, яке виникає внаслідок відсутності щільного некристалічного пакування.

Для дослідження природи побічного максимуму на кривих СФ було здійснено моделювання рідкого Si методами ОМК та МД. Як видно, модельна крива СФ задовільно описує експериментальні дані відтворюючи особливості форми першого піку (рис.6.1а). У випадку МД-моделювання задовільне узгодження експериментального та модельного СФ було досягнуто при застосуванні потенціалу Стіллінжера-Вебера (рис.6.2)

Отримані ОМК та МД структурні моделі рідкого Si були проаналізовані на предмет розподілу КЧ та кута у зв'язках Si-Si-Si в першій координаційній сфері (від 0,2 до 0,3 нм). Обидві моделі дають КЧ близьке до 5,5 (МД – 5,5, ОМК - 5,8). Розподіл кутів $P(\theta)$ для ОМК моделі (рис.6.3) характеризується

двома піками при 58° та 95° . Для МД моделі пік при 58° практично відсутній на кривій $P(\theta)$, а основним є пік при 93° . Потрібно відмітити, що криві отримані $P(\theta)$ є досить розмитими і їх важко порівняти із кутами для кристалічних ґраток Si (4 найближчі сусіди, кут 109°) або β -олова (4+2 найближчі сусіди, кути $74,6^\circ$, 94° , $105,4^\circ$, $149,3^\circ$ та 180°). В той же час максимум при $\approx 94^\circ$ корелює із розподілом кутів для ґратки β -олова, що узгоджується із даними [418].

Згідно розподілу КЧ у першу координаційну сферу може потрапляти від 3 до 8 атомів, що зумовлює розмитість $P(\theta)$. Тому було здійснено розрахунок $P(\theta)$ із врахуванням 4 найближчих атомів. При цьому для ОМК моделі характерні піки при 105° та 58° , а для МД лише при 105° (рис.6.3б). Отримані

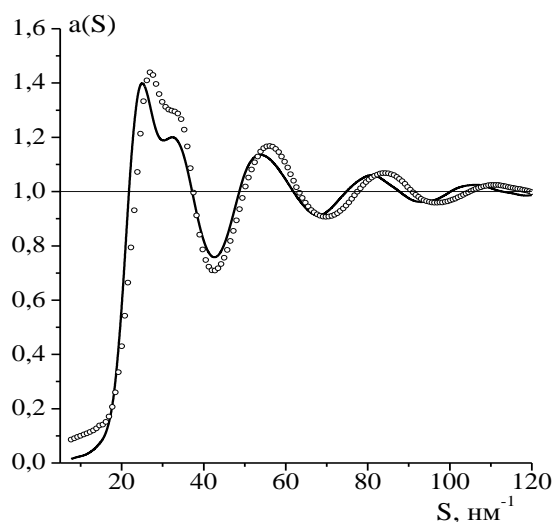


Рис. 6.2. Експериментальний (точки) та розрахований із МД моделі (лінія) СФ для рідкого Si при 1743 К.

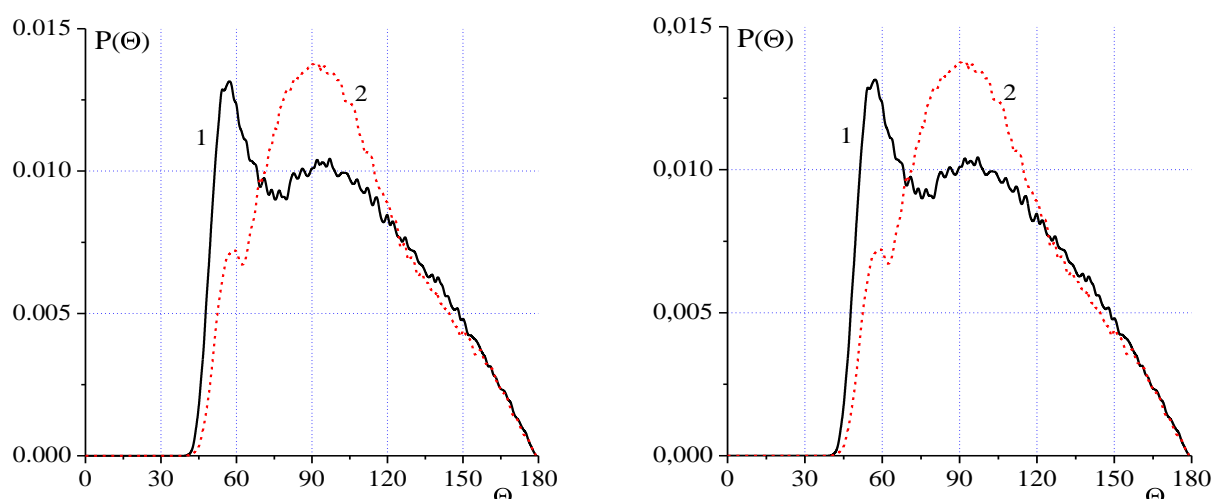


Рис. 6.3. Криві $P(\theta)$ розраховані при $R_{\max}=0,3$ нм (а) та для найближчих чотирьох сусідів (КЧ = 4) (б) у структурних ОМК (1) та МД (2) моделях рідкого Si при 1743 К.

дані вказують на реалізацію тетраедричного впорядкування у найближчому оточенні атомів рідкого Si, яке розмите тепловим рухом. Аналіз моделей методом Вороного-Делоне показує низьку щільність атомного пакування (значення $\langle K_{\text{CF}} \rangle$ становить 0,632 для МД та 0,640 для ОМК, σ дорівнює 5,7 % для МД та 5,6 для ОМК). Це зумовлено тим, що зв'язки ковалентного типу перешкоджають формуванню щільного некристалічного пакування.

Для встановлення взаємозв'язку між особливостями кривих СФ та ФПРА рідкого Si та наявністю ковалентної складової у міжатомному зв'язку, отримані структурні моделі були розбиті на дві підсистеми: атоми, які мають сусідів на відстані меншій ніж 0,235 нм (найкоротша відстань між атомами у кристалічному кремнії) - тип С ("covalent-bonding") та інші атоми – тип М ("metal-bonding"). Таким чином, рідкий Si розглядався як псевдобінарна атомна система. В рамках формалізму Фабера-Займана були розраховані парціальні СФ $a_{\text{CC}}(S)$, $a_{\text{CM}}(S)$ та $a_{\text{MM}}(S)$ (рис. 6.4). Для ОМК та МД моделей основний пік на $a_{\text{CC}}(S)$ співпадає із побічним максимумом на загальному СФ. Положення основних піків на $a_{\text{CM}}(S)$ та $a_{\text{MM}}(S)$ узгоджуються із основним

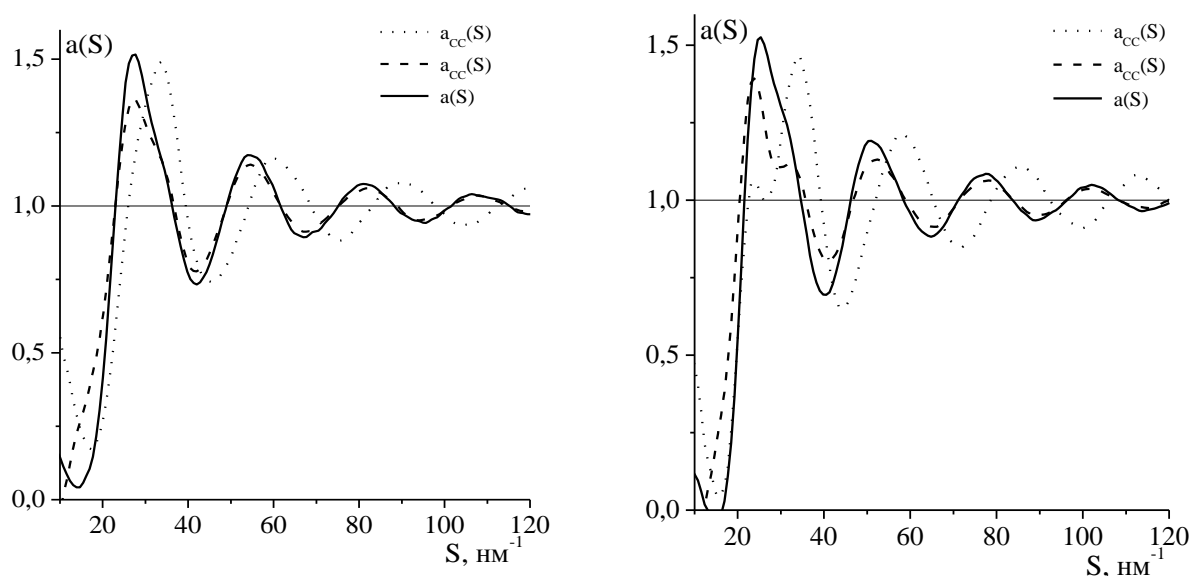


Рис. 6.4. Загальний $a(S)$ та парціальні криві $a_{\text{CC}}(S)$, $a_{\text{MM}}(S)$, які розраховані із структурних ОМК (1) та МД (2) моделей рідкого кремнію при 1743 К.

піком на експериментальній кривій СФ (рис. 6.1). Аналіз параметрів ПВ показав, що для “ковалентно-зв’язаної” підсистеми характерна менша щільність атомного пакування.

Потрібно відмітити, що поділ структурної моделі на дві підсистеми (“ковалентно-зв’язану” та “металічно-зв’язану”) є відносним, оскільки в даному випадку основним критерієм є довжина міжатомної відстані. Разом з тим, отриманий результат вказує на те, що побічний максимум обумовлений існуванням в рідкому Si підсистеми атомів з більш короткими, у порівнянні з експериментальним значенням R_1 , відстанями як результат наявності ковалентної складової в міжатомному зв’язку.

Таким чином, можна зробити висновок, що існування побічного максимуму на СФ розплавів Al-Si (> 60 ат. % Si) є результатом збереження ковалентної складової у взаємодії між атомами Si.

6.2. Взаємозв’язок структурних та термодинамічних характеристик металічних розплавів.

6.2.1. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ (Mn, Fe, Ni, Co, Cu) із використанням структурних даних.

У розділі 3 було показано, що додавання 3d-перехідного металу (Mn, Fe, Ni, Co, Cu) до рідкого Al та бінарних розплавів на його основі зумовлює значні зміни їх структури. Наприклад, при збільшенні вмісту ПМ відбувається суттєве зменшення найближчої міжатомної відстані (R_1) в бінарних розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) (див. табл. 3.1, 3.3, 3.6, 3.9 та 3.12). Потрібно відмітити, що скорочення величини R_1 залежить від природи ПМ і узгоджується з результатами дослідження ентальпії змішування розплавів Al-ПМ [268,419,420]. Тому було розглянуто вплив природи ПМ на структуру розплавів Al-ПМ, а також взаємозв’язок між їх термодинамічними та структурними характеристиками. Для цього було здійснено моделювання

концентраційної залежності ентальпій змішування бінарних розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Ni, Co) в рамках методу МІАР [421].

При моделюванні термодинамічних характеристик металічних розплавів методом МІАР ключовим питанням є вибір набору асоціатів, який, нажаль, не завжди є очевидним. Як правило, при виборі використовують діаграми стану досліджуваної бінарної системи: типи інтерметалічних сполук та їх стабільність. Однак цей вибір не завжди очевидний. Наприклад, при моделюванні термодинамічних властивостей розплавів Al-Fe припускали існування різних наборів асоціатів: Al_3Fe [272], $FeAl+FeAl_2+FeAl_3+Fe_2Al_5$ [422], $FeAl+FeAl_2+FeAl_5$ [423] і для всіх випадків досягалося задовільне узгодження між експериментальними та розрахованими результатами. На наш погляд, для більш обґрунтованого вибору асоціатів необхідне використання інформації по дослідженню ближнього порядку у розплавах, що встановити взаємозв'язок їх структури та термодинамічних властивостей.

Був проведений порівняльний аналіз структурних характеристик розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). На рис. 6.5а представлено концентраційні залежності значення R_1 при температурах на 50 К вище лінії ліквідус. Найбільше скорочення міжатомної відстані спостерігається для розплавів Al-Ni, Al-Co, а найменше – для Al-Mn. Згідно даних, представлених у роботах [268,419,420], в ряду Al-Mn \rightarrow Al-Fe \rightarrow Al-Co \rightarrow Al-Ni спостерігається поступове зростання екзотермічності ентальпій змішування. При заповненні 3d-зони ПМ збільшується акцептуюча здатність і стає більш інтенсивною взаємодія у парах Al-ПМ. Якщо 3d-зона повністю заповнена, як для Cu, то акцептуюча здатність атомів ПМ суттєво зменшується, що зумовлює, наприклад, зменшення (за абсолютною величиною) значення ентальпій змішування розплавів Al-Cu [214].

Раніше було показано, що найкоротші міжатомні відстані в розплавах Al-ПМ реалізуються саме між атомами Al та ПМ.

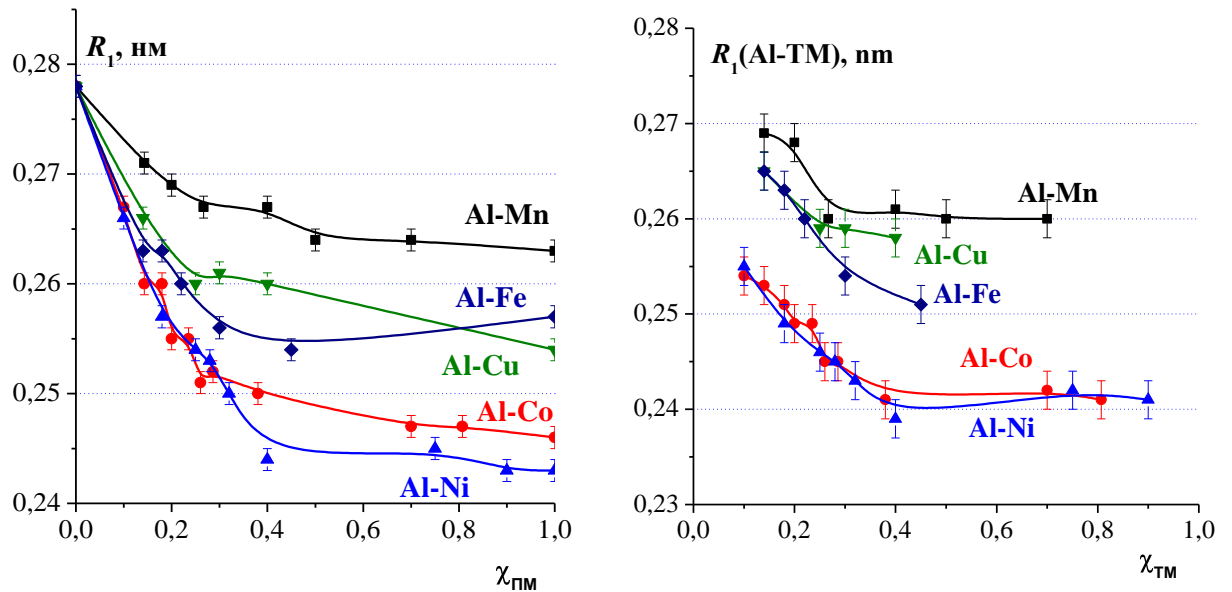


Рис. 6.5. Концентраційна залежність R_1 (а) та $R_1(Al-ПМ)$ (б) для бінарних розплавів Al-ПМ.

Як видно, значення $R_1(Al-ПМ)$ для розплавів Al-Co та Al-Ni близькі та помітно відрізняються від Al-Mn, Al-Fe, Al-Cu (рис.6.5б). Отже взаємодія між різносортовними атомами в розплавах Al-Co та Al-Ni більш суттєво впливає на формування їх локальної атомної структури.

Хімічна природа локального порядку в розплавах Al-ПМ також проявляється і на кривих розподілів кута у зв'язках ПМ-Al-ПМ, ПМ-ПМ-ПМ, що наведені на рис. 6.6 для розплавів з близьким вмістом Al (≈ 75 ат.%). Можна відмітити зменшення співвідношення висот першого та другого піків на кривих $P(\theta)$ в ряду $Al_{75}Cu_{25} \rightarrow Al_{73,5}Mn_{26,5} \rightarrow Al_{78}Mn_{22} \rightarrow Al_{76,5}Co_{23,5} \rightarrow Al_{75}Ni_{25}$. При цьому, для останніх двох розплавів пік при $\sim 108^\circ$ стає домінуючим. Як було показано раніше, для рідких металів із щільним некристалічним пакуванням атомів на кривих $P(\theta)$ мають місце чіткі піки при $\sim 58^\circ$ (більш високий) та $\sim 108^\circ$, що спостерігається для розплаву $Al_{75}Cu_{25}$ (рис.6.6). З іншого боку, чим чіткіше виражений хімічний локальний порядок у розплаві (переважаюча координація атомів ПМ атомами Al), тим менша кількість контактів ПМ-ПМ, що приводить до зменшення висоти піку на $P(\theta)$ у зв'язках ПМ-Al-ПМ та ПМ-ПМ-ПМ при $\sim 58^\circ$ та збільшення при $\sim 108^\circ$ для розплавів Al-ПМ в ряду $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$.

