МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

РОЇК ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

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

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 2018

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

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: Академік НАН України
доктор хімічних наук, професор
Туркевич Володимир Зіновійович,
Інститут надтвердих матеріалів імені
В.М. Бакуля НАН України, м. Київ,
директор інституту

доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна
академія МОН України, м. Краматорськ,
проректор з наукової роботи,

доктор фізико-математичних наук, професор
Мудрий Степан Іванович,
Львівський національний університет
імені Івана Франка МОН України, м. Львів
завідувач кафедри фізики металів

Захист відбудеться "29" жовтня 2018 р. о 14^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий "27__" серпня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 (передпік 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 рр.), №11БФ037-03 "Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій вирішення екологічних проблем" (№ держреєстрації 0111U006260, 2011-2015 рр)., №16БФ037-03 "Нові функціональні наноматеріали і нанокомпозити на основі гетерометалічних систем" (№ держреєстрації 0116U002558, 2016-2017 рр). 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 р.), 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 K 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 Бхатіа-Торнтона.

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 – передпік, 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 компоненту 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 максимуму на кривих СФ Si та Al-Si є наслідком збереження флуктуаційних 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 багатокомпонентних 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 невпорядкованих 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. Самсонніковим 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. Логіновою 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. Самсонніковим О.В., к.х.н. Муратовим О.С, а також к.ф-м.н. Анікеєнко А.В. та д.ф-м.н. Медвєдєвим 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 Міхалковічем (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 невпорядкованих 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 невпорядкованих 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; "C-MAC 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** розкрито сутність і стан наукової проблеми, обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету та основні задачі дисертаційної роботи, показано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

У **першому розділі** розглянуто основні положення теорії розсіювання рентгенівських променів одно- та багатокомпонентними рідинами. Розглянуто фізичний зміст загального структурного фактору (СФ), який характеризує інтерференційні ефекти відносно "газового" розсіювання та функції парного розподілу атомів (ФПРА), яка задає відношення атомної густини у сферичному шарі товщиною dr на відстані r від довільно обраного атомного центру до середньої макроскопічної атомної густини. Наведено основні рівняння, що застосовуються для розрахунку парціальних кривих СФ та ФПРА для багатокомпонентних невпорядкованих систем згідно методів Лашко, Фабера-Займана та Бхатіа-Торнтона.

Здійснено літературний огляд стосовно додаткового піку в області малих значень вектора дифракції (передпіку) та висококутової асиметрії другого піку на експериментальних СФ невпорядкованих систем. Причиною передпіку є внесок у дифракційну картину від розсіювання на структурних одиницях квазімолекулярного типу, просторове положення яких є взаємно узгодженим. Частіше це реалізується в розплавах чи стеклах, де присутня іонна або ковалентна складова у взаємодії між атомами компонентів. Кількісні параметри передпіку дозволяють оцінювати мінімальну відстань кореляції та протяжність області впорядкування структурних одиниць, ідентифікуючи середній порядок, масштаб якого виходить за межі найближчого атомного оточення. Висококутову асиметрію другого піку на кривих СФ, як правило, пов'язують з наявністю в розплаві ікосаедричного ближнього порядку (ІБП). Присутність ІБП у металічних розплавах залишається дискусійним

питанням, оскільки геометрія ікосаедра дає досить спрощене поняття про формування щільного некристалічного пакування у рідкому стані.

Огляд робіт по дослідженню локальної атомної структури бінарних розплавів алюмінію із Mn, Fe, Co, Ni, Cu та Si показує присутність середнього порядку, хімічного ближнього порядку та ІБП. Це зумовлює існування у розплавах атомних кластерів різного розміру та складу, що має значний вплив на їх динамічні властивості, а також на структуру та морфологію сплавів, загартованих із рідкого стану.

Виходячи із літературного огляду зроблено висновок про необхідність дослідження структури розплавів на основі алюмінію та її взаємозв'язку із структурою у квазікристалічних, аморфних та нанокристалічних сплавах. Для цього необхідно дослідити вплив ближнього порядку розплаву на морфологію, структуру загартованих сплавів, встановити вплив температури, хімічної природи компонентів та їх вмісту на формування структури розплаву, детально проаналізувати причини виникнення особливостей (передпіку, високо-кутової асиметрії другого піку) на кривих СФ розплавів алюмінію з ПМ.

У **другому розділі** наведено основні експериментальні та модельні методи, які були використані при виконанні дисертаційної роботи. Зразки сплавів одержували шляхом сумісного сплавлення чистих металів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного Ar. Загартовування зразків здійснювали методом спінінгування в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та Інституті фізики САН (Братислава, Словацька республіка).

Рентгенодифракційне дослідження розплавів проводили на високотемпературному θ–θ дифрактометрі в атмосфері очищеного гелію з використанням MoKα-випромінювання. Вказане обладнання також було використане для здійснення *in-situ* дослідження аморфних сплавів при нагріві/охолоджені в діапазоні температур від 800 К до плавлення зразку. Рентгенофазове дослідження вихідних сплавів, загартованих та відпалених стрічок було здійснено за допомогою ДРОН-3М (MoKα), ДРОН-3 (MoKα), Bruker D8 Advance (CuKα та MoKα).

Мікроструктура загартованих та відпалених плівок була досліджена методом ТЕМ з використанням JEOL JEM-100CX II при 100 kV, JEOL 2000FX (200 kV) та FEI Titan Themis (200 kV). Структурно-фазові перетворення у загартованих сплавах при нагріванні від кімнатної температури до плавлення досліджувалися за допомогою методу ДСК в інертній атмосфері з використанням Netzsch DSC 404 F1 Pegasus при швидкості нагрівання 40 К/хв, Perkin-Elmer DSC7 (10 К/хв) та TA SDT Q600 (10 К/хв).

Структурні моделі досліджених розплавів були реконструйовані з експериментальних кривих СФ за допомогою методу ОМК з використанням програмного забезпечення RMCA 3.14. Моделювання рідких Al та Si проводили за допомогою методу класичної МД із використанням програмного пакету DL_POLY 2.14. Для моделювання розплавів та загартованих сплавів складу $Al_{65}Fe_{15}Si_{20}$, $Al_{65}Ni_{15}Si_{20}$ було застосовано метод *ab-initio* МД в рамках теорії функціональної густини з використанням програмного пакету VASP та обмінно-кореляційного

функціоналу PW91. Статистично-геометричний аналіз структурних моделей розплавів був реалізований на основі програмного пакету, основна частина якого розроблена автором.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження локального атомного впорядкування у розплавах бінарних систем Al-ПМ (ПМ = Fe, Mn, Co, Ni та Cu) при температурах поблизу лінії ліквідус ($T_{пл}$ + 50 K). Встановлено, що в концентраційному інтервалі від 0 до ~30 ат. % ПМ має місце помітна зміна форми та положення піків на експериментальних кривих СФ та ФПРА. Інтенсивність цих змін залежить від природи ПМ – максимальна величина зафіксована для розплавів Al-Ni, а мінімальна – для Al-Mn (рис. 1 та 2).

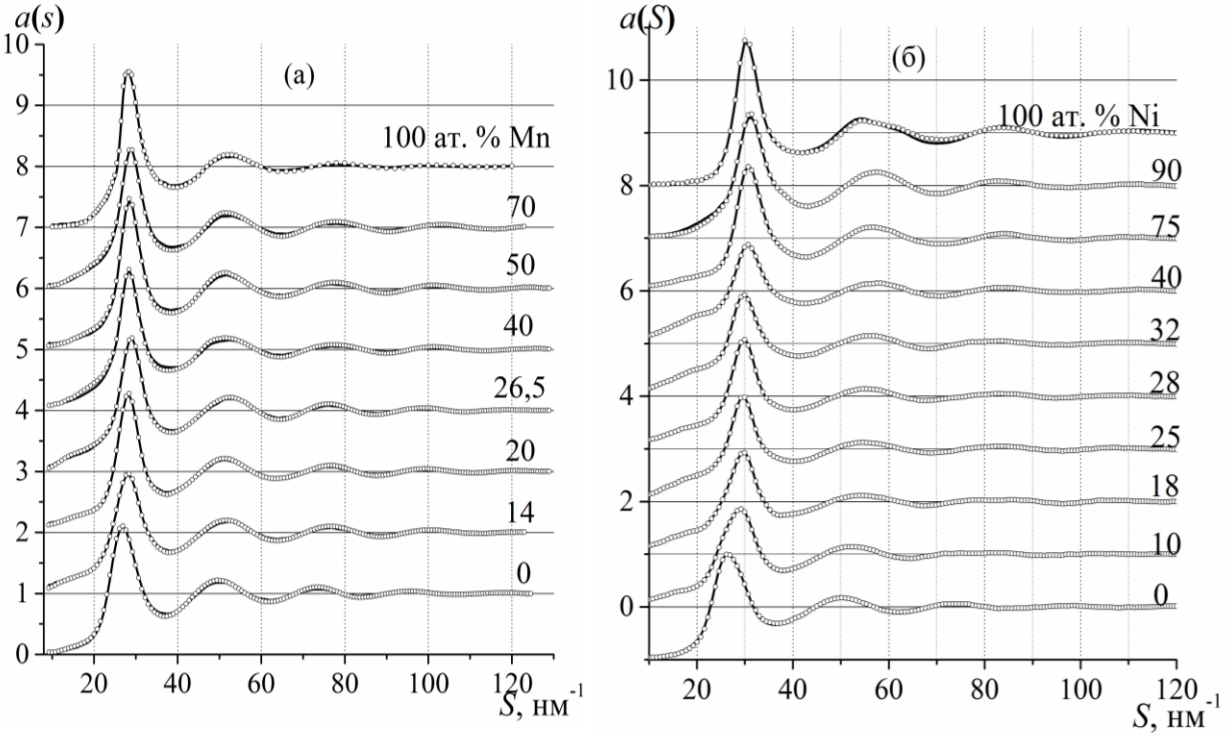


Рис. 1. Експериментальні (°°°) і модельні (—) криві СФ бінарних розплавів Al-Mn (а) та Al-Ni (б) при температурах на 50 K вище лінії ліквідус.

Згідно рис. 1-2 при переході від рідкого Al до розплавів $Al_{86}Mn_{14}$ або $Al_{90}Ni_{10}$ зміни форми кривих СФ та ФПРА більш суттєві, ніж при переході від рідкого Mn (Ni) до $Al_{70}Mn_{30}$ чи $Al_{90}Ni_{10}$. Аналогічні зміни характерні для розплавів Al-Fe, Al-Co та Al-Cu. З кривих ФПРА були одержані значення найбільш імовірних найближчих міжатомних відстаней (R_1). Найбільше скорочення величини R_1 спостерігається для розплавів Al-Ni, Al-Co, а найменше − для Al-Mn (табл. 1), що узгоджується з літературними даними екстремальних значень ентальпії змішування цих розплавів. Концентраційні залежності R_1 суттєво відрізняються від адитивних, що вказує на пріоритетну роль взаємодії різносортних атомів у формуванні структури розплавів.

Характерною особливістю експериментальних СФ для розплавів Al-ПМ (при переважаючому вмісті Al) є додатковий пік (передпік) в області значень вектора дифракції (S) 11−21 нм$^{-1}$ (рис. 1,а,б). Аналіз передпіку показав, що його максимальна

висота досягається для розплавів, склад яких близький до інтерметалічних сполук: 26,7 ат.% Mn ($Al_{11}Mn_4$), 45 ат.% Fe (~AlFe), 23,5 ат.% Co ($Al_{13}Co_4$), 40 ат. % Ni (Al_3Ni_2) та 30 ат.% Cu (Al_2Cu). Найбільш чітко передпік проявляється на СФ для розплавів Al-Ni та Al-Co, а у випадку Al-Mn, Al-Fe та Al-Cu його висота менша.

Для кількісної оцінки мінімального структурного масштабу атомного впорядкування (R_p), що відповідає положенню передпіку (S_p) на кривих СФ, використовували наступне емпіричне співвідношення:

$$S_p \cdot R_p = 7,73 \qquad (1),$$

яке відповідає першому максимуму функції розсіювання $I(S) \approx \sin(SR_p)/(SR_p)$.

Величина S_p знаходиться в межах від 15,5 до 19,5 нм$^{-1}$, що відповідає значенню R_p від 0,4 до 0,5 нм. Одержане значення R_p підтверджує взаємозв'язок між передпіком та середнім порядком – впорядкуванням, структурний масштаб якого відповідає двом і більше міжатомним відстаням, що виходить за межі ближнього порядку.

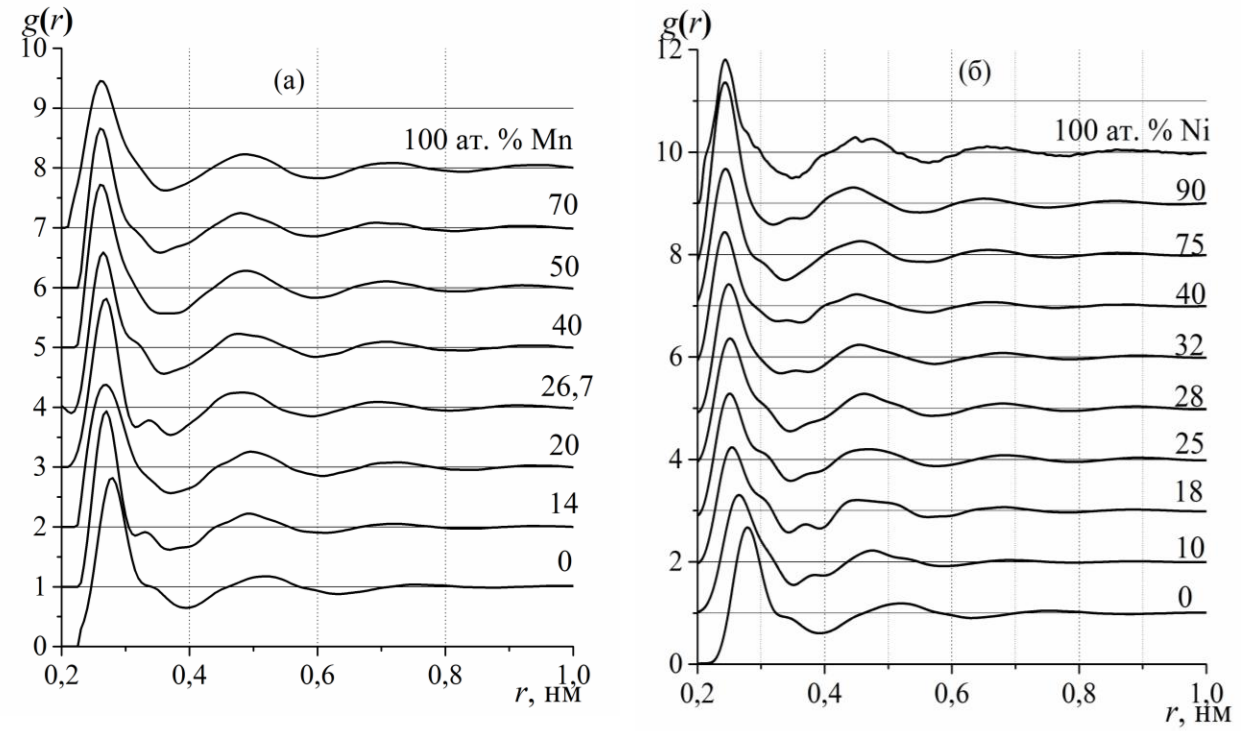


Рис. 2. Експериментальні ФПРА бінарних розплавів Al-Mn (а) та Al-Ni (б) при температурах на 50 K вище лінії ліквідус.

