Роїк Олександр Сергійович, доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка: &laquo;Атомна структура розплавів алюмінію з 3d ме&shy;талами (Мп, Fе, Со, Ni, Си) та кремнієм&raquo; (02.00.04 - фізич&shy;на хімія). Спецрада Д 26.001.03 у Київському національ&shy;ному університеті імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти та науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

РОЇК ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

ДИСЕРТАЦІЯ

АТОМНА СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ З 3d- МЕТАЛАМИ (Mn,

Fe, Co, Ni, Cu) ТА КРЕМНІЄМ

02.00.04 – Фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Роїк О.С.

Науковий консультант доктор хімічних наук, професор

Казіміров Володимир Петрович

Київ — 2018 рік

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ……………………………………………………………………...2

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ……….9

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ.......................................................................................17

ВСТУП....................................................................................................................18

РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗЛАВІВ.......…….....................27

1.1. Розсіювання рентгенівських променів одно- та багатокомпонентними

розплавами.............................................................................................................27

1.2. Особливості кривих структурного фактору, як ознака середнього порядку

та ікосаедричного ближнього впорядкування…………………………………36

1.2.1. Передпік на експериментальних кривих структурного фактору

розплавів………………………………………………………………………….36

1.2.2. Висококутова асиметрія другого піку на кривих структурного фактору

розплавів………………………………………………………………………….43

1.3. Локальна атомна структура розплавів на основі алюмінію...……………48

1.4. Взаємозв’язок атомної структури та властивостей металічних

розплавів…………………………………………………………………….........56

РОЗДІЛ 2. АПАРАТУРА, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ…………………………………....................80

2.1. Приготування зразків, устаткування та методика високотемпературного

рентгенодифракційного експерименту……………………………....................80

2.2 Приготування зразків, устаткування та методика дослідження методами

рентгенофазового аналізу, ДСК та ПЕМ……………………………………….85

2.3. Моделювання структури розплавів за допомогою методу ОМК..............87

2.4. Псевдо-бінарне наближення при аналізі трикомпонентних розплавів.....91

2.5. Моделювання структури розплавів методом МД………………………...93

2.6. Аналіз структурних моделей на основі розбиття Вороного та Делоне....95

2.7. Розрахунок термодинамічних властивостей металічних розплавів в

рамках моделі асоційованого розчину………………………………………..99

РОЗДІЛ 3. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ

Al - 3d-ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ……..................................................................107

3.1. Розплави системи Al-Mn.......……………………………….......................107

3.2. Розплави системи Al-Fe.......………………………………........................124

3.3. Розплави системи Al-Co.…………………………………….....................132

3.4. Розплави системи Al-Ni.…………………………………………………..148

3.5. Розплави системи Al-Cu.……………………….........................................161

16

РОЗДІЛ 4. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ

Al З 3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ............................................................180

4.1. Розплави систем Al-Ni-ПМ (ПМ = Co та Fe) ………….…………...........180

4.2. Розплави систем Al-Cu-ПМ (ПМ = Fe, Co та Ni)………..........................199

4.3. Вплив добавок перехідних металів на локальну структуру розплавів

бінарних систем Al-Cu та Al-Mn...................……………………….……..…..214

4.3.1. Порівняння локальної структури потрійних розплавів складу

Al62Cu25,5ПМ12,5 (ПМ = Mn, Fe, Ni.................……………………….……..…..214

4.3.2. Структура розплавів Al66Mn16,5Co16,5 та Al80Mn14,5Ni5,5...............….…..220

РОЗДІЛ 5. ЛОКАЛЬНА АТОМНА СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al З Si ТА

3d-ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ.………………...…………………............233

5.1. Розплави системи Al-Si.....……................................……..............…….....234

5.2. Локальна атомна структура розплавів потрійних систем Al-Si-ПМ

(ПМ = Mn, Fe, Co, Ni).………………..………………………………………...238

5.3. Фазовий склад та мікроструктура загартованих та відпалених аморфнокристалічних стрічок Al-Si-ПМ (ПМ = Mn, Fe, Co, Ni)...…………………...246

5.3.1. Аморфно-кристалічні сплави Al68Si20Mn12, Al70Si20Fe10, Al74Si12Co14...247

5.3.2. Аморфні сплави Al65Si20Fe15, Al70Co20Co10, Al65Si20Ni10, Al65Si20Ni15.....251

5.3.3. Результати in-situ високотемпературного рентгенофазового

дослідження загартованих сплавів……………..………………………………......262

РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ………………………................279

6.1. Природа побічного максимуму на СФ рідкого кремнію..........................280

