

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РІДКИХ ТА ЗАГАРТОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Fe–Si

О. С. Муратов<sup>1</sup>, В. П. Казіміров<sup>1</sup>, О. С. Роїк<sup>1</sup>, О. М. Яковенко<sup>1</sup>, В. Е. Сокольський<sup>1</sup>, Т. М. Міка<sup>2</sup>,  
Я. О. Каширіна<sup>1</sup>, С. М. Галушко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

<sup>3</sup>Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

(Отримано 27 травня 2019 р.; в остаточному вигляді — 03 жовтня 2019 р.)

Ближній порядок у розплавах  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$ ,  $\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$  та  $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_4$  за температур на  $50\text{--}250^\circ\text{C}$  вище від ліквідусу був досліджений за допомогою рентгенівської дифракції та моделювання методом оберненого Монте-Карло. Аналіз локальної атомної структури в отриманих моделях здійснено методом Вороного–Делоне. Показано, що структура потрійних розплавів Al–Fe–Si визначається взаємодіями Al–Fe. На експериментальних структурних факторах ( $S(Q)$ ) розплавів спостерігається передпик. Він є свідченням середнього порядку, який зумовлений специфічним розташуванням атомів Fe. Криві  $S(Q)$  характеризуються асиметричною формою другого піка, який пов'язаний з ікосаедричним ближнім порядком у політетраедричних кластерах. Установлено утворення аморфної фази та нанокристалічного алюмінію в загартованому сплаві  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ . Відпал загартованих стрічок  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$  зумовлює утворення  $\beta\text{-Al}_{4,5}\text{FeSi}$  і Si кристалічних фаз.

**Ключові слова:** металічні розплави, рентгенодифракційний метод, локальна атомна структура, середній порядок, ікосаедричний ближній порядок.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.4602>

PACS number(s): 61.05.cp, 61.20.–p, 61.20.Ja, 61.25.Mv, 61.43.Dq

### I. ВСТУП

Заевтектичні сплави на основі Al–Si широко використовують у різних галузях машинобудування завдяки їхній зносостійкості, легкості та міцності [1]. Властивості цих матеріалів залежать від хімічного та фазового складу, а також від методів їх отримання. Перспективними є швидкозагартовані алюмінієві сплави з дрібною, однорідною мікроструктурою та високою розчинністю Si у твердому стані, що зумовлює зростання механічної міцності та корозійної стійкості [2, 3, 4]. Додавання перехідних металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) поліпшує властивості швидкозагартованих сплавів на основі Al–Si за рахунок формування термічно стабільних інтерметалічних сполук, розподілених в Al-матриці. Наявність окремих фаз, як наприклад, дендритних кристалів  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , спричиняє погіршення механічних властивостей швидкозагартованих сплавів.

Система Al–Fe–Si [5] характеризується високою інтенсивністю міжатомних Al–Fe та Fe–Si взаємодій, що пригнічує дифузійну активність атомів та підвищує аморфізувальну здатність розплавів. Наприклад, у роботі [6] встановлено утворення аморфного сплаву  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{13}\text{Si}_{17}$ , який близький до фази  $\beta\text{-Al}_{4,5}\text{FeSi}$  моноклінної сингонії. Формуванню цієї кристалічної фази перешкоджає складність масового перегрупування атомів під час швидкого загартовування. Детальне дослідження загартованих сплавів  $\text{Al}_{86-x}\text{Fe}_{14}\text{Si}_x$  [7] (з максимальним вмістом Si до 16 ат.%) показало, що в потрійних сплавах, аналогічно до  $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ , наявний ікосаедричний ближній порядок (ІБП). Під час загар-

тування зразків з вмістом  $x_{\text{Si}} \leq 12$  ат.% утворювалася квазікристалічна фаза, а за більшого вмісту Si розплави переходили в аморфний стан. Утворення аморфної фази під час загартовування Al–Fe–Si-розплавів також встановлено в діапазоні 12–30% Si та 12–18% Fe [8]. При цьому в загартованих сплавах формуються дві фази, що чергуються з періодом 1 нм. Одна з них представлена алюмінієм, а інша — трикомпонентна аморфна фаза з пріоритетністю взаємодії Fe–Si (Al). Під час детального дослідження загартованого сплаву складу  $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{20}$  [9] встановлено формування двофазної суміші: аморфних ділянок розміром 50–200 нм, склад яких близький до складу розплаву, та розділяючих їх шарів із чистого кристалічного гцк-Al. Порівняння структур рідкого та аморфного сплавів  $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{20}$  дозволило встановити подібність їхнього ближнього атомного впорядкування: наявність кластерів з атомів Fe, оточених Al та Si. Розмір кластерів та ступінь впорядкування між ними зростає під час переходу від рідкого до аморфного станів.

