

УДК 539.266:538.214

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО И ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО
ЛОКАЛЬНЫХ УПОРЯДОЧЕНИЙ В РАСПЛАВАХ Al—Ni—Fe**

© 2011 А.С. Роик*, А.В. Самсонников, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет, Украина**Статья поступила 25 февраля 2010 г.*

Проведено рентгенодифракционное исследование и моделирование структуры тройных расплавов $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$, $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ и $Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$ с помощью метода обратного Монте-Карло. Анализ структурных моделей расплавов проведен с использованием разбиения Вороного—Делоне. Показано, что предпик на кривых структурного фактора в области значений вектора дифракции $13\text{--}22\text{ nm}^{-1}$ обусловлен двумя факторами: химическим упорядочением атомов и реализацией плотной некристаллической упаковки. Обсуждено проявление икосаэдрического ближнего порядка в расплавах как одного из вариантов реализации упорядочения атомов в плотных некристаллических кластерах.

Ключевые слова: металлические расплавы, рентгеноструктурный анализ, предпик, икосаэдрический ближний порядок, химический ближний порядок, некристаллические кластеры.

ВВЕДЕНИЕ

При обсуждении структуры металлических расплавов традиционно рассматривают ближний порядок, который описывается наиболее вероятным межатомным расстоянием с ближайшими соседями, координационным числом, взаимосвязью с ближайшим окружением атомов в соответствующих кристаллических фазах и т.д. [1]. Информацию о ближнем порядке получают из дифракционного эксперимента в виде кривых структурного фактора (СФ) и функции парного распределения атомов (ФПР). При этом наиболее детально анализируют характеристики первого (основного) максимума на этих кривых. Однако еще полвека назад при исследовании расплавов системы Mg—Sn рентгенодифракционным методом [2] было обнаружено существование особенности на кривых интенсивности рассеянного излучения в виде дополнительного пика в области малых углов рассеяния, интенсивность которого зависела от состава расплава. Позже аналогичный пик (иногда в форме наплыва на левом склоне первого максимума) был обнаружен на кривых СФ для многих многокомпонентных металлических расплавов. Поскольку указанный пик находится в малоугловой области до основного максимума кривой СФ, то его часто называют предпиком (prepeak) [1, 3].

Существует достаточно много гипотез для объяснения природы предпика, которые, однако, сходятся в одном — предпик обусловлен существованием корреляций в расположении структурных единиц расплава на расстояниях, превышающих размеры ближайшего окружения атомов. И если локальному окружению атомов соответствует ближний порядок, то корреляциям, выходящим за рамки ближнего окружения атомов, соответствует так называемый "средний порядок" [4].

С увеличением числа экспериментальных работ было замечено, что предпик реализуется на кривых СФ в расплавах Al с переходными металлами (ПМ) [1, 3, 5—7]. Другой особенно-

* E-mail: sasha78@univ.kiev.ua

стью кривых СФ этих расплавов является наплыв на правом склоне второго максимума, который связывают с наличием икосаэдрического ближнего порядка [8, 9]. Известно, что из расплавов Al с ПМ при быстрой закалке можно получить квазикристаллические фазы [10], которые характеризуются наличием оси симметрии пятого или десятого порядка в ближайшем окружении атомов. Многие исследователи связывают икосаэдрический ближний порядок и склонность к образованию квазикристаллических фаз при закалке из расплава. Следует отметить, что концентрационная область существования предпика коррелирует с областью составов, склонных к образованию квазикристаллических фаз. Поэтому феномен предпика следует рассматривать во взаимосвязи с локальным ближним порядком (химическим, икосаэдрическим). Наличие среднего порядка, на наш взгляд, как и наличие специфического ближнего порядка должно оказывать значительное влияние на процессы кристаллизации или аморфизации из жидкого состояния.

Ранее нами было исследовано несколько систем бинарных расплавов алюминия с $3d$ -переходными металлами [11—14]. Полученные результаты позволили сделать вывод о взаимосвязи положения предпика с радиусом корреляции в расположении атомов $3d$ -переходных металлов в составе политетраэдрических кластеров с пентагональной симметрией. Целью настоящей работы было детальное исследование структуры расплавов $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$, $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ и $Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$. Для этого было проведено рентгенодифракционное исследование расплавов, из полученных кривых СФ методом обратного Монте-Карло реконструированы структурные модели, проведен их анализ методом Вороного—Делоне. Выбранные составы соответствуют области с преобладающим содержанием алюминия, где для бинарных расплавов Al—Ni и Al—Fe на кривых СФ наблюдается предпик. Образец $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ по составу попадает в область, где возможно получение декагональной квазикристаллической фазы методом закалки из жидкого состояния [10, 15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы сплавов были приготовлены из особо чистого алюминия марки А999, электролитических никеля и железа (99,8 %) путем сплавления компонентов в электродуговой печи КПТМ-2 с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. В процессе выплавки изменение массы образцов не превышало 0,2 %.