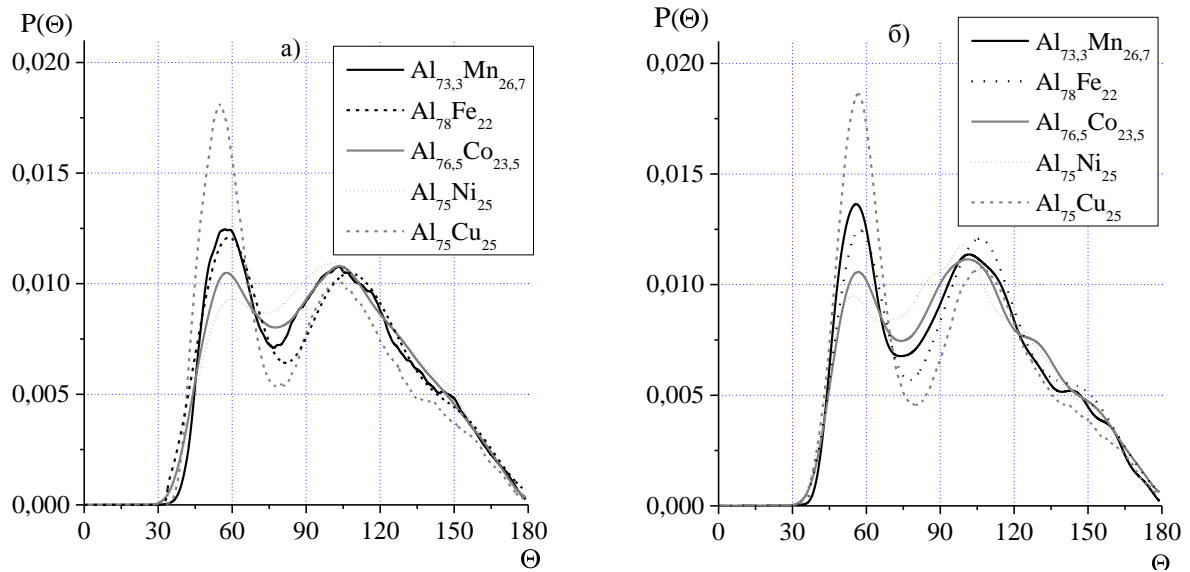


Рис. 6.6. Криві розподілу кутів у зв'язках ПМ-АІ-ПМ (а), ПМ-ПМ-ПМ (б) для розплавів АІ-ПМ (ПМ = Мп, Fe, Со, Ні, Сu) з близьким вмістом АІ.

У розділі 3 також було показано, що у розплавах АІ-Сu має місце перевага у координацій атомів Сu-Сu, в той час як для бінарних розплавів АІ-ПМ (ПМ = Мп, Fe, Ні, Со) переважає координація різносортих атомів. Було зроблено висновок, що взаємодія між різносортих атомами у розплавах АІ-Сu менш інтенсивна і її роль у формуванні локального порядку є слабшою порівняно із розплавами інших досліджених бінарних систем АІ-ПМ [424].

Як було показано раніше, щільне некристалічне пакування у розплавах пов'язано із існуванням політетраедричних кластерів, основним елементом яких є декаедр (елемент ікосаедру). Для зручності, у таблиці 6.1 наведено кількість атомів (ζ), які беруть участь у формуванні вказаних кластерів в розплавах АІ-ПМ при температурах поблизу лінії ліквідус (відповідні дані були представлені у табл. 3.5, 3.8, 3.11 та 3.14). Порівняння отриманих результатів показує, що для розплавів АІ-Fe та АІ-Мп має місце високе значення ζ у порівнянні з розплавами АІ-Со та АІ-Ні. Для розплавів АІ-Сu реалізується проміжний результат. Таким чином, більш сильна взаємодія між різносортих атомами у розплавах АІ-Со та АІ-Ні перешкоджає формуванню щільного некристалічного пакування.

Таблиця 6.1. Кількість атомів у політетраедричних кластерах у ОМК-моделях розплавів Al-ПМ при температурах на ~ 50 К вище ліквідус.

Al-Mn		Al-Fe		Al-Co		Al-Ni		Al-Cu	
x_{Mn} , ат %	ζ , %	x_{Fe}	ζ , %	x_{Co}	ζ , %	x_{Ni}	Z, %	x_{Cu}	ζ , %
0	$4,5 \pm 0,5$	14	5,0	10	6,5	10	4,0	14	4,0
14	7,0	18	10,5	14	7,0	18	3,5	25	5,0
20	7,5	22	11,0	18	6,0	25	3,5	30	7,5
26,5	7,5	30	13,0	20	6,0	28	6,0	40	7,0
40	8,5	100	11,5	23,5	6,5	32	4,0	100	11,5
50	11,0			26	6,5	40	2,0		
70	7,5			28,5	6,5	75	9,5		
100	8,5			80,5	9,5	90	9,0		
				100	10,5	100	9,5		

Додатково був проведений аналіз складу політетраедричних кластерів ікосаедричного типу в розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) з використанням отриманих структурних моделей. На рис. 6.7 показано залежність відхилень вмісту атомів ПМ у відповідних кластерах від їх вмісту у досліджених розплавах.

Для розплавів Al-Fe, Al-Mn спостерігаються невеликі додатні відхилення від адитивності, що свідчить про збагачення політетраедричних кластерів атомами ПМ як результат узгодженості між щільним некристалічним пакуванням атомів та хімічним локальним впорядкуванням. Підсилення взаємодії між атомами Al та ПМ

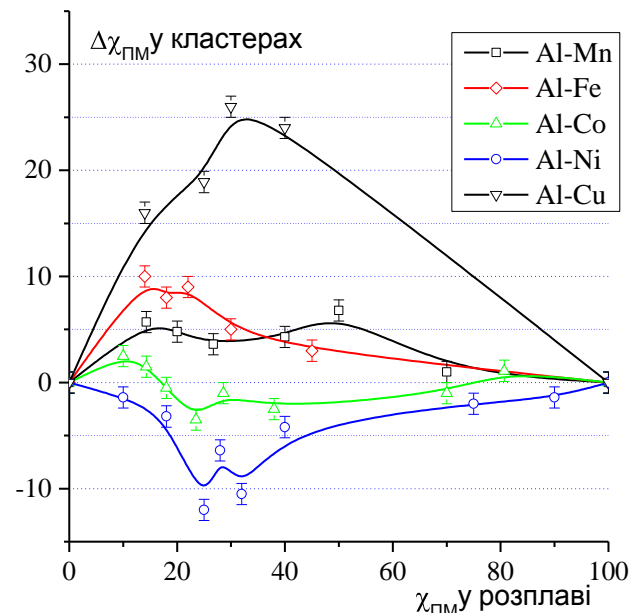


Рис. 6.7 Концентраційна залежність відхилення вмісту ПМ у політетраедричних кластерах у структурних моделях розплавів Al-ПМ.

призводить до зменшення відхилень від адитивної залежності для розплавів

Al-Co і, навіть, від'ємних відхилень для розплавів Al-Ni. На наш погляд, в останньому випадку висока інтенсивність гетероатомних взаємодій не дозволяють реалізуватися політетраедричному атомному впорядкуванню в найближчому оточенні атомів нікелю. Для розплавів Al-Cu спостерігається збагачення політетраедричних кластерів атомами міді порівняно із стехіометричним складом. Це пов'язано із збільшенням довжини зв'язку між атомами Al та ПМ, а також відмінністю у хімічному локальному впорядкуванні – має місце переважаюча координація Cu-Cu.

При моделюванні термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Ni, Co, Cu) було враховано, що їх екстремальні значення $\Delta H_{\text{зміш}}$ знаходяться поблизу складу з вмістом 50 % ат. ПМ. Це дозволило припустити наявність асоціату типу АПМ. Для розплавів системи Al-Mn необхідно враховувати наявність асоціатів збагачених алюмінієм, оскільки існує подібність між локальною атомною структурою розплавів та відповідних кристалічних фаз при вмісті Al > 50 ат. %. Також було враховано, що гетероатомна координація та політетраедричне впорядкування в розплавах Al-Mn корелює із локальним порядком у кристалічних фазах Al_6Mn , $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$, $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ та $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$.

Було розглянуто декілька варіантів наборів асоціатів для моделювання розплавів системи $\text{Al}_6\text{Mn}+\text{AlMn}$, $\text{Al}_4\text{Mn}+\text{Al}_2\text{Mn}+\text{AlMn}$. Найкраща відповідність розрахованих та Al-Mn: $\text{Al}_5\text{Mn}+\text{Al}_2\text{Mn}+\text{AlMn}$, $\text{Al}_5\text{Mn}+\text{AlMn}$, $\text{Al}_4\text{Mn}+\text{AlMn}$, експериментальних [425] значень інтегральних ентальпій змішування розплавів досягається для комбінації $\text{Al}_4\text{Mn}+\text{AlMn}$ (рис. 6.8а). Отримані значення ентальпії та ентропії утворення $\Delta_f H_{\text{AlMn}} = -58,8$, $\Delta_f H_{\text{Al}_4\text{Mn}} = -70,0$ кДж/моль, $\Delta_f S_{\text{AlMn}} = -16,1$, $\Delta_f S_{\text{Al}_4\text{Mn}} = -15,2$ Дж/К·моль узгоджуються з даними [426], що вказує на коректність вибору асоціатів.

При моделюванні розплавів системи Al-Fe було подібність ближнього порядку розплавів та кристалічних фаз Al_9Fe_2 , Al_3Fe ($Al_{13}Fe_4$), Al_2Fe и Al_5Fe_2 (наявність політетраедричних кластерів ікосаедричної симетрії), що передбачало можливість присутності асоціатів: Al_5Fe , Al_3Fe и Al_2Fe . Було розглянуто моделювання різних комбінацій вказаних типів асоціатів із асоціатом AlFe. Найкраща узгодженість між експериментальними [268] та розрахованими значеннями ентальпії змішування розплавів досягається для набору асоціатів $Al_5Fe+Al_2Fe+AlFe$ (рис.6.8б). Із даних моделювання були

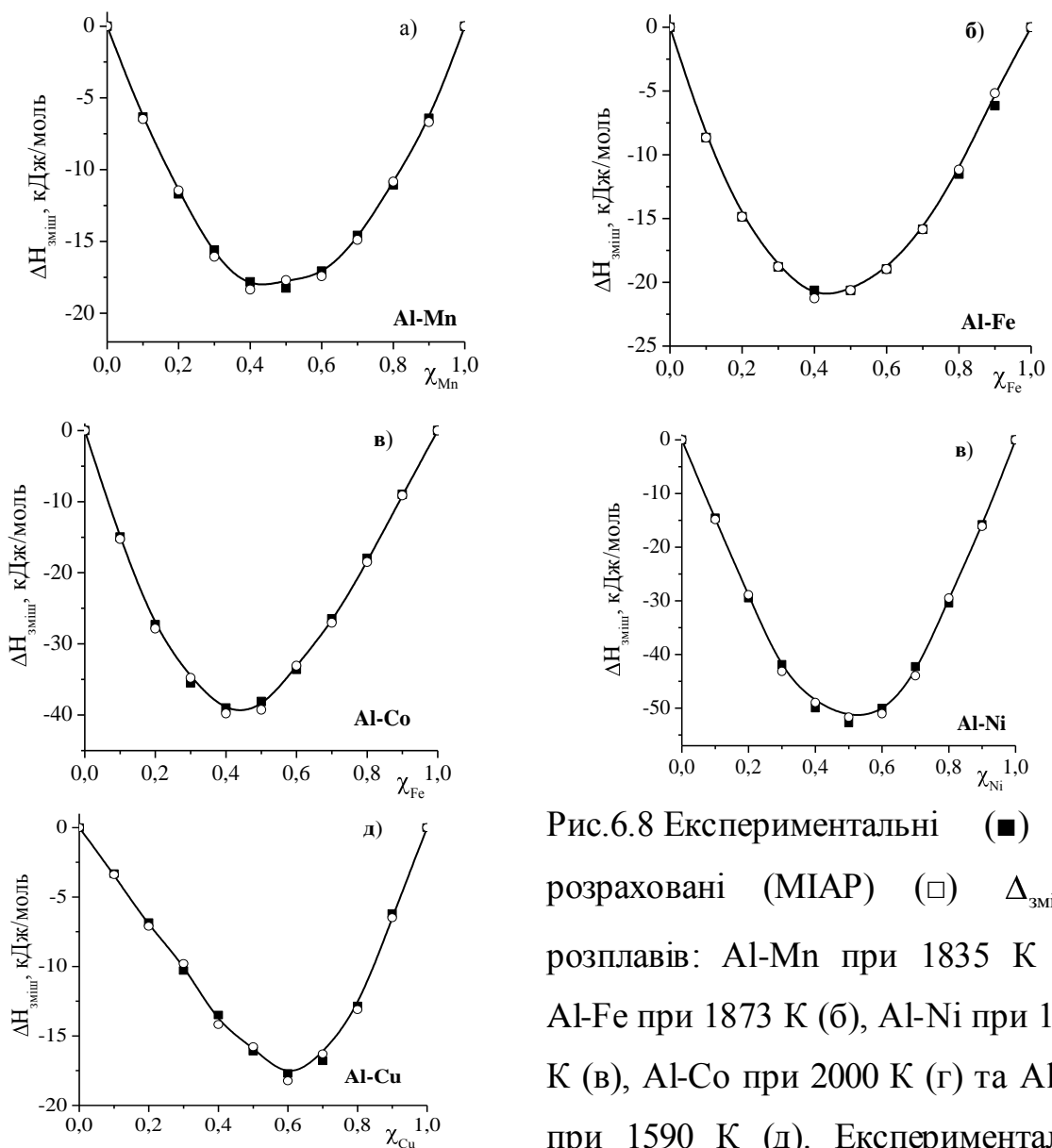


Рис.6.8 Експериментальні (■) та розраховані (□) $\Delta_{zmish}H$ розплавів: Al-Mn при 1835 К (а), Al-Fe при 1873 К (б), Al-Ni при 1575 К (в), Al-Co при 2000 К (г) та Al-Cu при 1590 К (д). Експериментальні дані були взяті із [268,419,425].

отримані значення ентальпії та ентропії утворення асоціатів Al_5Fe , Al_2Fe та $AlFe$ (див. табл. 6.1). Із отриманих даних видно, що ентальпії утворення практично співпадають із відповідними величинами представленими в [427]. З іншого боку, узгодженість між значеннями ентропії утворення асоціатів, отриманими при моделюванні та літературними даними є гіршою, що може бути обумовлена різними температурами дослідження.

Таблиця 6.2 Ентальпії та ентропії утворення асоціатів.

Асоціат	$\Delta_f H$, кДж/моль [літературні дані]	$\Delta_f H$, кДж/моль [власні дані]	$\Delta_f S$, Дж/моль·К [літературні дані]	$\Delta_f S$, Дж/моль·К [власні дані]
Al_5Fe	-56,2 [427]	-56,2	-16,7 [427]	-8,1
Al_2Fe	-73,1	-73,2	-21,8	-13,2
$AlFe$	-95,7	-95,7	-32,2	-15,6
$AlCo$	-	-116,0	-	-36,7
Al_2Co	-	-110,1	-	-22,7
$AlNi$	-129,3 [428] -127,0 [429]	-127,0	-37,3 [427] -28,7 [429]	-37,0

Як було показано вище, для розплавів $Al-Co$ та $Al-Ni$ характерним є посилення взаємодії у парах $Al-ПМ$ порівняно з розплавами $Al-Mn$ та $Al-Fe$, що передбачає зменшення ролі політетраедричного пакування в локальному оточенні атомів. Тому при моделюванні термодинамічних властивостей обох розплавів враховувалося існування лише одного асоціату типу $AlПМ$. Такий підхід повністю себе виправдав у випадку розплавів $AlNi$, де було отримано задовільне узгодження між експериментом та моделлю (рис.6.8 г). Для розплавів $Al-Co$ такий підхід приводить до розбіжності $\sim 18\%$.

Таку розбіжність можна пояснити тим, що для розплавів $Al-Co$ більш помітна роль щільного пакування атомів при формуванні ближнього порядку (у порівнянні із розплавами $Al-Ni$), що проявляється у більшому вмісті політетраедричних кластерів. Тому при моделюванні розплавів $Al-Co$ необхідно враховувати існування асоціатів, які відповідають інтерметалічним сполукам Al_9Co_2 , Al_5Co_2 та $Al_{13}Co_4$ з вираженим локальним політетраедричним пакуванням атомів: Al_4Co , Al_2Co та Al_3Co . Найкраще

узгодження даних було отримано для набору асоціатів $\text{AlCo} + \text{Al}_2\text{Co}$ (рис.6.8 в). Наведені в таблиці 6.2 значення ентальпії та ентропії утворення асоціатів розрахованих при моделюванні розплавів Al-Co та Al-Ni вказують на задовільне узгодження значень $\Delta_f H$ та $\Delta_f S$ з літературними даними.

При моделюванні термодинамічних властивостей розплавів Al-Cu було враховано специфіку їх локального атомного впорядкування: менший вплив гетероатомних взаємодій та перевага координації Cu-Cu (особливо в політетраедричних кластерах). Тому при виборі набору асоціатів потрібно було враховувати наявність асоціату, який відповідає інтерметаліду AlCu_2 . Було розглянуто декілька варіантів набору асоціатів: $\text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlCu} + \text{AlCu}_2$, $\text{Al}_3\text{Cu} + \text{AlCu} + \text{AlCu}_2$ та $\text{AlCu} + \text{AlCu}_2$. Найкраща узгодженість між експериментом [399] та результатами моделювання була досягнута для останнього варіанту. При моделюванні було отримано наступні значення ентальпії та ентропії утворення $\Delta_f H_{\text{AlCu}} = -40,0$, $\Delta_f H_{\text{AlCu}_2} = -71,9$ кДж/моль, $\Delta_f S_{\text{AlCu}} = -10,0$, $\Delta_f S_{\text{AlCu}_2} = -16,3$ Дж/К·моль. Можна відмітити, що для асоціату AlCu_2 характерне більш від'ємне значення $\Delta_f H$, тобто він є більш енергетично вигідним порівняно з AlCu . Отримана інформація підкреслює відмінність структури та термодинамічних властивостей розплавів Al-Cu порівняно із іншими дослідженими розплавами систем Al-ПМ .