Треба зазначити, що основну увагу дослідники приділяли вивченню загартованих сплавів та умов їх отримання. Водночас структура та морфологія швидкозагартованих сплавів залежить від локального атомного порядку у відповідних розплавах. Наприклад, результати моделювання методами молекулярної динаміки (МД) та оберненого Монте-Карло (ОМК) металічних стекел на основі алюмінію [10] вказують на наявність кластерів, де в локальному оточенні атомів перехідних чи рідкоземельних металів переважно перебувають атоми Al. Узгоджене пакування атомів у таких кластерах зумовлює збільшен-



ня аморфізувальної здатності розплавів [11]. Про існування подібних кластерів (з елементами ікосаедричного атомного впорядкування) у металічних розплавах на основі алюмінію повідомляють у багатьох працях [12,13,14]. У зв'язку з цим важливою є інформація про взаємозв'язок між ближнім порядком у рідкому та твердому станах. Метою цієї роботи було комплексно дослідити структуру потрійних розплавів  $Al_{70}Fe_{10}Si_{20}$ ,  $Al_{70}Fe_{14}Si_{16}$ ,  $Al_{76}Fe_{14}Si_{10}$  та  $Al_{82}Fe_{14}Si_4$  з використанням експериментальних та модельних методів. Додатково досліджено фазовий склад та морфологію загартованих та відпалених сплавів.

## II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Зразки сплавів готували з чистих Al (99.999 %), Fe (99.98 %) та Si (99.9999 %) сплавленням наважок компонентів у дуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Рентгенодифракційне дослідження розплавів проведено на автоматичному  $\theta$ - $\theta$ -дифрактометрі в інтервалі кутів розсіювання  $6 - 92^\circ$  в атмосфері очищеного гелію з використанням монохроматизованого  $MoK\alpha$ -випромінювання. Деталі високотемпературного ек-

перименту наведено в [15]. Отриманий структурний фактор  $S(Q)$  використано для розрахунку функції парного розподілу атомів  $g(r)$ :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r(\sum n_i K_i)^2} \int_{S_1}^{S_2} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

де  $\rho$  — атомна густина,  $Q = 4\pi \sin(\Theta)/\lambda$  — значення вектора розсіювання,  $K_i^2 = f_i^2 / \sum n_i f_i^2$  — відносна розсіювальна здатність атомів  $i$ -го компонента. Значення атомних факторів ( $f_i$ ) компонентів узяті з роботи [16] з урахуванням поправок на аномальне розсіювання.

Реконструкцію тривимірних моделей розплавів проведено методом оберненого Монте-Карло (ОМК) [17] з використанням експериментальних СФ та пакета програм RMCs 3.14 [18]. Кількість атомів в основній кубічній комірці для всіх моделей становила  $10^4$ . Вихідну конфігурацію вибирали випадковим чином, враховуючи лише густину розплавів, оцінка якої була здійснена з використанням значень густини граничних бінарних розплавів Al-Fe [19] та Al-Si [20]:

$$\rho(Al_{100-x-y}Fe_xSi_y) = (x + y) / \left[ \frac{x}{\rho(Al_{100-x-y}Fe_{x+y})} + \frac{y}{\rho(Al_{100-x-y}Si_{x+y})} \right], \quad (1)$$

де  $\rho(Al_{100-x-y}Fe_{x+y})$ ,  $\rho(Al_{100-x-y}Si_{x+y})$  — густина бінарних розплавів,  $x$  та  $y$  — уміст Fe та Si (в ат.%) у потрійному розплаві. Як фактор обмеження під час моделювання застосовували відстань максимального зближення атомів ( $d$ ). Значення  $d$  між однотипними атомами дорівнювало величині для відповідних рідких компонентів. У випадку атомних пар з інтенсивною взаємодією, як Al-Fe, Fe-Si, величина  $d = 2.0$  Å, що узгоджується з літературними даними [21]. Величину підходу між атомами Al та Si приймали, як  $d_{AlSi} = (d_{AlAl} + d_{SiSi})/2$ .

Для аналізу ОМК моделей усіх досліджених розплавів використано метод Вороного-Делоне [22]. Локальну структуру атомів досліджували з використанням метричної характеристики поліедрів Вороного (ПВ) — коефіцієнта сферичності  $K_{sph}$  ( $K_{sph} = 36\pi V^2/S^3$ , де  $V$  — об'єм і  $S$  — площа поверхні ПВ), що визначає відхилення форми ПВ від сфери. Аналіз щільного некристалічного пакування у структурних моделях зроблено за допомогою політетраедричного впорядкування. При цьому структурну модель розбивали на елементарні пустоти — симплекси Делоне (СД), які були використані для виділення політетраедричних атомних кластерів. Як критерій відбору СД, близьких до правильного тетраедра, використано коефіцієнт тетраедричності ( $T$ ), значення якого не перевищувало 0.018 [23].

Загартовували розплави на поверхні мідного диска за швидкості охолодження  $\approx 10^5$  К/сек. Ширина отриманої стрічки становила 10 мм, а товщина —  $\approx 30$  мкм. Диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) отриманих стрічок проводили на калориметрі Netzsch DSC 404 F1 Pegasus в тиглях з платиновородієвого сплаву за швидкості нагрівання зразка 40 К/хв в атмосфері гелію. Ізотермічний відпал робили в печі з нержавіючої сталі в атмосфері  $CO_2$  з точністю підтримки температури  $\pm 5^\circ C$ . Мікроструктуру загартованих та відпалених зразків досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) з одночасним отриманням електронної мікродифракції ( $\lambda = 0.037$  Å) для ідентифікації фаз. Рентгенофазове дослідження загартованих та відпалених сплавів зроблено на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням  $MoK\alpha$ -випромінювання. Моделювання експериментальних дифрактограм зразків для ідентифікації фазового складу та визначення розміру кристалітів проведено методом Рітвельда з використанням програми ReX [24].