Аналіз парціальних структурних характеристик бінарних розплавів було здійснено за допомогою структурних моделей, реконструйованих методом ОМК із експериментальних кривих СФ. Встановлено, що для бінарних розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) передпік реалізується на парціальних СФ ($a_{\text{ПМПМ}}(S)$), які характеризують впорядкування атомів ПМ відносно один одного. Зафіксовано взаємозв'язок між присутністю передпіку на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ та значною висотою другого піку на парціальних $g_{\text{ПМПМ}}(r)$. Для прикладу на рис. 3 наведено відповідні парціальні функції для розплавів Al-Ni.

Значення R_p, розраховані згідно (1), використовуючи криві $a_{ПМПМ}(S)$, знаходяться в межах від 0,42 до 0,5 нм, що корелює з аномальною висотою другого піку на кривих $g_{ПМПМ}(r)$. Таким чином, середній порядок у розплавах Al-ПМ проявляється у вигляді впорядковування між атомами ПМ, масштаб якого виходить за межі локального атомного впорядкування. Парціальні криві $a_{AlПМ}(S)$ розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються присутністю так званого "премінімуму" в області значень S від 17 до 22 нм$^{-1}$, який у літературі пов'язують з інтенсивною взаємодією між атомами Al та ПМ. На відміну від розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Ni, Co) "премінімум" відсутній на кривих $a_{AlCu}(S)$, а висота передпіку

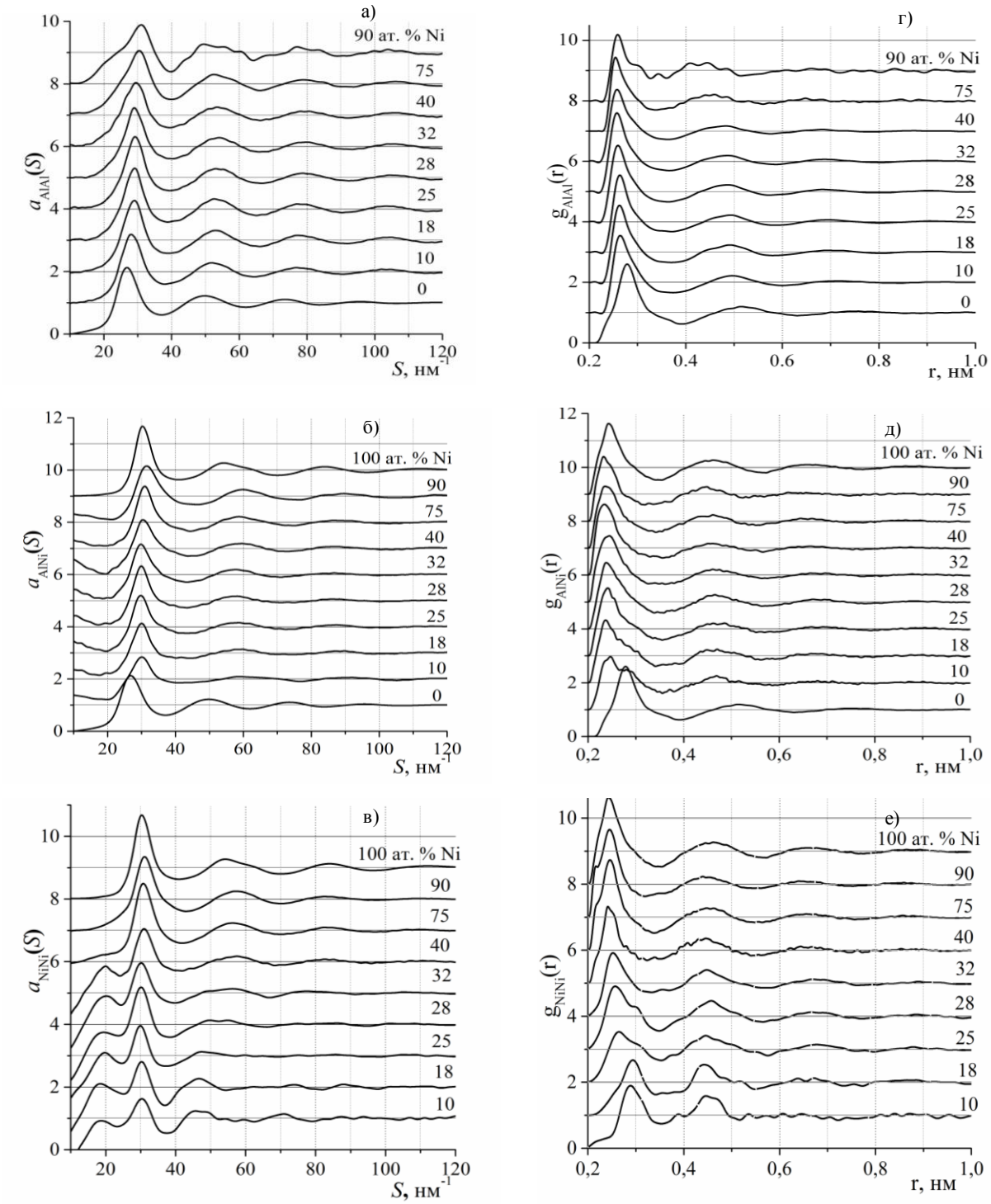


Рис. 3. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$) бінарних розплавів Al-Ni·

на $a_{CuCu}(S)$ є значно меншою (рис.4 а,в). Окрім цього $g_{CuCu}(r)$ (рис. 4д) характеризується значною висотою першого максимуму у порівнянні, наприклад, з $g_{NiNi}(r)$ (рис. 3д). Одержані дані вказують на певну відмінність між локальною атомною структурою розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Ni, Co) та Al-Cu.

Для всіх досліджених розплавів найкоротші відстані (R_1(i-j)) реалізуються між різносортними атомами (табл. 1), що вказує на хімічну природу локального атомного впорядкування – відхилення від стехіометрії сплаву в найближчому оточені атомів.

Для кількісної оцінки ступеню хімічного локального атомного впорядкування було використано параметр Уоррена-Коулі α_p:

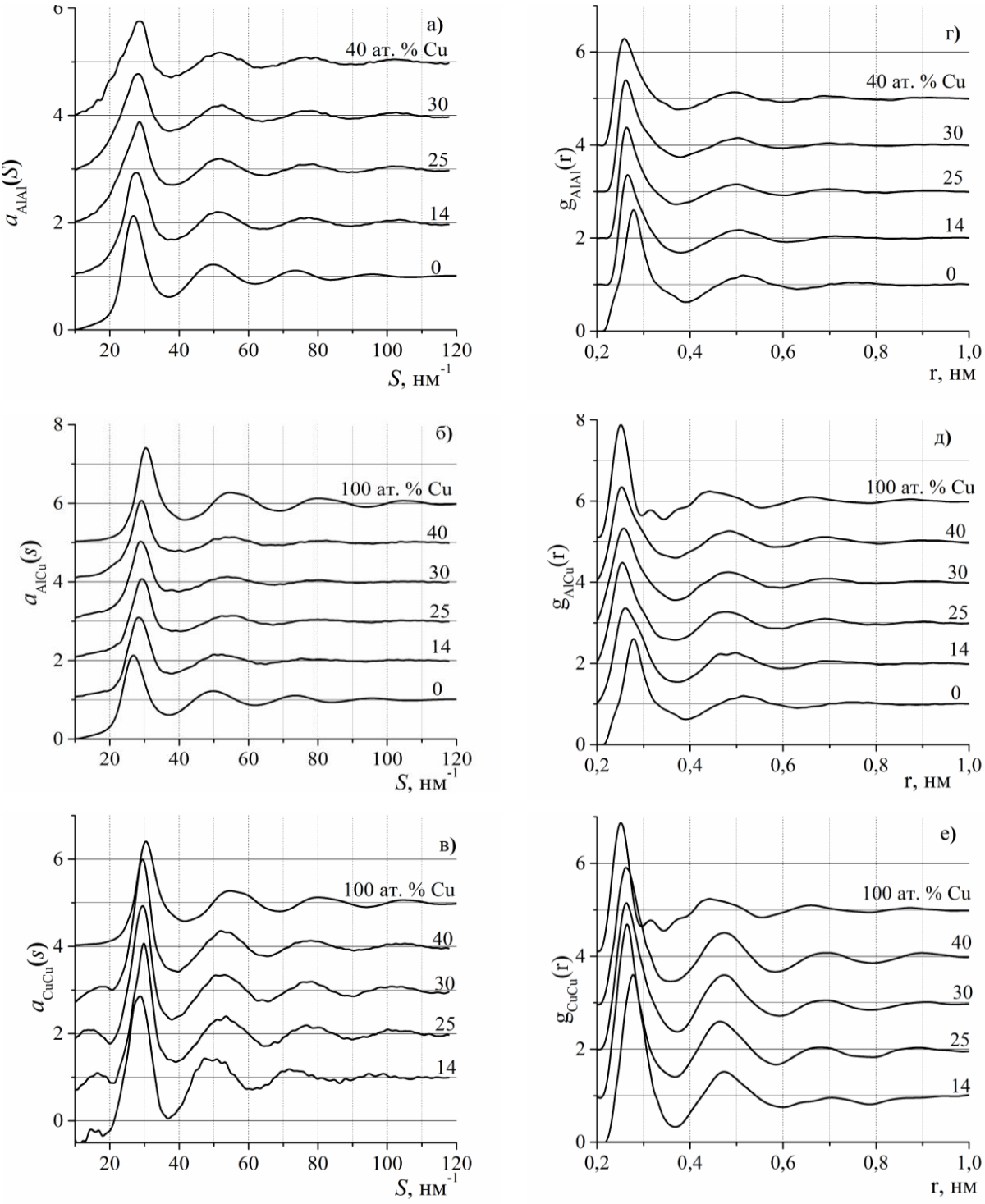


Рис. 4. Парціальні СФ ($a_{ij}(S)$) та ФПРА ($g_{ij}(r)$)) бінарних розплавів Al-Cu.

$$\alpha_p = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle}, \qquad (2)$$

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

Таблиця 1

Найближчі загальна (R_1) та парціальні $R_{1(i\text{-}j)}$ міжатомні відстані (нм) у бінарних розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Похибка складає ±0,002 нм.

Al-Mn					**Al-Fe**				
x_{Mn}	R_1	$R_{1(Al\text{-}Al)}$	$R_{1(Al\text{-}Mn)}$	$R_{1(Mn\text{-}Mn)}$	x_{Mn}		$R_{1(Al\text{-}Al)}$	$R_{1(Al\text{-}Fe)}$	$R_{1(Fe\text{-}Fe)}$
0	0,278	0,278	-	-	0	0,278	0,278	-	-
14	0,271	0,270	0,269	0,277	14	0,265	0,264	0,265	0,269
20	0,269	0,269	0,268	0,278	18	0,263	0,263	0,263	0,271
26,5	0,267	0,265	0,260	0,270	22	0,260	0,260	0,260	0,268
40	0,267	0,265	0,262	0,273	30	0,256	0,258	0,254	0,262
50	0,264	0,265	0,260	0,270	45	0,254	0,258	0,251	0,257
70	0,264	0,266	0,259	0,264	100	0,257	-	-	0,257
100	0,263	-	-	0,263					
Al-Co					**Al-Ni**				
x_{Co}	R_1	$R_{1(Al\text{-}Al)}$	$R_{1(Al\text{-}Co)}$	$R_{1(Co\text{-}Co)}$	x_{Ni}	R_1	$R_{1(Al\text{-}Al)}$	$R_{1(Al\text{-}Ni)}$	$R_{1(Ni\text{-}Ni)}$
10	0,267	0,268	0,254	0,289	10	0,266	0,268	0,255	0,291
14	0,260	0,264	0,253	0,286	18	0,257	0,264	0,249	0,291
18	0,259	0,265	0,251	0,274	25	0,254	0,263	0,246	0,278
20	0,255	0,262	0,249	0,271	28	0,253	0,262	0,245	0,270
23,5	0,255	0,261	0,249	0,269	32	0,250	0,259	0,243	0,262
26	0,254	0,261	0,245	0,265	40	0,244	0,258	0,239	0,252
28,5	0,253	0,262	0,245	0,263	75	0,245	0,259	0,242	0,248
38	0,251	0,261	0,240	0,256	90	0,243	0,261	0,241	0,245
70	0,247	0,259	0,241	0,251	100	0,243	-	-	0,243
80,7	0,248	0,259	0,241	0,248	**Al-Cu**				
100	0,246	-	-	0,246	x_{Cu}	R_1	$R_{1(Al\text{-}Al)}$	$R_{1(Al\text{-}Cu)}$	$R_{1(Cu\text{-}Cu)}$
					14	0,266	0,266	0,265	0,277
					25	0,260	0,261	0,259	0,263
					30	0,261	0,261	0,259	0,264
					40	0,260	0,261	0,258	0,264
					100	0,254	-	-	0,254

Згідно розрахованих значень α_p (табл. 2) у розплавах Al-ПМ (ПМ – Mn, Co, Ni) переважає координація між різносортними атомами. Було показано, що додатні значення α_p для розплавів Al-Cu обумовлені більш високою, у порівнянні зі стехіометричною, координацією в парах Cu-Cu.

Таблиця 2

Параметр Уорена (α_p) розрахований з структурних моделей розплавів Al-ПМ. Відносна похибка одержаних величин становить ~20 %.

Al-Mn		**Al-Co**		**Al-Ni**		**Al-Fe**	
x_{Mn}, ат %	α_p	x_{Co}, ат %	α_p	x_{Ni}, ат %	α_p	x_{Fe}, ат %	α_p
14,3	-0,008	10	-0,005	10	-0,011	14	-0,013
20	-0,009	14,3	-0,009	18	-0,035	18	-0,020
26,7	-0,013	18	-0,012	25	-0,035	22	-0,025
40	-0,012	20	-0,020	28	-0,035	30	-0,030
50	-0,005	23,5	-0,025	32	-0,040	45	-0,030
70	-0,009	26	-0,025	40	-0,040	**Al-Cu**	
		28,6	-0,030	75	-0,025	x_{Cu}, ат %	α_p
		38	-0,030	90	-0,013	14	0,025
		70	-0,020			25	0,035
		80,7	-0,009			30	0,035
						40	0,040

Короткі гетероатомні зв'язки та наявність впорядкованого розташування ПМ-ПМ на відстанях 0,4−0,5 нм пов'язані між собою. Завдяки інтенсивній взаємодії між атомами Al та ПМ зростає кількість безпосередніх контактів Al-ПМ. Спостерігається конкуренція між атомами алюмінію і перехідного металу за входження у локальне оточення ПМ. Атоми ПМ виштовхуються у другу координаційну сферу один одного і координація у парах ПМ-ПМ зменшується. На кривих $g_{ПМПМ}(r)$ це проявляється у зменшенні висоти першого піку разом зі збільшенням висоти другого (див $g_{NiNi}(r)$ на рис. 3е для розплавів із високим вмістом Al). Локалізація атомів ПМ у другій координаційній сфері один одного на відстанях 0,4−0,5 нм узгоджується з масштабом середнього порядку в досліджених розплавах.