Проведене дослідження дозволяє зробити ряд узагальнень. Показано взаємозв'язок термодинамічних та структурних властивостей розплавів бінарних систем Al-ПМ (Mn , Fe , Co , Ni , Cu). При переході від розплавів Al-Mn до Al-Ni зростає роль енергетичного фактора, що асоціюється з посиленням взаємодії у парах Al-ПМ . Як результат збільшуються екстремальні значення інтегральної ентальпії змішування та зростає ступінь хімічного локального впорядкування в розплавах Al-ПМ . Результати моделювання термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ також вказують на зростання ролі асоціату AlПМ в ряду $\text{Al-Mn} \rightarrow \text{Al-Fe} \rightarrow \text{Al-}$

Co \rightarrow Al-Ni. Показано відмінність структурних властивостей розплавів Al-Cu порівняно із іншими дослідженими бінарними розплавами. При переході від Al-Ni до Al-Cu зменшується інтенсивність гетероатомних взаємодій та змінюється тип хімічного локального впорядкування як результат посилення впливу координації Cu-Cu на формування структури розплавів.

6.2.2. Розрахунок кривих інтенсивності потрійних розплавів на основі експериментальних даних для граничних бінарних розплавів.

Під час аналізу локального атомного впорядкування у розплавах потрійних систем Al-ПМ-Si (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) (див. розділ 5) було зроблено висновок про значну подібність структурних характеристик потрійних та відповідних їм бінарних Al-ПМ розплавів в концентраційній області із переважаючим вмістом Al. Також було показано, що збільшення вмісту кремнію помітно впливає на локальну атомну структуру розплавів Al-ПМ-Si. Отриманий результат може свідчити про наявність у потрійних певних мікрогруповувань (структурних мотивів), що притаманні граничним бінарним розплавам Al-ПМ, Al-Si та ПМ-Si. Вплив таких структурних утворень на локальну структуру потрійного розплаву залежить від вмісту компонентів та інтенсивності взаємодії між ними. З іншого боку, у потрійних розплавах можуть міститися структурні мотиви, які не характерні для граничних бінарних. У такому разі формування локального атомного впорядкування уже не можна звести лише до парних взаємодій.

Для з'ясування цього питання було здійснено моделювання кривих інтенсивності потрійних розплавів, використовуючи експериментальні КІ розплавів граничних систем. При цьому було реалізовано підхід, який використовується в геометричних методах (Колера, Коліне та Муггіану [430]) розрахунку ентальпії та вільної енергії Гіббса змішування потрійних систем з використанням відповідних значень для граничних бінарних розплавів. Згідно цих методів за допомогою геометричних принципів

(рис. 6.9) обираються склади граничних бінарних розплавів, на основі експериментальних значень $\Delta G_{\text{зміш}}$ та $\Delta H_{\text{зміш}}$ яких розраховуються відповідні характеристики потрійного розплаву. Формули розрахунку наведені у [430].

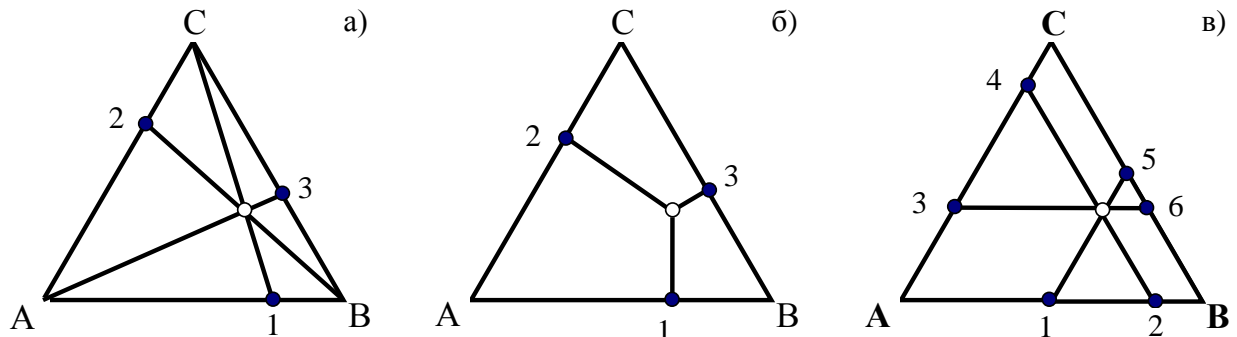


Рис. 6.9 Вибір складів граничних бінарних розплавів за методами Колера (б), Муггіану (б) та Коліне (в): ● - бінарні розплави, ○ - потрійний розплав.

Аналогічно методам Колера, Муггіану для розрахунку КІ потрійного розплаву ($I_{ABC}(S)$) використовувалось рівняння:

$$I_{ABC}(S) = aI_{AB}(S) + bI_{AC}(S) + cI_{BC}(S), \quad (6.1)$$

де $I_{AB}(S)$, $I_{AC}(S)$, $I_{BC}(S)$ - експериментальні КІ граничних бінарних розплавів 1, 2, 3 (рис. 6.9 а,б), відповідно, а a , b , c вагові коефіцієнти, для яких застосовується умова нормування $a + b + c = 1$. При розрахунку коефіцієнтів також було враховано матеріальний баланс:

$$\begin{aligned} a \cdot \chi_{AB}(A) + b \cdot \chi_{AC}(A) &= x \\ a \cdot \chi_{AB}(B) + c \cdot \chi_{BC}(B) &= y \\ b \cdot \chi_{AC}(C) + c \cdot \chi_{BC}(A) &= z \end{aligned} \quad (6.2)$$

де a , b , c – коефіцієнти з рівн. (6.1), а $\chi_{ij}(i)$ - мольна частка i -го компонента в граничному бінарному сплаві ij . На основі геометричних принципів (рис. 6.9 а,б) умови нормування та рівнянь (6.2) були знайдені коефіцієнти a , b , c . Для метода Колера вони задаються співвідношеннями:

$$a = 1/2 (x + y), \quad b = 1/2 (x + z), \quad c = 1/2 (y + z) \quad (6.3)$$

а в методі Муггіану розраховуються згідно:

$$a = D_a/D, b = D_b/D, c = D_c/D \quad (6.4),$$

$$\text{де } D = \begin{pmatrix} 1+x-y & 1+x-z & 0 \\ 1-x+y & 0 & 1+y-z \\ 0 & 1-x+z & 1-y+z \end{pmatrix}, \quad D_a = \begin{pmatrix} 2x & 1+x-z & 0 \\ 2y & 0 & 1+y-z \\ 2z & 1-x+z & 1-y+z \end{pmatrix},$$

$$D_b = \begin{pmatrix} 1+x-y & 2x & 0 \\ 1-x+y & 2y & 1+y-z \\ 0 & 2z & 1-y+z \end{pmatrix}, \quad D_c = \begin{pmatrix} 1+x-y & 1+x-z & 2x \\ 1-x+y & 0 & 2y \\ 0 & 1-x+z & 2z \end{pmatrix}$$

Згідно методики Коліне для розрахунку КІ використовували рівняння:

$$I_{ABC}(S) = aI_{AB}(S) + bI_{BA}(S) + cI_{AC}(S) + dI_{CA}(S) + eI_{BC}(S) + fI_{CB}(S) + cI_{BC}(S) \quad (6.5)$$

де $I_{AB}(S)$, $I_{BA}(S)$, $I_{AC}(S)$, $I_{CA}(S)$, $I_{BC}(S)$, $I_{CB}(S)$ - експериментальні КІ граничних бінарних розплавів 1, 2, 3, 4, 5, 6 (рис. 6.9 в), відповідно.

Використавши умову нормування та матеріального балансу отримуємо:

$$\begin{aligned} a \cdot \chi_{AB}(A) + b\chi_{BA}(A) + c \cdot \chi_{AC}(A) + d \cdot \chi_{CA}(A) &= x \\ a \cdot \chi_{AB}(B) + b\chi_{BA}(B) + e \cdot \chi_{BC}(B) + f \cdot \chi_{CB}(B) &= y \\ c \cdot \chi_{AC}(C) + d \cdot \chi_{CA}(C) + e \cdot \chi_{BC}(C) + f \cdot \chi_{CB}(C) &= z \end{aligned} \quad (6.6)$$

де a, b, c, d, e, f - коефіцієнти з рівн. (6.5), а $\chi_{XY}(i)$ - мольна частка i -го компонента у розплаві XY (рис. 6.9 в). Врахувавши умову, що $a=b, c=d, e=f$ отримуємо значення коефіцієнтів для рівн. (6.5):

$$a = b = D_a/D, c = d = D_b/D, e = f = D_c/D \quad (6.7),$$

$$\text{де } D = \begin{pmatrix} 1+x-y & 1+x-z & 0 \\ 1-x+y & 0 & 1+y-z \\ 0 & 1-x+z & 1-y+z \end{pmatrix}, \quad D_a = \begin{pmatrix} x & 1+x-z & 0 \\ y & 0 & 1+y-z \\ z & 1-x+z & 1-y+z \end{pmatrix},$$

$$D_b = \begin{pmatrix} 1+x-y & x & 0 \\ 1-x+y & y & 1+y-z \\ 0 & z & 1-y+z \end{pmatrix}, \quad D_c = \begin{pmatrix} 1+x-y & 1+x-z & x \\ 1-x+y & 0 & y \\ 0 & 1-x+z & z \end{pmatrix}$$

Для розрахунку КІ розплавів Al-Si-Co, Al-Si-Ni, Al-Si-Fe, Al-Si-Mn та

Al-Mn-Ni, за описаними методиками, були використані отримані у цій роботі експериментальні КІ для розплавів Al-Co [287], Al-Ni [306], Al-Fe [278], Al-Mn [266], Al-Si [392], Ni-Si [395], Fe-Si [278] та Ni-Mn [431]. Експериментальні дані для розплавів Co-Si були взяті із [432]. В якості кількісного параметра відхилення розрахованих $I^C(S)$ та експериментальних $I^E(S)$ кривих КІ було застосовано нев'язку:

$$\chi^2 = \sum_i^n (I^E(S_i) - I^C(S_i))^2 / n \quad (6.8)$$

де n – кількість точок на експериментальній КІ. Найкраще узгодження (табл. 6.3) між розрахованими та експериментальними КІ для розплаву $Al_{80}Mn_{14,5}Ni_{5,5}$ та розплавів Al-Si-Fe, Al-Si-Ni досягається при застосуванні методу Колера, для розплавів Al-Si-Co – методу Муггіану.

Таблиця 6.3 Значення нев'язки (χ^2) між експериментальними та розрахованими кривими КІ.

Склад	Колер	Коліне	Муггіану
$Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$	<u>14,7</u> *	17,6	32,1*
$Al_{70}Si_{16}Fe_{14}$	<u>22</u>	34,3	45,7
$Al_{76}Si_{10}Fe_{14}$	52,9	27,5	<u>27,4</u>
$Al_{82}Si_4Fe_{14}$	<u>6,6</u>	27,4	25,6
$Al_{70}Si_{20}Co_{10}$	<u>39,9</u>	64,1	50,6
$Al_{74}Si_{12}Co_{14}$	156,1	101,2	<u>89,3</u>
$Al_{76}Si_{10}Co_{14}$	35,3	20,9	<u>8,3</u>
$Al_{82}Si_4Co_{14}$	21,4	120,8	<u>4,5</u>
$Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$	10,7	5,0	<u>3,1</u>
$Al_{72}Si_{14}Ni_{10}$	<u>14,3</u>	18,4	29,4
$Al_{75}Si_{11}Ni_{10}$	24,5	<u>7,4</u>	9,7
$Al_{82}Si_4Ni_{10}$	<u>92,9</u>	120,8	126,7
$Al_{80}Mn_{14,5}Ni_{5,5}$	<u>85,9</u>	110,8	106,4

* максимальні значення виділенні курсивом, а мінімальні – підкресленням.

На рис. 6.10 показано експериментальні та розраховані криві КІ для

розплавів Al-Si-Fe (а), Al-Si-Co (б), Al-Si-Ni (в) та Al-Mn-Ni (г). Можна відмітити, що, незважаючи на метод опису та величину нев'язки, для всіх досліджених розплавів найгірше узгодження між експериментальними та модельними КІ спостерігається в області передпіку. Із отриманих даних можна зробити висновок, що в першому наближенні локальна атомна структура потрійних розплавів може бути описана в рамках адитивності парних взаємодій. Значні розходження між експериментальними та розрахованими КІ в області передпіку вказують на присутність у потрійних розплавах атомного впорядкування обумовленого потрійними взаємодіями.

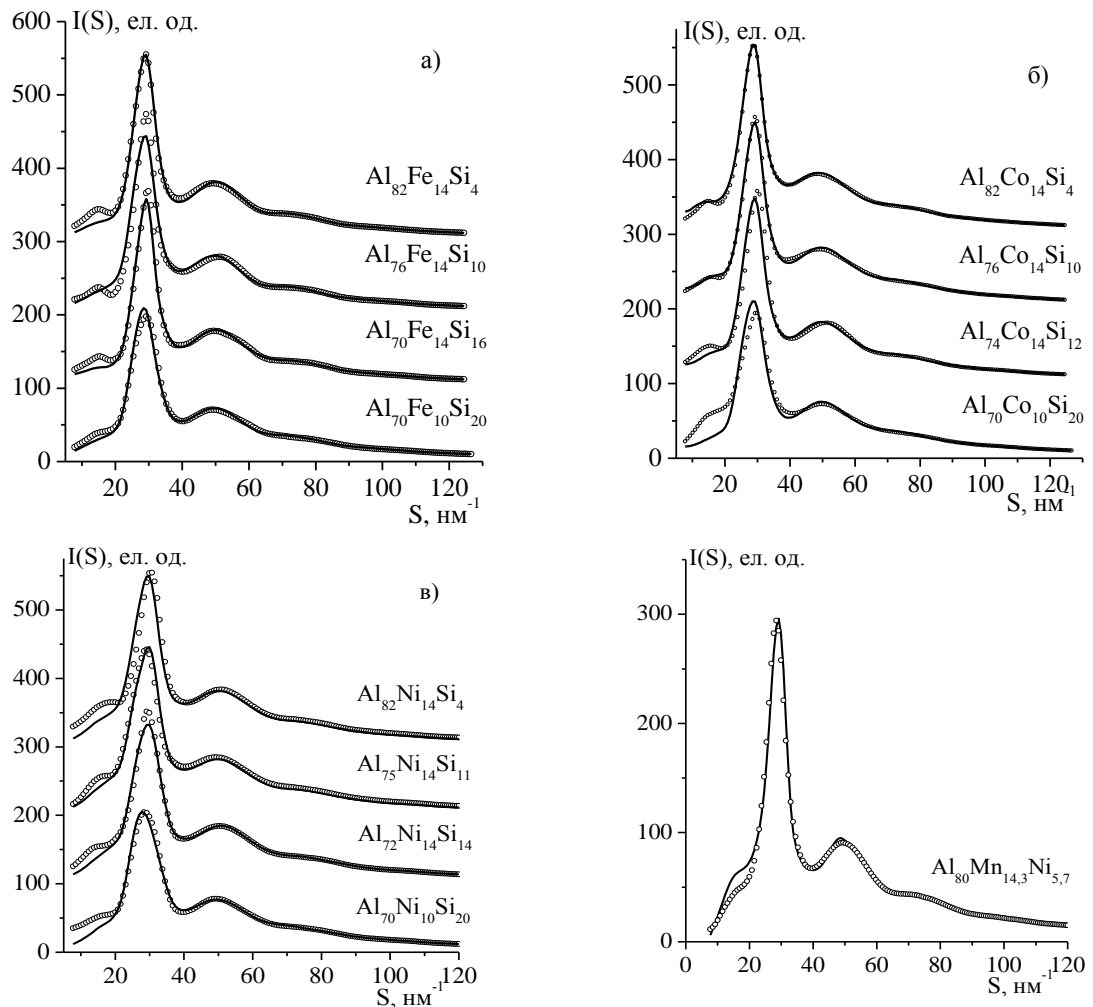


Рис. 6.10. Експериментальні (точки) та модельні (лінії), розраховані за методом Колера (а, г), Муггіану (б) та Коліне (в), КІ потрійних розплавів.

Розглянемо це питання більш детально на прикладі розплавів Al-Si-Fe, Al-Si-Ni, Al-Mn-Ni та їх граничних бінарних систем. У попередніх розділах було показано, що у розплавах Al-Fe, Al-Mn та Al-Ni хімічний порядок обумовлений пріоритетною координацією атомів ПМ атомами Al, що є результатом сильної взаємодії в парах Al-ПМ. В той же час структура розплавів Al-Si задовільно описується мікронеоднорідною моделлю, що вказує на слабку взаємодію між різносортними атомами у повній відповідності з результатами термодинамічних досліджень.