## III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Розплави складу  $Al_{82}Fe_{14}Si_4$ ,  $Al_{76}Fe_{14}Si_{10}$ ,  $Al_{70}Fe_{14}Si_{16}$  та  $Al_{70}Fe_{10}Si_{20}$  були досліджені в темпе-

ратурному інтервалі 50–250°C вище від лінії ліквідусу (табл. 1). Отримані криві  $S(Q)$  та  $g(R)$  за температури на 50°C вище від лінії ліквідусу зображені на рис. 1, структурні параметри — у табл. 1. Як видно з наведених даних, положення першого максимуму кривих СФ ( $Q_1$ ) практично незмінне, а найближ-

ча міжатомна відстань ( $R_1$ ) виявляє тенденцію до зменшення за зростання вмісту Si. Натомість, висота першого максимуму ФПРА ( $g(R_1)$ ) та СФ ( $S(Q_1)$ ) лінійно зменшується з підвищенням температури, що зумовлено зменшенням ступеня локального атомного впорядкування в розплавах.

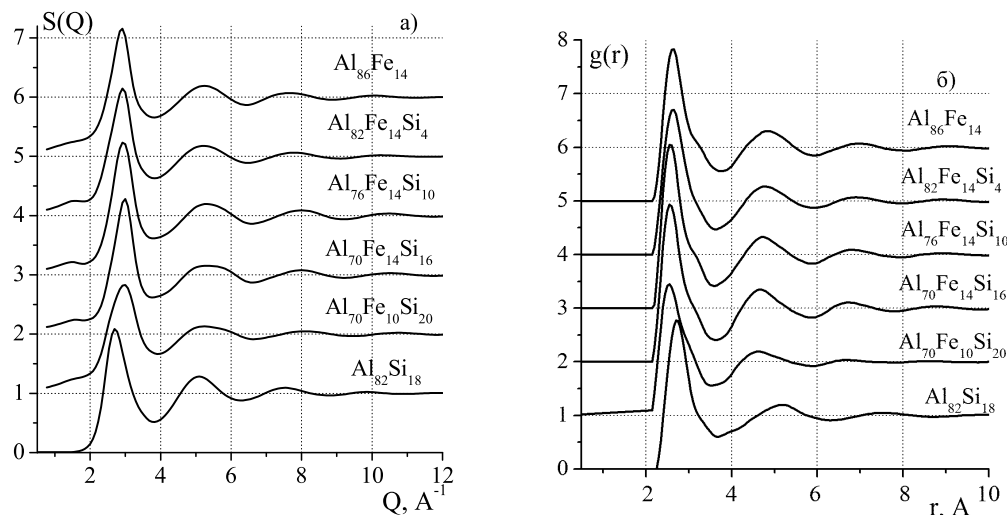


Рис. 1. Експериментальні криві  $S(Q)$  (а) та  $g(R)$  (б) розплавів Al-Fe-Si за температур на 50°C вище від лінії ліквідусу.

Форма кривих СФ та ФПРА для потрійних розплавів ближча до СФ-розплавів Al-Fe (рис. 1), що вказує на домінуючу роль взаємодій Al-Fe під час формування структури потрійних розплавів. Згідно з термодинамічними даними екстремальні значення ентальпії змішування розплавів становлять:  $\approx -5$  кДж/моль для системи Al-Si ( $\chi(\text{Al}) = 50$  ат.%, 1523°C) [25],  $-20.6$  кДж/моль для Al-Fe ( $\chi(\text{Fe}) = 43$  ат.%, 1600°C) [26] та  $-36.3$  кДж/моль для Fe-Si ( $\chi(\text{Fe}) = 66$  ат.%, 1492°C) [27]. Отже, у розплавах наявна енергетична пріоритетність міжатомних взаємодій у парах Fe-Si та Al-Fe порівняно з Al-Si. Таким чином, близькість локальної атомної структури потрійних Al-Fe-Si та бінарних Al-Fe розплавів узгоджується з термодинамічними даними. Менший вплив взаємодій у парах Fe-Si зумовлений значно меншою ймовірністю їх реалізації порівняно з атомними парами Al-Fe.

Склад	t, °C	$Q_1, \text{Å}^{-1}$	$S(Q_1)$	$R_1, \text{Å}$	$g(R_1)$
Al <sub>82</sub> Fe <sub>14</sub> Si <sub>4</sub>	1100±5	2,94±0,01	2,16±0,05	2,62±0,02	2,70±0,05
	1200	2,94	2,02	2,62	2,64
	1300	2,94	2,00	2,62	2,44
Al <sub>76</sub> Fe <sub>14</sub> Si <sub>10</sub>	1050	2,94	2,24	2,59	3,06
	1150	2,93	2,14	2,59	2,84
	1250	2,93	2,12	2,59	2,70
Al <sub>70</sub> Fe <sub>14</sub> Si <sub>16</sub>	980	2,95	2,28	2,58	2,94
	1180	2,95	2,04	2,58	2,62
Al <sub>70</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>20</sub>	900	2,95	1,88	2,54	2,56

Таблиця 1. Структурні параметри розплавів системи Al-Fe-Si.

