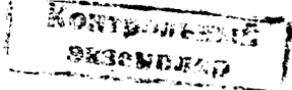


02.00.04

П542



На правах рукописи

Поляков Александр Алексеевич

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С НИКЕЛЕМ
И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ НИХ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ФАЗ**

Специальность 02.00.04 — "Физическая химия"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск — 1999

Работа выполнена в Институте металлургии Уральского отделения
Российской академии наук и Южно-Уральском государственном
университете.

Научный руководитель — доктор технических наук,
академик Ватолин Н.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Спиридонов М.А.;

доктор технических наук,
профессор Мирзаев Д.А.

Ведущая организация — Челябинский государственный
университет.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1999 г.,
в __ часов, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 в
Южно-Уральском государственном университете (454080,
г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет
университета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-
Уральского государственного университета.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1999 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

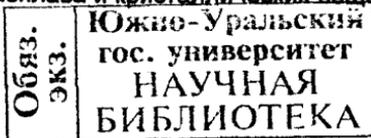
Актуальность работы. Интерес к исследованиям атомной структуры жидких и твердых металлов и сплавов обусловлен в значительной мере перспективами развития химии и физики конденсированного состояния вещества. Физико-химические свойства и атомная структура жидких сплавов переходных металлов во многом определяются их электронной структурой и недостаточно поддаются теоретическому описанию. В связи с этим возрастает роль экспериментальных исследований таких сплавов.

Применение дифракционных методик позволяет оценить структурные характеристики жидкостей и твердых тел. Развитие способов оценки таких структурных характеристик, как сортовое упорядочение двухатомных расплавов, как твердосферные параметры, при обработке экспериментальных структурных факторов необходимо для более точного описания строения жидкостей.

Жаропрочные сплавы на основе алюминия и никеля вызывают постоянный интерес исследователей. Эвтектические сплавы Al с Al_3Ni , получаемые методом направленной кристаллизации, используются в качестве композиционного материала. Сплавы системы алюминий — никель недостаточно изучены в жидком состоянии. Исследование таких сплавов дифракционными методиками в области температур и концентраций между линиями солидус и ликвидус диаграммы состояний ранее не проводилось. Большая часть известных квазикристаллических сплавов включают $3d$ -переходные металлы и алюминий, что вызывает интерес к особенностям строения жидкой и твердых фаз системы Al — Ni.

Открытие Д. Шехтманом квазикристаллов в 1984 году привело к пересмотру устоявшихся представлений в кристаллографии. Развитие новых подходов к моделированию кристаллической решетки квазикристаллов имеет значительную научную ценность.

Цель работы. 1. Разработка методики оценки твердосферных характеристик расплава по первому максимуму структурного фактора. программ для ЭВМ для обработки экспериментальных данных дифракции рентгеновских лучей на атомах расплава и кристаллических веществ.



2. Рентгенографическое исследование жидких и твердых сплавов поливалентного металла с 3d -переходным (Al — Ni) в жидкой, твердой и твердо-жидкой областях диаграммы состояния.

3. Построение геометрической модели квазипериодической решетки в двух и трех измерениях с помощью операций симметрии.

Научная новизна:

1. Предложены: методика оценки твердосферных характеристик расплава (диаметра и плотности упаковки твердых сфер (ТС)) по 1-му максимуму структурного фактора (СФ); новый способ оценки площади первого максимума функции радиального распределения атомов (ФРРА), способ оценки степени асимметрии 1-го максимума СФ.

2. Проведено рентгенодифракционное исследование расплавов системы Al — Ni в широком температурном и концентрационном интервале. Зависимости структурных характеристик расплава Al — Ni от температуры и состава характерны для систем с преимущественным соседством разноименных атомов. Расплав с долей никеля от нуля до 25 ат.% можно характеризовать квазиэвтектическим строением с микрообластями, состоящими из чистого алюминия и расплава с составом $Al_{75}Ni_{25}$. По дифракционным данным оценены плотность и вязкость расплава; отклонение полученных величин от прямых измерений свидетельствуют в пользу существования устойчивых микрокластеров в расплавах с 20 + 50 ат.% Ni.

3. Впервые проведено рентгенографическое исследование твердых и жидкой фаз при охлаждении образца в твердо-жидкой области диаграммы состояния на примере системы Al — Ni. Проведена оценка фазового состава, параметров элементарной ячейки, размеров микрокристаллитов и текстуры полученных твердых фаз.

Структурные характеристики жидкой фазы оказались близкими характеристикам расплава, имеющего состав, который определяется по его температуре и линии ликвидус диаграммы состояний. Отклонения от общей зависимости (образцы $Al_{60}Ni_{20}$, $Al_{66}Ni_{32}$) говорят о значительной неравновесности системы с этими составами.

4. Предложен новый геометрический подход к построению квазипериодических решеток в 2-х и 3-х измерениях с использованием операций симметрии из симметричных фигур. В двух измерениях для построения используются пятиугольники и правильные пятиконечные звезды. В трех измерениях решетка строится из икосаэдров двух размеров (линейные размеры икосаэдров одного типа в τ раз¹ больше размеров икосаэдров другого типа). Построение квазипериодической решетки производится с помощью операций симметрии: плоскостей и осей симметрии.

Практическая ценность работы. 1. Усовершенствован высокотемпературный вакуумный рентгеновский дифрактометр, позволяющий проводить рентгенографические измерения в контролируемой атмосфере, при давлениях $1 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^5$ Па и температурах 290 + 2270 К.

2. Интерметаллиды, включающие Al и Ni, являются жаропрочными и жаростойкими сплавами, на их основе получены аморфные сплавы и большое количество квазикристаллических фаз. Это делает исследование системы Al — Ni практически ценным.

3. Разработаны программы для ЭВМ: а) производящие обработку экспериментальных дифракционных данных рассеяния рентгеновских лучей на атомах двухкомпонентного расплава; б) выполняющие расчет кривых интенсивности дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках.