Рентгенодифракционные исследования жидких образцов проводили в атмосфере очищенного гелия при температурах на $\sim 50^\circ$ превышающих линию ликвидус в случае $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$ (1233 К) и $Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$ (1553 К). Расплав $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ исследовали при трех температурах: 1253, 1353 и 1573 К. Кривые интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных от поверхности расплава, были получены на автоматическом θ — θ -дифрактометре с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0,071069$ нм). Принципиальная схема дифрактометра и методика проведения высокотемпературного дифракционного эксперимента описаны в работе [16]. Расчет кривых структурного фактора $a(S)$ и функций парного распределения атомов (ФПР) $g(r)$ для исследованных расплавов проводили по методике, детально описанной в работе [17]. При обработке экспериментальных кривых интенсивности учитывали поправки на поляризацию и угловую зависимость некогерентного рассеяния [18]. Нормировку к электронным единицам проводили по уравнению Вайнштейна с использованием атомных факторов рассеяния, исправленных на аномальную дисперсию [19].

Моделирование структуры исследованных расплавов проводили с помощью метода обратного Монте-Карло (ОМК), используя полученные экспериментальные кривые СФ [20]. Каждая структурная модель содержала 10^4 атомов стехиометрического состава в основной ячейке, размеры которой согласовывались с плотностью расплава при температуре исследования. Поскольку в литературе отсутствуют данные по плотности расплавов Al—Ni—Fe, то ее значения рассчитывались с использованием экспериментальных данных о плотности бинарных расплавов Al—Ni [21] и Al—Fe [22]:

$$\rho(Al_{1-x-y}Ni_xFe_y) = \rho(Al_{1-x-y}Ni_{x+y}) \cdot x / (x + y) + \rho(Al_{1-x-y}Fe_{x+y}) \cdot y / (x + y). \quad (1)$$

Как фактор ограничения в методе ОМК используются ближайшие расстояния между атомами (σ_{ij}). Значения σ для односортовых атомов были взяты из экспериментальных кривых $g(r)$ в точке пересечения кривой с осью абсцисс на левом склоне первого максимума и составили: $\sigma_{AlAl} = 0,235$, $\sigma_{NiNi} = \sigma_{FeFe} = 0,21$ нм. В случае разнородных атомов были учтены результаты нейтронографических и EXAFS исследований [23, 24], где показано, что в расплавах алюминия с $3d$ -переходными металлами наименьшее расстояние реализуется между атомами Al и ПМ. Поэтому σ_{AlNi} , σ_{AlFe} и σ_{NiFe} равнялись 0,21 нм.

Для детального анализа локальной структуры расплавов использовали статистически-геометрический метод Вороного—Делоне [25], согласно которому конфигурационное пространство моделей разбивали на полиэдры Вороного (ПВ) с последующим расчетом их метрических и топологических параметров. Поскольку ПВ, построенный вокруг любого атома исследуемой структурной модели, является геометрическим образом его локального окружения, то распределения характеристик полиэдров Вороного можно использовать для количественного описания локальной атомной структуры. Некристаллическую плотную упаковку исследовали с помощью перколяционного анализа сетки, состоящей из симплексов Делоне (СД) — элементарных пустот в атомной конфигурации. Для этого из общего числа симплексов Делоне выделяли те, форма которых близка к слабдеформированному тетраэдру. При этом использовали унифицированную меру тетраэдричности (T) [25]. Если выделенные СД имели общие грани, то образующие их атомы относились к некоторому кластеру, который детально анализировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные и полученные с помощью метода ОМК кривые СФ исследованных расплавов $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$, $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ и $Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$ показаны на рис. 1, а. Структурные факторы характеризуются наличием предпика в области значений вектора дифракции S ($S = 4\pi\sin\theta/\lambda$, λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — половина угла рассеяния) $13—22$ нм⁻¹ и наплыва на правом склоне второго максимума, что является свидетельством среднего порядка и икосаэдрического ближнего порядка в исследуемых расплавах [8, 26]. Как видно из рисунка, кривые СФ с уменьшением содержания алюминия меняются незначительно — положения второго, третьего и четвертого максимумов смещаются в область больших значений вектора дифракции, а положение первого максимума практически не изменяется, за исключением расплава $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$. Асимметрия малоугловой ветви главного максимума в районе ~ 26 нм⁻¹ для этого расплава совпадает с положением главного максимума СФ жидкого алюминия. Аналогичная ситуация характерна и для расплавов Al—Ni, Al—Co и Al—Cu [13, 14] при содержании алюминия больше 80 ат.%. Было установлено, что в бинарных расплавах алюминия с переходными металлами наблюдается заметное уменьшение ближайшего межатомного расстояния, что свидетельствует о сильном влиянии атомов переходного металла (даже в незначительном количестве) на формирование локальной структуры атомов в расплавах. Наличие асимметрии на кривой СФ указывает на то, что только небольшая часть атомов в расплавах, при содержании переходного металла до ~ 20 ат.%, сохраняет локальную структуру, подобную жидкому алюминию.