У випадку розплавів Al-Cu криві $g_{CuCu}(r)$ (рис. 4д) характеризуються високим першим піком, що узгоджується з переважною координацією Cu-Cu у найближчому оточенні Cu. Це вказує, що для розплавів Al-Cu роль взаємодії між різносортними атомами у формуванні структури є слабшою, порівняно з бінарними розплавами Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Ni, Co).

Подальший аналіз локальної атомної структури бінарних розплавів проводився за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне. Структурні моделі розбивалися на поліедри Вороного (ПВ), які визначають область простору, всі точки якого знаходяться ближче до атому в центрі, ніж до інших атомів системи. Для кожного ПВ розраховувався коефіцієнт сферичності ($K_{СФ} = 36\pi V^2 / S^3$, де S – площа, а V – об'єм ПВ) і кожній структурній моделі відповідав певний розподіл $K_{СФ}$. Порівняння одержаних розподілів здійснювалося на основі співставлення їх математичного сподівання ($<K_{СФ}>$) та середньоквадратичного відхилення (σ). Як правило, більш високі значення $<K_{СФ}>$ та малі значення σ вказують на щільність та однорідність атомного пакування у структурних моделях невпорядкованих систем.

Проведений аналіз показав, що найбільша щільність пакування атомів має місце для розплавів Al-Mn, а найменша для Al-Co та Al-Ni. На рис. 5 показано криві $<K_{СФ}>$ в залежності від вмісту ПМ для бінарних розплавів Al-Mn, Al-Co та Al-Ni. Можна

зазначити, що для розплавів Al-Co та Al-Ni на кривих мають місце екстремуми в інтервалі від 20 до 35 ат. % ПМ. У випадку Al-Mn екстремум менш чіткий внаслідок високих значень $<K_{СФ}>$. Вказані особливості відповідають концентраційним областям утворення квазікристалічних фаз при загартовуванні з рідкого стану.

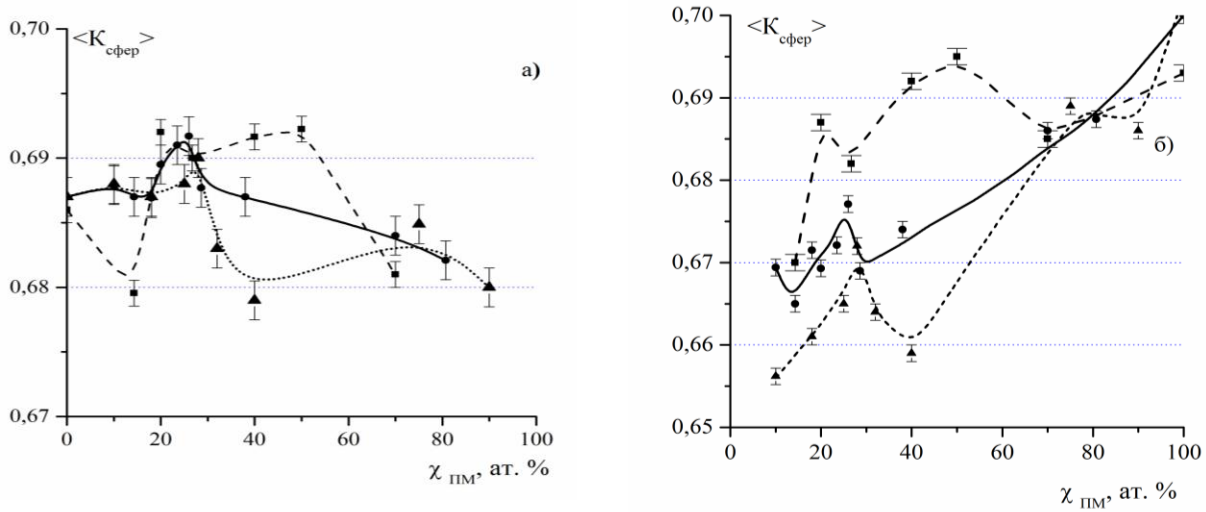
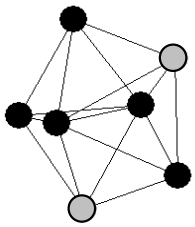


Рис. 5 Концентраційні залежності $<K_{СФ}>$ ПВ, побудованих навколо атомів Al (а) та ПМ (б), для розплавів: Al-Mn (■), Al-Co (●), Al-Ni (▲).

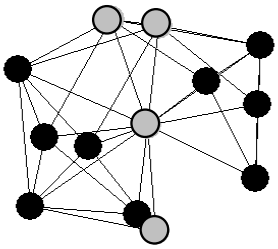
Структурні моделі бінарних розплавів також досліджувались за допомогою розбиття їх на симплекси Делоне (четвірка атомів, що утворюють елементарну порожнину). Відомо, що щільне некристалічне пакування характеризується значною кількістю слабодеформованих тетраедрів. У зв'язку з цим було здійснено аналіз структурних моделей на наявність СД зазначеної форми. Виявилось, що слабодеформовані тетраедри мають схильність об'єднуватись по граням, утворюючи політетраедричні кластери різної морфології та розміру. Зустрічаються лінійні, розгалужені політетраедричні формування, а також об'єднання у вигляді п'ятичленних кілець. Найбільш цікавими виявилися кластери, структурною одиницею яких є формування з п'яти слабо деформованих тетраедрів, якій відповідає семиатомна фігура – декагональна біпіраміда (декаедр). У свою чергу, декаедр є складовою частиною ікосаедричного атомного кластеру, в якому центральний атом оточений дванадцятьма сусідами. Декаедри, об'єднуючись по гранях та входячи один в одного формують нанометрові політетраедричні кластери ікосаедричного типу (рис. 6). Можна зазначити, що кількість атомів, які беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів ікосаедричної типу залежить від природи та кількості перехідного металу у бінарному розплаві: максимальна кількість відповідає розплавам Al-Fe та Al-Mn, а мінімальна – Al-Ni.

Зі структурних моделей розплавів розраховувались криві розподілу кута у зв'язках атом-атом-атом $P(\Theta)$ у найближчому оточенні атомів. Найбільші зміни форми кривих $P(\Theta)$ із концентрацією зареєстровані для розплавів Al-Co та Al-Ni.

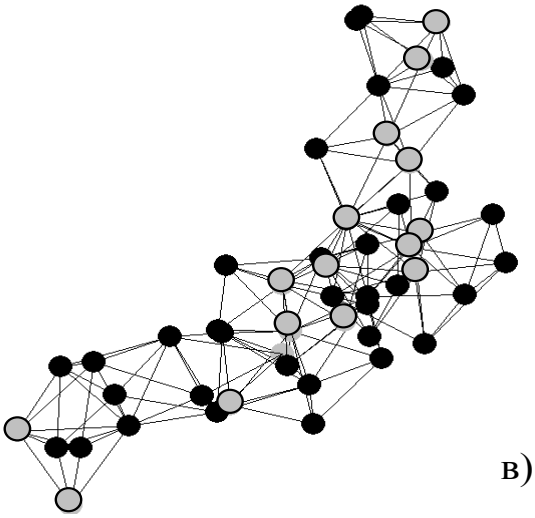
На рис. 7 наведено криві для деяких розплавів Al-Co. Слід зауважити, що для рідких Fe, Co, Ni, які характеризуються щільним некристалічним пакуванням атомів, крива $P(\Theta)$ має два піки при ~57° та ~108 °. Перший з них, більш високий, відповідає куту в слабодеформованому тетраедрі, а другий реалізується в некристалічних кластерах ікосаедричного типу.



(а)



(б)



в)

Рис. 6. Політетраедричні кластери ікосаедричнго типу у структурній моделі розплаву $Al_{70}Fe_{30}$ при 1493 K: декаедр (а), ікосаедр (б) та об'єднання декількох декаедрів (в). Чорні сфери – атоми Al, сірі – Fe.

Розподіли $P(\Theta)$ у зв'язках Al-Al-Al та Al-Co-Al, форма яких майже не змінюється в концентраційному інтервалі від 14 до 38 ат.% Co, свідчать про реалізацію у розплавах щільного некристалічного пакування. Зміни у положенні та висоті піків цих розподілів, що спостерігаються при переході від розплаву $Al_{62}Co_{38}$ до $Al_{19,5}Co_{80,5}$, можуть бути пов'язані зі 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 вмісту кобальту висота першого піку (при ~57 °) максимальна, а висота другого піку (при ~108 °) мінімальна при вмісті від 23,5 до 38 ат.% Co. Така поведінка кутових розподілів корелює зі значенням параметра α_p (табл. 2) та висотою передпіку на кривих СФ. Зменшення ймовірності реалізації кута при ~57 ° 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 ~108 °, що вказує на зростання відстані між атомами ПМ.

Якщо прийняти, що міжатомна відстань в оточені Co становить R_1, а кут у зв'язках Co-Al-Co чи Co-Co-Co складає ~108 град, відстань між атомами ПМ можна оцінити, як $R_1\sqrt{2-2\cos 108^0} \approx 1{,}62R_1$. Це відповідає розташуванню атомів ПМ у другій координаційній сфері один одного. Таким чином, кутовий розподіл вказує на одночасну присутність у металічних розплавах щільного некристалічного пакування та хімічного локального атомного впорядкування.

Локальна атомна структура кристалічних та квазікристалічних фаз, які існують у досліджуваних бінарних системах та ближній порядок розплавів відповідного складу мають багато спільного: присутність хімічного ближнього порядку, найкоротші міжатомні зв'язки між різносортними атомами, присутність політетраедричних атомних пакувань із пентагональною симетрією.

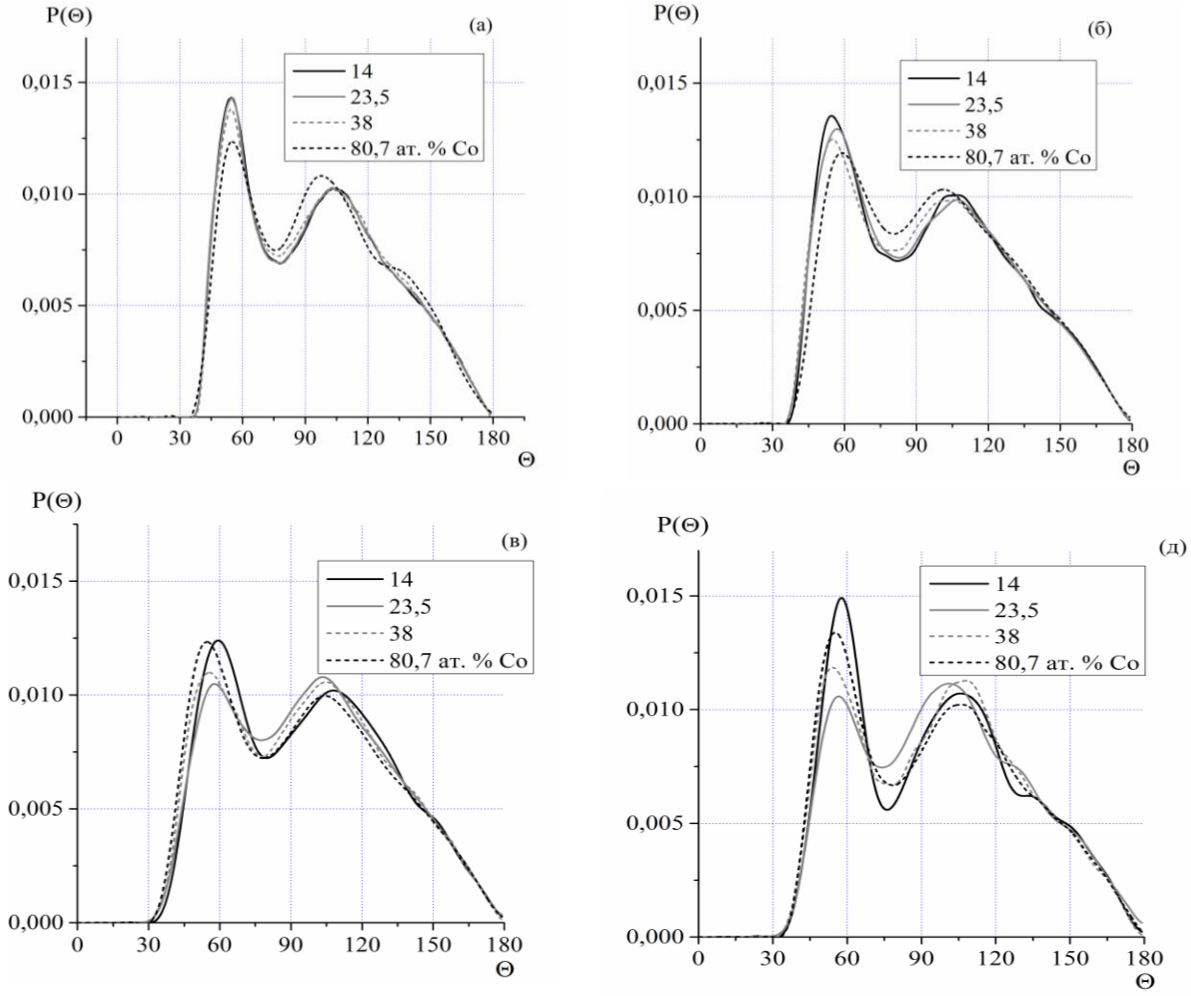


Рис. 7. Криві $P(\Theta)$ розподілу кутів у зв'язках Al-Al-Al (а), Al-Co-Al (б), Co-Al-Co (в), Co-Co-Co (г) для розплавів Al-Co.

Наприклад, у кристалічній структурі Al_6Mn (*Cmcm*) кожен атом Mn оточений 10 атомами Al на відстані 0,244–0,264 нм, а контакти Mn-Mn відсутні. Відстань між атомами Al становить від 0,257 до 0,288 нм. Координаційним поліедром атомів Mn є слабодеформований ікосаедр. Структура моноклінної ($C2/m$) та орторомбічної ($Pnm2_1$) модифікацій $Al_{13}Co_4$ містить сітку з декагональних кілець, у якій чергуються зв'язки Al-Co. Координаційними поліедрами атомів Al є поліедри Франка-Каспера та ікосаедри, а для атомів Co – п'яти та тришапкові тригональні призми. Найближчі міжатомні відстані R_1(Al-Co) становлять біля 0,25 нм, R_1(Al-Al) біля 0,275 нм. Мінімальна відстань у парах Co-Co складає 0,29 нм, проте такі зв'язки реалізуються рідко і в основному атоми ПМ знаходяться на відстанях від 0,4 до 0,5 нм.

У **четвертому розділі** представлено результати аналізу ближнього порядку у потрійних розплавах алюмінію з 3d-перехідними металами, у порівнянні з структурними характеристиками досліджених бінарних розплавів. Всі розплави були досліджені при температурах поблизу лінії ліквідус, а їх склад відповідав концентраційній області з переважаючим вмістом Al. Додатково було проаналізовано температурну еволюцію ближнього порядку у розплавах $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$, $Al_{72,5}Co_{14,5}Ni_{13}$, що відповідають області формування квазікристалічних фаз.

Базовою системою для Al-Ni-Fe вважалась система Al-Ni, оскільки вміст Fe у

всіх сплавах менший, ніж Ni. Тому розглядали вплив добавок заліза на структуру відповідних бінарних розплавів. У випадку Al-Ni-Co вміст Co та Ni практично однаковий, тому за базові були прийняті обидві бінарні системи Al-Ni та Al-Co.