Автор выносит на защиту. 1. Методику получения твердосферных характеристик расплава при обработке экспериментального СФ, способы оценки площади первого максимума ФРРА и степени асимметрии первого пика СФ.

2. Результаты дифракционного исследования расплавов и твердых фаз системы Al — Ni в диапазоне температур от 908 до 2058 К, с исходным содержанием никеля в расплаве 0; 2,7; 10; 15; 20; 25; 32; 40; 50; 75 и 100 ат. %.

¹ $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1,618$ — "золотое число".

3. Метод построения квазипериодической решетки в 2-х и 3-х измерениях.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в пятнадцати печатных работах.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VII Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" в Челябинске, 1990 г., Республиканской конференции "Физико-химические основы производства металлических сплавов" в Алма-Ате, 1990 г., Научно-технической конференции по современным проблемам электрометаллургии стали, в Челябинске, ЧГТУ, 1992 г., Украинской конференции "Структура и физические свойства неупорядоченных систем" в Львове, 1993 г., VIII Всероссийской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" в Екатеринбурге, 1994 г., III Российском семинаре "Компьютерное моделирование физ.-хим. свойств стекол и расплавов" в Кургане, 1996 г., IX Всероссийской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" в Екатеринбурге, 1998 г., IV Российском семинаре "Компьютерное моделирование физ.-хим. свойств стекол и расплавов" в Кургане, 1998 г.

Объем работы. Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения, содержит 170 страниц с 48 рисунками, библиографией из 161 наименований и 8 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснованы актуальность темы диссертации, выбор метода исследования — рентгеновская дифрактометрия расплавов и твердых тел. Поставлены основные задачи диссертации: 1) рентгенодифракционное исследование расплавов системы Al — Ni; 2) проведение исследования смеси твердых и жидкой фаз системы Al — Ni при охлаждении расплава ниже линии ликвидус диаграммы состояния; 3) построение геометрических моделей квазикристаллов в 2-х и 3-х измерениях. Большинство квазикристаллов содержат алюминий и 3d-переходные металлы, что усиливает интерес к свойствам расплава и процессам кристаллизации системы Al — Ni.

В первой главе приведена подробная информация о физических и структурных свойствах твердых фаз и расплавов системы Al — Ni, сделан краткий обзор современных представлений о природе и строении металлических расплавов, с учетом приведенной информации конкретизирована постановка задач диссертации.

Рассмотрим коротко свойства системы Al — Ni. Алюминий — простой поливалентный металл, никель — 3d-переходный металл. В твердом состоянии Al и Ni проявляют металлические свойства, имеют гранецентрированную кубическую атомную решетку. Существуют несколько стабильных интерметаллидов: Al_3Ni с ($T_{пл}=1127$ К), Al_3Ni_2 ($T_{пл}=1406$ К), $AlNi$ ($T_{пл}=1911$ К), $AlNi_3$ ($T_{пл} = 1658 - 1668$ К), причем эквиатомный интерметаллид — это конгруэнтно плавящееся соединение, остальные — образуются по перитектической реакции. В расплаве Al — Ni отмечена значительная компрессия (15%), образование интерметаллида $AlNi$ сопровождается выделением тепла ($\Delta H = -58,9$ кДж/моль). На изотерме вязкости расплава наблюдается максимум, соответствующий моноалюминиду никеля. В системе Al — Ni при возрастании концентрации алюминия растет доля ковалентной связи (это подтверждает и то, что с повышением содержания алюминия степень симметрии решеток интерметаллидов падает: $AlNi_3$ и $AlNi$ имеют кубические решетки, Al_3Ni_2 — гексагональную, Al_3Ni — ромбическую).

Показана недостаточная степень изученности строения расплавов Al — Ni. Отмечена необходимость исследовать структурные перестройки расплава чистого Al с ростом температуры, температурные зависимости структурных характеристик расплавов системы Al— Ni.

Ранее не проводилось рентгенодифракционное исследование двойной металлической системы при охлаждении ниже линии ликвидус диаграммы состояния, рентгенодифракционное исследование *in situ* роста твердой фазы из расплава. Представляет интерес провести такое исследование системы Al — Ni. Большинство квазикристаллических фаз имеют 60 + 90 ат.% Al, что вызывает особый интерес к этой области составов.

Обнаружение локального икосаздрического упорядочения атомов в жидких, твердых телах и микрокластерах усиливает интерес к построению новых геометрических моделей квазипериодической решетки имеющих оси симметрии 5 порядка, икосаздрическую симметрию.

Вторая глава посвящена описанию методики рентгенодифракционного эксперимента и обработки экспериментальных данных. Описан высокотемпературный вакуумный рентгеновский дифрактометр, в разработке и изготовлении которого автор диссертации принимал участие. Проведена оценка погрешностей измерения интенсивности, угла дифракции рентгеновских лучей и температуры образца. Рассмотрено влияние соседства расплава и твердой фазы на погрешности определения положения дифракционных пиков твердой фазы. Приведена методика математической обработки данных дифракции рентгеновских лучей на электронных оболочках атомов расплавов, получения структурного фактора, функции радиального распределения атомов $F(R)=4\pi R^2 \rho(R)$ одноатомного расплава ($\rho(R)$ - атомная плотность на расстоянии R от выбранного атома). Введены понятия функции радиального распределения (ФРР) — аналога ФРРА для двухатомного расплава, редуцированной функции атомного распределения (РФАР) $G(R)=4\pi R(\rho(R) - \rho_0)$, где ρ_0 - средняя атомная плотность расплава. Рассмотрены методы оценки кинематической и динамической вязкости, плотности расплава на основе твердосферных (ТС) данных, а также оценка плотности по экспериментальной РФАР.

Предложен новый способ оценки площади 1-го максимума ФРРА (A_1), с помощью которой определяется координационное число в расплаве. При определении площади верхним пределом интегрирования выбирается расстояние, на котором РФАР имеет нулевое значение (на этом расстоянии $\rho(R) = \rho_0$). При обработке экспериментальных ФРРА приведенная выше оценка оказалась близкой по величине A_1 с симметричным выделением, но более стабильной.