На кривых ФПР (см. рис. 1, б) присутствуют наплывы в области первого ($\sim 0,31$ нм) и второго ($\sim 0,45$ нм) максимумов, которые с увеличением температуры исчезают. Наплыв при $\sim 0,31$ нм имеет максимальное значение для расплава $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$, а при $\sim 0,45$ нм — для $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$. В табл. 1 приведены значения структурных параметров исследованных расплавов. Как и в случае бинарных расплавов Al—Fe, Al—Ni [11, 12], для тройных расплавов Al—Ni—Fe характерны отрицательные отклонения значений R_1 (положение первого максимума на кривых ФПР) от рассчитанных по аддитивной схеме, что свидетельствует о приоритетности взаимодействий между разнородными атомами и их определяющем влиянии на структуру расплавов.

Наличие предпика предполагает существование в расплаве упорядоченных структурных единиц (атомных кластеров), радиус корреляции которых значительно больше ближайшего

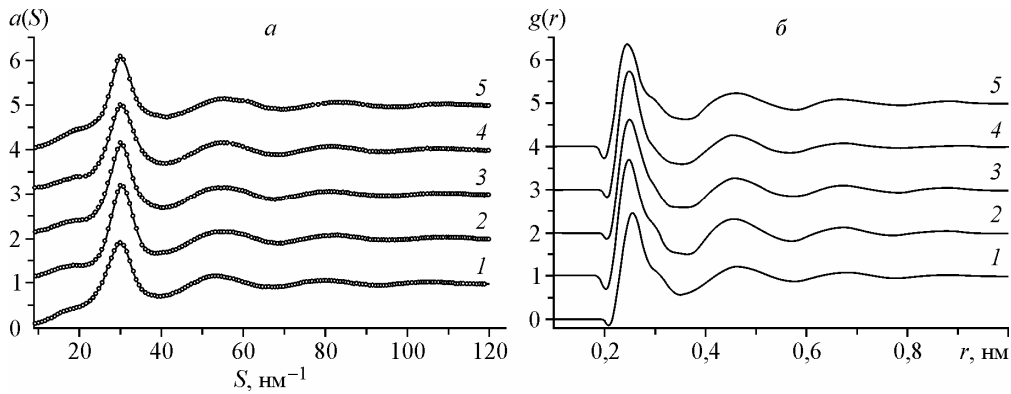


Рис. 1. Кривые СФ: точки — эксперимент, линии — моделирование (а). Экспериментальные ФПР для расплавов: Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5} при 1233 К (1), Al_{71,6}Ni₂₃Fe_{5,4} при 1253 К (2), 1353 К (3), 1473 К (4), Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3} при 1553 К (5) (б)

межатомного расстояния в чистых металлах, что приводит к малоугловому рассеянию и появлению пика при S_p . Такие корреляции возможны, если между атомами в составе указанных структурных единиц существует заметное химическое взаимодействие, что, исходя из полученных значений R_1 , реализуется в исследуемых расплавах. Среднее расстояние корреляции (R_p) можно найти, используя эмпирическое уравнение Эренфеста [27]:

$$R_p \cdot S_p = 1,23 \cdot 2\pi. \tag{2}$$

Полученные значения R_p (см. табл. 1) коррелируют с положением наплыва на втором максимуме ФПР. Анализ местоположения S_p и формы предпика проводили путем выделения его из общей кривой СФ с использованием функции псевдо-Фойгта.