6.2. Взаємозв’язок структурних та термодинамічних характеристик розплавів…284

6.2.1. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів Al-ПМ (Mn,

Fe, Ni, Co, Cu) із використанням структурних даних………………………..284

6.2.2. Розрахунок кривих iнтенсивностi потрійних розплавів на основі

експериментальних даних для граничних бінарних розплавів ….……..…..293

6.3. Аналіз хімічного ближнього порядку та щільного атомного пакування у

металічних розплавах…………………………………….…………………….300

6.3.1. Моделювання хімічного локального впорядкування ………………...300

6.3.2. Дослідження політетраедричного пакування атомів у розплавах ..….304

6.3.3.Аналіз хімічного та політетраедричного локальних атомних

впорядкувань у розплавах на основі алюмінію………………………………309

6.4. Закономірності формування ближнього порядку в бінарних та потрійних

розплавах на основі алюмінію ………………………………………………..315

ВИСНОВКИ.........................................................................................................322

ДОДАТКИ………………………………………………………………………328

ВИСНОВКИ

Наосновіотриманихекспериментальнихтамодельнихдосліджень

встановленопринципиформуваннялокальноїатомноїструктури

багатокомпонентнихрозплавівізтакремнієм

Формуванняїхструктуривідбуваєтьсянафоніконкуренціїабоузгодження

енергетичногоінтенсивністьміжатомноївзаємодіїтатопологічного

пакуванняатомівфакторівПоказанощоотриманіданіможнауспішно

застосовуватидлявиборуасоціатівпримоделюваннітермодинамічних

властивостейметалічнихрозплавів

ВстановленовпливвмістуПМналокальнуатомнуструктурурозплавів

ПМПМНайближчаміжатомнавідстань

скорочуєтьсяпризбільшенівмістуПМщообумовленозбереженням

характерузв’язкуПМприплавленніПоказанощоскороченнязначення

зростаєуряді→→→щоузгоджуєтьсяіззаповненням

електронногорівняатомівПМПрипереходівідрозплавівдо

маємісцезростаннянайближчоїміжатомноївідстані

ПоказанонаявністьхімічногоближньогопорядкуврозплавахПМ

підвищенакоординаціярізносортнихатомівтавитісненняатомівПМудругу

координаційнусферуодинодногоСтупіньреалізаціїхімічногоближнього

порядкузростаєіззаповненнямрівняатомівПМВстановленощоу

розплавахдомінуютькоординаціїССЧастковазамінаатомів

урозплавахнаатомиприводитьдопосилення

ступенюхімічноголокальноговпорядкуваннятаскороченнязначення

Показанощодобавкитадозволяютьефективновпливатина

ближнійпорядокубагатокомпонентнихрозплавахнаоснові

З’ясованоприродуособливостейекспериментальнихкривихСФ

розплавівалюмініюзперехіднимиметаламипередпікутависококутової

асиметріїПершийєпроявомвпорядкуваннянасередніхмасштабах

нмміжатомнимикластерамиякімістятьатомиПМуцентрі



Причиноювисококутовоїасиметріїдругогопікуєреалізаціящільного

некристалічнепакуваннянаосновіполітетраедричнихкластерів

ікосаедричноготипуПоказанощопричиноюпобічногомаксимумудля

рідкоготарозплавівєчастковезбереженняфлуктуаційних

ковалентнихзв’язківЗ’ясованощоструктурадоевтектичнихрозплавів

формуєтьсянаосновіоднорідногорозчинукремніювалюмініївтой

часякдлязаевтектичнихрозплавівхарактернимєіснування

мікроугрупуванняізструктуроюрідкогокремнію

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

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

Післяплавленнязберігаютьсяосновнірисихімічноголокального

атомноговпорядкуваннятаполітетраедричногопакуванняатомів

характернихдляквазікристалічнихфазтаїхапросимантівнайкоротші

міжатомнівідстаніреалізуютьсяупарахПМпріоритетністькоординації

атомівПМатомамиприсутністькоординаційнихполіедрівіз

пентагональноюсиметрієюікосаедрполіедриФранкаКаспера

Показаноподібністьлокальногоатомноговпорядкуваннявпотрійних

ПМПМтавідповіднихбінарнихПМрозплавах

Встановленощочастковазамінанаурозплавахпризводитьдо

скороченнянайближчоїміжатомноївідстанітазменшеннящільності

атомногопакуванняУряду→→→

підсилюєтьсяміжатомнавзаємодієупарахПМтаПМщо

підтверджуєтьсяформуваннямпризагартовуваннірозплаву

інтерметаліду



Встановленощодляпотрійнихрозплавівізблизькимвмістом

алюмініютакремніюздатністьдоаморфізаціїзростаєвряду

→→→ЗбільшеннявмістуПМдоатакремніюдоат

тежсприяєзростаннюаморфноїскладовоїщообумовленопосиленням

міжатомноївзаємодіїупарахПМтаПМякрезультатконкуренціїміж

атомамитаприформуваннілокальногооточенняатомівПМ

Інтенсивнаміжатомнавзаємодіюстабілізуєатомнікластериізбільшує

активаційнийбар’єрприкристалізаціїрозплавів

Високотемпературнірентгенофазовідослідженнязагартованихсплавів

ПМПМвдіапазонівідкімнатноїдотемператури

плавленнязафіксуваливідмінностівіддіаграмамстанусхильностіаморфної

фазидотрансформаціїуінтерметалічніфазивтой

часяккристалізаціявідповіднихрозплавівпризводитьдоутворення

кристалічнихкремніютаалюмініюВстановленоформуванняметастабільної

гексагональноїфазинмпривідпалюванні

загартованихсплавівскладякоїблизькийдоПодальше

нагріваннязумовлюєтрансформаціюгексагональноїфазиукристалічні

таВстановленоформуваннявисокотемпературноїфазиневідомого

складупривідпалюваннізагартованогосплавудоКяка

плавитьсяприК

ЗдійсненопорівняльнийаналізлокальноїатомноїструктуризразківурідкомутааморфномустаніОтриманіданівказуютьнаіснуванняу

розплавітааморфномустаніатомнихкластерівПМізпереважаючим

локальнимоточеннямта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тащоє

причиноютрансформаціїаморфноїфазиувказанікристалічніфазипри

відпалюванні