Разработана новая методика оценки диаметра σ и плотности упаковки η твердых сфер одноатомного расплава по первому максимуму СФ. Для проведения оценки введено понятие нормированной площади D

первого пика СФ. Площадь D определяется следующим образом: на кривой СФ проводится горизонтальная линия, которая отсекает верхнюю часть 1-го максимума; величина D равна площади отсеченной вершины, деленной на длину ее основания ΔS и на максимальное значение структурного фактора. Для оценки ТС характеристик также используется величина ΔS основания отсеченной вершины и положение 1-го максимума СФ S'_{max} , которое определяется по центру тяжести части максимума, отсеченной на высоте, равной 0,8 от максимальной. Методом множественной регрессии с использованием модельного СФ были получены уравнения $\eta = f(D, \sigma, \Delta S)$ и $\sigma = f(S'_{max}, \eta)$. С помощью этих уравнений величины η и σ можно получить методом последовательных приближений из экспериментальных D , ΔS и S'_{max} . Определенные таким образом диаметр σ и плотности упаковки η ТС используются в дальнейшем для оценки вязкости и плотности расплава.

Описаны программы для персональных ЭВМ, предназначенные для математической обработки экспериментальных дифракционных данных, полученных при рассеянии рентгеновских лучей на атомах расплава, и для моделирования дифракции на атомной решетке текстурированных поликристаллов.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований расплавов системы Al — Ni при температурах от линии ликвидус до 2000 К. В разделе 3.1 рассматриваются два набора данных: полученные при 1943 К (далее — изотерма) и при температуре на 20 — 50 К выше линии ликвидуса (далее — политерма). Анализировались как изменения структурных особенностей расплава с изменением состава, так и различия между изотермой и политермой, связанные зависимостями свойств расплава от температуры. В связи с наличием интерметаллидов, значительным уменьшением атомного объема расплава при смешении Al и Ni (до 15%), высказано предположение о сильном взаимодействии разноименных атомов расплава.

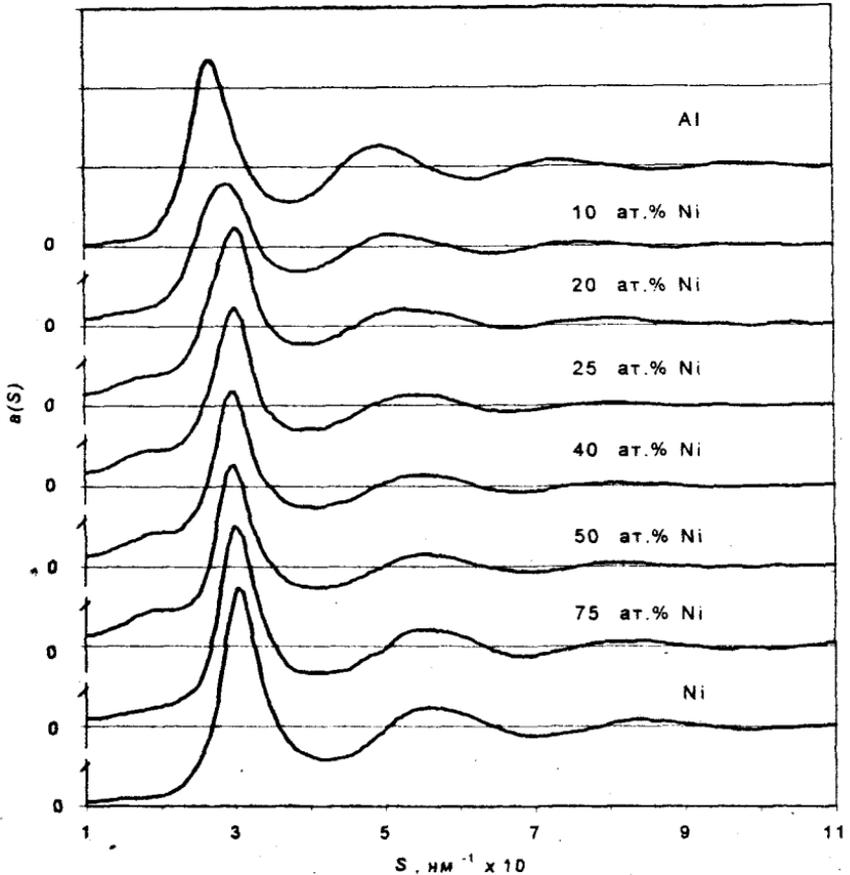


Рис. 1. Структурные факторы расплавов системы Al—Ni, полученные при температурах на 20 — 50 К выше линии ликвидус диаграммы состояний

Анализ формы СФ (Рис.1) показал: появление предпика у 1-го пика образцов с 20 + 50 ат.% Ni, сильную асимметрию 1-го пика СФ со сдвигом вершины в сторону больших углов у образцов с 10 + 32 ат.% Ni. Отмечено совпадение положения предпика с рефлексами твердых интерметаллидов Al_3Ni , Al_3Ni_2 . Высказано предположение, что расплав Al — Ni упорядочен по типу интерметаллида Al_3Ni , у которого все 9 ближайших соседей атома Ni являются атомы Al.

Для оценки асимметрии 1-го максимума СФ была предложена величина ΔS_1 *всимм*, которая вычисляется по уравнению ΔS_1 *всимм* = $S_1^{0,8} - S_1^{0,5}$, где $S_1^{0,8}$ и $S_1^{0,5}$ — центры тяжести части 1-го пика СФ, ограниченной снизу линией на высоте $0,8 a_1$ и $0,5 a_1$ соответственно (a_1 — максимальное значение СФ). Степень асимметрии ΔS_1 *всимм* при температурах политермы у Al: $-0,3 \text{ нм}^{-1}$, у Ni: $-0,1 \text{ нм}^{-1}$. У образцов с $10 + 32 \text{ ат.}\% \text{ Ni}$ эти величины становятся положительными: $0,1 + 0,22 \text{ нм}^{-1}$, в то же время у этих же образцов заметен сдвиг вершины СФ S_1 в положительном направлении величин вектора рассеяния S . Заметно резкое ослабление этих эффектов (сдвига в положительную сторону S_1 и ΔS_1 *всимм*) с ростом температуры.

