

УДК 539.266+669.018

ВПЛИВ НІКЕЛЮ НА СТРУКТУРУ РІДКОЇ ЕВТЕКТИКИ $Al_{0,878}Si_{0,122}$

С. І. МУДРИЙ¹, І. І. ШТАБЛАВИЙ¹, Ю. О. КУЛИК¹,
Т. Л. ТАЛАКО², А. І. ЛЕЦКО²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка;

² Державна наукова установа "Інститут порошкової металургії", Мінськ, Білорусія

Досліджено атомну структуру сплавів на основі алюмінію методами рентгенівської дифракції і оберненого Монте-Карло. Розраховано повні та парціальні структурні фактори, парні кореляційні функції та парціальні координаційні числа. Показано, що евтектика $Al_{0,88}Si_{0,12}$ складається з мікрообластей на основі алюмінію та розчину Al–Si. За умови додавання нікелю до евтектики формуються хімічно впорядковані області, в яких нікель оточений в основному атомами алюмінію.

Ключові слова: евтектичні розплави, атомна структура, кластери, мікронеоднорідна будова.

Фізико-механічні властивості матеріалів загалом і металевих сплавів зокрема змінюють різними методами, більшість з яких ґрунтується на легуванні сплаву домішками. Змінюючи розподіл домішок у структурі сплаву, можемо контролювати покращувати основні його властивості, а отже, і експлуатаційні характеристики. Успішне вирішення цієї проблеми вимагає різностороннього дослідження речовини в рідкому стані, оскільки у рідині закладена інформація, яка дає змогу керувати кристалізацією для формування нових сплавів з різними функціональними характеристиками. Зважаючи на низьку температуру плавлення, в ролі таких сплавів часто використовують евтектики. Поблизу лінії ліквідус ці сплави мають мікронеоднорідний ближній порядок, який проявляється в існуванні структурних одиниць на основі компонент розплаву [1].

Особливе місце серед конструкційних та функціональних матеріалів займають сплави евтектичного складу $Al_{0,878}Si_{0,122}$ [2]. Результати дослідження цієї евтектики методом дифракції рентгенівських променів [1, 3–5], нейтронів [6, 7] та методом молекулярної динаміки [8] вказують на те, що в рідкому стані вона складається з мікрообластей, збагачених алюмінієм та кремнієм.

Для поліпшення властивостей сплавів Al–Si їх модифікують натрієм [9], стронцієм [10], міддю, магнієм або нікелем [11]. В результаті модифікації структурні одиниці евтектики подрібнюються, що призводить до покращення механічних властивостей та текучості [12–14], що важливо для ливарного виробництва.

Встановлено, що додавання нікелю та стронцію до сплавів Al–Si значно поліпшує їхні механічні характеристики [15]. У цьому випадку нікель в основному змінює властивості евтектичного алюмінію, формуючи сполуки, а стронцій подрібнює евтектичний кремній.

Проте вплив нікелю на структуру евтектики $Al_{0,878}Si_{0,122}$ вивчали здебільшого в кристалічному стані, що не дає змоги встановити механізм модифікації. Тому мета роботи – дослідити вплив нікелю на структуру евтектики $Al_{0,878}Si_{0,122}$ в рідкому стані та за температури близьких до температури кристалізації.

Методика досліджень. Структуру в рідкому стані досліджували методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання за різних температур до 1600 К. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Брега–Брентано [16]. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання – в межах 2...3%. Температуру вимірювали та підтримували з точністю ± 2 К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання виправляли на поляризацію, поглинання і аномальну дисперсію [17]. Приведення до електронних одиниць здійснювали за допомогою методу, описаного раніше [18]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності використовували для розрахунку структурних факторів (СФ), парних кореляційних функцій та функцій радіального розподілу атомів.

Результати експериментальних досліджень використали для отримання тривимірних структурних моделей розплавів оберненим методом Монте-Карло (RMC) [19]. Використовуючи їх, розраховували парціальні структурні фактори та парціальні парні кореляційні функції, а також отримали розподіл парціальних координатних чисел.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 показані структурні фактори евтектики $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}$ та сплавів $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{1-x}\text{Ni}_x$ за температур на 5 К вищих температури плавлення. З рисунка видно, що другий максимум СФ евтектики розщеплений на два підмаксимуми. Як свідчить зміна профілю СФ евтектики, за підвищення температури збільшується розчинність Si в Al і при 1000 К в розплаві формується статистичний розподіл атомів.