У ряді розплавів Al<sub>82</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>4</sub> → Al<sub>76</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>10</sub> → Al<sub>70</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>16</sub> спостерігаємо тенденцію до скорочення найближчої міжатомної відстані  $R_1$  від 2.62 до 2.58 Å. Це можна пояснити збільшенням впливу взаємодій у парах Fe-Si із заміною алюмінію на кремній. Під час переходу від Al<sub>70</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>16</sub> до Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>20</sub> бачимо суттєвіше скорочення  $R_1$ , а також зменшення висоти

першого максимуму СФ та появу асиметрії на малокутовій гілці. Поясненням цих трансформацій є заміна частини атомів Fe на Si, що зумовлює зростання впливу взаємодій у парах Fe-Si та конкуренцію між атомами Al та Si у формуванні локального оточення атомів Fe. Як наслідок цієї конкуренції зменшується найближча міжатомна відстань, а атоми алюмінію

можуть витіснятися з локального оточення атомів заліза, формуючи мікрогрупування за типом бінарних розплавів Al–Si з переважаючим умістом атомів Al. Підтвердженням останнього є збіг положення першого максимуму СФ розплаву  $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$  та асиметрії першого максимуму СФ розплаву  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ .

На всіх кривих СФ спостерігаємо передпик, що свідчить про реалізацію середнього порядку в розплавах — упорядкування між атомними кластерами. Параметри передпіка наведені в табл. 2. Характеристична відстань кореляції ( $R_p$ ) у цих атомних кластерах пов'язана з положенням передпіка ( $Q_p$ ) і розраховується за емпіричним рівнянням Еренфеста  $R_p = 7.73/Q_p$ . Протяжність ділянки впорядкованого розташування згаданих атомних кластерів (їхній розмір)  $L$  розраховується за рівнянням  $L = 2\pi/\Delta Q_p$ , де  $\Delta Q_p$  — напівширина передпіка.

ка ( $Q_p$ ) не змінюється, в межах похибки, в дослідженому температурно-концентраційному інтервалі, натомість його напівширина ( $\Delta Q_p$ ) збільшується з підвищенням температури як результат деградації середнього порядку під впливом теплового руху атомів (рис. 3,а). Розраховані величини  $R_p$  також не змінюються, а  $L$  — закономірно зменшується з підвищенням температури.

Зазначимо, що положення передпіка збігається, в межах похибки, із положенням передпіка в бінарних розплавах Al–Fe (табл. 2), але відрізняється за напівшириною — у потрійних розплавах передпик вузьчий, що свідчить про більшу протяжність ділянки середнього порядку. Тобто додавання Si до розплавів Al–Fe за високого вмісту алюмінію приводить як до стабілізації середнього порядку, так і до вищого рівня його структурної організації.

Склад	$t, ^\circ\text{C}$	$Q_p, \text{\AA}^{-1}$	$\Delta Q_p$	$R_p, \text{\AA}$	$L, \text{\AA}$
$\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_4$	$1100 \pm 5$	$1.45 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.05$	$5.3 \pm 0.3$	$16 \pm 1$
	1200	1.45	0.45	5.3	14
	1300	1.45	0.6	5.3	10
$\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$	1050	1.40	0.4	5.5	16
	1150	1.40	0.45	5.5	14
	1250	1.40	0.45	5.5	14
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$	980	1.45	0.5	5.3	13
	1180	1.45	0.6	5.3	10
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$	900	1.50	0.4	5.2	16
$\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$	1160	1.50	0.7	5.2	9
$\text{Al}_{78}\text{Fe}_{22}$	1180	1.55	0.7	5.0	9
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{30}$	1220	1.50	0.6	5.2	10

Таблиця 2. Параметри передпіка для розплавів Al–Fe–Si, Al–Fe [21].

Моделювання методом ОМК показало, що існування передпіка на кривих СФ досліджених потрійних розплавів, як і в розплавах Al–Fe, зумовлено кореляцією в розташуванні атомів Fe на відстані  $\approx 5.2 - 5.5 \text{ \AA}$  у складі структурних одиниць квазімолекулярного типу, що підтверджується існуванням чіткого максимуму на парціальному  $S_{\text{FeFe}}(Q)$  в області передпіку (рис. 2,б). Отримані значення відстані кореляції між атомами Fe ідентифікуються в області правої гілки другого максимуму кривих  $g(R)$ , обумовлюючи його асиметрію (рис. 1,б).