Анализ изменения положения первой R_1 и второй координационных сфер R_2 показал, что если R_1 политермы и изотермы практически совпадают, то величина R_2 политермы заметно (на $\sim 2\%$) превышает R_2 изотермы в области составов $10 + 25 \text{ ат.}\% \text{ Ni}$. Возможно, что зависимости S_1 , ΔS_1 *всимм* и R_2 от температуры и состава расплава взаимосвязаны.

Высказано предположение, что расплаву с составом $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ соответствует плотная упаковка квазимолекулярных комплексов Al_xNi , где x — количество соседей атома Ni, которое подтверждено численной оценкой с использованием экспериментальной ФПП. В случае плотной упаковки комплексов атомы Ni разделены атомарным слоем Al, поэтому добавление Al приводит к замещению атома Ni в комплексе и автоматическому формированию квазиэвтектики на основе областей чистого алюминия и областей с составом $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$. При росте температуры квазиэвтектического расплава области алюминия и с области составом $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ начинают раздробляться. При этом количество пар Al–Ni, Al–Al не изменяется (все атомы никеля окружены алюминием, пар Ni–Ni не существует). В то же время такое раздробление приводит к уменьшению количества Ni во второй координационной сфере атомов Ni. Так как расстояние между атомами Ni меньше чем между атомами алюминия (у расплава чистого Ni $R_1=0,248 \text{ нм}$, у расплава алюминия $R_1=0,282 \text{ нм}$), величина R_2 увеличивается с ростом температуры.

Проведен расчет величин R_1 и A_1 — площади первого максимума ФПП в предположении, что в области составов $0 + 25 \text{ ат.}\% \text{ Ni}$ наблюдается

квазивтектическое строение на основе микрообластей с чистым алюминием и микрообластей с расплавом $Al_{75}Ni_{25}$, в области 25 + 100 ат. % Ni предлагается модель плотноупакованных комплексов $Al_{75}Ni_{25}$, в которых атомы Al статистически замещаются атомами Ni. Полученные зависимости удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости. Сложение структурных факторов, отвечающих составам чистого алюминия и $Al_{75}Ni_{25}$, полученных при температуре изотермы 1943 К, дало хорошее совпадение первого максимума СФ с экспериментальным по форме и положению, что подтверждает предположение о квазивтектическом строении расплава.

Обнаружено быстрое уменьшение размера атомов алюминия при добавлении никеля в расплав алюминия, выразившееся в резком уменьшении диаметра твердых сфер σ расплава, оцененного по первому максимуму структурного фактора, при изменении доли никеля от 0 до 10 ат. %. Диаметр ТС σ оказался практически одинаковым у политермы и изотермы в диапазоне 10 — 100 ат. % Ni. Плотность упаковки ТС η имеет минимальное значение у составов 2,7 — 10 ат. % Ni, локальные максимумы: для политермы — вблизи 25 ат. % Ni, изотермы — при 50 ат. % Ni. Резкое снижение плотности упаковки ТС η при добавлении никеля к алюминию коррелирует с резким уменьшением площади первого максимума ФРП A_1 . Можно предположить, что уменьшение координационного числа расплава при увеличении доли никеля от 0 до 10 ат. % происходит вследствие появления ковалентной составляющей взаимодействия атомов.

Проведена оценка коэффициента кинематической вязкости расплава на основании ТС характеристик. Полученные величины близки результатам прямых измерений вязкости расплавов чистых Al, Ni и расплава с составом $Al_{25}Ni_{75}$, в то же время получены заниженные оценки вязкости расплавов с 10 + 50 ат. % Ni. Такая разница в оценках может быть объяснена наличием микрогруппировок в расплаве: микрокластеры в процессе вязкого течения ведут себя как квазичастицы, причем их плотность упаковки значительно превышает плотность упаковки отдельных атомов — твердых сфер. Такой рост плотности упаковки связан с тем, что

поры между квазичастицами заполнены отдельными атомами (в случае рассмотрения системы твердых сфер — атомов аналогичные поры не могут быть заполнены), также возможно взаимное проникновение таких квазичастиц.

Произведена оценка плотности расплава с использованием ТС данных и по наклону начального участка РФАР¹. Плотность расплава, оцененная по дифракционным данным двумя способами, оказалась близка величинам, полученным в прямом эксперименте для чистых компонентов и для эквиатомного состава. В то же время произошло завышение оценки плотности по сравнению с прямыми измерениями в области составов 10 – 40 ат. % Ni, что можно объяснить существованием в расплаве такого состава повышенной доли "трещин", протяженных дефектов в относительно более плотно упакованных объемах расплава. Такие дефекты не должны в значительной степени повлиять на дифракционную картину, в то же время могут резко уменьшить плотность расплава.

В разделе 3.2 рассматриваются температурные изменения структурных характеристик расплавов Al — 100%; 2,7 ат. % Ni; 10 ат. % Ni; 20 ат. % Ni; 25 ат. % Ni; 32 ат. % Ni; 75 ат. % Ni; 100 % Ni с шагом 50 К от линии ликвидус до 2050 К. Следует отметить, что попытки зафиксировать скачкообразные структурные изменения в расплавах требуют свести к минимуму погрешности. В связи с этим больше доверия вызывают эксперименты, проведенные с одноатомными расплавами, исследование характеристик кривых интенсивности или СФ, а не ФРРА, или РФАР. Для обнаружения таких скачков в свойствах проведен анализ температурного изменения величина нормированной площади первого максимума D кривой интенсивности, положения первого пика СФ. Подтверждено отмеченное ранее в литературе существование переломов в изменении характеристик жидкого алюминия при 1120, 1520, 1820 К; обнаружены выбросы значений структурных характеристик при 1320 К.