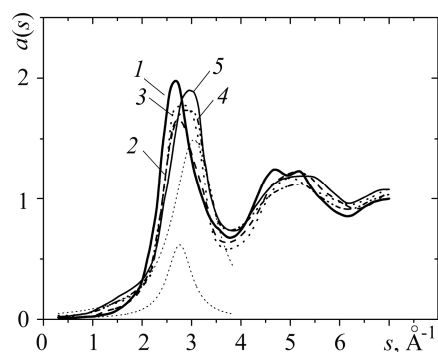


Рис. 1. Структурні фактори для розплавів $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{1-x}\text{Ni}_x$: 1 – $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}$; 2 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$; 3 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$; 4 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,85}\text{Ni}_{0,15}$; 5 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$.

Fig. 1. Structural factors for $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{1-x}\text{Ni}_x$ melts: 1 – $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}$; 2 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$; 3 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$; 4 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,85}\text{Ni}_{0,15}$; 5 – $(\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$.

Під час додавання нікелю до цієї евтектики спостерігали значні зміни профілю СФ, що свідчить про істотну трансформацію структури. Зокрема, змінюється висота і положення основних максимумів СФ, а також стає асиметричним його перший максимум, який можна розкласти на два симетричні максимуми. Така поведінка структурних факторів свідчить про існування мікрообластей з різним типом атомного впорядкування, що зумовлено тенденцією до переважаючої взаємодії між нікелем та компонентами евтектики.

Підтвердженням існування тенденції до формування хімічного ближнього порядку є, зокрема, від'ємна надлишкова ентропія змішування сплаву $\text{Al}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$, яка становить $-1,6 k_B/\text{atom}$. Крім цього, під час дослідження К-спектрів поглинання встановлено, що поряд з переважаючим металічним зв'язком, в цих сплавах є локальна взаємодія між атомами перехідних елементів і атомами алюмінію типу ковалентного чи резонансно-ковалентного зв'язку. Цей стан частково зберігається в рідких сплавах і його вплив на властивості сплавів алюміній–перехідний метал виявляється в утворенні комплексів з жорсткими міжатомними зв'язками, що діє на поведінку основних структурних параметрів сплаву в рідкому стані.

Рис. 2. Концентраційна залежність основних структурних параметрів розплаву $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{1-x}Ni_x$ за різних температур: $\square - T = T_L$; $\circ - T = T_L + 50$ К; $\triangle - T = T_L + 100$ К.

Fig. 2. Concentration dependence of the main structural parameters of the $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{1-x}Ni_x$ melt at different temperatures: $\square - T = T_L$; $\circ - T = T_L + 50$ К; $\triangle - T = T_L + 100$ К.

Залежність основних структурних параметрів від концентрації нікелю за різних температур показано на рис. 2. Під час додавання Ni в кількості 5 та 10 at.% зменшується висота першого максимуму СФ. Згідно з моделлю твердих сфер, таку поведінку структурного фактора пояснюють зменшенням середньої атомної густини. Причиною вказаних змін може бути те, що в результаті взаємодії Ni з Al виникають хімічно впорядковані області зі своїм характерним типом структури. Відбувається перебудова структури рідкої евтектики, внаслідок чого і знижується середня атомна густина сплаву. Виникнення хімічно впорядкованих областей спричинить також і зменшення радіуса першої координаційної сфери.

За подальшого додавання нікелю (15 та 20 at.%) висота першого максимуму СФ збільшується, а положення зміщується в бік більших значень хвильових векторів. Така поведінка структурного фактора вказує на те, що за збільшення вмісту атомів Ni основну роль під час формування структури розплаву починають відігравати області з хімічним впорядкуванням.

Для детальнішого аналізу структури доліджуваних сплавів її моделювали оберненим методом Монте-Карло. В результаті цього отримали парціальні міжатомні віддалі (див. таблицю) та парціальні координаційні числа (рис. 3).