Одержані структурні параметри розплавів Al-Ni-Fe (табл. 3) вказують на незначне збільшення S_1 та скорочення R_1 при зменшенні вмісту Al, що узгоджується з концентраційною залежністю структурних параметрів розплавів Al-Ni. Схожа ситуація реалізується у розплавах Al-Ni-Co.

Значення R_1 для розплавів Al-Ni та Al-Ni-Fe з близьким вмістом Al співпадають в межах похибки (табл. 3), що показує відсутність помітного впливу додавання заліза на інтенсивність міжатомної взаємодії в потрійних розплавах. В той же час, у розплавах Al-Ni-Co значення R_1 є коротшими, ніж у бінарних Al-Ni та Al-Co. Це може бути обумовлено потрійними взаємодіями у розплавах Al-Ni-Co – конкуренцією між атомами Ni та Co при формуванні локальної структури (оточення) атомів Al.

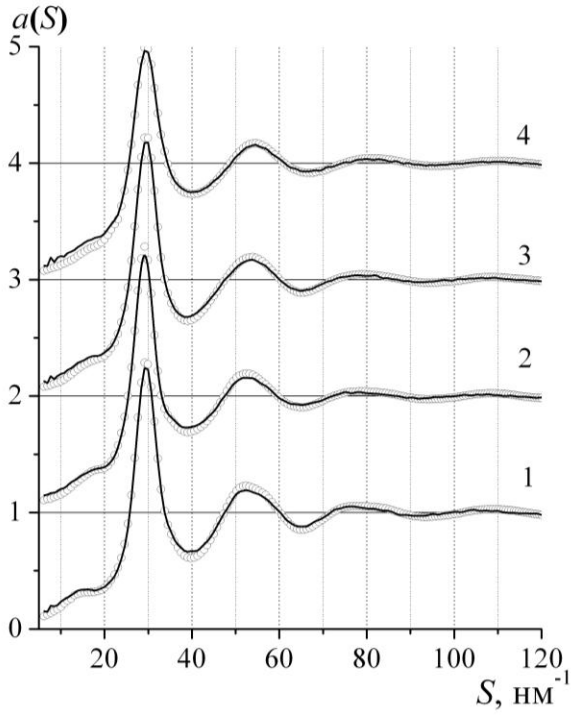


Рис. 8. Експериментальні (о) та модельні (—) СФ розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ при 1323 (1), 1373 (2), 1473 (3) і 1573 K (4).

Таблиця 3

Структурні параметри розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni з близьким вмістом Al.

Склад	T, K	S_1, нм$^{-1}$	$a(S_1)$,	R_1, нм	S_p, нм$^{-1}$	R_p, нм
$Al_{82}Ni_{18}$	1403 ± 5	29,7 ± 0,1	1,93	0,257 ± 0,002	18,6 ± 0,5	0,42 ± 0,02
$Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$	1233	29,9	1,90	0,256	18,5	0,42
$Al_{72}Ni_{28}$	1473	29,9	2,06	0,253	19,0	0,41
$Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$	1253 1353 1473	30,3 30,1 30,1	2,19 2,13 1,99	0,251 0,252 0,252	17,0 17,5 17,7	0,455 0,44 0,435
$Al_{68}Ni_{32}$	1653	29,8	1,92	0,250	19,0	0,41
$Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$	1553	30,2	2,09	0,248	19,1	0,405
$Al_{60}Ni_{40}$	1813	30,5	1,85	0,244	19,2	0,40

Подібно до розплавів бінарних систем Al-Ni, Al-Co, на кривих СФ для Al-Ni-Co та Al-Ni-Fe присутній передпік в області 13−22 нм$^{-1}$. Положення передпіку (S_p) та мінімальна відстань впорядкування між атомами (R_p), яка відповідає середньому порядку у розплавах Al-Ni-Fe, наведені у табл. 3.

На відміну від розплавів Al-Ni-Co, криві СФ для Al-Ni-Fe характеризуються іншою особливістю – високо-кутовою асиметрією другого піку, яка ідентифікує

присутність ікосаедричного ближнього порядку. Передпік та асиметрія були також зафіксовані для розплавів інших досліджених потрійних систем: Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Mn, Al-Mn-Ni та Al-Mn-Co. Зі зростанням температури висота передпіку та асиметрії на кривих СФ зменшується (рис. 8).

Для всіх досліджених потрійних систем алюмінію з перехідними металами передпік присутній лише на парціальних кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, що характеризують впорядкування атомів ПМ (рис. 9а). Розрахована з положення передпіку на $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ мінімальна відстань у парах ПМ-ПМ складає 0,42−0,45 нм, що узгоджується зі значною висотою другого піку на кривих $g_{\text{ПМПМ}}(R)$ у цьому діапазоні r (рис. 9б). Підвищення температури розплавів призводить до зменшення висот передпіку на СФ та другого максимуму на $g_{\text{ПМПМ}}(R)$.

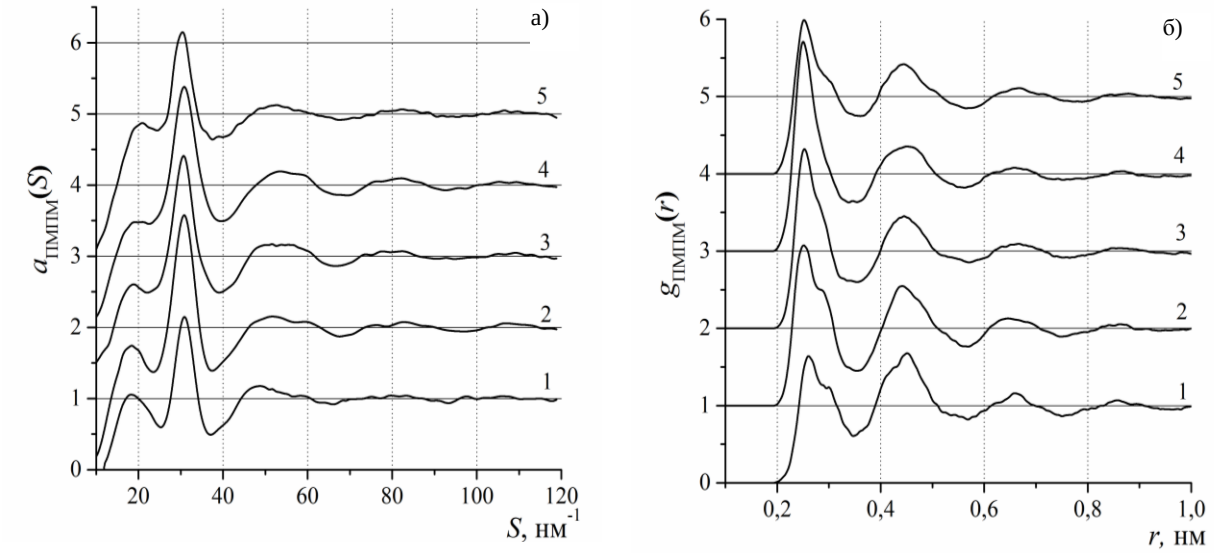


Рис. 9. Парціальні СФ (а) та ФПРА (б) розплавів $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$ при 1233 K (1), $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ при 1253 (2), 1353 (3), 1473 K (4) та $Al_{61,5}Ni_{31}Fe_{7,5}$ 1553 K (5).

Методом Бхатіа-Торнтона зі структурних моделей розраховувалися парціальні СФ $A_{CC}(S)$, $A_{NN}(S)$, що характеризують, відповідно, кореляції концентрація-концентрація та густина-густина. Для прикладу на рис. 10 представлено криві $A_{NN}(S)$ і $A_{CC}(S)$ для розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$ при найвищій (1833 K) та найнижчій (1533 K) температурах дослідження. Для всіх досліджених потрійних розплавів встановлено, що асиметрична форма другого піку проявляється на $A_{NN}(S)$ (рис.10а), що вказує на її топологічну природу. З іншого боку, наплив на лівому схилі першого піку на кривих $A_{CC}(S)$ (рис. 10б) співпадає з положенням передпіку на експериментальних кривих СФ. Це підтверджує гіпотезу про зв'язок між передпіком та хімічним локальним атомним впорядкуванням. З підвищенням температури другий пік на $A_{NN}(S)$ стає більш симетричним та зникає наплив на першому максимумі на $A_{CC}(S)$.

Встановлено, що потрійні розплави Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Mn, Al-Mn-Ni та Al-Mn-Co характеризуються більш інтенсивною міжатомною взаємодією, порівняно зі розплавами базових бінарних систем Al-Cu, Al-Mn, що проявляється у скороченні найближчої міжатомної відстані.

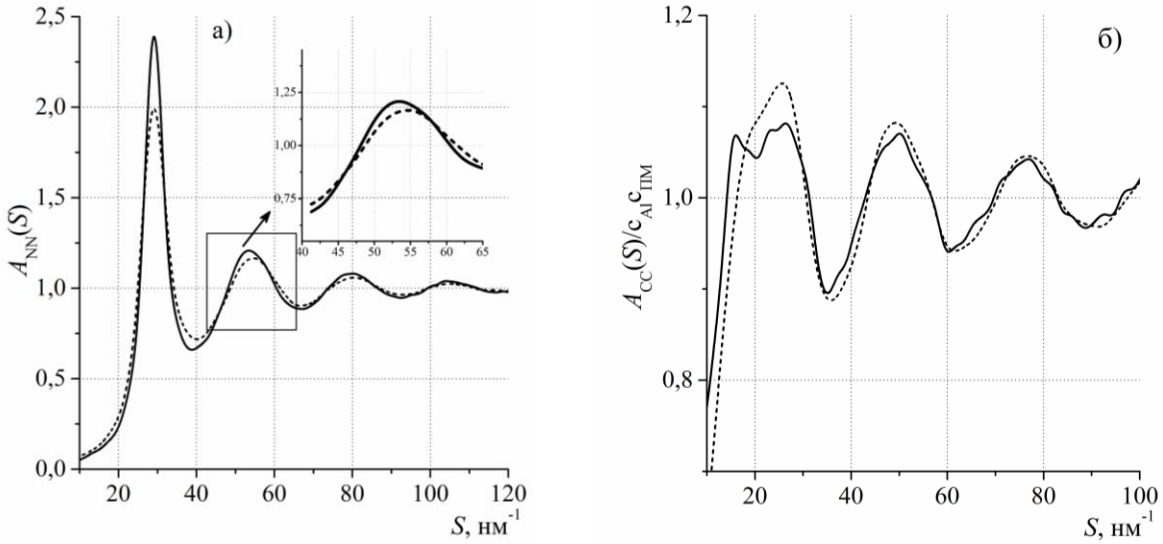


Рис. 10. Парціальні структурні фактори $A_{NN}(S)$ (а) та $A_{CC}(S)/c_{Al}c_{ПМ}$ (б) для розплаву $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$ при 1533 (лінія) та 1833 К (пунктир).

Наприклад, порівняння структурних параметрів розплаву $Al_{60}Cu_{40}$ та потрійних розплавів (табл. 4) виявляє зменшення величини R_1 при частковій заміні атомів Cu на Mn, Fe чи Ni. Найменше значення парціальної міжатомної відстані реалізується між атомами алюмінію та ПМ (табл. 5), що вказує на пріоритетність цих взаємодії при формуванні структури розплавів.

Співставлення СФ розплавів $Al_{62}Cu_{25,5}TM_{12,5}$ (TM = Mn, Fe, Ni) та $Al_{60}Cu_{40}$ при температурі поблизу ліквідус (рис. 11) показало, що часткова заміна міді на ПМ приводить до більш чіткої реалізації передпіку та асиметрії другого піку в ряду $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5} \rightarrow Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5} \rightarrow Al_{62}Cu_{25,5}Mn_{12,5}$. Аналогічна картина спостерігається також при переході від розплавів Al-Ni, Al-Co, Al-Cu, Al-Mn до Al-Ni-Fe, Al-Cu-Co, Al-Mn-Ni та Al-Mn-Co. У випадку розплавів $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ та $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$, схильних до формування квазікристалічних фаз, передпік та високо-кутова асиметрія другого піку проявляються найбільш чітко

Таблиця 4

Структурні параметри розплавів $Al_{62}Cu_{25,5}ПМ_{12,5}$ (ПМ = Ni, Mn, Fe).

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
$Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$	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
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	1293	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

Таблиця 5

Міжатомні відстані в розплавах $Al_{62}Cu_{25,5}ПМ_{12,5}$ (ПМ = Ni, Mn, Fe) та $Al_{60}Cu_{40}$.

Склад	*T*, K	*R*1(Al-Al), нм	*R*1(Al-ПМ)	*R*1(ПМ-ПМ)
$Al_{60}Cu_{40}$	1083	0,261±0,002	0,258±0,002	0,264±0,002
$Al_{62}Cu_{25,5}Mn_{12,5}$	1003	0,259	0,250	0,260
	1073	0,260	0,252	0,262
	1233	0,260	0,253	0,264
	1273	0,261	0,252	0,262
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	1293	0,264	0,249	0,267
	1373	0,264	0,250	0,268
	1473	0,264	0,251	0,265
	1573	0,265	0,252	0,263
$Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$	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

.

Аналіз одержаних результатів показує, що при переході від бінарних до потрійних розплавів зростає ступінь реалізації щільного некристалічного пакування атомів. Наприклад, у порівнянні зі розплавами базової бінарної системи Al-Ni, розплави Al-Ni-Fe мають вищі значення математичного сподівання (<$K_{СФ}$>) та нижчі значення середньо-квадратичного (σ) відхилення для кривих розподілу $K_{СФ}$ (табл. 6), що є свідченням більшої щільності пакування атомів у потрійних розплавах.

За допомогою симплексів Делоне також було здійснено аналіз політетраедричних кластерів у структурних моделях розплавів. Максимальний вміст таких кластерів реалізується в розплаві $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$, схильного до формування квазікристалічної фази (табл. 6). Ріст температури зумовлює помітне зменшення цих кластерів. Аналогічна ситуація спостерігається і для інших досліджених потрійних систем, де максимальний вміст політетраедрів зафіксовано для $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ та $Al_{64}Cu_{19,5}Co_{16,5}$, які також схильні до утворення квазікристалів. Можна зазначити, що зменшення частки політетраедрів у потрійних розплавах при підвищенні температури корелює зі зникненням передпіку та асиметрії другого максимуму на експериментальних кривих СФ, що зумовлено реалізацією більш однорідного

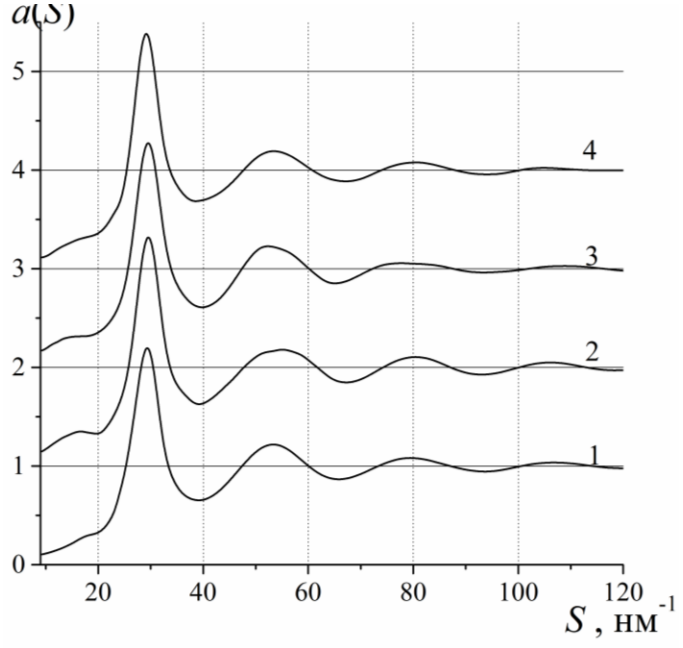


Рис. 11. Експериментальні СФ для розплавів: $Al_{60}Cu_{40}$ (1), $Al_{62}Cu_{25,5}Mn_{12,5}$ (2), $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ (3) та $Al_{62}Cu_{25,5}Ni_{12,5}$ (4) при температурах поблизу ліквідус.