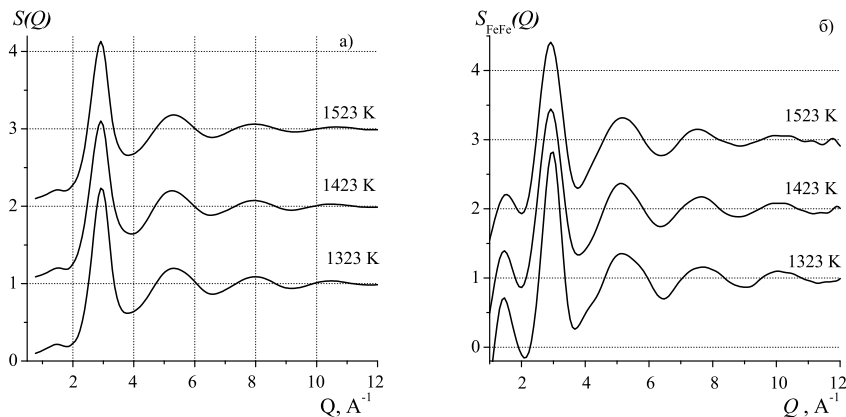


Рис. 2. Експериментальні  $S(Q)$  (а) та парціальні  $S_{\text{FeFe}}(Q)$  (б) криві СФ для розплаву  $\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$  за різних температур.

На кривих СФ розплавів  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$  та  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$  за температури на  $50^\circ\text{C}$  вище від лінії ліквідусу наявна особливість форми другого максимуму у вигляді напливу на висококутовій гілці. Зазначену асиметрію другого максимуму на СФ в літературі пов'язують з існуванням ікосаедричного ближнього порядку [12,14] або політетраедричного [28] ближнього порядку. У праці [29] розраховано дифракційну картину для так званого ікосаедричного кристала. Найбільш інтенсивні брегівські піки бувають за  $1.052Q_1$ ,  $1.7Q_1$  та  $2Q_1$ , де  $Q_1$  — базовий вектор оберненої ґратки  $i$ -кристала (положення першого піка на кривих СФ). Нами було здійснено розділення другого максимуму на два підмаксимуми з положеннями  $Q'_2$  та  $Q''_2$ . У випадку розплаву  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$ , співвідношення  $Q_1 : Q'_2 : Q''_2$  становить 1.0:1.7:2.0, а для розплаву  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$   $Q_1 : Q'_2 : Q''_2 = 1.0 : 1.7 : 2.1$ , що непогано узгоджується з відповідним співвідношенням для ікосаедричного кристала. Зазначимо, що зафіксовані висококутова асиметрія другого піка та передпик із підвищенням температури помітно зменшуються (рис. 2,б). Це вказує на чутливість середнього порядку та ікосаедричного ближнього порядку в розплавах до перегріву над лінією ліквідусу.

Структурні моделі досліджених потрійних розплавів були проаналізовані методом Вороного–Делоне з розрахунком значень математичного сподівання ( $\bar{K}_{\text{sph}}$ ) та середньоквадратичного відхилення ( $\sigma$ ) розподілів коефіцієнта сферичності ПВ, побудованих на-

вколо атомів різного типу. Звернемо увагу на той факт, що значення  $\bar{K}_{\text{sph}}$  для поліедрів Вороного, побудованих навколо Al, Fe, Si у потрійних розплавах за температур  $t_{\text{л}} + 50^\circ\text{C}$ , є практично однаковими (в межах 1 %), що є ознакою однорідності атомного пакування. Високі значення  $\bar{K}_{\text{sph}} \approx 0.67$  та відносно низькі значення  $\sigma \approx 5\%$  вказують на високу щільність пакування. Підвищення температури зумовлює пониження  $\bar{K}_{\text{sph}}$  та підвищення  $\sigma$ , що є прогнозованим наслідком зменшення щільності пакування атомів унаслідок інтенсифікації теплового руху.

У модельних комірках були виділені політетраедричні кластери, які характеризуються високою щільністю атомного пакування (рис. 3). Зазначимо, що такі атомні кластери мають пентагональну симетрію, основною структурною одиницею яких є пентагональна біпіраміда (декаедр). Оскільки декаедр є складовою частиною ікосаедричного атомного кластера, то об'єднання декількох декаедрів приводить до утворення політетраедричних кластерів ікосаедричного типу (рис. 3). Аналіз кількості атомів, що входять до складу цих кластерів, наведено в табл. 3. Уміст атомів Fe у кластерах є вищим ( $\approx 23\%$ ), ніж у розплаві загалом, що корелює з кількістю атомів Fe у складі політетраедричних кластерів у розплавах Al-Fe з умістом Fe 14–18 ат. % (табл. 3). Можна припустити, що ключовим компонентом таких кластерів є атоми Fe, а під час додавання Si до розплаву Al-Fe відбувається заміщення атомів Al на Si.