Для приблизительной оценки вклада упорядочения, соответствующего предпику относительно локального упорядочения в расплавах, рассчитывали значение $W = A_p / (A_{max} + A_p)$, где A_p и A_{max} — значения площади предпика и первого максимума кривых СФ соответственно. Полученные значения W (см. табл. 1) свидетельствуют, что вклад, обусловленный предпику, слабо зависит от состава исследованных расплавов, однако с повышением температуры заметно уменьшается. Таким образом, средний порядок в расплавах является более чувствительным к перегреву над линией ликвидус, нежели локальный порядок.

Для всех исследованных расплавов с помощью метода ОМК были реконструированы структурные модели. Можно отметить хорошее соответствие экспериментальных и модельных кривых СФ (см. рис. 1, а) даже в таких нюансах как описание предпика и наплыва на втором максимуме СФ. При расчете парциальных характеристик структуры расплавов (СФ и ФПР) из полученных моделей учитывали следующие обстоятельства. Как известно [28], суммарная кривая СФ для трехкомпонентного расплава определяется вкладом шести парциальных СФ: $a_{AlAl}(S)$, $a_{AlNi}(S)$, $a_{AlFe}(S)$, $a_{NiNi}(S)$, $a_{NiFe}(S)$ и $a_{FeFe}(S)$. Поскольку атомные факторы рассеяния для Fe и Ni имеют близкие значения, то корректное выделение парциальных функций $a_{AlNi}(S)$,

Т а б л и ц а 1

Параметры ближнего порядка в расплавах системы Al—Ni—Fe

Состав	T, К	S_1 , нм ⁻¹	R_1 , нм	S_p , нм ⁻¹	W, %	R_p , нм	R_{AlAl}	R_{AlPM}	R_{PMPM}
Al _{81,6} Ni _{14,9} Fe _{3,5}	1233	29,9	0,256	18,5	16	0,42	0,264	0,250	0,262
Al _{71,6} Ni ₂₃ Fe _{5,4}	1253	30,3	0,251	17,0	18	0,455	0,262	0,245	0,257
	1353	30,1	0,252	17,5	16	0,440	0,264	0,246	0,259
	1473	30,1	0,252	17,7	13	0,435	0,266	0,247	0,258
Al _{61,6} Ni _{31,1} Fe _{7,3}	1553	30,2	0,248	19,1	17	0,405	0,264	0,242	0,259

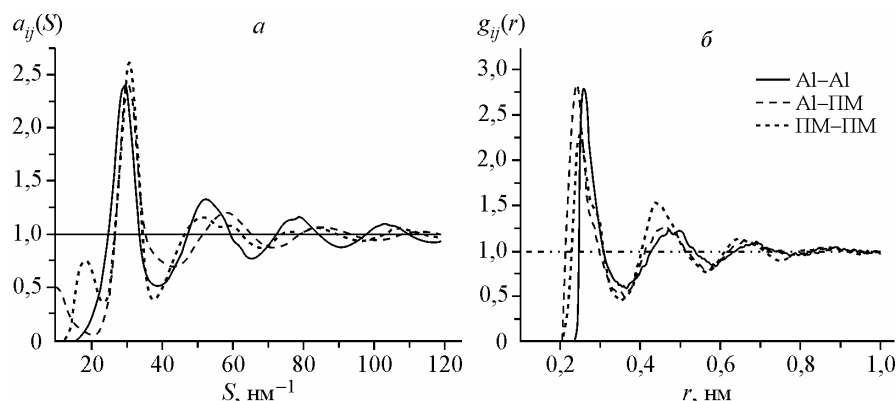


Рис. 2. Парциальные СФ, $a_{ij}(S)$ (а) и ФПР, $g_{ij}(r)$ (б) для расплава $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ при 1253 К