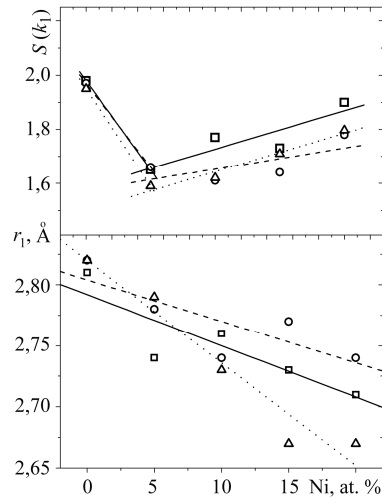
Парціальні міжатомні віддалі досліджуваних сплавів

Сплави	r_{Al-Al}	r_{Al-Si}	r_{Si-Si}	r_{Al-Ni}	r_{Si-Ni}	r_{Ni-Ni}
	Å					
$Al_{0,88}Si_{0,12}$	2,82	2,89	2,85	-		
$(Al_{0,88}Si_{0,12})_{0,8}Ni_{0,2}$	2,56	2,62	2,56	2,70	2,74	2,80

Як бачимо з таблиці, парціальні міжатомні віддалі евтектичного сплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ r_{Al-Al} рівні міжатомним віддалям для чистого алюмінію, тоді як відстані r_{Si-Si} більші від міжатомних віддалей чистого кремнію (2,50 Å). Додавання нікелю до евтектичного розплаву зумовлює зменшення r_{Al-Al} , r_{Si-Si} та r_{Al-Si} . Міжатомні віддалі r_{Al-Al} та r_{Al-Ni} набувають значень близьких до парціальних віддалей у подвійних сплавах $Al_{0,9}Ni_{0,1}$ [20].

З аналізу парціальних координаційних чисел можемо зробити висновок про те, що в розплаві $Al_{0,88}Si_{0,12}$ поблизу температури плавлення кожен атом алюмінію в середньому оточений 9,4 атомами алюмінію та 1,4 атомами кремнію, формуючи таким чином області, збагачені алюмінієм, а кожен атом кремнію оточений 10,2 атомами алюмінію та 1,2 атомами кремнію, що свідчить про розчинення кремнію в структурних одиницях на основі алюмінію.

Додавання нікелю до розплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ змінює оточення алюмінію та кремнію. Зокрема, зменшується кількість найближчих сусідів Al-Al (з 9,4 до 7,9) та майже не змінюється координаційне число Si-Si (з 1,2 до 1,3). Нікель у роз-



плавів $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{0,8}Ni_{0,2}$ оточений в основному алюмінієм, що вказує на формування хімічно впорядкованих областей та переважну взаємодію різносортих атомів. Проте, зважаючи на велике координаційне число Al–Al, в розплаві існують мікробласті на основі алюмінію.