¹ Ильинский А.Г., Романова А.В., Михайлова Л.Е. и др. Метод определения плотности материалов в жидком и аморфном состояниях по данным дифракционного эксперимента // Металлофизика. — 1991. — Вып. 13. — N 2. — С. 119 – 122.

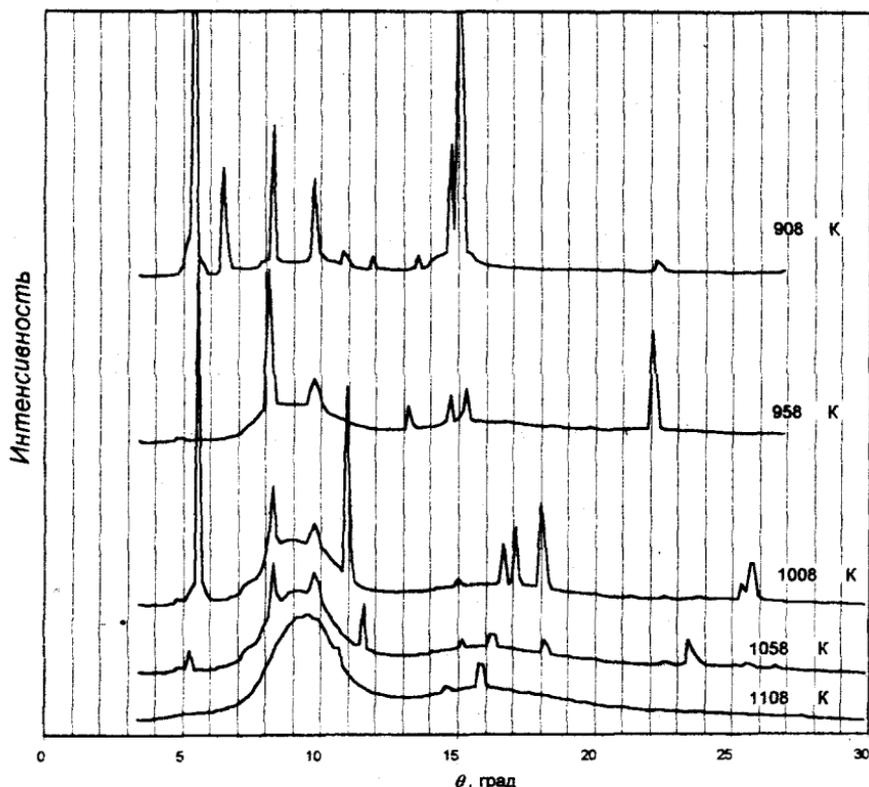


Рис. 2. Дифракционные кривые рассеяния рентгеновских лучей, полученные при охлаждении расплава с составом $Al_{65}Ni_{15}$ ниже температуры линии ликвидус диаграммы состояния

Температурное изменение структурных характеристик расплавов с 2,7 + 32 ат.% Ni связано с уменьшением эффектов сортового упорядочения, у образцов с 2,7 + 20 ат.% Ni добавляются эффекты, обуславливающиеся квазиэвтектическим строением. Условно можно выделить три группы жидких сплавов, свойства которых изменяются аналогично при росте температуры: 1) никель и образец с 75 ат.% Ni; 2) расплавы с составом, близким интерметаллиду Al_3Ni , с долей никеля 10 – 32 ат.% Ni; 3) чистый алюминий. Следует выделить образец эвтектического состава (2,7 ат.% Ni), который ведет себя аномально по отношению к остальным группам: рост S_1 при температурах выше 1600 К, связанный со

значительной отрицательной симметрией $\Delta S_{1 \text{ асимм.}}$ при низких температурах: совпадение R_1 с таковой характеристикой у алюминия и заметно меньшая величина R_2 по сравнению с алюминием. Форма и положение первого максимума СФ этого сплава легко объясняется квазиэвтектическим строением расплава, величина R_2 — существованием более или менее протяженных областей с составом $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$.

В четвертой главе приводятся результаты рентгенографического исследования двойной системы в твердо-жидкой и твердой областях диаграммы состояния системы $\text{Al} - \text{Ni}$. Дифракционные кривые получали при охлаждении образца от температуры линии ликвидус с шагом 50 К, перед каждой съемкой образец выдерживался не менее 30 минут, съемка длилась 40 – 60 минут. На рис.2 приведен пример дифракционных кривых, полученных при охлаждении образца с 15 ат. % Ni. Полученные результаты не позволяют говорить об уточнении равновесных характеристик твердых и жидких фаз системы $\text{Al} - \text{Ni}$. В то же время можно говорить об исследовании твердых фаз и расплава в процессе движения системы к равновесию, в процессе роста твердых фаз из расплава. Исходя из этого, при анализе результатов можно использовать диаграмму состояния $\text{Al} - \text{Ni}$, как направление, в котором движется исследуемая система. Для удобства, в дальнейшем образцы будут обозначаться по составу исходного расплава.

В разделе 4.1 рассмотрены температурные изменения структурных характеристик расплава: S_1 , a_1 , R_1 , R_2 . Рост твердой фазы приводил к изменению состава расплава, поэтому возникал вопрос, как оценивать наблюдаемые изменения. Если рассматривать систему, как равновесную, то состав расплава должен соответствовать точке на линии ликвидус диаграммы состояния с температурой образца. В этом случае температурные зависимости структурных характеристик всех образцов должны вырождаться в общие кривые. С некоторым допущением такие кривые получены для всех образцов. Характеристики образцов с исходной долей никеля 20 и 32 ат. % отклонялись от общей зависимости.

Раздел 4.2 посвящен описанию характеристик твердых фаз, образующихся из расплава: проведен фазовый анализ, оценены

изменения параметров кристаллической решетки с температурой, оценена текстура роста методом обратных полюсных фигур (ОПФ).