впорядкування атомів.

Таблиця 6

Параметри розподілу $K_{СФ}$ для ПВ та частка атомів у політетраедричних кластерах ікосаедричного типу (ς) у моделях розплавів Al-Ni-Fe та Al-Ni.

Склад	T, K	$<K_{СФ}>$		σ, %		ς, %
		Al	ТМ	Al	ТМ	
$Al_{82}Ni_{18}$	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

Встановлено подібність між ближнім порядком у потрійних розплавах і відповідних кристалічних та квазікристалічних фазах. Це проявляється у збереженні при плавленні основних рис хімічного локального впорядкування та політетраедричного атомного пакування. Наприклад, у фазах $Al_9(Ni,Fe)_2$, (структурний тип Al_9Co_2) та Al_5NiFe (тип Al_5Co_2), атоми ПМ переважно ізольовані один від одного і знаходяться у другій координаційній сфері один одного на відстанях 0,41−0,43 нм. Локальне оточення певної частини атомів у цих кристалічних фазах реалізується на базі поліедрів з пентагональною симетрією.

У **п'ятому розділі** представлено результати дослідження структури розплавів Al-Si та Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co та Ni). Відомо, що загартовані заевтектичні сплави Al-Si з добавками ПМ є перспективними конструкційними матеріалами, однак при їх формуванні з рідкого стану необхідно контролювати утворення небажаних фаз. Наприклад, формування кристалічної фази $Al_{4,5}FeSi$ значно погіршує механічні властивості швидкозартованих Al-Si-Fe сплавів. Тому метою проведених структурних досліджень було встановлення взаємозв'язку між ближнім порядком у розплавах та відповідних стабільних/метастабільних твердих фазах, рентгенофазовий аналіз та дослідження морфології загартованих та відпалених Al-Si-ПМ сплавів, а також *in-situ* дослідження фазового складу під час їх нагрівання/охолодження.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів бінарної системи Al-Si здійснено поблизу лінії ліквідус. Окремі сплави (з вмістом 21, 35 та 60 ат.% Si) досліджені при більш високих температурах. На основі параметрів експериментальних СФ та ФПРА та опису дифракційних даних у рамках мікронеоднорідної моделі встановлено, що для доевтектичних розплавів Al-Si локальна атомна структура формується на основі розплаву з низьким вмістом кремнію ($Al_{94}Si_6$). Для заевтектичних розплавів системи Al-Si зафіксовано наявність мікрогрупувань з атомним впорядкування по типу рідкого кремнію, що проявляється на кривих СФ у вигляді напливу на правому схилі основного максимуму (побічний максимум). Подібність кривих СФ рідкого Si та

розплавів Al-Si (≥ 60 ат. % Si) вказує на наявність залишкових ковалентних зв'язків Si-Si та їх вплив на формування мікронеоднорідної структури розплавів. Підвищення температури зумовлює зменшення побічного максимуму на СФ (рис. 12), що свідчить про зростання ступеня металізації зв'язків Si-Si та структурної однорідності розплавів.

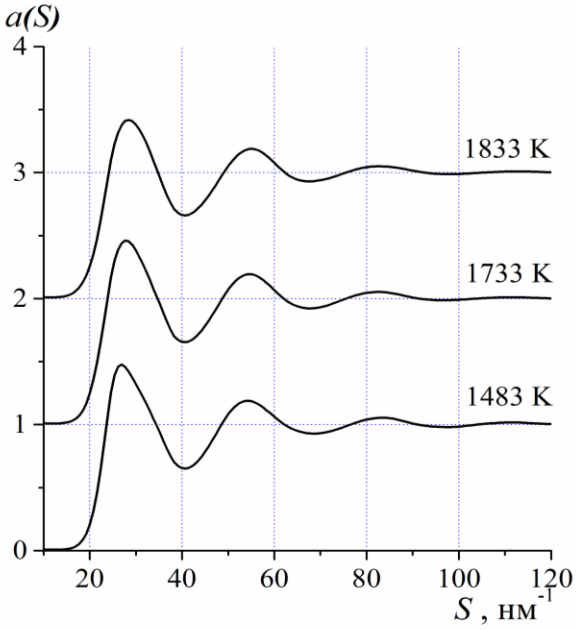


Рис. 12. Експериментальні криві СФ для розплаву $Al_{40}Si_{60}$ при різних температурах.

На основі детального аналізу одержаних дифракційних даних та статистично-геометричного дослідження структурних моделей було показано подібність локального атомного впорядкування між потрійними Al-Si-ПМ та бінарними Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni) розплавами з близьким вмістом ПМ. Для прикладу, на рис. 13 наведені експериментальні криві СФ та ФПРА для розплавів Al-Si-Fe та розплавів базових бінарних систем. Можна відмітити подібність зазначених кривих для потрійних розплавів та Al-Fe. Схожа картина спостерігається і для розплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni). Передпік на експериментальних СФ потрійних розплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni), як і для бінарних розплавів Al-ПМ, присутній лише на парціальних кривих $a_{ПМПМ}(S)$.

Встановлено, що часткова заміна алюмінію на кремній у потрійних розплавах зумовлює скорочення найближчої міжатомної відстані R_1, зменшення величини математичного сподівання ($<K_{сфер}>$) та кількості атомів, що формують

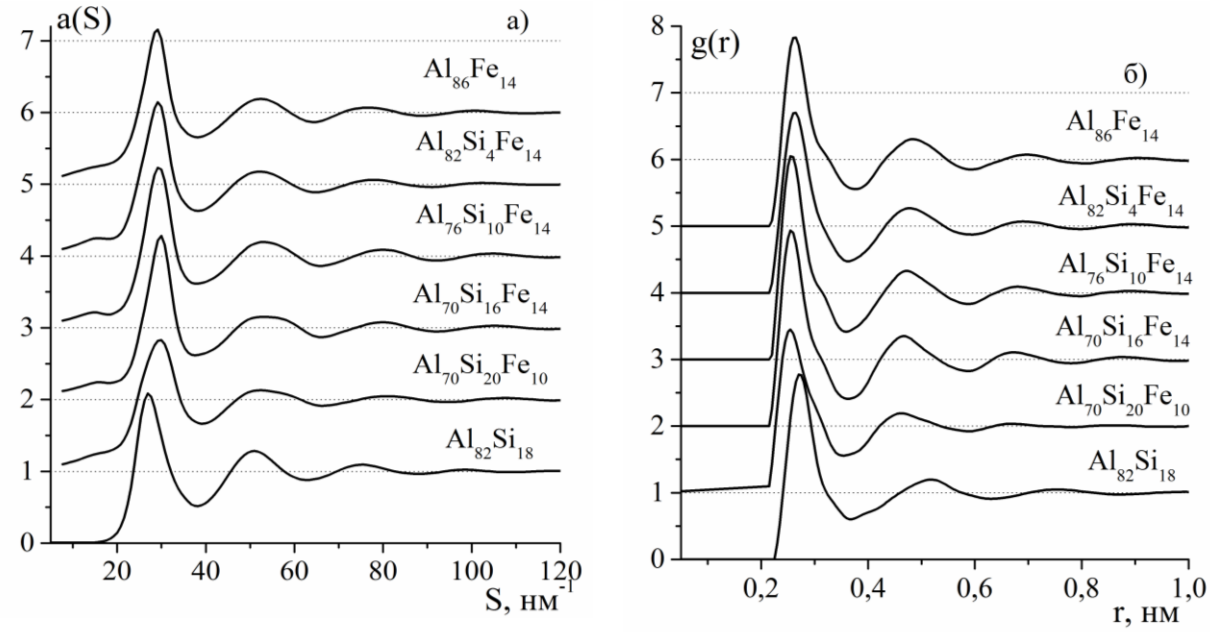


Рис. 13. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al-Si-Fe, $Al_{86}Fe_{14}$ та $Al_{82}Si_{18}$ при температурі на 50 K вище ліквідус.

політетраедричні кластери ікосаедричного типу (ζ) (табл. 7). Це свідчить про зменшення щільності пакування атомів у досліджуваних розплавах при збільшенні вмісту кремнію за рахунок більш інтенсивної взаємодії у парах ПМ-Si порівняно з Al-ПМ. Підвищення температури дослідження потрійних розплавів також зумовлює зменшення щільності пакування, що підтверджується результатами дифракційного експерименту – зникнення асиметрії другого піку на СФ та результатами моделювання – зменшення частки політетраедричних кластерів.

Співставлення результатів аналізу структурних моделей потрійних розплавів Al-Si-ПМ дозволило встановити вплив природи перехідного металу на формування їх локальної атомної структури. В ряду Al-Si-Mn→Al-Si-Fe→Al-Si-Co→Al-Si-Ni зафіксовано зменшення кількості політетраедричних кластерів ікосаедричного типу, які характеризують ступінь щільного некристалічного пакування, що можна пояснити підсиленням міжатомної взаємодії у парах ПМ-Si та Al-ПМ.

Таблиця 7

Структурні параметри розплавів Al–Si–Fe.

Склад	T, K	S_1, нм$^{-1}$	R_1, нм	$<K_{сфер}>$			ζ, %
				Al	Si	Fe	
$Al_{82}Si_4Fe_{14}$	1373	29,4	0,262	0,674	0,663	0,680	7,8
	1473	29,4	0,262	0,667	0,656	0,667	5,6
	1573	29,4	0,262	0,662	0,648	0,654	2,8
$Al_{76}Si_{10}Fe_{14}$	1323	29,4	0,258	0,667	0,664	0,687	11,9
	1423	29,3	0,258	0,676	0,666	0,685	7,6
	1523	29,3	0,258	0,674	0,662	0,683	6,1
$Al_{70}Si_{16}Fe_{14}$	1253	29,5	0,258	0,674	0,664	0,681	10,9
	1453	29,5	0,258	0,670	0,658	0,672	4,7
$Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$	1173	29,5	0,254	0,667	0,655	0,668	2,9

При загартовуванні розплавів $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$, $Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$, $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$ були одержані аморфно-кристалічні стрічки. За допомогою рентгенофазового дослідження та ТЕМ для всіх одержаних загартованих стрічок було встановлено утворення нанокристалічного Al (розмір кристалів ≈ 50 нм) та аморфної фази. Згідно даних рентгенофазового аналізу у загартованому зразку $Al_{68}Si_{20}Mn_{12}$ присутні: аморфна фаза, fcc-Al, Si та інтерметалічна сполука α-(AlMnSi). Утворення останньої фази пов'язане з подібністю локального атомного впорядкування розплаву та α-(AlMnSi), координаційні поліедри якої характеризуються ікосаедричною симетрією. Відпалювання загартованого зразку зумовлює зникнення аморфної фази та виділення fcc-Al, Si та α-(AlMnSi). При відпалюванні загартованого $Al_{70}Si_{20}Fe_{10}$, що містить кристалічний Al та аморфну фазу, спочатку з аморфної фази кристалізується кремній, а при вищих температурах (668 K) – інтерметалічна сполука $Al_{4.5}FeSi$ ($Al_9Fe_2Si_2$ або τ_6-фаза). У загартованих стрічках $Al_{74}Si_{12}Co_{14}$ зафіксовано аморфну фазу, нанорозмірні (20 – 50 нм) кристали Al та Si, що оточують більші кристали CoSi (300 – 500 нм). При відпалюванні при 473 K метастабільна для цього складу фаза

CoSi трансформується у фази Al_9Co_2 та Si.

Аморфні плівки з незначними домішками кристалічних фаз були одержані при загартуванні методом спінінгування розплавів складу $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ (рис. 14). Невеликі піки, що відповідають кристалічному fcc-Al та тетрагональній фазі Al_3FeSi_2 (τ_4-фаза) з просторовою 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 малоінтенсивні піки fcc-Al та кубічної фази Si. Аналіз дифрактограми для сплаву $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ виявив присутність домішок кристалічної fcc-Al фази. Дослідження мікроструктури загартованих сплавів за допомогою ТЕМ показало наявність аморфної фази, в якій присутні окремі кристаліти розміром від 10 до 200 нм.

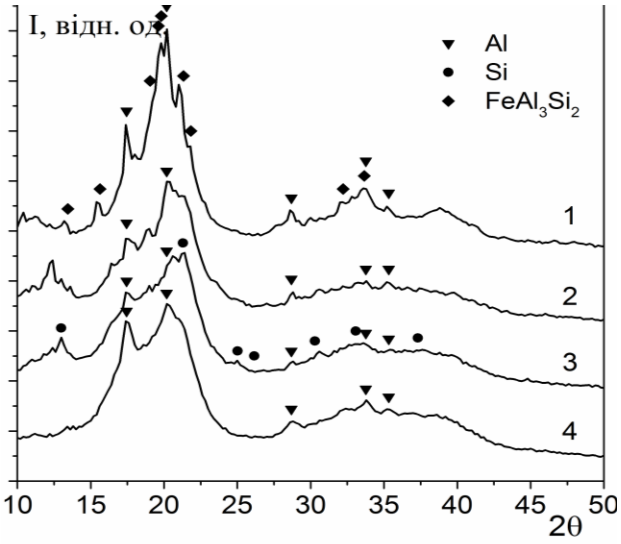


Рис. 14 Дифрактограми (MoKα) загартованих $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ (1), $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ (2), $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, (3), $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ (4).

Встановлено, що мікроструктура загартованого сплаву $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ відрізняється від такої для сплавів $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$. У випадку $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ мікрофотографії ТЕМ (світле поле) виявили двофазну суміш, яка складається з темних вузлів (аморфна фаза) та тонких розділяючих шарів (кристалічна фаза), які містять переважно fcc-Al фазу, кристали якої орієнтовані вздовж кристалографічної осі [011] (рис.15 б). На мікродифракції присутнє гало від аморфної фази та точкові рефлекси fcc-Al, що свідчить про однакову орієнтацію багатьох кристалів fcc-Al в області 1×1 мкм.