$a_{\text{AlFe}}(S)$, $a_{\text{NiNi}}(S)$, $a_{\text{NiFe}}(S)$ и $a_{\text{FeFe}}(S)$ с помощью метода ОМК, используя результаты одного рентгенодифракционного эксперимента, невозможно. В связи с этим в работе использовали квази-бинарное приближение, согласно которому первым компонентом расплава был Al, а вторым — ПМ, т.е. Ni+Fe, в результате чего число парциальных СФ сокращается до трех — $a_{\text{AlAl}}(S)$, $a_{\text{AlPM}}(S)$ (вместо $a_{\text{AlNi}}(S)$, $a_{\text{AlFe}}(S)$) и $a_{\text{PMPM}}(S)$ (вместо $a_{\text{NiNi}}(S)$, $a_{\text{NiFe}}(S)$, $a_{\text{FeFe}}(S)$). Два последних парциальных СФ могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$a_{\text{AlPM}}(Q) - 1 = \frac{c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S)(S_{\text{AlNi}}(S) - 1)}{(c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S) + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S))} + \frac{c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S)(S_{\text{AlFe}}(S) - 1)}{(c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S) + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S))}, \quad (3)$$

$$a_{\text{PMPM}}(S) - 1 = \frac{c_{\text{Ni}}^2 f_{\text{Ni}}^2(S)(a_{\text{NiNi}}(S) - 1)}{(c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S) + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S))^2} + \frac{2c_{\text{Ni}}c_{\text{Fe}}f_{\text{Ni}}(S)f_{\text{Fe}}(S)(a_{\text{NiFe}}(S) - 1)}{(c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S) + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S))^2} + \frac{c_{\text{Fe}}^2 f_{\text{Fe}}^2(S)(a_{\text{FeFe}}(S) - 1)}{(c_{\text{Ni}}f_{\text{Ni}}(S) + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(S))^2}, \quad (4)$$

где c_i, f_i — атомная доля и атомный фактор рассеяния i -го компонента соответственно.

Рассчитанные кривые показывают, что предпик реализуется только на $a_{\text{PMPM}}(S)$ (рис. 2, а), что совпадает с результатами, полученными для бинарных расплавов Al—Ni, Al—Co, Al—Mn и Al—Cu [11, 12, 14, 29]. Существование предпика на кривой $a_{\text{PMPM}}(S)$ для расплавов алюминия с переходными металлами подтверждено и другими методами исследования. Например, в работе [23] парциальные СФ были получены из данных нейтронодифракционных экспериментов, а в работе [5] — методом молекулярной динамики (МД). В обоих случаях предпик реализуется на кривой $a_{\text{PMPM}}(S)$. Оценка расстояния корреляции (ур. (2)) между атомами переходных металлов, ответственного за предпик, дает величину порядка 0,42—0,45 нм. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с $g_{\text{PMPM}}(r)$ (см. рис. 2, б), которые демонстрируют значительную высоту второго максимума с асимметрией именно в районе 0,44—0,45 нм. Таким образом, средний порядок в расплавах Al—Ni—Fe обусловлен корреляцией в расположении атомов переходных металлов. Для выяснения возможной причины возникновения среднего порядка была исследована его взаимосвязь с характером локального атомного упорядочения.

Из рассчитанных значений парциальных межатомных расстояний R_{ij} (см. табл. 1) следует, что наиболее короткие расстояния реализуются между атомами Al и ПМ. При уменьшении содержания алюминия R_{AlPM} сильно сокращаются. Существование таких коротких расстояний связано с возможной гибридизацией электронных орбиталей атомов Al и ПМ. Принимая во внимание существование в области с преобладающим содержанием алюминия различных бинарных и тройных интерметаллических соединений: Al_3Fe , Al_3Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_2Fe , Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $\text{Al}_9(\text{Ni,Fe})_2$, Al_5NiFe [15, 30], для которых ближайшие расстояния реализуются в координациях Al—ПМ, можно говорить о взаимосвязи локальной структуры расплавов и соответствующих