Наблюдалось явление, напоминающее стеклование расплава с 20 ат. % Ni, при охлаждении в области линии ликвидус и на 50 К ниже. При этом вид дифракционной кривой расплава практически не изменился. В связи с тем, что при быстром охлаждении расплава такого состава происходило образование квазикристаллической декагональной фазы¹, это явление истолковывалось, как образование дефектной квазикристаллической пленки на поверхности образца. Предполагалось, что локальная структура квазикристалла близка структуре Al_3Ni_2 .

У образца с 32 ат. % Ni при охлаждении до температуры образования Al_3Ni и при охлаждении до линии солидус не были обнаружены рефлексы фазы Al_3Ni , хотя по диаграмме состояния такая фаза должна была образовываться. Таким образом, значительное отклонение системы от равновесия отражалось как на характеристиках жидкой фазы так и на свойствах твердых фаз.

При затвердевании расплавов $Al_{60}Ni_{40}$ ($t=1408$ К), $Al_{50}Ni_{50}$ ($t=1808$ К), $Al_{25}Ni_{75}$ ($t=1308$ К), с исходной долей никеля 40, 50, 75 ат. % наблюдались рентгеноаморфные кривые интенсивности. Это согласуется с известными из литературы данными о высокой плотности дислокаций у интерметаллидов $AlNi$ и $AlNi_3$ при высоких температурах.

При охлаждении образцов $Al_{50}Ni_{50}$ и $Al_{75}Ni_{25}$ получены сверхструктурные максимумы у интерметаллидов, соответственно $AlNi$ и Al_3Ni_2 . Эти максимумы говорят об упорядочении дефектов с периодом, в два раза большим, чем период кристаллических решеток соответствующих фаз.

Оценивались параметры элементарной ячейки интерметаллида Al_3Ni_2 , они растут с температурой и при 908 К превышают известные параметры для равновесного соединения на 1%, при 1308 — на 2,5%. Температурное изменение параметров ячейки Al_3Ni зависит от исходного

¹ Li X.Z., Kuo K.H. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al-Ni alloys// Phil. Mag. Letters.— 1988.— V. 58.— N3.— P. 167-171

состава расплава: у образца с 25 ат.% Ni параметры больше табличных на 1% при температурах от 908 до 1108 К, в то же время у образцов с исходным составом расплава с 15 и 20 ат.% Ni параметры увеличиваются с ростом температуры: при 908 К больше табличных на 1%, а при 1308 К превышают табличные на 3%.

Проведена оценка текстуры интерметаллидов. Замечена выраженная текстура роста Al_3Ni_2 при охлаждении расплава с 60 ат.% Ni, имеющие направления, близкие направлениям икосаэдра. Эти направления соответствуют векторам, направленным из центра икосаэдра к серединам ребер, сходящихся к одной вершине. Текстура роста и характеристики Al_3Ni в значительной степени зависели от исходного состава расплава. Текстурированный образец с крупными, одинаково ориентированными блоками получен при охлаждении расплава с 15 ат.% Ni. Образец без текстуры с мелкими зернами получен при охлаждении $Al_{75}Ni_{25}$. Охлаждение образца с 20 ат.% Ni привело к промежуточной картине: наблюдались разнообразные картины аксиальных текстур, причем оси текстуры располагались под различными углами к поверхности. Такое разнообразие текстур интерметаллида Al_3Ni может быть связано с тем, что у образцов с 20 и 25 ат.% Ni образование Al_3Ni сопровождается перитектической реакцией $Al_3Ni_2 + \text{расплав} \rightarrow Al_3Ni$, у образца с 15 ат.% Ni интерметаллид Al_3Ni образуется из расплава без такой реакции. При охлаждении расплава с 75 ат.% Ni наблюдалась четкая и сильная текстура интерметаллида $AlNi_3$, ось типа (111) направлена вертикально.

В пятой главе описан новый подход к построению квазилериодических структур на плоскости и в трех измерениях. Открытие квазикристаллов¹, обладающих икосаэдрической симметрией и строгой упорядоченностью, поставило вопрос о возможных моделях их структуры. Квазикристаллы обладают глобальной и локальной симметриями, не совместимыми с операциями симметрии классической кристаллографии. Возможность такого упорядочения обеспечивается квазипериодическим

¹ Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with longrange orientational order and no transitional symmetry// *Phys.Rev.Lett.* — 1984. — V.53. — N 20. — P.1951–1953.

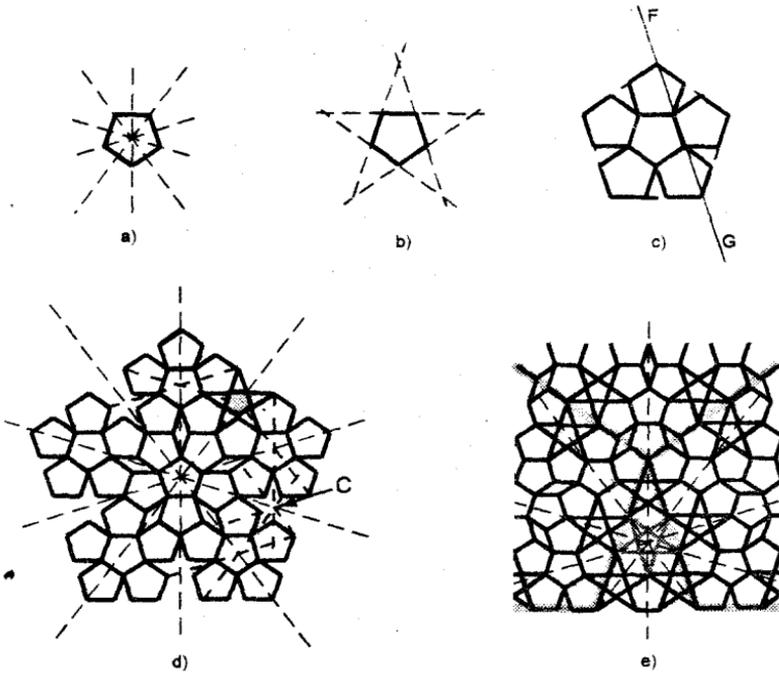


Рис.3. Рост квазипериодической упаковки пятиугольников и звезд с глобальной осью 5 порядка. Применение операций "Раскрытие цветка". В точке С действует локальная ось симметрии

трансляционным порядком. Термин квазипериодичность означает, что положение элементов кристаллической структуры — атомов, элементарных ячеек — описывается суммой периодических функций, у которых отношение периодов является иррациональным числом. Для правильных квазипериодических структур характерно, что они построены из элементов двух типов.