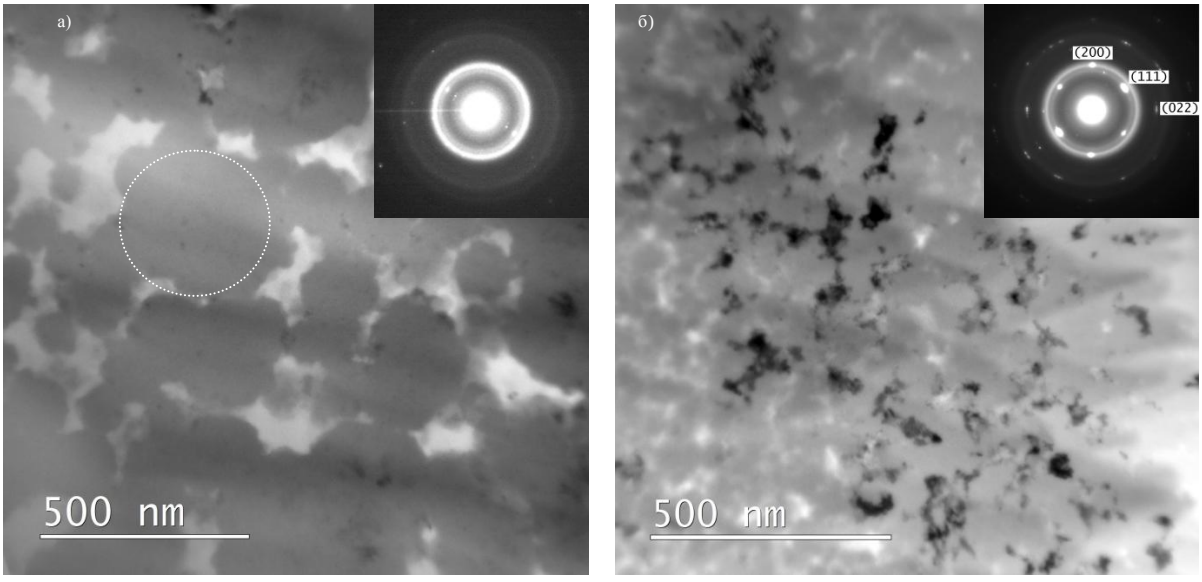


Рис. 15 ТЕМ мікрофотографії загартованого сплаву $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ та мікро дифракції одержані від аморфної області (а) та від усієї області (б), де присутні добре орієнтовані (чорні області) смуги переважно з fcc-Al.

Потрібно зазначити, що кристалічні смуги, які розділяють аморфну фазу, мають практично таку ж саму орієнтацію кристалів і на більших масштабах – до 10 мкм. Аналіз загартованого зразку методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії показав, що склад аморфної фази близький до складу вихідного розплаву, а кристалічна фаза в основному складається з чистого алюмінію.

Одержані експериментальні результати подібні до літературних даних по дослідженню мікроструктури загартованого $Al_{70}Si_{17}Fe_{13}$, де було зроблено припущення про утворення специфічної аморфної фази (”q-glass”). Нуклеація та ріст даної фази відбувається подібно фазовому переходу першого роду, проте вона не має орієнтаційної та трансляційної симетрії. При рості аморфних областей з розплаву забирається залізо та кремній, і, як наслідок, кристалізується fcc-Al. Однак запропонована у літературі гіпотеза не узгоджується з нашими експериментальними даними, які вказують на практично однакову орієнтацію кристалів у fcc-Al смугах на областях розміром 10 мкм. Одержані результати можна пояснити тим, що кристалічні області, які розмежовують аморфну фазу, належать до одного монокристалу, або тим, що формування багатьох кристалів відбувалося одночасно за подібних умов, що зумовило їх однакову кристалографічну орієнтацію.

Встановлено формування метастабільної гексагональної фази невідомого складу при відпалюванні загартованих $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ (430 K) та $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ (500 K). У літературі присутня інформація про сингонію та параметри елементарної комірки (a = 0,664 нм, c = 0,377 нм). Детальний аналіз порошкових дифрактограм та даних ТЕМ дозволив припустити, що склад цієї фази близький до Al_6Si_2Ni, а структура відноситься до просторової групи (P-62m), a = b = 0,6622 нм, c = 0,3799 нм. При подальшому відпалюванні метастабільна фаза трансформується у fcc-Al, Si та орторомбічну Al_3Ni фази (рис. 16).

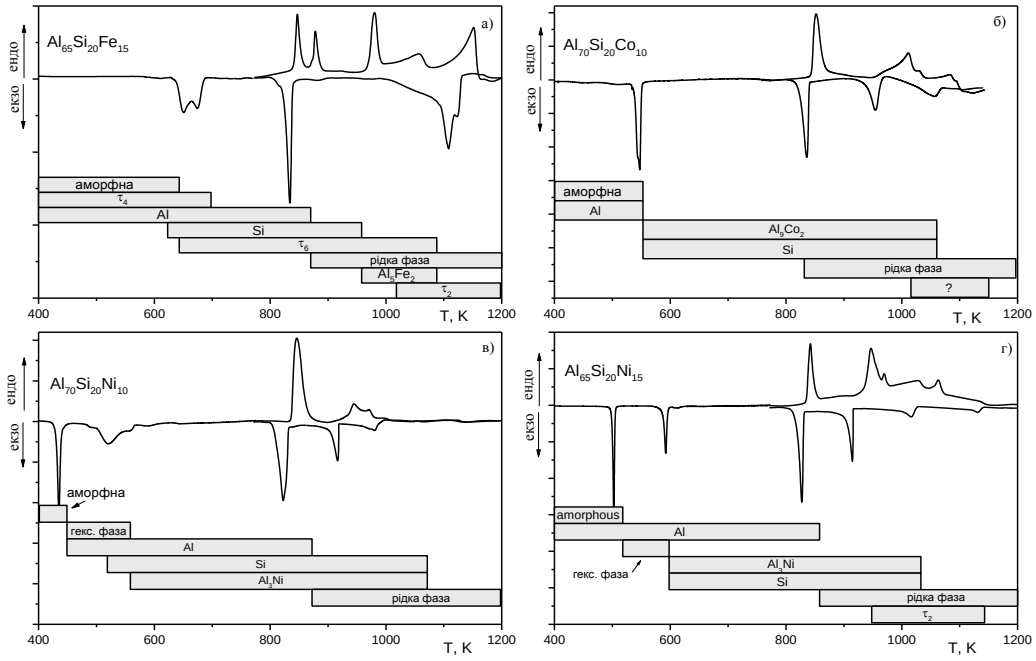


Рис. 16 ДСК загартованих $Al_{80-x}Si_{20}ПМ_x$ при нагріванні від 400 до 1200 K та охолодженні до 800 K (10 K/хв). Внизу показано схематичні діаграми температурної еволюції фаз при нагріванні згідно дифракційних даних.

На рис. 16 наведено результати дослідження зразків методом ДСК у діапазоні від 400 до 1200 K, а також представлено схематичну діаграму температурної еволюції метастабільних та стабільних фаз. Для побудови схематичної діаграми було використано результати рентгенофазового дослідження відпалених стрічок та дані високотемпературного *in-situ* рентгенофазового дослідження загартованих сплавів $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{10}$, $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ при нагріванні від 800 K до плавлення. Проведені дослідження показали, що температурна еволюція фаз у загартованих Al-Si-ПМ у загальному узгоджується з діаграмами стану. Однак, для $Al_{70}Si_{20}Co_{10}$ було зафіксовано утворення невідомої високотемпературної фази (рис. 16б). Аналіз *in-situ* експериментальних даних показав, що відпал аморфних сплавів зумовлює утворення та ріст кристалів Al_3Ni, Al_9Co_2 та $Al_9Fe_2Si_2$ (τ_6) фаз. В той же час, при охолодженні розплавів того ж складу переважно кристалізуються фази Al та Si.

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, ОМК та МД моделювання. Для всіх аморфних сплавів характерним є більш чіткий прояв передпіку та складної форми другого піку на СФ (рис. 17а). Порівняння ФПРА сплавів у рідкому та аморфному стані показує, що зміни у положенні та висоті першого піка при аморфізації є незначними (рис. 17б), а найбільші зміни мають місце для другого та третього піків. Це пояснюється наявністю в обох фазах атомних кластерів, локальна атомна структура яких подібна. Розмір кластерів, як і ступінь впорядкування між ними, є більшим у випадку аморфної фази, що зумовлює вказані відмінності.

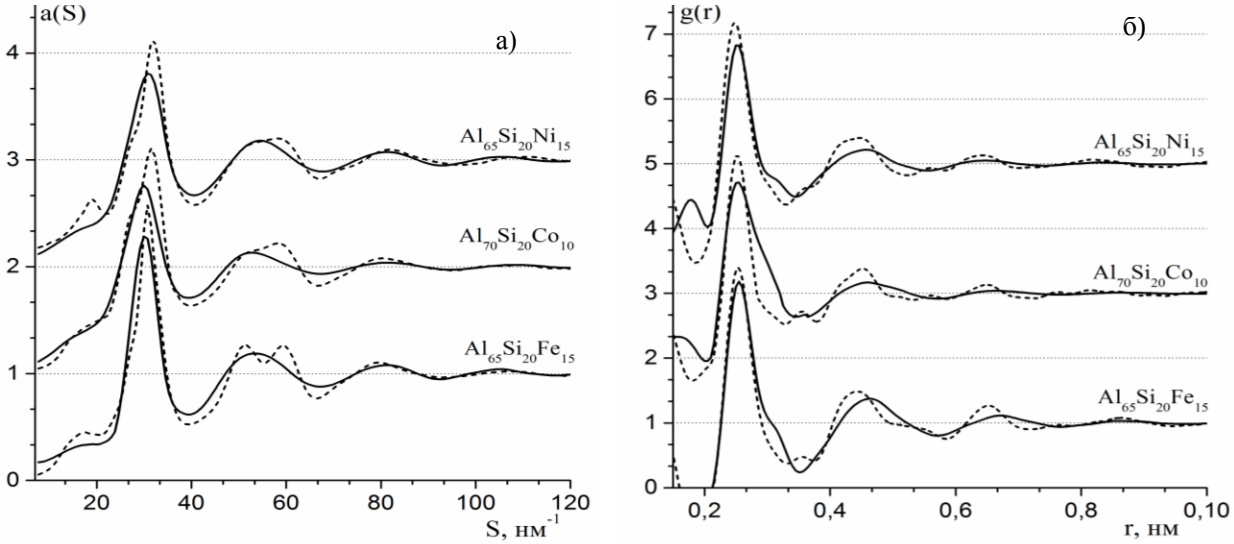


Рис. 17 Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) рідких (лінія) та аморфних (пунктир) $Al_{80-x}Si_{20}ПМ_x$.

На основі аналізу парціальних функцій показано, що передпік реалізується тільки на кривих $a_{ПМПМ}(S)$. Розщеплення другого піку присутнє на всіх парціальних СФ, проте максимально воно реалізується для $a_{ПМПМ}(S)$. На рис. 18 наведено парціальні криві $g_{FeFe}(r)$ для МД моделей рідкого та аморфного $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ сплаву. Одержані з МД моделей криві характеризуються аномально низькою висотою першого піку, що свідчить про зменшення прямих контактів ПМ-ПМ внаслідок присутності хімічного локального порядку у рідкому та аморфному станах.

На рис. 18 наведено парціальну функцію $g_{FeFe}(r)$, розраховану з кристалічної структури τ_6-фази, що свідчить про подібність впорядкування атомів Fe у рідкій, аморфній та кристалічній фазах. Також було встановлено подібність кривих $g_{NiNi}(r)$ та $g_{CoCo}(r)$, розрахованих із МД та ОМК моделей рідких та аморфних $Al_{65}Si_{20}Ni_{15}$ та $Al_{70}Si_{20}Ni_{10}$ та відповідних кривих для інтерметалічних сполук Al_3Ni та Al_9Co_2. Одержані результати узгоджуються з тим, що при відпалі цих зразків аморфна фаза трансформується в кристалічні фази Al_3Ni, Al_9Co_2 та τ_6, що обумовлено близькістю їх локальної атомної структури.

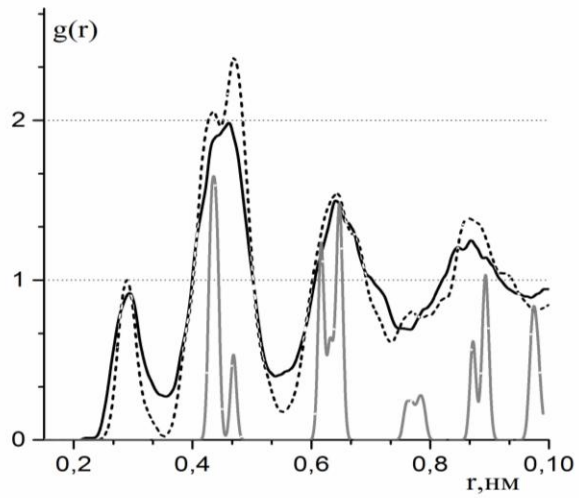


Рис.18 Криві $g_{FeFe}(r)$ для МД моделей рідкого (лінія) та аморфного (пунктир) сплаву $Al_{65}Si_{20}Fe_{15}$ та τ_6-фази (сірі лінії).

Проведений аналіз локальної атомної структури рідкої та аморфної фаз у Al-Si-ПМ показав, що рідкий стан характеризується присутністю кластерів, основна структурна одиниця яких – це атом ПМ із локальним оточенням з атомів Si та Al. При переході до аморфної фази розмір таких кластерів і ступінь впорядкування між ними зростає. При цьому локальне оточення атомів ПМ змінюється мало, однак, зростає

впорядкованість між атомами ПМ, які входять у другу та третю координаційну сферу один одного.

У **шостому розділі** на основі аналізу структурних моделей рідкого кремнію, одержаних методом ОМК та МД, показано, що причиною утворення побічного максимуму на правому схилі основного піку експериментальних СФ є збереження ковалентної складової у взаємодії між атомами кремнію.

Порівняльний аналіз концентраційної залежності значень R_1 та R_1(Al-ПМ) у розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) показав, що найбільше скорочення вказаних відстаней спостерігається для Al-Ni, Al-Co, найменше − для Al-Mn. (рис. 19)

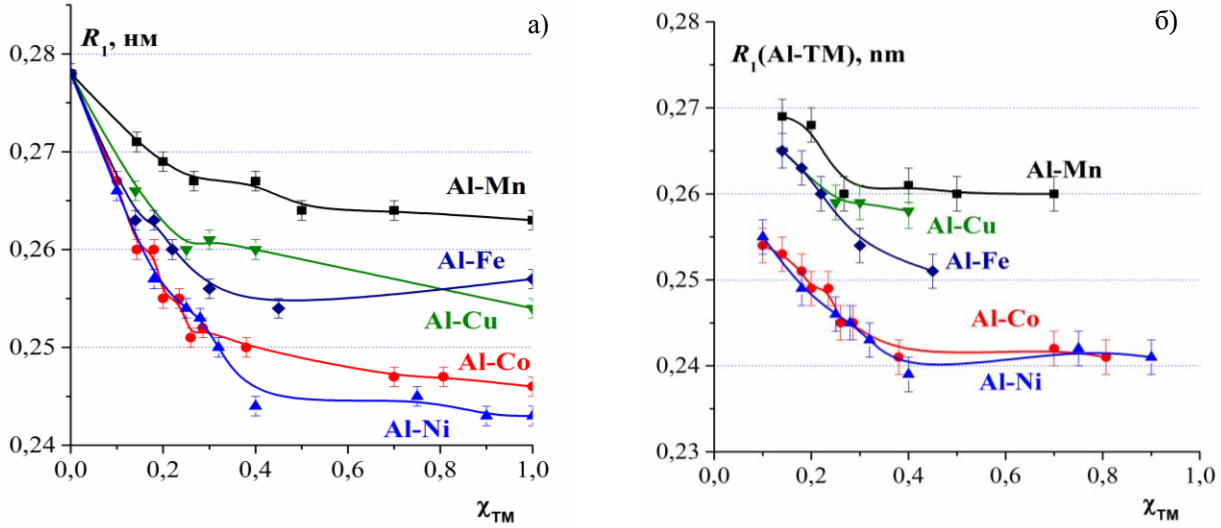


Рис. 19. Концентраційна залежність R_1 (а) та R_1(Al-ПМ) (б) розплавів Al-ПМ.