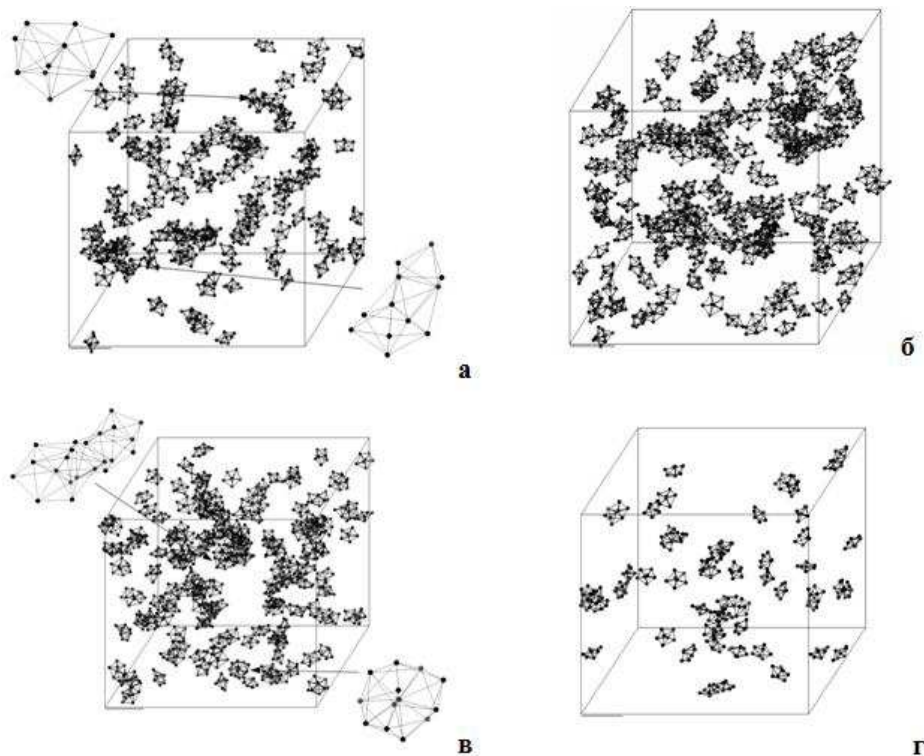


Рис. 3. (Кольоровий онлайн). Політетраедричні кластери в моделях розплавів  $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_4$  (а),  $\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$  (б),  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$  (в) та  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$  (г) за температур на  $50^\circ\text{C}$  вище від лінії ліквідусу. Атоми Al, Fe та Si позначені чорним, червоним та зеленим кольорами, відповідно (див. on-line версію статті).

Склад	$t, ^\circ\text{C}$	$\xi, \%$	$\chi(\text{Al}), \%$	$\chi(\text{Fe}), \%$	$\chi(\text{Si}), \%$
$\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_4$	$1100 \pm 5$	$7.8 \pm 0.1$	$73 \pm 1$	$24 \pm 1$	$3 \pm 1$
	1200	5.6	73	23	4
	1300	2.8	71	25	4
$\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$	1050	11.9	69	23	8
	1150	7.6	67	24	9
	1250	6.1	67	26	7
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$	980	11.0	63	24	13
	1180	4.7	64	23	13
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$	900	2.9	62	21	17
$\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$	1160	5.1	76	24	—
$\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$	1160	11.7	73	27	—
$\text{Al}_{78}\text{Fe}_{22}$	1180	11.5	69	31	—
$\text{Al}_{70}\text{Fe}_{30}$	1220	14.3	62	38	—

Таблиця 3. Частка ( $\xi$ ) атомів у політетраедричних кластерах ікосаедричного типу та їхній кількісний склад ( $\chi_i$ ) для структурних моделей розплавів Al–Fe–Si та Al–Fe.

Швидким загартовуванням розплаву  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$  отримані аморфно-кристалічні стрічки. Єдиною кристалічною фазою, яка утворюється під час загартовування, є алюміній (рис. 4,а). На кривій ДСК для загартованого зразка зафіксовано три екзотермічні піки за температур 270, 325 та  $395^\circ\text{C}$  (рис. 4,б). Послідовним відпалом стрічок установлено, що за  $270^\circ\text{C}$  кристалізується кремній з аморфної фази, а за  $395^\circ\text{C}$  — потрійна сполука  $\beta\text{-Al}_{4,5}\text{FeSi}$ . При цьому

фазовий склад відпаленої стрічки наближається до рівноважного [30]. За температури  $325^\circ\text{C}$  помітних змін фазового складу не зафіксовано. На мікрофотографіях TEM виявляється суміш нанокристалів алюмінію (світлі ділянки) та аморфної фази (темні ділянки) з середнім розміром  $\approx 500\text{\AA}$  (рис. 5), що корелює з результатами, отриманими для загартованого сплаву  $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{20}$  [9].