В диссертации предложена методика построения квазипериодических решеток с использованием классических операций симметрии. Возможность использования операций симметрии обеспечивается ограниченностью их действия в пространстве (локальные оси симметрии) или во времени. Ограниченность действия во времени означает, что

построение структуры описывается как процесс, развивающийся во времени, и операция симметрии, действующая в настоящий момент (плоскость симметрии), может противоречить элементам структуры в следующие моменты. Например, квазипериодическая структура на плоскости (Рис. 3) формируется из правильных пятиугольников и правильных пятиконечных звезд. На начальном этапе плоскости симметрии, проходящие вдоль сторон пятиугольника, действуют на него и порождают 5 пятиугольников, расположенных вплотную к исходному (операция "Раскрытие цветка"). Не трудно заметить, что каждая плоскость симметрии в следующий момент времени рассекает два порожденных пятиугольника (на Рис. 3 – линия FG), т.е. противоречит им.

Полученная фигура, состоящая из 6 пятиугольников, называется "Цветком из пятиугольников", и обозначается — 5(I). Повторение действия плоскостей симметрии приводит к обобщенному пятиугольнику 5(II) и т.д. При росте такой структуры между лепестками цветка из пятиугольников образуются поры, в которых появляется второй элемент структуры — звезда. В порах 5(III) формируется цветок из звезд и т.д. Цветок из звезд появляется в результате действия локальной оси симметрии и операции, которую можно назвать "Закрытие цветка", эта операция действует в противоположном направлении по сравнению с "Раскрытием цветка". Следует отметить, что цветок из звезд и цветок из пятиугольников имеют общие элементы, то есть обладают свойством взаимной прозрачности.

С использованием аналогичных операций получена структура с глобальной осью 10 порядк, а, положение вершин которой практически совпадает с электронограммой, полученной от декагонального квазикристалла. Отличие от экспериментальной картины состоит в том, что в модели все точки имеют одинаковую яркость, а в эксперименте заметны значительные различия. Удалось подсчитать относительное количество пятиугольников и звезд в структуре "Цветок из пятиугольников", равное $\tau^2:1$, доля пятиугольников составляет 72,4%.

Описанный выше подход был обобщен для построения квазипериодической структуры в трех измерениях. Структура строится из икосаэдров двух типов: i_1 и i_2 , линейные размеры i_2 в τ раз больше

размеров i_1 . Все икосаэдры ориентированы одинаково, возможны касания икосаэдров различного типа вершинами, одинаковые икосаэдры могут касаться друг друга ребрами. Для непротиворечивого описания роста структуры вводится понятие трехмерной звезды — выпукло-вогнутый додекаэдр. Ядром этой звезды является икосаэдр. Есть два типа звезд, в соответствии с размером ядер — Z_1 и Z_2 . На каждом шаге роста формируются составные звезды $Z_1(N)$ и $Z_2(N)$, причем ядро такой звезды — икосаэдр N -го порядка — является кластером, построенным по типу 13-атомного икосаэдра Маккея. Лепестки звезд обладают свойством взаимной прозрачности, т.е. возможно пересечение лепестков составных звезд и икосаэдры, находящиеся в зоне пересечения, принадлежат обеим звездам. Операции симметрии, с помощью которых описывается образование составных звезд, позволяют доказать заполнение без пор всего пространства.

Описанная выше трехмерная структура построена также с использованием правил размножения, которые связаны со свойством самоподобия (гомотетии) квазипериодической решетки. Доля икосаэдров единичного размера i_1 в структуре, построенной из икосаэдров i_1 и i_2 , составляет $\approx 81\%$.

В заключении приводятся основные результаты работы:

1. Предложена новая методика оценки диаметра и плотности твердых сфер по форме и координате 1 максимума СФ, способ оценки степени асимметрии 1 максимума СФ, способ оценки площади 1 пика ФРРА.

2. Проведено исследование расплавов системы Al — Ni в широком температурном и концентрационном интервале. Показано, что структура расплавов характеризуется микронеоднородным строением с преимущественным соседством разноименных атомов.

Зависимость характеристик структурного фактора и ФРР от температуры и концентрации в области составов 0 + 25 ат.% Ni хорошо описывается квазиэвтектической моделью с областями двух типов, имеющими состав $Al_{75}Ni_{25}$ и чистого алюминия. В области 25 + 100 ат.% Ni

Ni предлагается модель плотноупакованных комплексов, в которых атомы Al статистически замещаются атомами Ni.

3. Проведена оценка вязкости и плотности расплавов Al — Ni по TC характеристикам и РФАР. Полученные результаты оценки плотности и вязкости свидетельствуют как о наличии устойчивых микрогруппировок, так и о микропорах вблизи кластеров из таких микрогруппировок.

4. Впервые (на примере системы Al — Ni) проведено рентгенографическое исследование системы в области составов и температур сосуществования жидкой и твердых фаз. Полученные результаты трактовались не как уточнение фазовой диаграммы, а как изучение *in situ* движения системы к термодинамическому равновесию, изучение роста кристаллов из расплава.

5. Обнаружена значительная дефектность твердой фазы при высоких температурах, а также упорядочение дефектов у интерметаллидов AlNi и Al₃Ni₂, выразившееся в появлении сверхструктурных максимумов.