Це узгоджується з літературними даними, згідно яких в ряду Al-Mn → Al-Fe → Al-Co → Al-Ni спостерігається зростання екзотермічності ентальпій змішування. При заповненні 3d-зони атомів ПМ збільшується їх акцептуюча здатність, що обумовлює посилення взаємодії у парах Al-ПМ, а повне її заповнення (для Cu) приводить до зростання міжатомних відстаней та зменшення абсолютної величини ентальпії змішування.

На рис. 20 наведено криві розподілу кута у зв'язках ПМ-Al-ПМ, ПМ-ПМ-ПМ для бінарних розплавів із близьким вмістом Al. Можна відмітити зменшення співвідношення висот першого та другого піків на $P(\Theta)$ в ряду $Al_{75}Cu_{25}$ → $Al_{73,5}Mn_{26,5}$ → $Al_{78}Mn_{22}$ → $Al_{76,5}Co_{23,5}$ → $Al_{75}Ni_{25}$. Для останніх двох

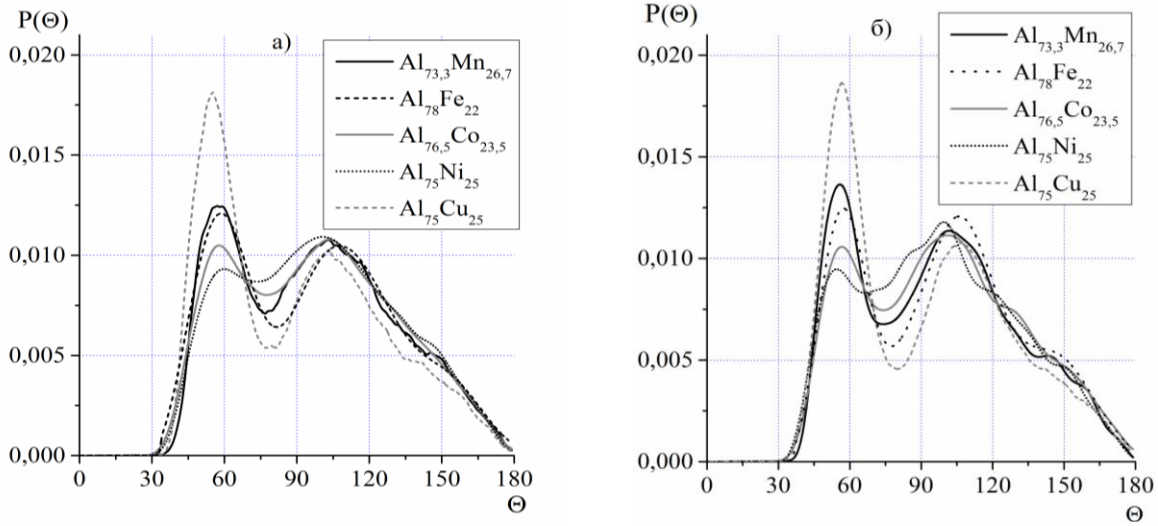


Рис. 20 Криві розподілу кутів у зв'язках ПМ-Al-ПМ (а), ПМ-ПМ-ПМ (б) для розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) з близьким вмістом Al.

розплавів пік при ~108° стає домінуючим. Форма кривих $P(\Theta)$ (рис. 20) із чіткими піками при ~57 ° (більш високий) та ~108 ° для розплаву $Al_{75}Cu_{25}$ подібна до такої, яка реалізується для рідких металів із щільним некристалічним пакуванням атомів. З іншого боку, чим сильніше виражений хімічний локальний порядок (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 ~57° та збільшення при ~108° для розплавів Al-ПМ в ряду Mn → Fe → Co → Ni.

Порівняння кількості атомів (табл. 8), що беруть участь у політетраедричних кластерах ікосаедричного типу показало, що для розплавів Al-Fe та Al-Mn характерні більш високі значення ζ, у порівнянні з розплавами Al-Co та Al-Ni. Для розплавів Al-Cu реалізується проміжний результат. Одержаний результат пояснюється конкуренцією енергетичного фактору, що зв'язаний з інтенсивністю міжатомної взаємодії, та фактору щільності атомного пакування у розплавах Al-Co та Al-Ni – зростання першого зменшує вплив іншого при формуванні структури розплавів. Додатково був проведений аналіз складу політетраедричних кластерів ікосаедричного типу в розплавах Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) з використанням одержаних структурних моделей. На рис. 21 показано залежність відхилення 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 енергетичним фактором та реалізацією щільного некристалічного пакування.

Таблиця 8.

Кількість атомів у політетраедричних кластерах 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*Co	ζ, %
0	4,5 ± 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		

Підсилення взаємодії між атомами Al та ПМ зумовлює зменшення відхилень від адитивної залежності для розплавів Al-Co і, навіть, від'ємних відхилень для розплавів Al-Ni. Для розплавів Al-Cu спостерігається збагачення політетраедричних кластерів атомами Cu, порівняно з стехіометричним складом. Це пов'язано із відмінністю у локальному впорядкуванні атомів – має місце переважаюча координація Cu-Cu.

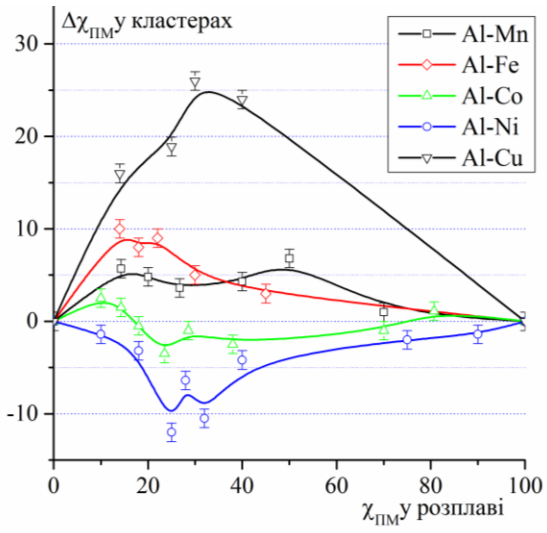


Рис. 21 Концентраційна залежність відхилення вмісту ПМ у політетраедричних кластерах у структурних моделях розплавів Al-ПМ.

Моделювання термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в рамках MIAP показало взаємозв'язок термодинамічних та структурних властивостей розплавів вказаних бінарних систем. При переході від розплавів Al-Mn до Al-Ni зростає роль енергетичного фактора, що асоціюється з посиленням взаємодії між атомами алюмінію та перехідного металу. Як результат збільшуються екстремальні значення інтегральної ентальпії змішування та зростає ступінь хімічного локального впорядкування в розплавах Al-ПМ. Результати моделювання термодинамічних властивостей вказують на зростання ролі асоціату складу AlПМ у формуванні структури бінарних розплавів в ряду Al-Mn → Al-Fe → Al-Co → Al-Ni.

З метою детального аналізу проявів хімічного ближнього порядку у невпорядкованих системах проведено його моделювання та одержано ряд структурних моделей бінарних металічних розплавів із різним ступенем його реалізації. Згенеровано структурні моделі розплаву $Al_{76,5}ПМ_{23,5}$ з різними значеннями параметра Уоррена (α_p): 0, −0,083, −0,123. Парціальні функції одержаних модельних систем $a_{ij}(S)$ та їх загальний СФ наведені на рис. 22. Встановлено однозначну відповідність між ступенем реалізації хімічного ближнього порядку у бінарних розплавах та висотою передпіку. Посилення хімічного локального атомного впорядкування зумовлює зростання висоти передпіку на $a_{ПМПМ}(S)$ та загальному СФ (рис. 22в,г) та збільшення глибини "премінімуму" на $a_{AlПМ}(S)$ (рис. 22б).

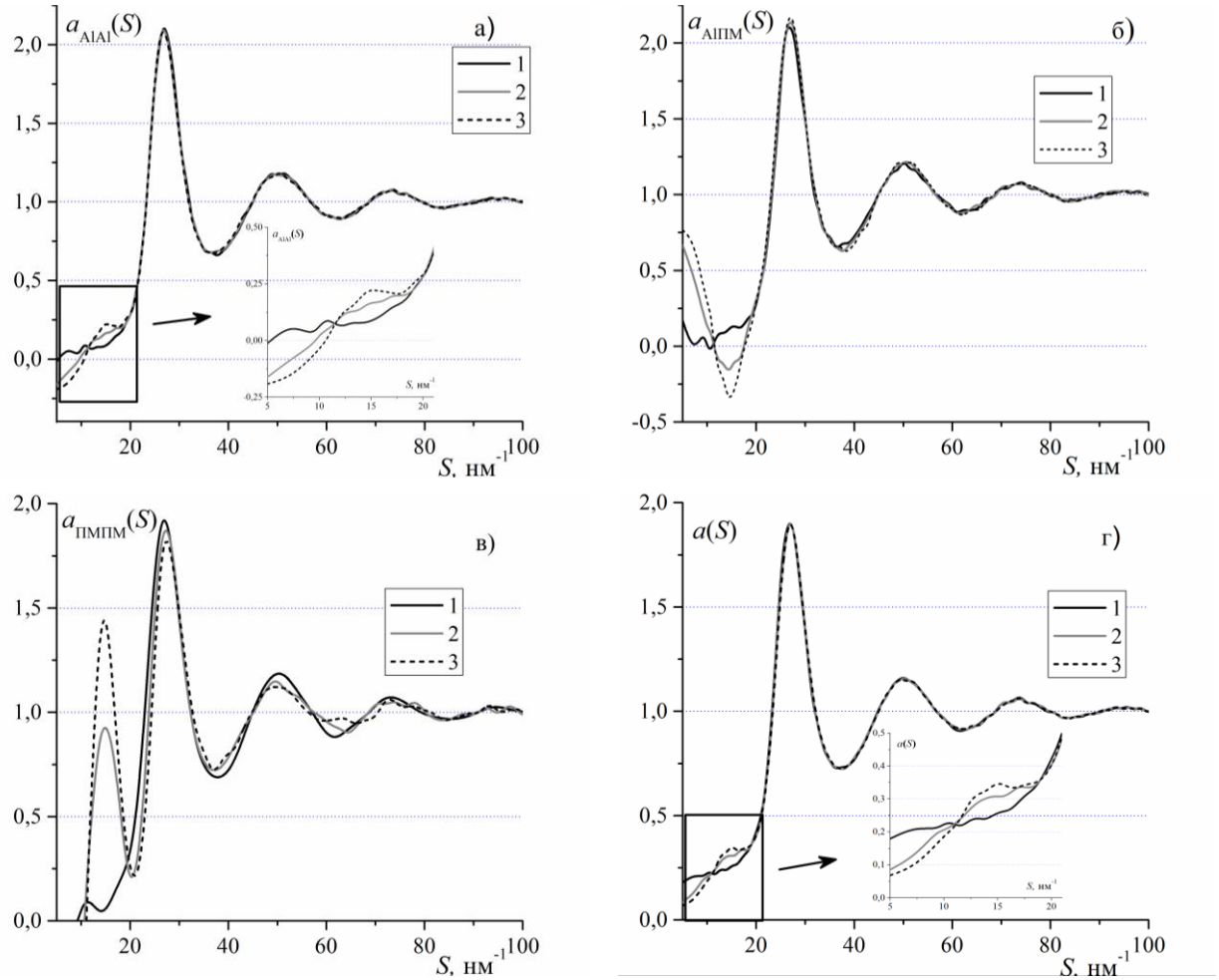


Рис. 22. Парціальні СФ $a_{AlAl}(S)$ (а), $a_{AlПМ}(S)$ (б), $a_{ПМПМ}(S)$ (в) та загальний СФ (г) для модельних розплавів $Al_{76,5}ПМ_{23,5}$ при α_p рівному 0 (1), −0,083 (2) та −0,123 (3).

Для встановлення взаємозв'язку між політетраедричним атомним впорядкуванням та високо-кутовою асиметрією другого піку на кривій СФ було здійснено детальне дослідження структурної моделі рідкого кобальту. Для цього структурну модель рідкого металу розділяли на дві майже однакові підсистеми атомів. До першої підсистеми (Р-підсистема) віднесені атоми, що характеризуються "розвинутим" локальним політетраедричним впорядкуванням (атоми є вершинами 4-х і більше слабодеформованих тетраедрів). До іншої підсистеми (І-підсистема) входять всі інші атоми структурної моделі. Встановлено, що асиметрична форма другого піку має місце тільки на парціальному СФ підсистеми з розвинутим політетраедричним локальним оточенням атомів (Р-підсистема).

Для дослідження взаємозв'язку між хімічним атомним впорядкуванням та формуванням політетраедричних кластерів ікосаедричного типу структурні моделі бінарних та потрійних розплавів на основі алюмінію розділяли на Р- та І- підсистеми, та аналізували парціальні структурні характеристики у кожній з них. Встановлено, що передпік зумовлений хімічним локальним впорядкуванням атомів, яке є більш характерним для підсистеми з низьким ступенем політетраедричності в найближчому оточенні атомів. Положення перших піків на парціальних ФПРА у випадку Р-підсистеми мало відрізняються між собою, в той час як у іншій підсистемі має місце відмінність між значеннями R_1(Al-Co) і R_1(Al-Al), R_1(Co-Co), що є проявом

енергетичного фактору. Реалізація останнього зумовлює деформацію тетраедрів та перешкоджає утворенню великих політетраедричних кластерів. Таким чином, політетраедричне локальне впорядкування та хімічний локальний порядок є конкуруючими складовими локального атомного впорядкування.

Зафіксовано відмінності між парціальними структурними факторами потрійних та бінарних розплавів для Р-підсистеми. Наприклад, на другому піку кривих $a_{\text{AlПМ}}(S)$ і $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ для потрійного розплаву спостерігається чітке розщеплення, тоді як для подвійного розплаву мають місце лише малоінтенсивні напливи. Встановлено, що політетраедричні кластери ікосаедричного типу у потрійному розплаві мають більші лінійні розміри і в їх формуванні бере участь більша частка атомів структурної моделі: 11,1 % для $Al_{71,5}Ni_{23}Fe_{5,5}$ і 7,3 % для $Al_{72}Co_{28}$.

Порівняльний аналіз рентгенодифракційних даних та результатів моделювання структури ряду бінарних та потрійних розплавів із близьким вмістом алюмінію: $Al_{80}Co_{20}$, $Al_{82}Ni_{18}$, $Al_{86}Cu_{14}$, $Al_{80}Mn_{20}$, $Al_{80}Ni_{10}Co_{10}$, $Al_{81,5}Ni_{15}Fe_{3,5}$, $Al_{80}Mn_{14,5}Ni_{5,5}$, $Al_{80}Mn_{12}Cu_8$, $Al_{80}Mn_{12}Cu_8$ та $Al_{86}Ni_8Ce_6$ дозволив зробити ряд узагальнень. На локальну атомну структуру багатокомпонентних розплавів на основі алюмінію можна впливати шляхом добавок перехідних металів, які за рахунок конкуренції підсилюють взаємодію у парах Al-ПМ, або введенням у розплав металічних елементів із суттєво більшими, ніж у базових, атомними радіусами.

ВИСНОВКИ.