Результати дослідження структури розплавів Fe-Si та Ni-Si [278,395]

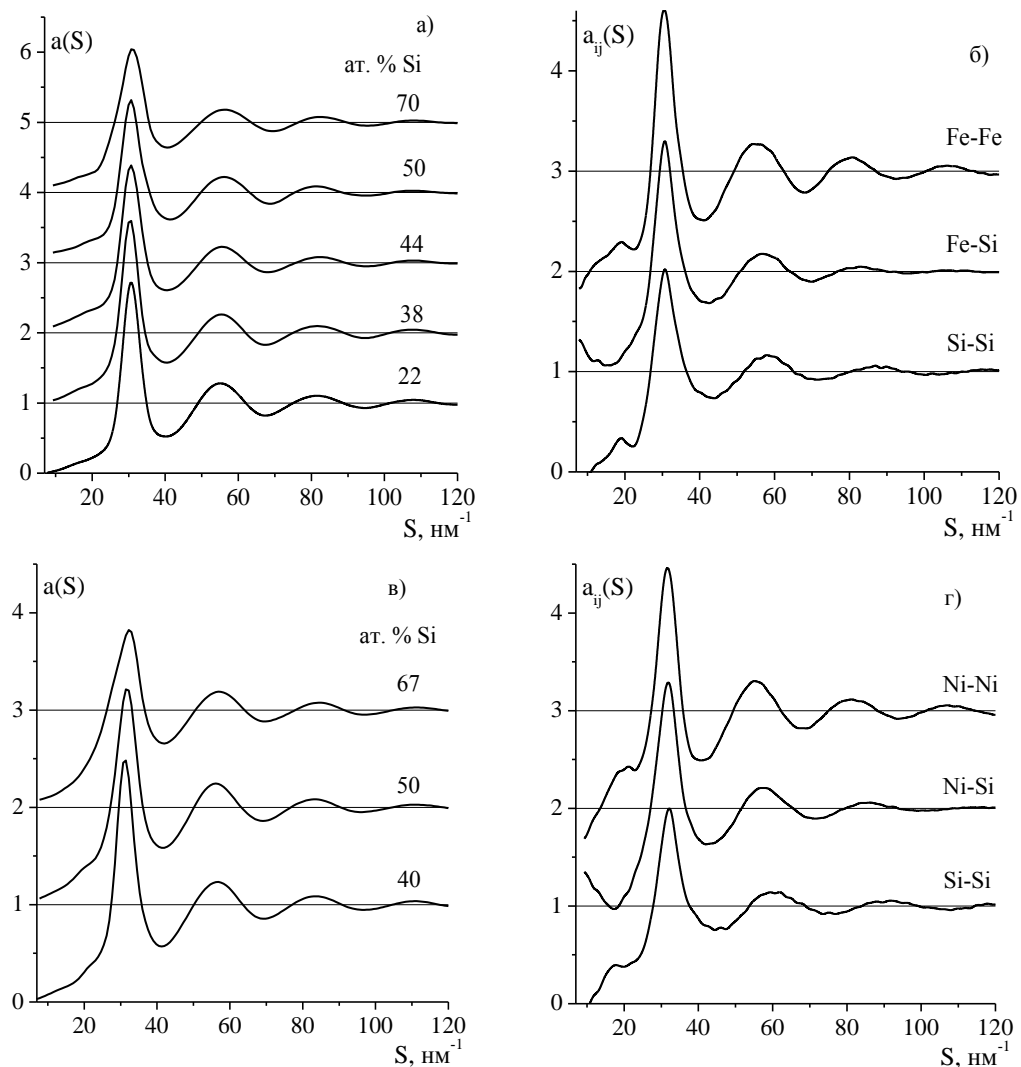


Рис. 6.11. Експериментальні СФ розплавів Fe-Si (а), Ni-Si (в) та модельні парціальні СФ розплавів $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ (б), $\text{Ni}_{50}\text{Si}_{50}$ (г).

вказують на інтенсивну взаємодію між різносор্তними атомами. На експериментальному $a(S)$ та модельних парціальних $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ та $a_{\text{SiSi}}(S)$ (рис.6.11б,г) проявляється слабкий передпік. Про наявність хімічного впорядкування атомів в розплавах Fe-Si та Ni-Si також свідчать відємні значення коефіцієнта Уоррена-Куолі та премінімум на парціальних $a_{\text{ПМSi}}(S)$. Таким чином, хімічний локальний порядок в розплавах Al-Fe, Al-Ni, Fe-Si та Ni-Si є наслідком сильної взаємодії у парах Al-ПМ та ПМ-Si, що проявляється у вигляді передпіку на кривих КІ та СФ. В потрійних розплавах Al-Si-Fe та Al-Si-Ni передпік є більш інтенсивним, ніж в граничних бінарних розплавах, що, ймовірно, обумовлено сумісним внеском високоінтенсивних парних Al-ПМ, ПМ-Si та потрійних взаємодій. Хімічне локальне впорядкування у потрійних розплавах Al-Si-Fe та Al-Si-Ni є результатом конкуренції між атомами Al та Si при формованні найближчого оточення атомів ПМ. Завдяки цьому спостерігається значний вплив Si, як третього компонента, на рівень структурної організації та властивості розплавів Al-Si-ПМ. Отриманий результат корелює із припущенням, що суттєве скорочення найближчої міжатомної відстані при додаванні кремнію до бінарних розплавів Al-ПМ інтенсивною взаємодією у парах ПМ-Si та потрійними взаємодіями.

Рентгенодифракційне дослідження та моделювання структури розплавів Ni-Mn [431, 433] показали відсутність інтенсивної взаємодії між різносор্তними атомами та хімічного локального атомного впорядкування. Експериментальні та парціальні криві СФ не містять передпік (рис. 6.12), а значення $R_1(\text{Ni-Mn})$ є середньою величиною від $R_1(\text{Ni-Ni})$ та $R_1(\text{Mn-Mn})$. В загальному, отримані залежності структурних параметрів від складу демонструють лінійну концентраційну. Оскільки інтенсивна взаємодія між різносор্তними атомами присутня у парах Al-Mn та Al-Ni, та відсутні для Ni-Mn, то у потрійному розплаві немає конкуренції при формуванні найближчого оточення ПМ.

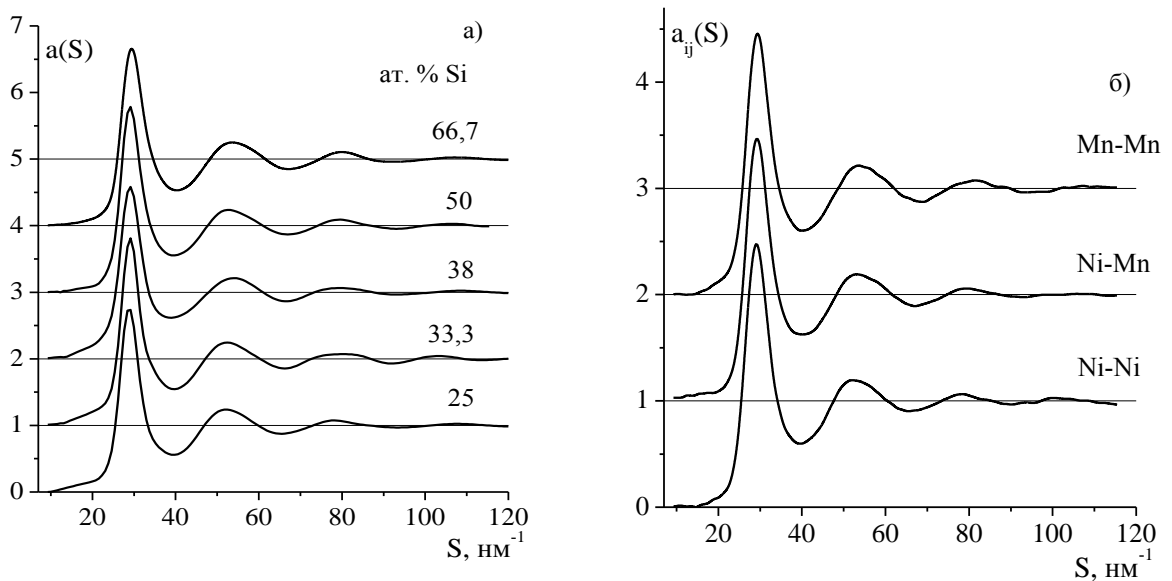


Рис. 6.12. Експериментальні СФ для розплавів Ni-Mn (а) та парціальні СФ для розплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (б).

Запропонований опис кривих КІ в рамках наближення адитивності парних взаємодій свідчить про взаємозв'язок термодинамічних та структурних властивостей розплавів і може бути використаний як базова модель, модифікація якої передбачає врахування потрійних взаємодій.

6.3. Аналіз хімічного ближнього порядку та щільного атомного пакування у металічних розплавах.

6.3.1. Моделювання хімічного локального впорядкування.

Основна ідея полягала в одержанні ряду структурних моделей бінарних металічних розплавів із різним ступенем хімічного впорядкування атомів, що дозволило б встановити однозначну кореляцію між рівнем реалізації хімічного ближнього порядку та висотою передпіку на СФ [434]. Бінарні модельні системи були одержані на основі ОМК-моделі рідкого алюмінію (при 973 К) шляхом “перейменовування” певної частина атомів Al на атоми іншого перехідного металу, що дозволило повністю виключити вплив фактора пакування на структуру розплаву при зміні ступеня хімічного локального порядку. При моделювання пакування атомів залишається

ідентичним вихідній структурній моделі рідкого Al.

Алгорити одержання структурних моделей бінарних розплавів із різним рівнем хімічного ближнього порядку наступний: 1) випадковим чином обирається будь-який із атомів Al у базовій структурній моделі рідкого металу; 2) обраний атом Al перейменовується у інший тип з імовірністю, яка розраховується за формулою:

$$p = 1/a^n, \quad (6.9)$$

де n – кількість атомів ПМ, які вже знаходяться в локальному оточенні обраного атому; 3) здійснюється перехід до першого кроку. Алгоритм повторюється до того часу, поки не утвориться бінарна система з заданим складом. Єдиною умовою при реалізації цього алгоритму є зменшення імовірності появи атомів ПМ у найближчому оточенні один одного. Варіюючи параметр a , можна змінювати ступінь хімічного впорядкування в модельному бінарному розплаві. При $a = 1$ всі атоми ПМ розподілені випадковим чином один відносно одного. Якщо $a > 1$, то розподіл одного типу атомів відносно іншого перестає бути хаотичним і в бінарній системі реалізується локальний хімічний порядок: в локальному оточенні атомів ПМ зменшується частка атомів даного типу і зростає частка атомів Al порівняно зі стехіометричним співвідношенням компонентів.

На рис. 6.13 представлено парціальні СФ і ФПРА для модельного розплаву $Al_{76,5}PM_{23,5}$, який було згенеровано при значенні параметру $a = 2$. Хімічний локальний порядок найбільш чітко проявляється на $a_{PM_{PM}}(S)$ та $g_{PM_{PM}}(r)$. Крива $a_{PM_{PM}}(S)$ містить передпік в області малих значень вектора дифракції, а крива $g_{PM_{PM}}(r)$ характеризується аномальним співвідношенням висот першого та другого піків. На кривій $a_{Al_{PM}}(S)$ реєструється так званий “премінімум” [114]. Отриманні парціальні функції корелюють із результатами ОМК-моделювання розплаву $Al_{76,5}Co_{23,5}$ (див. рис. 3.21).

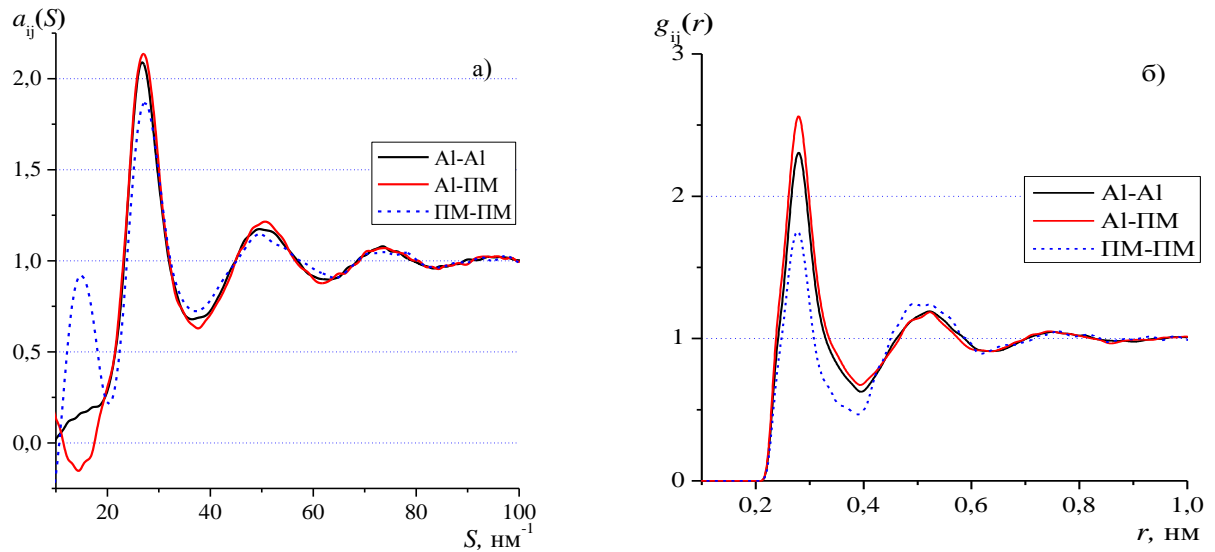


Рис. 6.13. Парціальні СФ (а) та ФПРА (б) для модельного бінарного розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Pm}_{23,5}$ (при значенні параметра $a = 2$).

Потрібно відмітити, згідно рівн. (1.13) близькість атомних факторів (f_i) для різних компонентів бінарної системи нівелює внесок кореляцій концентрація-концентрація у загальний СФ. Фактично, можна будь-яким чином “перейменувати” атоми у рідкому алюмінії (з одержанням різних ступенів реалізації хімічного ближнього порядку), але при $f_{\text{Al}} = f_{\text{Pm}}$ результуючий загальний структурний фактор буде аналогічний рідкому Al. Лише за умови, що новий тип атомів буде мати більшу розсіювальну здатність, загальний СФ, згідно рівн. (1.7), буде містити передпік. Останній випадок має місце для розплавів Al-Pm, де розсіювальна здатність атомів перехідного металу помітно більша ніж для алюмінію.

Також було одержано структурні моделі розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Pm}_{23,5}$ при різних значеннях параметра a ($a = 1, 2$ та 4). Для кількісної оцінки хімічного локального порядку у згенерованих структурних моделях був розрахований параметр Уоррена-Коулі (α_p), значення якого складають $0, -0,083, -0,123$ при $a = 1, 2$ та 4 , відповідно, що вказує на зростання гетероатомної координації із збільшенням параметра a . На рис. 6.13 представлено парціальні структурні фактори $a_{ij}(S)$ модельних бінарних розплавів $\text{Al}_{76,5}\text{Pm}_{23,5}$, що були одержані при різних значеннях параметра a разом із загальним СФ, розрахованим за

рівн. (1.7). При цьому, атомний фактор атомів ПМ приймався рівним атомному фактору атомів Со. Посилення хімічного локального впорядкування (при зростанні параметру a) приводить до зростання висоти передпіку на парціальних кривих $a_{\text{ТМПМ}}(S)$ (рис. 6.14в). Крім того, збільшується глибина “премінімуму” на кривій $a_{\text{АІПМ}}(S)$ та чіткіше проявляються особливості в формі слабого передпіку на кривій $a_{\text{АІАІ}}(S)$ (рис. 6.14а,б). Розрахований з парціальних функцій загальний СФ (рис. 6.14г) характеризується наявністю передпіку, висота якого зростає

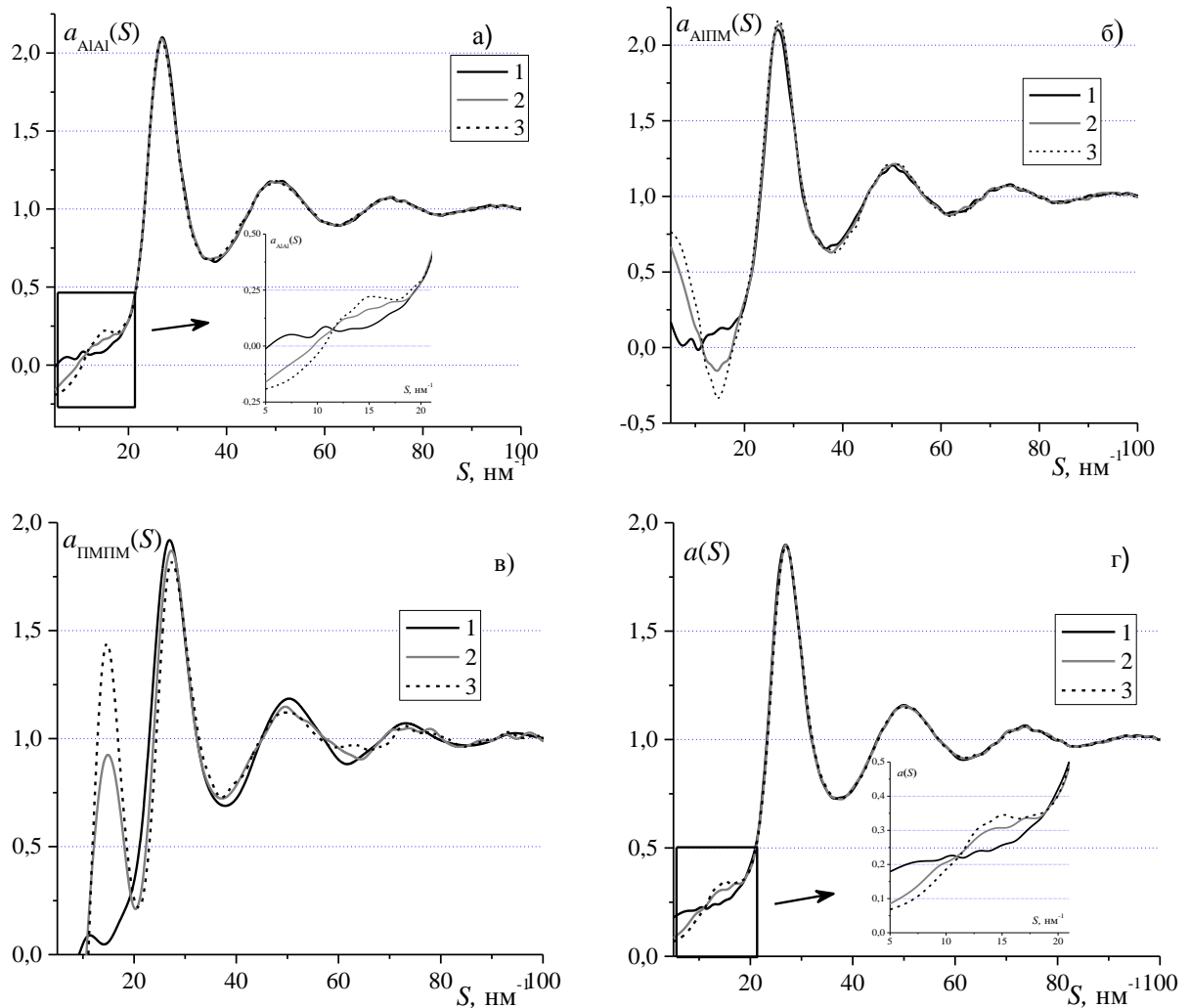


Рис. 6.14. Парціальні СФ $a_{\text{АІАІ}}(S)$ (а), $a_{\text{АІПМ}}(S)$ (б), $a_{\text{ТМПМ}}$

$a(S)$ (в) та загальний СФ (г) для модельних розплавів $\text{Al}_{76,5}\text{Pm}_{23,5}$ при a : 1 (1), 2 (2), 4 (3). На збільшених вставках показано область передпіку.