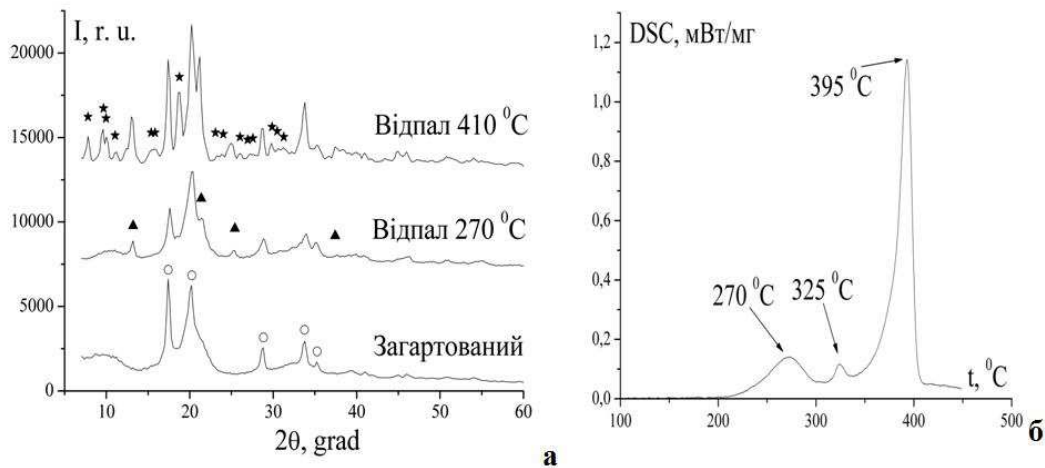


Рис. 4. Дифрактограми загартованих та відпалених  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ : стрічок (а)  $\circ$  — Al,  $\blacktriangle$  — Si,  $\star$  —  $\beta\text{-Al}_{4,5}\text{FeSi}$  ДСК крива (б) для загартованої стрічки  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ .

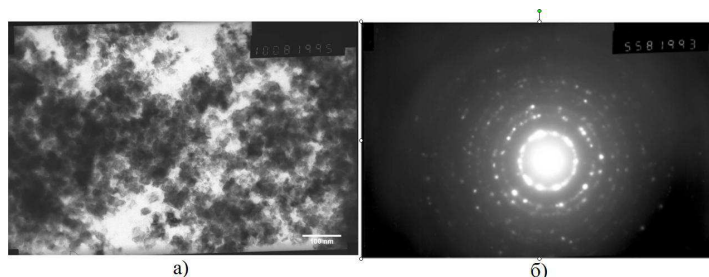


Рис. 5. Електронна мікрофотографія (а) та мікродифракція (б) загартованого зразка  $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$ .

## IV. ВИСНОВКИ

Експериментальні криві СФ для потрійних розплавів  $Al_{86-x}Fe_{14}Si_x$  (де  $x = 4, 10, 16$ ) та  $Al_{70}Fe_{10}Si_{20}$  подібні до СФ бінарних розплавів Al-Fe з близьким вмістом заліза. Аналіз отриманих структурних даних указує на те, що взаємодія в парах Al-Fe є визначальним чинником у формуванні локальної атомної структури розплавів Al-Fe-Si. Установлено, що збільшення вмісту Si в потрійних розплавах зумовлює скорочення найближчої міжатомної відстані ( $R_1$ ) за рахунок посилення впливу Fe-Si взаємодій. За високого вмісту кремнію (розплав  $Al_{70}Fe_{10}Si_{20}$ ) на лівому схилі першого максимуму кривих СФ спостерігається асиметрія, положення якої збігається з положенням першого максимуму на СФ бінарного розплаву  $Al_{82}Si_{18}$ . Це можна пояснити конкуренцією між атомами Al та Si у формуванні локального оточення атомів Fe, що призводить до зменшення найближчої міжатомної відстані, а атоми Al при цьому витісняються за межі

локального оточення атомів Fe, формуючи мікроуруповуння за типом розплаву  $Al_{82}Si_{18}$ . На експериментальних кривих СФ зафіксовано передпік у ділянці малих значень вектора дифракції та асиметричну форму другого максимуму. Наявність передпіка ідентифікує середній порядок у розплавах, зумовленого кореляцією в розташуванні атомів Fe на відстанях 5.2–5.5 Å. Асиметрична форма другого максимуму СФ пов'язана з існуванням ікосаедричного ближнього порядку. На основі аналізу структурних моделей із використанням методу Вороного–Делоне встановлено, що значну роль у формуванні локального порядку досліджених потрійних розплавів відіграють політедраедричні атомні кластери ікосаедричного типу. Під час швидкого загартовування ( $\approx 10^5$  К/сек) розплаву  $Al_{70}Fe_{10}Si_{20}$  утворюється аморфна фаза та полікристалічний алюміній з розміром кристалітів  $\approx 500$  Å. Формування стабільних фаз кристалічного Si та фази  $\beta$ - $Al_{4.5}FeSi$  відбувається під час відпалу загартованих сплавів за 270 та 410°C відповідно.