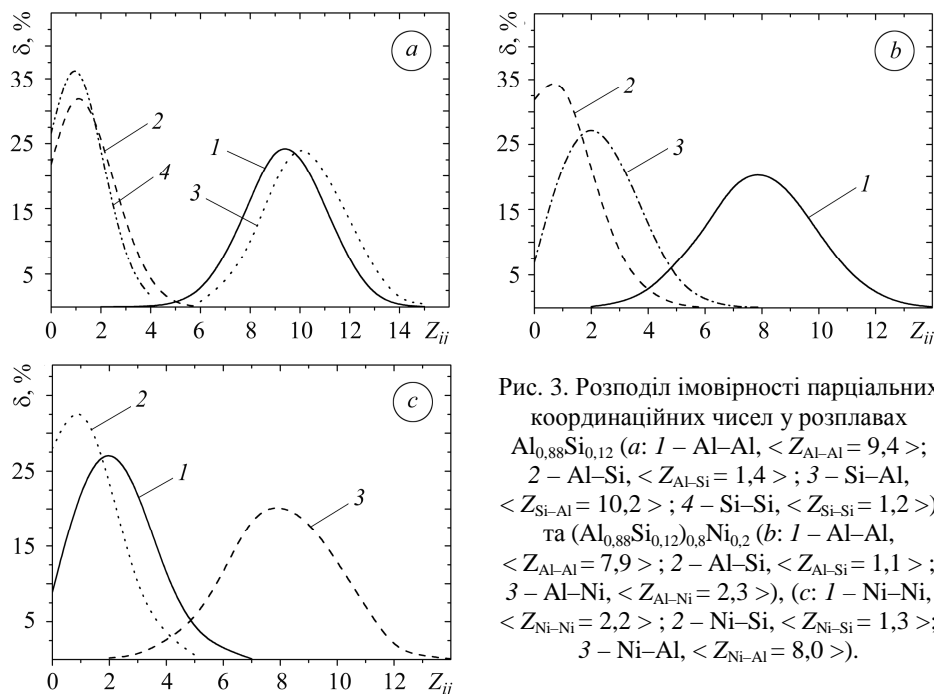


Рис. 3. Розподіл імовірності парціальних координаційних чисел у розплавах $Al_{0,88}Si_{0,12}$ (а: 1 – Al–Al, $\langle Z_{Al-Al} = 9,4 \rangle$; 2 – Al–Si, $\langle Z_{Al-Si} = 1,4 \rangle$; 3 – Si–Al, $\langle Z_{Si-Al} = 10,2 \rangle$; 4 – Si–Si, $\langle Z_{Si-Si} = 1,2 \rangle$) та $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{0,8}Ni_{0,2}$ (б: 1 – Al–Al, $\langle Z_{Al-Al} = 7,9 \rangle$; 2 – Al–Si, $\langle Z_{Al-Si} = 1,1 \rangle$; 3 – Al–Ni, $\langle Z_{Al-Ni} = 2,3 \rangle$), (с: 1 – Ni–Ni, $\langle Z_{Ni-Ni} = 2,2 \rangle$; 2 – Ni–Si, $\langle Z_{Ni-Si} = 1,3 \rangle$; 3 – Ni–Al, $\langle Z_{Ni-Al} = 8,0 \rangle$).

Fig. 3. Probability distribution of the partial coordination numbers in the $Al_{0,88}Si_{0,12}$ melts (a: 1 – Al–Al, $\langle Z_{Al-Al} = 9.4 \rangle$; 2 – Al–Si, $\langle Z_{Al-Si} = 1.4 \rangle$; 3 – Si–Al, $\langle Z_{Si-Al} = 10.2 \rangle$; 4 – Si–Si, $\langle Z_{Si-Si} = 1.2 \rangle$) and $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{0,8}Ni_{0,2}$ (b: 1 – Al–Al, $\langle Z_{Al-Al} = 7.9 \rangle$; 2 – Al–Si, $\langle Z_{Al-Si} = 1.1 \rangle$; 3 – Al–Ni, $\langle Z_{Al-Ni} = 2.3 \rangle$), (c: 1 – Ni–Ni, $\langle Z_{Ni-Ni} = 2.2 \rangle$; 2 – Ni–Si, $\langle Z_{Ni-Si} = 1.3 \rangle$; 3 – Ni–Al, $\langle Z_{Ni-Al} = 8.0 \rangle$) melts.

ВИСНОВКИ

Дослідження структури евтектики $Al_{0,88}Si_{0,12}$, модифікованої нікелем, вказують на те, що вона складається з мікробластей на основі алюмінію та розчину Al–Si. Додавання нікелю в кількості до 20 at.% призводить до формування хімічно впорядкованих областей, в яких нікель оточений в основному атомами алюмінію зі структурою аналогічною структурі подвійних розплавів $Al_{0,9}Ni_{0,1}$. Ці особливості атомного розподілу будуть впливати на формування структури сплаву під час кристалізації.

РЕЗЮМЕ. Исследована атомная структура сплавов на основе алюминия методами рентгеновской дифракции и обратного Монте-Карло. Рассчитано полные и парциальные структурные факторы, парные корреляционные функции и парциальные координационные числа. Показано что эвтектика $Al_{0,88}Si_{0,12}$ состоит из микрорегионов на основе алюминия и раствора Al–Si. При добавление никеля к эвтектике формируются химически упорядоченные области, в которых никель окружен в основном атомами алюминия.