зі збільшенням ступеня реалізації хімічного впорядкування атомів у розплавах. Таким чином, результати моделювання свідчать про відповідність між ступенем реалізації хімічного ближнього порядку у бінарних розплавах та висотою передпіку на парціальних кривих $a_{\text{ТМПМ}}(S)$ та кривих $a(S)$.

Слід звернути увагу, що слабкий передпик на кривих $a_{\text{AlAl}}(S)$ для модельних бінарних розплавів (рис. 6.14а) відсутній на відповідній кривій для $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$. Однак, на парціальних СФ розплавів Al-Mn [113] зафіксовано інтенсивний передпик на кривій $a_{\text{MnMn}}(S)$ та більш слабкий на кривій $a_{\text{AlAl}}(S)$, що узгоджується з результатами моделювання хімічного ближнього порядку. Поява додаткового піку на кривій $a_{\text{AlAl}}(S)$ в області малих значень вектора дифракції свідчить про виникнення нового масштабу кореляцій в системі атомів Al при вилученні (перейменуванні) певної їх частини за допомогою описаного вище алгоритму. В одержаних модельних розплавах $\text{Al}_{76,5}\text{ПМ}_{23,5}$ матриця з атомів Al містить пустоти, просторове розташування яких визначається хімічним локальним атомним впорядкуванням. Зростання параметра a у рівн. (6.9) приводить до збільшення ступеня впорядкованості цих пустот. Отже, утворення упорядкованих пустот, зумовлює середній порядок i , як наслідок, передпик на $a_{\text{AlAl}}(S)$. Схожий результат був отриманий при вилученні з однорідної розупорядкованої системи частини атомів згідно певного трафарету з характерним масштабом “довжини” [42].

6.3.2 Дослідження політетраедричного пакування атомів у розплавах.

Раніше було розглянуто, що ікосаедрична атомна конфігурація є одним із варіантів політетраедричних кластерів. Однак, у розплаві найчастіше зустрічаються не повні ікосаедричні конфігурації, а їх складові – пентагональні біпіраміди (декаедри). При цьому всі міжатомні відстані та кути у зв'язках атом-атом-атом, які характерні для ікосаедру, реалізуються у декаедрах. Тому слід говорити не про ІБП у металічних розплавах, а про політетраедричні кластери ікосаедричного типу.

Було здійснено аналіз політетраедричного пакування атомів у структурних ОМК-моделях одно- та багатокомпонентних металічних розплавів [435]. Для цього, конфігураційний простір моделей розбивали на симплекси Делоне і здійснювали аналіз політетраедричних кластерів різноманітної форми та розміру. При цьому, кожен атом структурної моделі може входити у різну кількість слабodeформованих тетраедрів (квазідосконалих СД). Атоми, які знаходяться в центрі політетраедричних кластерів, є складовою частиною великої кількості таких СД, тому можна стверджувати, що їх локальне оточення характеризується розвинутим політетраедричним впорядкуванням. Максимальна кількість квазідосконалих симплексів, які може об'єднувати певний атом, складає 20. Такий атом є центром правильної або слабodeформованої ікосаедричної атомної конфігурації і, у такому випадку, можна говорити про реальний ІБП.

На рис. 6.15 представлено криві розподілу частки атомів із різною кількістю слабodeформованих тетраедрів у локальному оточенні, розраховані для структурних моделей рідких Al, Co, $Al_{76,5}Co_{23,5}$ та $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ при температурах на ~ 50 К вище лінії ліквідус. Згідно отриманого розподілу у розплавах відсутні атоми, що об'єднують 14 і більше слабodeформованих тетраедрів, що свідчить про відсутність близьких до правильної ікосаедричних конфігурацій.

Політетраедричне локальне атомне впорядкування є найбільш характерним

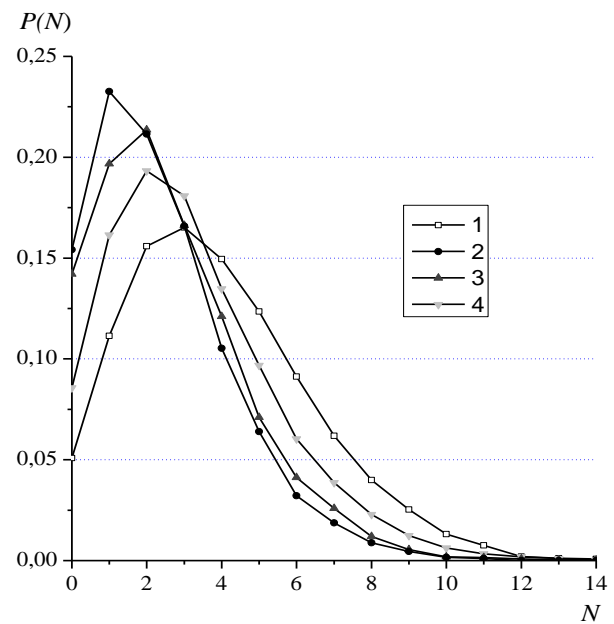


Рис. 6.15. Розподіл частки атомів по кількості квазідосконалих СД для ОМК-моделей розплавів Co (1), Al (2), $Al_{76,5}Co_{23,5}$ (3), $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ (4).

для рідкого Co, експериментальний структурний фактор якого демонструє чітку асиметрію другого піку (рис. 6.16). В найменшій мірі політетраедричне пакування реалізується для рідкого Al, для якого другий пік на СФ має симетричну форму. Розплави $Al_{76,5}Co_{23,5}$, $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ мають проміжний ступінь даного типу впорядкування, що відображається на формі СФ.

Для того, щоб встановити взаємозв'язок між

політетраедричним атомним пакуванням та асиметрією другого піку було здійснено детальне дослідження структурної моделі рідкого Co. Для цього, структурні моделі розділялися на дві, майже однакові, підсистеми. До першої підсистеми віднесені атоми, що характеризуються “розвинутим” локальним політетраедричним впорядкуванням (атоми є вершинами 4-х і більше квазідосконалих СД). Надалі таку підсистему умовно позначатимемо Р-підсистемою (perfect). Відповідно, до іншої підсистеми, яку надалі позначатимемо, як І-підсистему (imperfect), входять всі інші атоми. Подібне розділення на підсистеми було здійснено у роботі [436], де за допомогою СД у модельних леннард-джонсівських рідині та аморфній фазі виділялися атоми з “більш досконалим” та “менш досконалим” локальним оточенням.

Після розбиття структурної моделі рідкого Co на Р та І підсистеми, атоми кожної з них розглядалися, як окремий тип. Такий підхід дав змогу у подальшому розглядати структурну модель рідкого металу, як

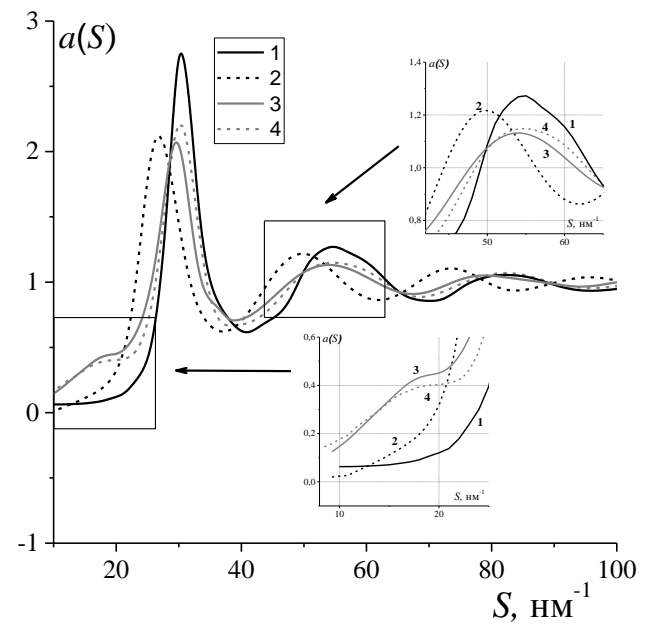


Рис. 6.16. Експериментальні СФ рідких Al (1), Co (2), $Al_{76,5}Co_{23,5}$ (3) та $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ (4). На вставках збільшені області передпіку та другого піку.

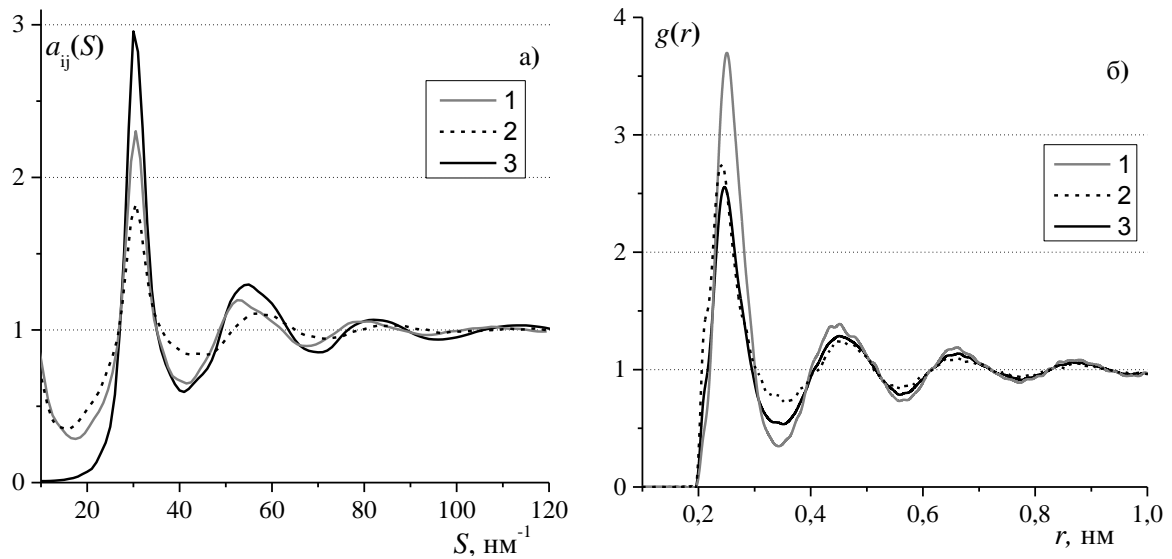


Рис. 6.17. СФ (а) та ФПРА (б) для Р- (1) та І-підсистем (2), у порівнянні з відповідними експериментальними кривими для рідкого кобальту (3).
 двокомпонентну (квазібінарну) систему та розраховувати відповідні парціальні характеристики. Найбільш інформативними виявилися парціальні СФ та ФПРА, що характеризують впорядкування атомів всередині кожної з підсистем (рис. 6.17). Слід звернути увагу, що асиметрична форма другого піку є характерною ознакою парціального СФ для Р-підсистеми (рис. 6.17а). Навпаки, парціальна крива СФ для І-підсистеми характеризується симетричним другим піком. Одержані результати підтверджують припущення про взаємозв'язок між політетраедричним атомним впорядкуванням та асиметричною формою другого піку на СФ. Парціальна ФПРА для Р-підсистеми має незначну асиметрію другого піку за рахунок збільшення інтенсивності при $r \sim \sqrt{3}R_1$, де R_1 – положення першого піку (рис. 6.17б) Слід зазначити, що при МД моделюванні переохолоджених розплавів з подальшою аморфізацією [437], саме на цій відстані виникає вплив при розщепленні другого піку ФПРА.

Аналіз впливу переохолодження на формування політетраедричних кластерів був проведений з використанням структурних моделей рідкого Al отриманих методом МД в інтервалі температур 633-1173К, що включає

область стабільного та переохолодженого стану. На рис 6.19 показано ФПРА, розраховані із модельних конфігурацій при різних температурах. Асиметрія другого максимуму починає проявлятися при 1073 К, а в переохолодженій області (нижче 933 К) другий максимум розщеплюється на дві складові.

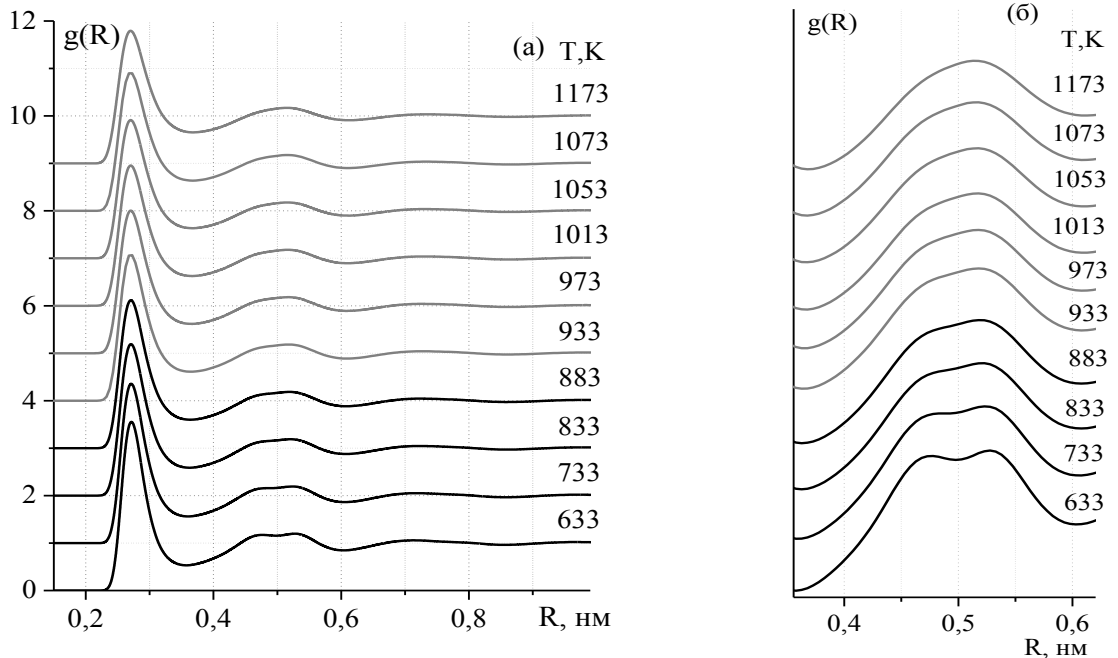


Рис. 6.18. ФПРА рідкого Al при різних температурах (а), збільшена область другого піку на ФПРА (б). Сірими лініями показано ФПРА вище $T_{\text{пл}}$ алюмінію, чорними наведені ФПРА для переохолодженої області.

Було здійснено аналіз МД моделей рідкого Al за допомогою методу Вороного-Делоне. Структурні моделі розбивалися на Р- та І- підсистеми та здійснювався аналіз їх парціальних характеристик. На рис. 6.19а наведені парціальні та загальна ФПРА для МД моделі рідкого алюмінію при 633 К, що відповідає максимальному переохолодженню. Видно, що ФПРА для Р-підсистеми дає основний внесок у наплив на загальній ФПРА при $\approx 0,47$ нм, а ФПРА для І-підсистеми у другу складову другого піку при $\approx 0,53$ нм. На основі порівняння парціальних ФПРА (рис.6.19а) можна зробити висновок, що атоми у Р-підсистемі мають більш “впорядковану” атомну структуру.

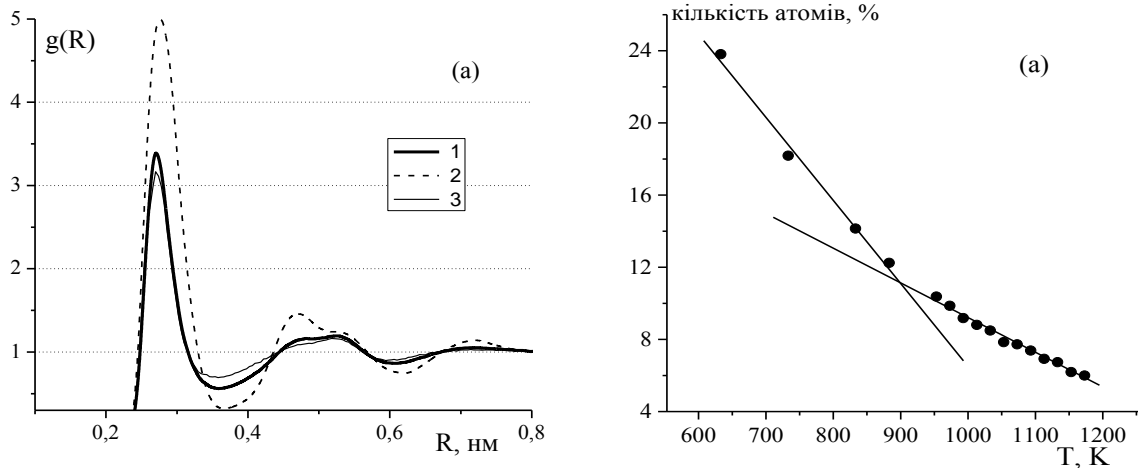


Рис. 6.19. Загальна (1), Р-підсистема (2) та І-підсистема (3) ФПРА для МД моделі рідкого Al при 633 К (а). Кількість атомів у політетраедрах в залежності від температури для МД моделей рідкого алюмінію (б)

Із зменшенням температури зростає кількість атомів, які беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів ікосаедричного типу (рис.6.19б). Найбільш інтенсивний ріст політетраедрів відбувається в переохолодженій області. Таким чином, розщеплення другого піку є наслідком збільшення кількості політетраедричних кластерів, атоми в яких характеризуються більшою ступінню локального атомного впорядкування. Отримані нами результати узгоджуються із результатами *ab-initio* МД моделювання рідкого алюмінію при різних температурах [438].