Наблюдалось явление, напоминающее стеклование у образца с составом Al₈₀Ni₂₀ при охлаждении ниже температуры линии ликвидус диаграммы состояния. Это явление истолковано, как образование пленки из дефектного квазикристалла на поверхности расплава.

6. Изучена текстура образовавшихся интерметаллидов. Текстура интерметаллида Al₃Ni₂, образовавшегося при охлаждении образцов с составами Al₆₀Ni₄₀, Al₈₈Ni₁₂, имеет характерный вид сот. Показана близость текстуры икосаэдрической симметрии.

Текстура интерметаллида Al₃Ni оказалась в значительной степени зависящей от исходного состава расплава, что может быть связано с перитектической реакцией Al₃Ni₂ + расплав → Al₃Ni у образцов Al₇₅Ni₂₅ и Al₈₀Ni₂₀, и отсутствием такой реакции при охлаждении образца Al₈₅Ni₁₅.

Текстура соединения AlNi₃, полученного при охлаждении расплава Al₂₅Ni₇₅, является необычайно сильно выраженной. Полученную текстуру, можно считать аксиальной с осью (111), направленной вертикально.

7. Предложен новый подход к геометрическому построению кластерных квазипериодических структур на плоскости и в трех измерениях. Этот подход заключается в построении квазипериодической

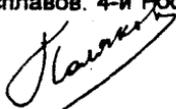
структуры из симметричных объектов двух типов с применением операций симметрии. На плоскости этими объектами являются правильные пятиугольники и правильные пятиконечные звезды. В трех измерениях используются одинаково ориентированные икосаэдры двух типов i_1 и i_2 , линейные размеры i_2 в τ раз больше размеров i_1 ($\tau = 1,618$ — "золотое число").

Основной структурой — кластером в двухмерном варианте является "Цветок из пятиугольников", который представляет собой пятиугольник, соединенный по ребрам с пятью такими же пятиугольниками. В трехмерном варианте основным кластером является 13 - элементный икосаэдр Маккея, состоящий из 12 икосаэдров i_2 , соединенных ребрами и икосаэдра i_1 , находящегося в центре.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ватолин Н.А., Поляков А.А., Керн Э.М. Высокотемпературный вакуумный рентгеновский дифрактометр// Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. VII Всес. конференция. — Челябинск, 1990. — т. II. — С. 124.
2. Ватолин Н.А., Поляков А.А., Кудинов В.М. Рентгенографическое исследование алюминия в интервале температур 670 – 1700° С// Физико-химические основы производства металлических сплавов. Тез. докл. Респ. конф. — Алма-Ата, 1990. — С. 41.
3. Поляков А.А. Программное обеспечение дифракционных исследований расплавов// Совр. пробл. электрометал. стали: Тез. докл. н.-техн. конф. ЧГТУ. — Челябинск, ЧГТУ, 1992. — С. 15.
4. Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. Определение коэффициента упаковки жестких сфер и вязкости по первому максимуму структурного фактора// Расплавы. — 1992. — N 2. — С. 24–28.
5. Ватолин Н.А., Поляков А.А., Керн Э.М. Определение вязкости и коэффициента упаковки жестких сфер по первому максимуму дифракционной кривой// Структура и физические свойства неупорядоченных систем: Тез. докл. I Украинской конф. — Львов, 1993. — Ч. 1. — С. 120.
6. Поляков А.А., Керн Э.М. Дифракционное исследование расплава Al-Ni// Строение и св-ва метал. и шлак. расплавов. VIII Всероссийская конференция. — Екатеринбург, 1994. — С. 18.

7. Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. Температурные зависимости характеристик расплава Al-Ni с содержанием никеля 0, 10, 25 ат. %// Физ.-хим. основы металлург. процессов: Сб. научн. трудов.— Челябинск, ЧГТУ, 1995.— С.144–149.
8. Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. Строение расплава алюминий – никель// Расплавы.— 1996.— N 1.— С. 16 – 24.
9. Поляков А.А., Керн Э.М., Ватолин Н.А. Температурные зависимости структуры расплава Al-Ni с долей никеля 0,10,20,32 ат. %// Расплавы.— 1996.— N1.— С. 25 – 29.
10. Поляков А.А. Моделирование структуры квазикристаллов: симметричное расположение многоугольников на плоскости// Компьют. моделирование физ.-хим. свойств стекол и расплавов: Тез. докл. 3 рос. семинара.— Курган, КГУ, 1996.— С.61.
11. Поляков А. А. Применение операций симметрии для построения квазипериодических структур на плоскости// Письма в ЖЭТФ.—1997.— Т. 65.— Вып.6.— С.635 – 640. (Polyakov A.A., Application of symmetry operations for construction of quasiperiodic structures in a plane// JETP Lett.— 1997.— V. 65.— N 8.— P.670–675).
12. Поляков А.А., Ватолин Н.А. Строение сплавов системы Al — Ni при температурах ниже линии ликвидус диаграммы состояния// Строение и св-ва метал. и шлак. расплавов. IX Всеросс. конф.— Екатеринбург, 1998, Т.2., С. 34 — 35.
13. Поляков А.А. Построение квазипериодической структуры с помощью операций симметрии из икосаэдров двух размеров// Строение и св-ва метал. и шлак. расплавов. IX Всеросс. конф.— Екатеринбург.— 1998, Т.1., С.151 — 152.
14. Поляков А.А. Применение операций симметрии для построения квазипериодической структуры в трех измерениях// Компьют. моделирование физ.-хим. свойств стекол и расплавов. 4-й Росс. семинар.— Курган, КГУ, 1998, С.8 — 9.
15. Поляков А.А., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р. Оценка плотности расплава Al — Ni по дифракционным данным// Компьют. моделирование физ.-хим. свойств стекол и расплавов. 4-й Росс. семинар.— Курган, КГУ, 1998, С.88 — 89.



Издательство Южно-Уральского государственного университета

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 13.09.99. Формат 60*84
1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 80 экз.
Заказ 251/367.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76..