- 
- [1] J. Jorstad *et al.*, *Int. J. Metacast.* **3**, 13 (2009); <https://doi.org/10.1007/BF03355450>.
- [2] M. F. Kilicaslan *et al.*, *Met. Mater. Trans.* **45**, 1865 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0098-8>.
- [3] S.P. Nikanorova *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **390**, 63 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.037>.
- [4] A. Inoue *et al.*, *J. Light Met.* **1**, 31 (2001); [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3).
- [5] Y. Kawazoe, *Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. Vol. 37A* (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997).
- [6] R. O. Suzuki *et al.*, *J. Mater. Sci.* **18**, 1195 (1983); <https://doi.org/10.1007/BF00551989>.
- [7] R. A. Dunlap *et al.*, *J. Mater. Res.* **1**, 415 (1986); <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0415>.
- [8] A. Inoue *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 194 (1987); <https://doi.org/10.1007/BF01728983>.
- [9] J. Zigo *et al.*, *Mat. Charact.* **138**, 315 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.044>.
- [10] H. W. Sheng *et al.*, *Acta Materialia* **56**, 6264 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.049>.
- [11] N. C. Wu *et al.*, *Acta Intermetallics* **39**, 1 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.008>.
- [12] D. Holland-Moritz *et al.*, *Phil. Mag.* **86**, 255 (2006); <https://doi.org/10.1080/14786430500253992>.
- [13] K. Georganakis *et al.*, *Act. Mat.* **87**, 174 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.005>.
- [14] T. Schenk *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075507 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.075507>.
- [15] O. S. Muratov *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **401**, 44 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.030>.
- [16] D. Cromer *et al.*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965); <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500018X>.
- [17] R. L. McGreevy, *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, R877 (2001); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/46/201>.
- [18] <http://www.rmc-forum.org/Downloads/RMCA>.
- [19] Y. Plevachuk *et al.*, *Int. J. Mater. Res.* **98**, 107 (2007); <https://doi.org/10.3139/146.101447>.
- [20] В. И. Ниженко *и др.*, *Расплавы* **6**, 72 (1992).
- [21] O. S. Roik *et al.*, *J. Mol. Liq.* **197**, 215 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.009>.
- [22] Н. Н. Медведев, *Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем* (Издательство СО РАН НИЦ ОИГТМ, Новосибирск, 2000).
- [23] Y. I. Naberukhin *et al.*, *Mol. Phys.* **73**, 917 (1991); <https://doi.org/10.1080/00268979100101651>.
- [24] M. Bortolotti *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 538 (2009).
- [25] M. Wojdyr *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1126 (2010); <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [26] D. S. Kanibolotsky *et al.*, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **70**, 975 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1022285010138>.
- [27] O. Akinlad *et al.*, *J. Alloys Comp.* **299**, 163 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00682-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00682-9).
- [28] O. S. Roik *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **364**, 34 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.040>.
- [29] S. Sachdev *et al.*, *Phys. Rev. B* **32**, 4592 (1985); <https://doi.org/10.1103/physrevb.32.4592>.
- [30] V. Raghavan, *J. Phase Equilibria Diffusion* **32**, 140 (2010); <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9823-4>.

## STRUCTURAL STUDY OF LIQUID AND AS-QUENCHED Al–Fe–Si ALLOYS

O. S. Muratov<sup>1</sup>, V. P. Kazimirov<sup>1</sup>, O. S. Roik<sup>1</sup>, O. M. Yakovenko<sup>1</sup>, V. E. Sokolskii<sup>1</sup>, T. M. Mika<sup>2</sup>,  
Ya. O. Kashirina<sup>1</sup>, S. M. Galushko<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Taras Shevchenko National University of Kyiv,*

<sup>2</sup> *G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics, Nat. Acad. Of Sci. of Ukraine,*

<sup>3</sup> *Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University*

The short-range order in the liquid Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>20</sub>, Al<sub>70</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>16</sub>, Al<sub>76</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>10</sub> and Al<sub>82</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>4</sub> alloys at 50–250°C above the liquidus temperature has been studied by X-ray diffraction using MoK $\alpha$  radiation. The structure factors ( $S(Q)$ ) and pair correlation functions ( $g(r)$ ) were calculated from the scattering intensity according to the Faber–Ziman definition. The structure models of the investigated ternary alloys were reconstructed from experimental  $S(Q)$  by means of the reverse Monte Carlo simulations. The analysis of the local atomic structure in RMC-models has been carried out using Voronoi–Delaunay diagrams. It has been shown that the structure of ternary Al–Fe–Si melts is determined mainly by the Al–Fe interactions. The Fe–Si interactions manifest themselves when the Si content increases. The replacement of Al by Si at transition from Al<sub>82</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>4</sub> to Al<sub>70</sub>Fe<sub>14</sub>Si<sub>16</sub> liquid alloys leads to a reduction of the nearest-neighbour distance ( $R_1$ ). On the experimental ( $S(Q)$ ) and partial ( $S_{\text{FeFe}}(Q)$ ) structure factor curves of the liquid alloys a prepeak has been observed. The prepeak is the evidence of the medium-range order caused by the specific arrangement of Fe-centered atomic clusters. The real-space structural correlations ( $R_p$ ) between these clusters are estimated to be in the range of 5.2 to 5.5 Å and the correlation length ( $L$ ) is from 10 to 16 Å. The  $S(Q)$  curves of the investigated ternary melts are characterized by the asymmetric shape of the second peak that is associated with an icosahedral short-range order in polytetrahedral clusters. It was discovered that an amorphous phase and a nanocrystalline Al phase have been formed in the melt-spun Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>20</sub> alloy. The annealing of the melt-spun Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>20</sub> ribbons causes the formation of  $\beta$ -Al<sub>4,5</sub>FeSi and Si crystal phases.