6.3.3 Аналіз хімічного та політетраедричного локальних атомних впорядкувань у розплавах на основі алюмінію.

При аналізі структури бінарних та потрійних розплавів на основі алюмінію було встановлено, що при посиленні хімічного ближнього порядку процентний вміст політетраедричних атомних кластерів зменшується. Така поведінка вказує про наявність конкуренції між цими двома різновидами атомного впорядкування. Однак в окремих випадках було зафіксовано одночасне існування хімічного ближнього порядку та високий вміст політетраедрів,

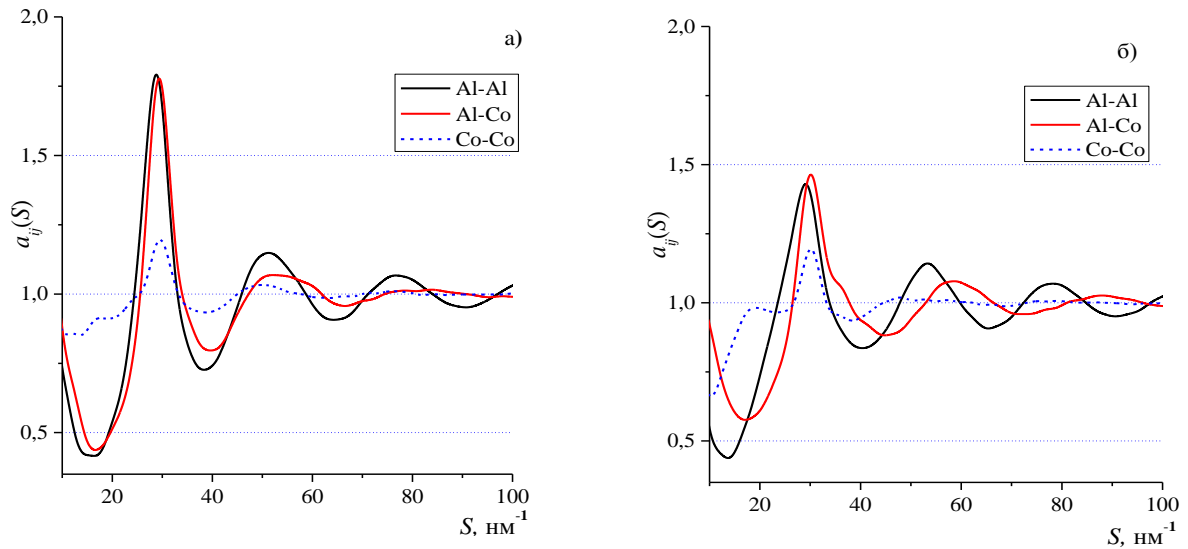


Рис. 6.20. Парціальні СФ, розраховані зі структурних моделей розплаву $\text{Al}_{76.5}\text{Co}_{23.5}$ для Р- (а) та І-підсистем (б).

що може свідчити про певне узгодження між ними. Для дослідження їх взаємозв'язку було здійснено розбиття моделей бінарних та потрійних розплавів на Р- та І- підсистеми, та здійснено аналіз їх парціальних структурних характеристик [434].

На рис. 6.20 показані одержані парціальні СФ для розплаву $\text{Al}_{76.5}\text{Co}_{23.5}$. Ассиметрія другого піку на СФ більш чітко проявляється для парціальних функцій, що характеризують впорядкування між атомами з розвинутим політетраедричним оточенням (Р-підсистема) (рис. 6.20а), що корелює з результатами аналізу структурної моделі рідкого Со. В обох підсистемах передпик присутній лише на $a_{\text{CoCo}}(S)$, однак його висота для І-підсистеми (рис. 6.20б) помітно вища. Одержаний результат суперечить висновкам зробленим у [127], де середній порядок і передпик на експериментальних СФ розплаву $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ пояснюють присутністю ікосаедричного ближнього порядку. Наші дослідження свідчать про те, що передпик є більш характерним для атомних утворень із низьким ступенем політетраедричного впорядкування атомів.

Перший пік функції $g_{\text{CoCo}}(r)$ для І-підсистеми нижчий, а другий більш високий, у порівнянні з іншими ФПРА (рис. 6.21).

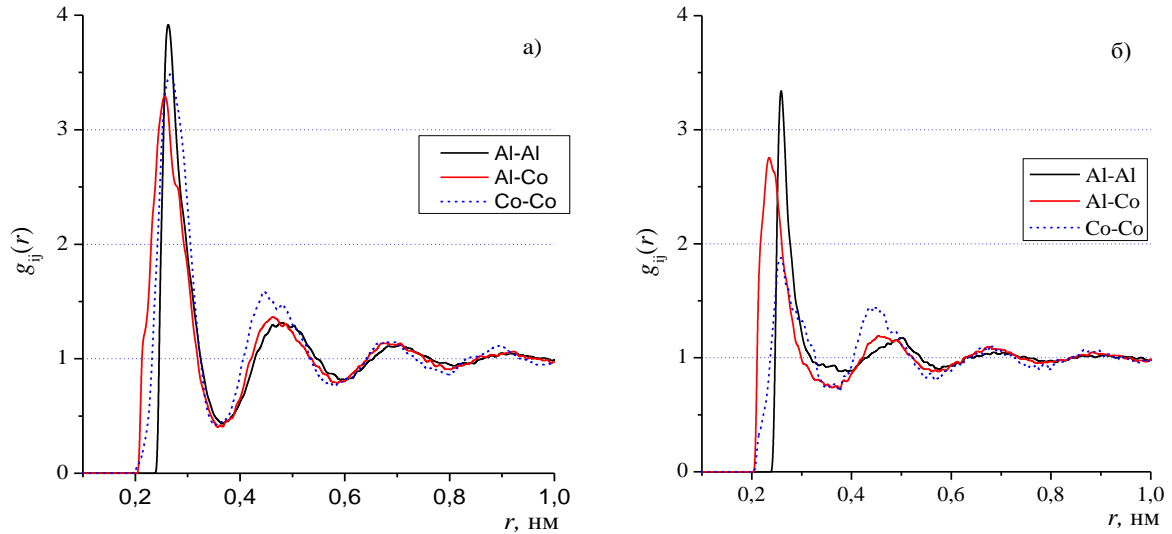


Рис. 6.21. Парціальні ФПРА, розраховані зі структурних моделей бінарного $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ розплаву для у Р- (а) та І-підсистем (б).

Як було показано вище, таке аномальне співвідношення між висотою піків на $g_{\text{CoCo}}(r)$ свідчить про присутність хімічного локального атомного впорядкування. У випадку І-підсистеми другий пік на $g_{\text{CoCo}}(r)$ також має більшу висоту, ніж для інших парціальних ФПРА, однак, співвідношення між першим і другим піками є більш традиційним для металічних розплавів.

Положення перших піків на парціальних ФПРА у випадку підсистеми атомів із розвинутим політетраедричним локальним впорядкуванням (Рис. 6.21а) менше відрізняються між собою, в той час, як у іншій підсистемі (Рис. 6.21б) різниця між значеннями $R_1(\text{Al-Co})$ і $R_1(\text{Al-Al})$, $R_1(\text{Co-Co})$ більш суттєва. Це свідчить про те, що формування політетраедричного локального впорядкування погано узгоджується з суттєвими відмінностями у найближчих міжатомних відстанях. Наявність останніх зумовлює деформацію тетраедрів та перешкоджає утворенню великих політетраедричних кластерів. У свою чергу, суттєві відмінності у значеннях $R_1(i-j)$ є наслідком інтенсивної взаємодії між різносор্তними атомами. Таким чином, політетраедричне локальне впорядкування та хімічний локальний порядок є конкуруючими складовими локального атомного впорядкування.

Подібний аналіз було здійснено також для структурних моделей ряду

бінарних та потрійних розплавів алюмінію з перехідними металами (з переважаючим вмістом алюмінію). Одержані результати, в загальному, мало відрізняються від представлених для розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$.

На рис. 6.22 та 6.23 представлено парціальні СФ та ФПРА для Р- та І-підсистем у структурній моделі розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$. Для аналізу використано псевдобінарне наближення (див. Розділ 2), згідно якого атоми Ni та Fe розглядаються як один тип атомів – ПМ. Парціальні криві СФ для потрійного розплаву підтверджують результат, одержаний вище для розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$: передпик більш чітко проявляється для підсистеми з менш розвинутим політетраедричним впорядкуванням атомів, а асиметрія другого піку більш характерна для іншої підсистеми.

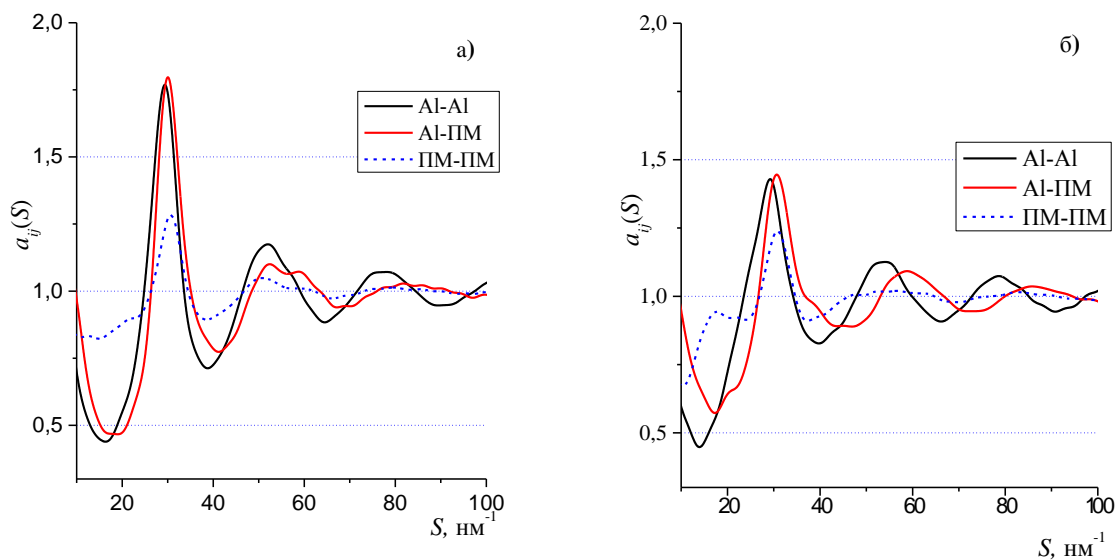


Рис. 6.22. Парціальні СФ (псевдобінарне наближення) розраховані зі структурної моделі $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ розплаву для Р- (а) та І-підсистем (б).

Основні ж відмінності між парціальними СФ для бінарного $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ та потрійного $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ розплавів стосуються Р-підсистеми з політетраедричним локальним атомним впорядкуванням. На другому піку кривих $a_{\text{AlPM}}(S)$ і $a_{\text{TMTM}}(S)$ для потрійного розплаву спостерігається чітке розщеплення (рис. 6.22а), тоді як для подвійного розплаву мають місце лише слабкі напливи (рис. 6.20а). Парціальні ФПРА, що описують кореляцію між

атомами у різних підсистемах, в цілому, подібні до відповідних функцій бінарних розплавів.

Для кількісного порівняння хімічного локального порядку у різних підсистемах атомів використовувався параметр Уоррена-Коулі α_p (рівн. (3.2)). Значення цього параметру, розраховане для всієї структурної моделі бінарного розплаву $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$, дорівнює $-0,024$, для Р-підсистеми -

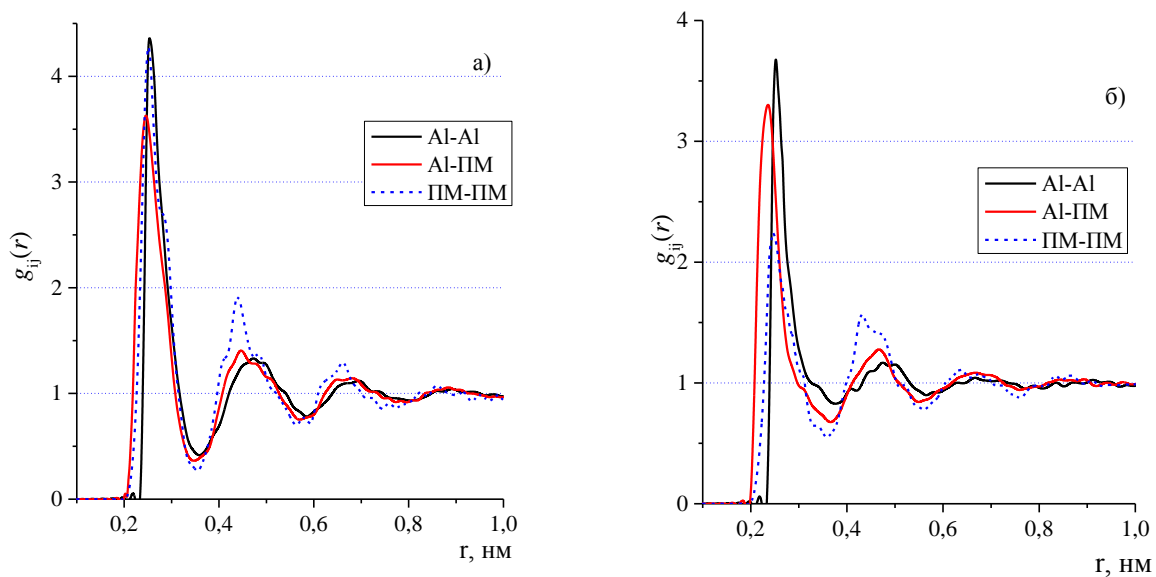


Рис. 6.23. Парціальні ФПРА (псевдо бінарне наближення) розраховані зі структурної моделі $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ розплаву для Р- (а) та І-підсистем (б).

$-0,001$, а для І-підсистеми - $-0,045$. Схожий результат демонструють й інші розплави з переважаючим вмістом алюмінію. Наприклад, для розплаву $\text{Al}_{68}\text{Ni}_{32}$ значення α_p для всієї структурної моделі, Р- та І-підсистем дорівнюють $-0,04$, $-0,005$ та $-0,056$, а для розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ $-0,021$, $-0,007$ і $-0,040$, відповідно. Таким чином, розділяючи атоми за кількістю слабодетформованих тетраедрів у їх локальному оточенні, ми розділяємо їх за ступенем реалізації хімічного локального порядку. Це додатково вказує на те, що за формування хімічного локального порядку даного розплаву відповідає саме підсистема з менш розвинутих політетраедричних пакуванням.

Аномальне співвідношення висот першого та другого піків на $g_{\text{ПМПМ}}(r)$

більша частка атомів структурної моделі: 11,1 % для $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ і 7,3 % для $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$. Можна відмітити, що для структурної моделі розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,5}$ частіше зустрічаються фрагменти ікосаедричних атомних конфігурацій, деякі із них представлені на рис.6.24 б,в.

6.4. Закономірності формування ближнього порядку в бінарних та потрійних розплавах на основі алюмінію.

Результати експериментального та модельного дослідження структури розплавів алюмінію з 3d-перехідними металами та кремнієм вказують на суттєвий вплив інтенсивності міжатомної взаємодії та щільності пакування при формуванні їх локального атомного порядку. При цьому, в залежності від природи перехідного металу може змінюватися ступінь реалізації хімічного локального атомного впорядкування та політетраедричного некристалічного пакування атомів у бінарних розплавах Al-ПМ.

Оцінка цього впливу була здійснена за допомогою порівняльного аналізу рентгенодифракційних даних та результатів моделювання структури розплавів із близьким вмістом алюмінію: $\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$, $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$, $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}$, $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$, $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ [439]. Приблизно однаковий вміст алюмінію дозволяє нівелювати (принаймні, зменшити) вплив концентрації компонентів на формування ближнього порядку розплавів. Окрім цього був здійснений аналіз впливу розміру атому на ближній порядок із використанням даних рентгенодифракційне дослідження розплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ [440].