SUMMARY. The atomic structure of Al-based alloys are investigated both by means of X-ray diffraction method and by the reverse Monte-Carlo technique. Total and partial structural factors as well as pair correlation function and partial coordination numbers are calculated. It is shown that $Al_{0,88}Si_{0,12}$ eutectic melt consists of the Al-based micro-regions and Al–Si solution. Adding Ni to the eutectic leads to the formation of Al–Ni chemically ordered structural regions in which Ni is surrounded mainly by Al atoms.

1. *Mudry S., Shtablayvi I., and Shcherba I.* Liquid eutectic alloys as a cluster solutions // Archives of Mat. Sci. and Eng. – 2008. – **34**. – P. 14–18.
2. *Massalski T. B.* Binary alloy phase diagram. – Metals Park, OH: ASM, 1990. – 3589 p.
3. *Bian X. and Wang W.* Thermal-rate treatment and structure transformation of Al–13 wt.% Si alloy melt // Materials Letters. – 2000. – **44**. – P. 54–58.
4. *Srirangam P., Kramer M. J., and Shankar S.* Effect of strontium on liquid structure of Al–Si hypoeutectic alloys using high-energy X-ray diffraction // Acta Materialia. – 2011. – **59**. – P. 503–513.
5. *The structure of Al–Cu and Al–Si eutectic melts / I. Shtablayvi, S. Mudry, V. Mykhaylyuk, and J. Rybicki // J. Non-Crystalline Solids. – 2008. – 354. – P. 4469–4474.*
6. *Structure of molten Al–Si alloys / U. Dahlborg, M. Besser, M. Calvo- Dahlborg, G. Guello, C. D. Dewhurst, M. J. Kramer, J. R. Morris, and D. J. Sordelet // J. Non-Crystalline Solids. – 2007. – 353. – P. 3005–3010.*
7. *Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg, M. J. Kramer, M. Besser, J. R. Morris, and M. Calvo- Dahlborg // J. Non-Crystalline Solids. – 2013. – 361. – P. 63–69.*
8. *Ab initio molecular dynamics simulation of liquid Al₈₈Si₁₂ alloys / S. Wang, C. Z. Wang, F. C. Chuang, J. R. Morris, and K. M. Ho // J. Chem. Phys. – 2005. – 122. – P. 034508.*
9. *US patent 1387900 / A. Pacz. – 1921.*
10. *Makhlouf M. M. and Guthy H. V.* The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography // J. Light Metals. – 2001. – **1**. – P. 199–218.
11. *Hatch J. E.* Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. – ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, 1984. – 424 p.
12. *Bell J. A. E. and Winegard W. C.* Interconnexion of Silicon in Modified Aluminium–Silicon Eutectic // Nature. – 1965. – **208**. – P. 177–182.
13. *Hellawell A.* The growth and structure of eutectics with silicon and germanium // Prog. Mater. Sci. – 1970. – **15**. – P. 3–78.
14. *Yilmaz F. and Elliot R. J.* The microstructure and mechanical properties of unidirectionally solidified Al–Si alloys // J. Mater. Sci. – 1989. – **24**. – P. 2065–2070.
15. *Structure and properties of Al–7Si–Ni and Al–7Si–Cu cast alloys nonmodified and modified with Sr / J. A. Garcia-Hinojosa, C. R. Gonzalez, G. M. Gonzalez, and Y. Houbaert // J. Mater. Proc. Technol. – 2003. – 143–144. – P. 306–310.*
16. *Хейкер Д. М., Зевин Л. С.* Рентгеновская дифрактометрия. – М.: Изд-во физ.-мат. лит, 1963. – 256 с.
17. *Cromer D. T. and Waber J. T.* Scattering factors computed from relativistic Dirac – Slater wave function // Acta Cryst. – 1965. – **18**. – P. 104–109.
18. *Krogh-Moe J.* A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale // Acta Cryst. – 1956. – **9**. – P. 951–953.
19. *Reverse Monte Carlo (RMC) simulation: modeling structural disorder in crystals, glasses and liquids from diffraction data / R. L. McGreevy, M. A. Howe, D. A. Keen, and K. N. Clausen // IOP Conf. series. – 1990. – 107. – P. 165–184.*
20. *Short and medium-range order in liquid binary Al–Ni and Al–Co alloys / O. S. Roik, O. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokolskii // J. Molecular Liquids. – 2009. – 145. – P. 129–134.*

Одержано 20.01.2014