1. На основі одержаних експериментальних та модельних досліджень встановлено принципи формування локальної атомної структури багатокомпонентних розплавів Al з Mn, Fe, Co, Ni, Cu та Si. Формування їх структури відбувається на фоні конкуренції або узгодження енергетичного (інтенсивність міжатомної взаємодії) та топологічного (пакування атомів) факторів. Показано, що одержані 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 збільшені вмісту ПМ, що обумовлено збереженням характеру зв'язку Al-ПМ при плавленні. Показано, що скорочення значення R_1 зростає у ряду Mn→Fe→Co→Ni, що узгоджується з 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 різносортних атомів та витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один одного. Ступінь реалізації хімічного ближнього порядку зростає з 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 багатокомпонентних 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 некристалічного 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 мікроугрупування зі 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, характерні 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 взаємодіє 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→Fe→Co→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 взаємодія стабілізує атомні кластери і збільшує активаційний бар'єр при кристалізації розплавів.

9. Високотемпературні рентгенофазові дослідження загартованих сплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) у діапазоні від кімнатної до температури плавлення зафіксували відмінності від діаграмам стану*:* схильності аморфної фази до трансформації в 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 нм, 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 K, яка плавиться при 1173 K.

10. Здійснено порівняльний аналіз локальної атомної структури зразків Al-Si-Fe у рідкому та аморфному стані. Одержані 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 опублікованих праць за темою дисертаційної роботи:

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.

Особистий внесок дисертанта: одержання експериментальних даних, їх обробка та аналіз.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь у постановці задачі, експериментальних дослідженнях та моделюванні структури розплавів, обговорення та узагальнення результатів, участь у написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь в обґрунтуванні ідеї дослідження, рентгенодифракційному експерименті та моделюванні структури розплавів, обговорення одержаних даних, участь у написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь в обробці та аналізі результатів моделювання структури розплавів, обговорення та узагальнення одержаних даних, участь у написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь у постановці задачі дослідження, експерименті, обробці, аналізі та узагальненні одержаних даних, написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь в рентгенодифракційному експерименті, аналізі та обговоренні одержаних результатів та написанні статті .

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

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експериментальному дослідженні та моделюванні розплавів, аналіз одержаних результатів, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: участь в одержанні експериментальних даних, їх обробці, узагальненню та формулюванні висновків, написанні статті

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 // J. Mol. Liq. – 2009. – V.145. – P.129-134.

Особистий внесок дисертанта: постановка задачі, участь в одержанні експериментальних та модельних даних, написання статті.

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 // J. Mol. Liq. – 2010. – V.151. – P.42-49.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експериментальних дослідженнях та моделюванні розплавів, узагальнення результатів, написання статті.

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 // Z. Naturforsch. A. – 2010. – V.65. – P.123-131.

Особистий внесок дисертанта: планування та проведення експерименту, участь в моделюванні структури розплавів, обговорення та узагальнення результатів, написання статті.

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. Сокольський // ЖСХ. – 2011. – Т.51, №2. – С.320-328.

Особистий внесок дисертанта: планування та проведення експерименту, участь в моделюванні структури розплавів, обговорення та узагальнення результатів, написання статті.

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

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в моделюванні структури та аналізі одержаних даних, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експериментальному дослідженні та моделюванні розплавів, обробка та аналіз одержаних даних, написання статті.

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

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експериментальному дослідженні та моделюванні розплавів, узагальнення одержаних результатів та написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї, аналіз та узагальнення одержаних даних, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: планування та проведення експерименту, участь у моделюванні структури розплавів, обробка, аналіз та узагальнення результатів, написання статті.

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

Особистий внесок дисертанта: планування та проведення експерименту, участь у моделюванні структури розплавів, аналіз та узагальнення результатів, написання статті.

19. **Роик А.С.** Политетраэдрический порядок и локальное химическое упорядочение в металических расплавах / **А.С. Роик**, А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // ЖСХ. – 2013– Т.54. – №2. – С.269-277.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в моделюванні структури та аналізі одержаних даних, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експерименті, аналіз одержаних результатів, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, моделювання структури розплавів, аналіз та узагальнення одержаних даних, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: постановка задачі дослідження, участь у моделюванні розплавів, аналіз одержаних даних, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь у моделюванні

структури розплавів, аналіз результатів, написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, участь в одержанні експериментальних даних та моделюванні розплавів, аналізі одержаних даних та написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в рентгенодифракційному дослідженні та моделюванні розплавів, аналізі одержаних даних та написанні статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: одержання експериментальних даних, їх обробка та аналіз.

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

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, участь в експерименті та моделюванні, аналізі одержаних даних та написання статті.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, здійснення ренгенодифракційного експерименту, аналіз одержаних даних.

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.

Особистий внесок дисертанта: обґрунтування ідеї дослідження, здійснення високотемпературного рентгенофазового дослідження аморфних плівок та ренгенодифракційного дослідження розплавів, участь у моделюванні структури рідкого та аморфного станів, аналізі одержаних даних та написанні статті.

30. **Roik O.S.** The structure of liquid Ni-Al and Ni-Al-Fe alloys / **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii, S.M. Lisovenko, O.V. Samsonnikov // 3rd Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2005, 31.

31. Самсонніков О.В. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавыв систем Al-Co та Al-Ni / О.В. Самсонніков, **О.С. Роїк**, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський // Теория и практика метапллургии, 2006, №4-5, С.22-24. (Proceedings of Intern. Conf. "Eutectica VII", Dnipropetrovsk, Ukraine, 26-29 IX 2006).

32. Mazur A.V. The phase composition of Al-21.5 WT: % Si alloy at 610 °C / A.V. Mazur, V.E. Sokolskii, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, O.V. Samsonnikov, V.I. Mazur // Thirteen

international conference of liquid and amorphous metals, Book of abstracts. Juli. 8-14, 2007, Ekaterinburg, P.20.
33. **Roik O.S.** Intermediate range ordering in liquid binary Al-M (M = Ni, Co, Cu, Mn) alloys / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P.Kazimirov, V.E. Sokol'skii, O.S. Muratov // 4rd Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2008, 25.
34. **Roik O.S.** X-ray study and simulation of atomic structure of liquid Al-Ni-Co alloys / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii // 5th International workshop on functional and nanostructured materials, Lviv, Ukraine, 2008, 68-69
35. **Roik O.** The study of short-to-intermediate range ordering of metalic alloys by Voronoi and Delaunay tessellations / **O. Roik**, O. Samsonnikov, V. Sokolsky, V. Kazimirov, S. Galushko // 5th International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering ISVD-2008, Kyiv, Ukraine, 2008, 203-212.
36. **Роик А.С.** Экспериментальное исследование локального порядка в расплавах Al-Mn / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольський, С.Н. Галушко, В.А. Шовский // XII Российская конференция. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург, Россия, 2008., 91-94.
37. Самсонніков О.В. Середній порядок в дво- та трикомпонентних розплавах алюмінію з 3d-металами / О.В. Самсонніков, **О.С. Роїк**, В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський, С.М. Галушко // IV міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", Львів, Україна, 2008, 98-99.
38. **Roik O.S.** Structure of liquid Al-Cu-Co alloys near the quasicrystal-forming region / **O.S. Roik**, O.V. Samsonnikov, S.M. Galushko, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii // 5rd Intern. Conf. "Physics of liquid matter: Modern problems", Kyiv, Ukraine, 2010, 21.
39. **Роик А.С.** Локальный и средний порядок расплавов на основе Al, склонных к образованию квазикристаллов / **А.С. Роик**, В.П. Казимиров, А.В. Самсонников, В.Э. Сокольский // 3-я Международная конференция HighMatTech Киев, Украина, 2011, 185.
40. **Роик А.С.** Особенности структурного фактора расплавов алюминия с переходными металлами. Моделирование химического ближнего порядка / **А.С. Роик,** А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // Труды XII Российской конференции. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург 12-16 сент. 2011, Т.1, С.108-111.
41. Muratov O.V. A detailed analysis of the short range order in liquid binary and ternary alloys using Voronoi polyhedra / O. Muratov, O. Yakovenko, **O. Roik**, V. Kazimirov, V. Sokolskii // V International conference on analytic number theory and spatial tessellations, September 16-20, 2013, Kyiv, Ukraine. - p. 79
42. **Roik O. S**. Atomic structure of the binary and ternary Al-based liquid alloys / **O. S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.E. Sokol'skii // Фізика невпорядкованих систем, 14-16 жовтня 2013, Львів, Україна. - ст. 74.
43. Muratov O.S. Investigation of the structure of ternary Al-Co-Si alloys in liquid and rapidly solidified state / O.S. Muratov, **O.S. Roik**, V.P. Kazimirov, V.K. Nosenko // XII International conference on the "Structure of non-crystalline materials", Riva del Garda, Italy, 2013, 45.
44. **Roik O.** What is difference in local atomic ordering of liquid and amorphous in Al-(Fe, Co, Ni)-Si alloys / **O. Roik**, J. Zigo, P. Švec //C-MAC Days 2016, Bratislava, Slovakia, 2016, C-12.

45. **Roik O.** Liquid, solid and as-quenched Al-T-Si (T-Fe, Co, Ni) alloys / **O. Roik**, J. Zigo, P. Švec, M. Mihalkovic, P. Švec Jr., I. // IX th International Conference in Chemistry "Kyiv-Toulouse" (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, 2017, 75.

АНОТАЦІЯ

Роїк О.С. Атомна структура розплавів алюмінію з 3d- металами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та кремнієм. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2018 р.

Проаналізовано вплив природи та вмісту 3d-металу на формування структури розплавів Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Показано присутність у розплавах хімічного локального впорядкування, утвореного кластерами, в яких центральний атом ПМ координується переважно Al. Ступінь хімічного впорядкування зростає, а найближча відстань між Al та ПМ (R_1(Al-ПМ)) зменшується в ряду Al-Mn → Al-Fe → Al-Co → Al-Ni. При переході від Al-Ni до Al-Cu змінюється характер ближнього порядку розплавів: переважна координація Cu-Cu та збільшення значення R_1(Al-ПМ).

Показано, що часткова заміна Cu (Mn) у розплавах Al-Cu, Al-Mn на Fe (Co, Ni) приводить до посилення ступеня хімічного локального впорядкування, що вказує на можливість ефективного впливу на структуру багатокомпонентних розплавів. Встановлено збереження основних рис хімічного локального атомного впорядкування та політетраедричного пакування атомів у кристалічних та квазікристалічних фаз на основі Al з ПМ при їх плавленні. На експериментальних кривих СФ це проявляється у вигляді передпіку та висококутової асиметрії другого піку.

Встановлено, що здатність до аморфізації розплавів Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni) зростає в ряду Mn→Fe→Co→Ni за рахунок посиленням міжатомної взаємодії у парах ПМ-Si та Al-ПМ. Показана подібність локальної атомної структури інтерметалічних сполук $Al_9Fe_2Si_2$, Al_9Co_2, Al_3Ni та аморфної фази у загартованих сплавах Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni), що обумовлює трансформацію останньої у вказані кристалічні фази при відпалюванні.

АННОТАЦИЯ

Роик А.С. Атомная структура расплавов алюминия с 3d- металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) и кремнием. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2018 г.

Проанализировано влияние природы и содержания 3d-металла на формирование структуры расплавов Al-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Показано присутствие в расплавах химического локального упорядочения, образованного кластерами, в которых центральный атом ПМ координируется преимущественно Al. Степень химического упорядочения растет, а ближайшее расстояние между Al и ПМ (R_1(Al-ПМ)) уменьшается в

ряду Al-Mn→Al-Fe → Al-Co → Al-Ni. При переходе от Al-Ni к Al-Cu меняется характер ближнего порядка: преобладающая координация Cu-Cu и увеличение R_1(Al-ПМ).

Показано, что частичная замена Cu (Mn) в расплавах Al-Cu, Al-Mn на Fe (Co, Ni) приводит к усилению степени химического локального упорядочения, что указывает на возможность эффективного воздействия на структуру многокомпонентных расплавов. Установлено сохранение основных признаков химического локального упорядочения и политетраэдрической упаковки атомов в кристаллических и квазикристаллических фазах на основе Al з ПМ при их плавлении. На экспериментальных кривых СФ это проявляется в виде передпика и высокоугловой асимметрии второго пика.

Установлено, что способность к аморфизации расплавов Al-Si-ПМ расплавов растет в ряду Mn → Fe → Co → Ni за счет усиления межатомного взаимодействия в парах ПМ-Si и Al-ПМ. Показано сходство локальной атомной структуры интерметаллических соединений $Al_9Fe_2Si_2$, Al_9Co_2, Al_3Ni и аморфной фазы в закаленных сплавах Al-Si-ПМ (ПМ = Fe, Co, Ni), что обусловливает трансформацию последней в указанные кристаллические фазы при отжиге.

ABSTRACT

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

The thesis submitted for a doctor of chemical science degree in speciality 02.00.04 - physical chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES Ukraine, Kyiv, 2018.

The effect of the nature and content of 3d transition metal on the formation of the structure of binary melts Al-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) was analyzed. The addition of TM to aluminum leads to a significant reduction in the nearest interatomic distance (R_1) was established. Based on the analysis of the experimental data and Monte Carlo simulations results, the presence of chemical short-range order in the melts is shown. This order is formed by atomic clusters, in which the central TM atom is coordinated predominantly by aluminum atoms. The degree of chemical ordering increases and the nearest distance between Al and TM (R_1(Al-TM)) decreases in the Al-Mn → Al-Fe → Al-Co → Al-Ni series. For the first time, the change in the nature of the short-range order has been established when the 3d-electron level of the TM atom is completely filled. This change consists in increasing the value of the R_1(Al-TM) during the transition from Al-Ni to Al-Cu melts and also in the presence of the predominant Cu-Cu coordination (in comparison with the stoichiometric one).

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 shown that partial replacement of Cu (Mn) atoms in Al-Cu, Al-Mn melts on Fe (Co, Ni) atoms leads to an increase in the degree of chemical short range order and a reduction in the value of the R_1. It points out the possibility of effective influence on the structure of multicomponent Al-based melts by addition of iron, nickel, and cobalt. The

interrelation between the local atomic structure of the binary and ternary Al-based melts and the corresponding crystalline, quasicrystalline phases was established. It consists in a preservation of the main features of the chemical short-range order and poly-tetrahedral atomic packing. 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-angle 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. Both of them are significantly reduced with increasing temperature. The last one is more sensitive to overheating than prepeak, indicating the greater stability of local chemical ordering compared to polytetrahedral atomic packing. It has been shown that chemical and topological types of atomic ordering coexist in the concentration region with predominant content of Al. It 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 influence of the structure of Al-Si-TM (TM = Fe, Co, Ni) melts on the formation of the amorphous phase during quenching was studied. The amorphization ability of the ternary melts with the close content of aluminum and silicon grows in the Mn → Fe → Co → Ni series due to the enhancement of the interatomic interaction in TM-Si and Al-TM pairs. The X-ray diffraction studies of the quenched Al-Si-TM alloys annealed at different temperatures and high temperature in-situ diffraction studies (from 800 K to melting) have been performed. In general, the temperature evolution of phases in the quenched alloys is consistent with the corresponding phase diagrams. 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 local atomic structure of transition metal atoms in the intermetallic compounds $Al_9Fe_2Si_2$, Al_9Co_2, Al_3Ni and the amorphous Al-Si-TM (TM = Fe, Co, Ni) alloys has been established, that causes the transformation of the amorphous phase into the indicated crystalline phases upon annealing.

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.