На рис. 6.25а представлено експериментальні структурні фактори розплавів $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ і $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$, у порівнянні з експериментальною кривою СФ розплаву $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$. При переході від бінарного до потрійних розплавів має місце незначне збільшення висоти передпіку та більш виразний прояв асиметрії другого піку СФ. Згідно висновків, зроблених у попередніх розділах, це вказує на посилення хімічного локального впорядкування та

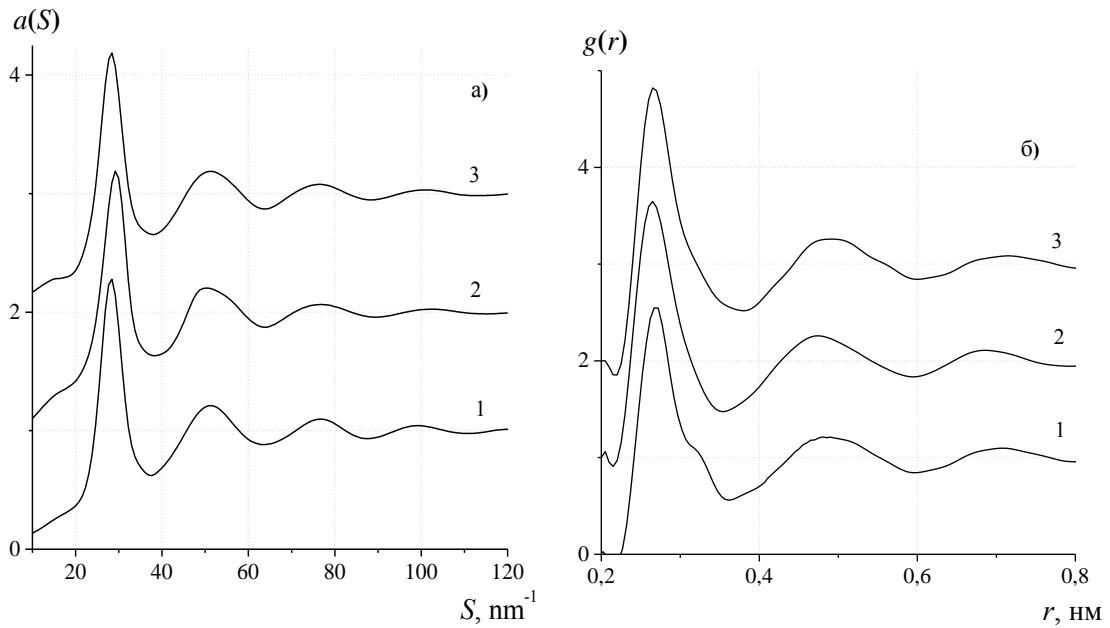


Рис. 6.25 Експериментальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ (1), $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ (2) та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ (3) при $T = T_L + 50$ К. політетраедричного пакування атомів у потрійних розплавах.

Якщо розглядати розплави $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ та $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$, як похідні бінарного $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, в якому частина атомів Mn була замінена на Cu або Ni, тоді введення Ni викликає значно сильніші зміни локального впорядкування, ніж Cu. На це також вказує зміна положення перших піків (S_1 і R_1) на експериментальних СФ і ФПРА (табл. 6.4). Значення R_1 для $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ помітно менше, ніж для $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, оскільки у парах Al-Ni взаємодія більш інтенсивніша, ніж у Al-Mn. Таким чином, заміна навіть відносно невеликої кількості Mn на Ni зумовлює зміни ближнього порядку. Навпаки, різниця між R_1 для розплавів $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ та $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$ невелика, тому скорочення найближчої міжатомної відстані при переході від $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ до $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ менше.

На рис. 6.26 представлено експериментальні криві СФ і ФПРА для розплавів $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$, $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ та $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{18}\text{Ce}_6$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$. Найбільш помітні зміни спостерігаються при переході від $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ до $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{18}\text{Ce}_6$. Такий результат зумовлений, в першу чергу, значною різницею атомних розмірів Ni та Ce, на противагу близьким розмірам атомів Ni, Co та Fe. Значення атомних радіусів Ni, Co, Fe становлять 0,124–0,126 нм, а для Ce - 0,183 нм [441].

Таблиця 6.4. Структурні параметри експериментальних кривих бінарних та потрійних розплавів із близьким вмістом алюмінію.

Склад сплавів	T , К	S_1 , нм ⁻¹	$a(S_1)$	R_1 , нм	$g(R_1)$
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$	1273±5	28,4±0,1	2,18	0,267±0,002	2,83
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$	1233	29,4	2,17	0,264	2,65
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	1353	28,3	2,28	0,269	2,55
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	1403	29,7	1,93	0,257	2,24
$\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$	943	28,2	1,87	0,266	2,71
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$	1403	29,6	2,27	0,255	2,20
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$	1473	29,5	2,15	0,253	2,21
$\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$	1233	29,9	1,90	0,256	2,47
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$	1123	25,7	1,53	0,258 0,314*	1,65 1,41*

Складну форму перших піків на кривих СФ та ФПРА для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ (рис. 6.26) можна пояснити за рахунок різниці міжатомних відстаней, яка реалізується у парах Al-Al, Al-Ni, Ni-Ni та такою, яка присутня у парах Al-Ce,

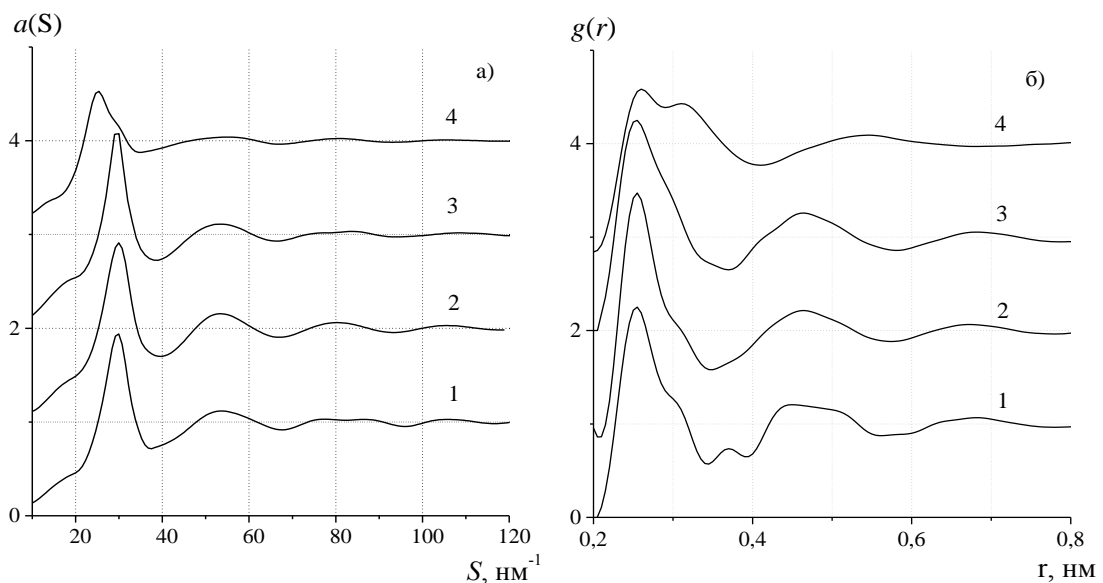


Рис. 6.26. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ (1), $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ (2), $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ (3), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ (4) при $T = T_L + 50$ К.

Ni-Ce, Ce-Ce (оскільки розмір атомів Се більший, ніж Al та Ni). Тому у табл. 6.4 наведено положення першого піку та напливу (позначено *) для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$.

При переході від $\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$ до $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ слабо впливає на значення R_1 оскільки розплави систем Al-Ni та Al-Co характеризуються близькою енергетикою міжатомних взаємодій. Близьке значення R_1 для розплавів $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ можна пояснити малим вмістом Fe у потрібному розплаві. Таким чином, порівняльний аналіз дифракційних даних свідчить про те, що на ближній порядок у досліджуваних розплавах можна впливати за допомогою добавок компонентів, які більш інтенсивно взаємодіють з атомами Al або мають суттєво більші розміри атомів.

Більш детальний аналіз структурних змін при частковій заміні атомів ПМ у розплавах, здійснено шляхом порівняння парціальних характеристик (табл. 6.5). Для потрібних розплавів застосовували квазібінарне наближення, в той час як для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ були розраховані всі парціальні функції. Згідно табл. 6.5, при переході від $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ до $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ спостерігається зменшення $R_1(\text{Al-ПМ})$, що обумовлено більш інтенсивною міжатомною взаємодією у парах Al-Ni. З іншого боку, зменшення величини $R_1(\text{Al-ПМ})$ при переході від $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ до $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ є співрозмірним із похибкою і вказує на однакову інтенсивність взаємодії у парах Al-Cu та Al-Mn. У розплавах $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ та $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ основну роль у формуванні локальної структури відіграє міжатомна взаємодія у парах Al-Co та Al-Ni.

Аналіз найближчих парціальних міжатомних відстаней у розплаві $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ дає змогу пояснити специфічну форму першого піку на ФПРА (рис. 6.26б). Відстані $R_1(\text{Al-Al})$ та $R_1(\text{Al-Ni})$ визначають ліве плече піку, а $R_1(\text{Ni-Ni})$, $R_1(\text{Ni-Ce})$ та $R_1(\text{Ce-Ce})$ роблять внесок у плече при більших R . Потрібно зазначити, що при переході від $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ до $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ спостерігається скорочення відстані $R_1(\text{Al-Ni})$ і збільшення $R_1(\text{Ni-Ni})$, що свідчить про суттєві зміни у локальному атомному впорядкуванні. Імовірно, значну роль тут відіграє зміна пакування введені у розплав суттєво більших атомів Ce. Логічним є те, що значення $R_1(\text{Al-Al})$ в меншій мірі залежить від природи перехідного металу, ніж $R_1(\text{Al-ПМ})$ та $R_1(\text{ПМ-ПМ})$.

Таблиця 6.5. Парціальні найбільш імовірні відстані ($R_1(i-j)$), параметри розподілів коефіцієнту сферичності ($\langle K_{CF} \rangle$ – математичне сподівання, σ – середньоквадратичне відхилення) та відсоток атомів у політетраедричних кластерах ікосаедричної симетрії (ξ) для розплавів із близьким вмістом алюмінію.

Склад	$R_1(\text{Al-Al})$	$R_1(\text{Al-TM})$	$R_1(\text{TM-TM})$	$\langle K_{CF} \rangle$		$\sigma, \%$		$\xi, \%$
				Al	TM	Al	TM	
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$	$0,264 \pm 0,002$	0,265	0,278	$0,683 \pm 0,001$	0,683	$4,1 \pm 0,05$	4,4	$8,0 \pm 0,1$
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$	0,268	0,263	0,280	0,688	0,680	3,8	4,2	10,9
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	0,269	0,267	0,278	0,692	0,687	3,6	4,1	9,4
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$	0,264	0,249	0,291	0,687	0,661	3,8	4,4	4,2
$\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$	0,266	0,265	0,277	0,674	0,676	4,4	4,5	5,0
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$	0,262	0,249	0,271	0,690	0,670	3,7	4,6	7,6
$\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$	0,260	0,249	0,280	0,683	0,667	3,9	4,5	4,2
$\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$	0,265	0,250	0,262	0,686	0,655	3,7	4,7	5,8
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$	0,259	0,244 (Al-Ni) 0,293 (Al-Ce)	0,310 (Ni-Ni) 0,329 (Ni-Ce) 0,337 (Ce-Ce)	0,677	0,654 (Ni) 0,718 (Ce)	3,9	5,0 (Ni) 3,8 (Ce)	1,6

В табл. 6.5 представлено математичне сподівання ($\langle K_{\text{сфер}} \rangle$) та середньоквадратичне відхилення (σ) розподілів $K_{\text{сфер}}$ для ПВ, на які були розбиті структурні моделі досліджуваних розплавів. Як видно, для розплавів $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$, $\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$ має місце значна відмінність між характеристиками ПВ, побудованих навколо атомів різних типів. Для розплаву $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ різниця суттєво менша, а для $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$ вона практично відсутня. Одержаний результат корелює зі ступенем реалізації хімічного локального атомного впорядкування у бінарних розплавах. Більш інтенсивна взаємодія між різносортовними атомами приводить до помітної різниці між параметрами ПВ, побудованих навколо атомів різних типів.

На основі порівняння характеристик розподілу $K_{\text{сфер}}$ для бінарних і потрійних розплавів можна зробити наступні висновки. У розплавах $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ і $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ параметри пакування близькі до розплавів відповідних бінарних систем. З іншого боку, часткова заміна Mn на Ni ($\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$) приводить до суттєвих змін у локальній структурі атомів. При переході від $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ до $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Cu}_8$ спостерігається зменшення і усереднення параметрів ПВ для атомів різного типу, що характерно для розплаву $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$. Суттєві зміни ближнього порядку спостерігаються при переході від $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ до $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, що особливо помітно відображається на значеннях $K_{\text{сфер}}$ для ПВ, побудованих навколо атомів Ni.

Оцінка щільного некристалічного пакування в досліджуваних розплавах була здійснена шляхом розрахунку процентного вмісту (ξ) атомів, що беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів ікосаедричного типу (табл. 6.5). В першу чергу, цікавила кореляція між хімічним порядком і політетраедричним атомним пакуванням у багатокомпонентних розплавах із близьким вмістом алюмінію. Виявилось, що однозначної залежності між значенням ξ та інтенсивністю міжатомної взаємодії в досліджених розплавах немає. Наприклад, збільшення величини ξ спостерігається в ряду $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18} \rightarrow \text{Al}_{86}\text{Cu}_{14} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Co}_{20} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, а ступінь хімічного локального

атомного впорядкування зменшується у ряду $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Co}_{20} \rightarrow \text{Al}_{86}\text{Cu}_{14} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$. Однак, кореляція все-таки присутня: чим сильніша міжатомна взаємодія, тим менший ступінь реалізації політетраедричного пакування атомів.

Додавання третього компонента по-різному впливає на реалізацію щільного некристалічного пакування. Наприклад, при переході $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20} \rightarrow \text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ та $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18} \rightarrow \text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$ збільшується значення ξ , що корелює з більш чітким проявом висококутової асиметрії другого піку на експериментальних кривих СФ. Найбільш помітна асиметрія характерна для розплаву $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,5}\text{Ni}_{5,5}$ з максимальним значенням ξ . При переході від бінарного розплаву $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{18}$ до потрійного $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8}\text{Ce}_6$ спостерігається суттєве зменшення величини ξ , що зумовлено зміною щільності атомного пакування внаслідок геометричних спотворень при введенні великих за розміром атомів Се. Отже, щільність атомного пакування у багатокомпонентних розплавах залежить не лише від інтенсивності міжатомної взаємодії, але й від співвідношення атомних радіусів компонентів.

Здійснений порівняльний аналіз ближнього порядку розплавів із близьким вмістом алюмінію дозволяє зробити ряд узагальнень. По-перше, на локальну атомну структуру багатокомпонентних розплавів на основі алюмінію можна впливати шляхом добавок ПМ, які більш інтенсивніше взаємодіють з Al, ніж базові, або введенням у розплав металічних елементів із суттєво більшими атомними радіусами. По-друге, методику дослідження структури неупорядкованих багатокомпонентних розплавів, яка базується на рентгенодифракційному експерименті, моделюванні та статистично-геометричному методі Вороного-Делоне, можна успішно застосовувати для детального аналізу змін хімічного та політетраедричного локальних атомних впорядкувань у багатокомпонентних розплавах при частковій заміні компонентів.

ВИСНОВКИ

1. На основі отриманих експериментальних та модельних досліджень встановлено принципи формування локальної атомної структури багатоконпонентних розплавів Al із Mn, Fe, Co, Ni, Cu та кремнієм. Формування їх структури відбувається на фоні конкуренції або узгодження енергетичного (інтенсивність міжатомної взаємодії) та топологічного (пакування атомів) факторів. Показано, що отримані дані можна успішно застосовувати для вибору асоціатів при моделюванні термодинамічних властивостей металічних розплавів.
2. Встановлено вплив вмісту ПМ на локальну атомну структуру розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Найближча міжатомна відстань (R_1) скорочується при збільшенні вмісту ПМ, що обумовлено збереженням характеру зв'язку Al-ПМ при плавленні. Показано, що скорочення значення R_1 зростає у ряді Mn→Fe→Co→Ni, що узгоджується із заповненням електронного 3d-рівня атомів ПМ. При переході від розплавів Al-Ni до Al-Cu має місце зростання найближчої міжатомної відстані.
3. Показано наявність хімічного ближнього порядку в розплавах Al-ПМ - підвищена координація різносортих атомів та витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один одного. Ступінь реалізації хімічного ближнього порядку зростає із заповненням 3d-рівня атомів ПМ. Встановлено, що у розплавах Al-Cu домінують координації Cu-Cu. Часткова заміна атомів Cu (Mn) у розплавах Al-Cu (Al-Mn) на атоми Fe (Co, Ni) приводить до посилення ступеню хімічного локального впорядкування та скорочення значення R_1 . Показано, що добавки Fe, Ni та Co дозволяють ефективно впливати на ближній порядок у багатоконпонентних розплавах на основі Al.
4. З'ясовано природу особливостей експериментальних кривих СФ розплавів алюмінію з перехідними металами - передпіку та висококутової асиметрії. Перший є проявом впорядкування на середніх масштабах (0,4-0,5 нм) між атомними кластерами, які містять атоми ПМ у центрі.

Причиною висококутової асиметрії другого піку є реалізація щільного некристалічне пакування на основі політетраедричних кластерів ікосаедричного типу. Показано, що причиною побічного максимуму для рідкого Si та розплавів Al-Si є часткове збереження флуктуаційних ковалентних зв'язків Si-Si. З'ясовано, що структура доевтектичних розплавів Al-Si формується на основі однорідного розчину кремнію в алюмінії, в той час як для заевтектичних розплавів характерним є існування мікрогрупування із структурою рідкого кремнію.

5. Встановлено, що у випадку потрійних розплавів зменшується конкуренція між хімічним локальним впорядкуванням та політетраедричним пакуванням атомів, результатом якого є виникнення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, в яких атоми ПМ локалізуються на відстані 0,42-0,46 нм один від одного. Вміст політетраедричних кластерів у потрійних розплавах вищий, ніж у базових бінарних, досягаючи максимального значення для розплавів, схильних до утворення квазікристалічних фаз.

6. Після плавлення зберігаються основні риси хімічного локального атомного впорядкування та політетраедричного пакування атомів характерних для квазікристалічних фаз та їх апросимантів: найкоротші міжатомні відстані реалізуються у парах Al-ПМ, пріоритетність координації атомів ПМ атомами Al, присутність координаційних поліедрів із пентагональною симетрією (ікосаедр, поліедри Франка-Каспера).

7. Показано подібність локального атомного впорядкування в потрійних Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) та відповідних бінарних Al-ПМ розплавах. Встановлено, що часткова заміна Al на Si у розплавах призводить до скорочення найближчої міжатомної відстані та зменшення щільності атомного пакування. У ряду Al-Si-Mn→Al-Si-Fe→Al-Si-Co→Al-Si-Ni підсилюється міжатомна взаємодія у парах ПМ-Si та Al-ПМ, що підтверджується формуванням при загартовуванні розплаву $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$ інтерметаліду CoSi.

8. Встановлено, що для потрійних розплавів із близьким вмістом алюмінію та кремнію здатність до аморфізації зростає в ряду $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$. Збільшення вмісту ПМ до 15 ат. %, а кремнію до 20 ат. % теж сприяє зростанню аморфної складової, що обумовлено посиленням міжатомної взаємодії у парах ПМ-Si та Al-ПМ як результат конкуренції між атомами Al та Si при формуванні локального оточення атомів ПМ. Інтенсивна міжатомна взаємодію стабілізує атомні кластери і збільшує активаційний бар'єр при кристалізації розплавів.

9. Високотемпературні рентгенофазові дослідження загартованих сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) в діапазоні від кімнатної до температури плавлення зафіксували відмінності від діаграм стану: схильності аморфної фази до трансформації у інтерметалічні фази Al_3Ni , Al_9Co_2 , $Al_9Fe_2Si_2$, в той час як кристалізація відповідних розплавів призводить до утворення кристалічних кремнію та алюмінію. Встановлено формування метастабільної гексагональної фази (P_{-62m} , $a = b = 0,662$, $c = 0,378$ нм) при відпалюванні загартованих Al-Si-Ni сплавів, склад якої близький до Al_6Si_2Ni . Подальше нагрівання зумовлює трансформацію гексагональної фази у кристалічні Al, Al_3Ni та Si. Встановлено формування високотемпературної фази невідомого складу при відпалюванні загартованого сплаву $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ до 1023 К, яка плавиться при 1173 К.

10. Здійснено порівняльний аналіз локальної атомної структури зразків Al-Si-Fe у рідкому та аморфному стані. Отримані дані вказують на існування у розплаві та аморфному стані атомних кластерів (ПМ із переважаючим локальним оточенням Si та Al) із подібною локальною атомною структурою. При переході до аморфної фази розмір таких кластерів і впорядкування між ними зростає. Встановлено подібність ближнього порядку у цих атомних кластерах та відповідних кристалічних фаз Al_3Ni , Al_9Co_2 та $Al_9Fe_2Si_2$, що є причиною трансформації аморфної фази у вказані кристалічні фази при відпалюванні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

416. Kita Y. Covalency in liquid Si and liquid transition-metal-Si alloys: X-ray diffraction studies / Y. Kita, J.B. Van Zytveld, Z. Morita, T. Iida // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 1994. - V. 8, no. 4. – P. 811-820.
417. Kimura H. X-ray diffraction study of undercooled molten silicon / H. Kimura, M. Watanabe, K. Izumi et al // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V. 78, no. 5. – P. 604-606.
418. Wang Y. **Ab initio** molecular dynamics simulations on structural change of supercooled liquid Si at different temperatures from 1700 to 1100 K / Y.Wang, G.Zhao, C.Liu, Z. Zhu// *Physica B.* – 2011. – V. 406, No. 21. – P.3991-3996.
419. Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. "Binary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data". – Berlin, Heidelberg: Springer, 1991. –V. 5, subvolume 5a. – P.511.
420. Судавацова В.С. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al / В.С.Судавацова, Н.В.Ткаченко, Н.В.Котова, Т.Н.Зиневич // *ЖФХ.* – 2004. – Т. 78, № 9. – С.1720-1722
421. Golovataya N.V. The relationship between thermodynamic properties and local atomic structure of Al-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) melts / N.V. Golovataya, O.S. Roik, V.P. Kazimirov et al Yakovenko O.P., Sokolskii V.E., Muratov O.S.// *Phys. Chem. Liq.* – 2017. – V.. – P. 1-12 (in press)
422. Ильиных Н.И. Термодинамические характеристики расплавов Fe–Al / Н.И.Ильиных, Г.К. Моисеев, Т.В. Куликова и др // *Известия Челябинского научного центра.* –2003. - вып. 2 (19). – С.32-36.
423. Zaitzev A.I. Association in Liquid Al–Fe Alloys and Its Relation to Quasicrystal Formation / A.I. Zaitzev, N. E. Zaitseva, E. Kh. Shakhpazov, N. A. Arutyunyan, S. F. Dunaev // *Doklady Phys. Chem.* –2006. - V. 408 (2). –

- P. 145-148.
424. Роик А.С. Закономерности формирования структуры двойных расплавов Al-ПМ (ПМ — Mn, Co, Ni, Cu) / А.С. Роик, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Металлы*. – 2014. – № 1. – С. 28-39.
425. Sudavtsova V.S. Thermodynamic Properties of Al–Mn Melts / V. S. Sudavtsova, N. V. Kotova, L. A. Romanova // *Inorganic Materials* – 2009. – V.45, No 6. – P. 631–634.
426. Zaitsev A.I. Thermodynamic Study of Liquid, Crystalline and Quasi-Crystalline Al-Mn Phases / A.I. Zaitsev, N.E. Zaitseva, N.A. Arutyunyan, and B.M. Mogutnov // *J. Ph. Eq. Dif.* – 2008. – V.29, No 1. – P. 20-29
427. Zaitsev A.I. Association in Liquid Al–Fe Alloys and Its Relation to Quasicrystal Formation / A.I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. Kh. Shakhpazov et al // *Doklady Phys. Chem.* –2006. - V. 408, №2. – P. 145-148.
428. Witusiewicz V.T. Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al–Ni–Si alloys / V.T. Witusiewicz, I. Arpshofen, H.-J. Seifert et al // *J. Alloys and Comp.* – 2000. – V.305. – P. 157–171.
429. Stolz U.K. Determination of the Enthalpy of Mixing of Liquid Alloys Using a High-Temperature Mixing Calorimeter / U.K. Stolz, L. Arpshofen, F. Sommer, and B. Predel // *J. Phase Eq.* – 1993. – V.14, No 4. – P. 473-478.
430. Ansara, I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams / I. Ansara // *Int. Mater. Rev.* . – 1979. . – V. 24, N. 1. – P. 20-53.
431. Роик А.С. Рентгенодифракционное исследование расплавов системы Ni-Mn / А.С. Роик, С.А. Лисовенко, В.М Перевертайло, Т. В. Гомеляко // *Сверхтвердые материалы*. – 2009, №1. – С. 43-48.
432. Роик А.С. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Co-Si / А.С. Роик, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Расплавы* – 2003. – №6. – С. 69-74
433. Роик А.С. Моделирование и анализ структуры расплавов системы Ni–Mn / А.С. Роик, С.А. Лисовенко, В.М Перевертайло, В.П. Казимиров, О.Б. Логинова // *Сверхтвердые материалы*. – 2009, №2. – С. 44-53.

434. Roik O.S. Investigation of the particular features of the structure factor of liquid Al-based alloys / O.S. Roik, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev // *J. Mol. Liq.* – 2011. – V.161, №2. – P. 78-84.
435. Роик А.С. Политетраэдрический порядок и локальное химическое упорядочение в металлических расплавах / А.С. Роик, А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // *ЖСХ.* – 2013– Т.54. – №2. – С.269-277.
436. Luchnikov V.A. Inhomogeneity of the spatial distribution of vibrational modes in a computer model of amorphous argon / V.A. Luchnikov, N.N. Medvedev, Yu.I. Naberukhin, V.N. Novikov // *Phys.Rev.B.* – 1995. – V.51, №21. – P. 15569-15572.
437. Li G.X. Microstructural analysis of the radial distribution function for liquid and amorphous Al / G.X. Li, Y.F. Liang, Z.G. Zhu, C.S. Liu // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V.15, №14 – P.2259-2267.
438. Jakse N. Liquid Aluminum: Atomic diffusion and viscosity from ab initio molecular dynamics / N. Jakse, A. Pasturel // *Scie. Rep.* – 2013. – V.3 – 3135 (8 pages).
439. Roik O.S. Formation of the short-range order in Al-based liquid alloys / O.S. Roik, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii, S.M. Galushko // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2013. – V.364. – P.34-39.
440. Маслов В.В. Рентгенографическое исследование изменения нанокластерной структуры расплава $Al_{86}Ni_8Ce_6$ при нагреве и охлаждении / В.В. Маслов, О.И. Слуховский, В.К. Носенко, В.А. Машира, А.С. Роик, Т.М. Христенко // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2003. – Т.25, №11. – С. 1471-1480.
441. Современная кристаллография (в четырех томах) Том.2 Структура кристаллов. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.Л. М.: Наука, 1979.

ДОДАТКИ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

Публікації, що відображають основні результати дисертаційного дослідження (29 статей):

1. Маслов В.В. Рентгенографическое исследование изменения нанокластерной структуры расплава $Al_{86}Ni_8Ce_6$ при нагреве и охлаждении / В.В. Маслов, О.И. Слуховский, В.К. Носенко, В.А. Машира, **А.С. Роик**, Т.М. Христенко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2003. – Т.25, №11. – С. 1471-1480.
2. **Роик А.С.** Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // *Журнал структурной химии*. – 2006. – Т.47, №4. – С. S157-S162.
3. **Роик А.С.** Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // *Металлы* – 2006. – №3. – С.24-31.
4. Самсонников О.В. Порівняльний аналіз структурних моделей рідких металів (Na, K, Al) одержаних методами молекулярної динаміки і зворотного Монте-Карло / О.В. Самсонников, В.П. Казіміров, **О.С. Роїк** // *Український хімічний журнал*. – 2007. – Т.73, №11. – С. 30-35.
5. **Роїк О.С.** Ренгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Cu / **О.С. Роїк**, С.М. Галушко, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // *Український хімічний журнал*. – 2008. – Т.74, №1. – С.32-36.
6. **Роїк О.** Ренгенодифракційне дослідження розплавів Al-Mn / **О. Роїк**, С. Галушко, В. Казіміров, В. Сокольський, В. Шовський // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. – 2008. – Випуск 46. – С.41-43.
7. **Роик А.С.** Исследование ближнего и среднего порядков в расплавах

Al-Mn / **А.С. Роик**, С.Н. Галушко, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский, В.А. Шовский // *Металлы*. – 2009. – №3. – С. 25-33

8. **Роик А.С.** Рентгенодифракционное исследование расплавов системы Ni-Mn / **А.С. Роик**, С.А. Лисовенко, В.М. Перевертайло, Т. В. Гомеляко // *Сверхтвердые материалы*. – 2009, №1. – С. 43-48.

9. **Roik O.S.** Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – V.145. – P.129-134.

10. **Roik O.S.** Medium-range order in Al-based liquid binary alloys / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolsky // *Journal of Molecular Liquids* – 2010. – V.151. – P.42-49.

11. **Roik O.S.** Short and medium-range order in liquid ternary $Al_{80}Co_{10}Ni_{10}$, $Al_{72.5}Co_{14.5}Ni_{13}$, and $Al_{65}Co_{17.5}Ni_{17.5}$ alloys / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolski // *Zeitschrift für Naturforschung A* – 2010. – V.65. – P.123-131.

12. **Роик А.С.** Взаимосвязь химического и икосаэдрического локальных упорядочений в расплавах Al-Ni-Fe / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // *Журнал структурной химии*. – 2011. – Т.51, №2. – С.320-328.

13. **Roik O.S.** Investigation of the particular features of the structure factor of liquid Al-based alloys / **O.S. Roik**, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev *Journal of Molecular Liquids* – 2011. – V.161, N2. – P. 78-84

14. **Roik O.S.** Structure of liquid Al-Cu-Co alloys near the quasicrystal-forming range / **O.S. Roik**, S.M. Galushko, O.V. Samsonnikov, V.E. Sokolski // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – V. 357, N3. – P 1147-1152.

15. **Роик А.С.** Исследование локального порядка расплавов системы Al-Cu-Fe соответствующих кристаллической и квазикристаллической фазам / **А.С. Роик**, С.М. Галушко, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Металлы*. – 2012. – №5. – С78-87

16. **Роїк О.С.** Застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні локальної структури потрійних металічних розплавів / **О.С. Роїк**, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // *Український хімічний журнал*. – **2012**. – Т.78, №6. – С. 78-85.
17. **Roik O.S.** The structure of the liquid $Al_{62}Cu_{25.5}TM_{12.5}$ (TM = Mn, Ni, Fe) alloys / **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, S.M. Galushko // *Physics and Chemistry of Liquids* – **2013**. – V. 51. – P. 21–32.
18. **Роик А.С.** Изменение ближнего порядка в двойных сплавах Al-Mn при частичном замещении атомов марганца атомами никеля или кобальта / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, С.Н. Галушко, В.Э. Сокольский // *Металлы*. – **2013**. – №1. – С.69-77
19. **Роик А.С.** Политетраэдрический порядок и локальное химическое упорядочение в металлических расплавах / **А.С. Роик**, А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // *Журнал структурной химии*. – **2013**– Т.54. – №2. – С.269-277.
20. Казимиров В.П. Рентгенодифракционное исследование расплавов Al-Si / В.П. Казимиров, А.М. Яковенко, А.С. Муратов, **А.С. Роик**, В.Э. Сокольский // *Журнал структурной химии*. – **2013**. – Т.54, приложение №2. – С. S360-S367.
21. **Roik O.S.** Formation of the short-range order in Al-based liquid alloys / **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii, S.M. Galushko // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – **2013**. – V. 364. – P 34-39.
22. Самсонников А.В. Молекулярно-динамическое исследование структуры алюминия в жидком и переохлажденном состояниях / А.В. Самсонников, А.С. Муратов, **А.С. Роик**, В.П. Казимиров // *Металлы*. – **2013**. – №3. – С. 57-66.
23. **Роик А.С.** Закономерности формирования структуры двойных расплавов Al-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni, Cu) / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Металлы*. – **2014** – №1. – С. 28-39.
24. **Roik O.S.** 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, V.P. Kazimirov, N.V. Golovataya, V.E. Sokolskii // *Journal of Molecular Liquids* – **2014**. – V. 197. – P. 215–222

25. Muratov O.S. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al-Co-Si alloys / O.S. Muratov, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.K. Nosenko, G.M. Zelinskaya // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – **2014**. – V.401. – P.44-49.

26. Muratov O.S. X-ray diffraction studies of the Ni-Si and Al-Ni-Si melts / O.S. Muratov, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, N.V. Golovataya, V.K. Nosenko, G.M. Zelinskaya, T.M. Mika, V.E. Sokolskii // *Journal of Molecular Liquids*. – **2014**. – V.200. – P. 213-222.

27. Golovataya N.V. The relationship between thermodynamic properties and local atomic structure of Al-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) / N.V. Golovataya, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, O.M. Yakovenko, V.E. Sokolskii, O.S. Muratov // *Physics and Chemistry of Liquids* – **2018**. – V.56. –P. 43-54.

28. Муратов О.С. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Mn-Si / В.П. Казіміров, О.С. Муратов, **О.С. Роїк**, Сокольський В.Е., Міка Т.М., Бершудський Е.Й., Мірошников О.М. // *Український хімічний журнал*. – **2018**. – Т.84, №1. – С. 53-61.

29. Zigo J. Study of the Al-T-Si (T= Fe, Co, Ni) alloys in the solid, liquid and asquenched states / J. Zigo, **O. Roik**, P. Svec, M. Mihalkovic, P. Svec Jr, I. Matko // *Materials Characterization* – **2018**. – V.138. –P. 315-324.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЇ ЗДОБУВАЧА (16 конференцій):

1. 3rd International Conference. “Physics of liquid matter: Modern problems”, Kyiv, Ukraine, May 27-31, 2005, стендова.
2. International Conference “Eutectica VII”, Dnipropetrovsk, Ukraine, 26-29 IX, 2006, усна.
3. Thirteen international conference of liquid and amorphous metals, Ekaterinburg, Russia, July 8-14, 2007, усна.

4. 4th International Conference. “Physics of liquid matter: Modern problems”, Kyiv, Ukraine, May 23-26, 2008, усна.
5. 5th International workshop on functional and nanostructured materials, Lviv, Ukraine, 31 August – 6 September, 2008, усна.
6. 5th International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering ISVD-2008, Kyiv, Ukraine, September 22-28, 2008, усна.
7. XII Российская конференция. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург, Россия, 22-26 сентября, 2008., усна.
8. IV міжнародна наукова конференція “Фізика неупорядкованих систем”, Львів, Україна, 14-16 жовтня, 2008, усна.
9. 5th International Conference. “Physics of liquid matter: Modern problems”, Kyiv, Ukraine, May 21-24, 2010, усна.
10. 3-я Международная конференция HighMatTech Киев, Украина, 3-7 октября, 2011, усна.
11. XII Российская конференция. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург, Россия, 12-16 сентября, 2011, усна.
12. V International conference on analytic number theory and spatial tessellations, September 16-20, 2013, Kyiv, Ukraine, усна.
13. VI міжнародна конференція “Фізика неупорядкованих систем”, 14-16 жовтня 2013, Львів, Україна, усна.
14. XII International conference on the “Structure of non-crystalline materials”, Riva del Garda, Italy, July 7-12, 2013, усна.
15. International conference “C-MAC Days 2016”, Bratislava, Slovakia, November 21-24, 2016, усна.
16. IXth International Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, June 4-9, 2017, усна.