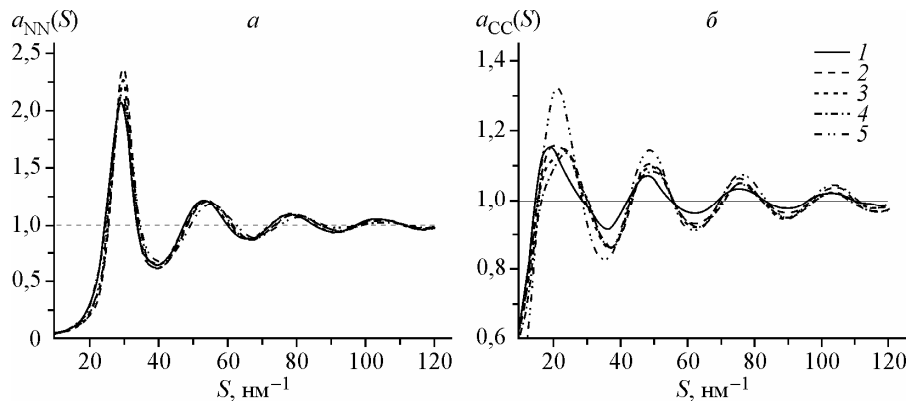


Рис. 3. Парциальные $A_{NN}(S)$ (а) и $A_{CC}(S)$ (б) для расплавов: $Al_{81,6}Ni_{14,9}Fe_{3,5}$ при 1233 К (1), $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ при 1253 К (2), 1353 К (3), 1473 К (4), $Al_{61,1}Ni_{31,1}Fe_{7,3}$ при 1553 К (5)

твердых фаз. Это, в первую очередь, проявляется в интенсивном взаимодействии между атомами Al и ПМ, что приводит к химическому упорядочению атомов. В расплавах Al—Ni—Fe ближайшими соседями атомов переходных металлов являются, преимущественно, атомы Al. Соответственно, атомы ПМ вытесняются во вторую координационную сферу переходного металла, что приводит к уменьшению высоты первого и увеличению высоты второго пика $g_{ПМПМ}(r)$ (см. рис. 2, б). Следовательно, локализация атомов ПМ на расстояниях 0,44—0,45 нм предопределена характером ближайшего окружения атомов переходных металлов, что свидетельствует о взаимосвязи среднего порядка и химического ближнего порядка в исследуемых расплавах.

Реализация химического упорядочения атомов приводит к локальным отклонениям плотности и концентрации от их исходных (макроскопических) значений, корреляции между которыми могут быть описаны в рамках подхода Бхатиа—Торнтон [31] с помощью парциальных СФ $A_{NN}(S)$, $A_{CC}(S)$ и $A_{NC}(S)$, ответственных за корреляции плотность—плотность, концентрация—концентрация и концентрация—плотность соответственно:

$$\begin{aligned} A_{NN}(S) &= c_1^2 a_{11}(S) + c_2^2 a_{22}(S) + 2c_1 c_2 a_{12}(S), \\ A_{NC}(S) &= c_1 c_2 \{c_1 [a_{11}(S) - a_{12}(S)] - c_2 [a_{22}(S) - a_{12}(S)]\}, \\ A_{CC}(S) &= \{1 + c_1 c_2 [a_{11}(S) + a_{22}(S) - 2a_{12}(S)]\}, \end{aligned} \tag{5}$$

где индекс 1 относится к Al, 2 — к ПМ. На рис. 3 а, б показаны $A_{NN}(S)$ и $A_{CC}(S)$ для исследованных расплавов. Можно отметить, что первый пик $A_{CC}(S)$ частично попадает в область существования предпика (см. рис. 3, а). При повышении температуры расплава $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ предпик уменьшается и одновременно понижается левое плечо первого максимума $A_{CC}(S)$, подтверждая взаимосвязь предпика и химического ближнего порядка. Полученные из $A_{CC}(S)$ функции $g_{CC}(r)$ имеют глубокий минимум при 0,245 нм, что коррелирует с $R_{AlПМ}$ расплавов (см. табл. 1).

Парциальные $A_{NN}(S)$ показывают, что наплыв на втором максимуме имеет топологическую природу и икосаэдрический локальный порядок тесно связан с корреляцией плотность—плотность. Ранее было показано [25, 32], что структура расплавов чистых металлов с плотной упаковкой атомов в твердом состоянии (особенно переходных металлов), характеризуется существованием политетраэдрических кластеров из слабдеформированных тетраэдров. Характерной особенностью таких кластеров является наличие пятичленных колец из слабдеформированных тетраэдров, которым отвечает пентагональная бипирамида — декаэдр. Бипирамиды, объединяясь и входя друг в друга, образуют сложные политетраэдрические кластеры, которые имеют нанометровые размеры. Такие формирования характеризуются максимальной плотностью упаковки атомов и отвечают флуктуационной зоне повышенной плотности. Однако политетраэдрическая упаковка не может полностью заполнить пространство и с возрастанием размера кластера увеличивается степень деформации тетраэдров, что, в конечном итоге, приводит к менее плотной упаковке атомов. Таким образом, в расплаве чистых металлов существуют

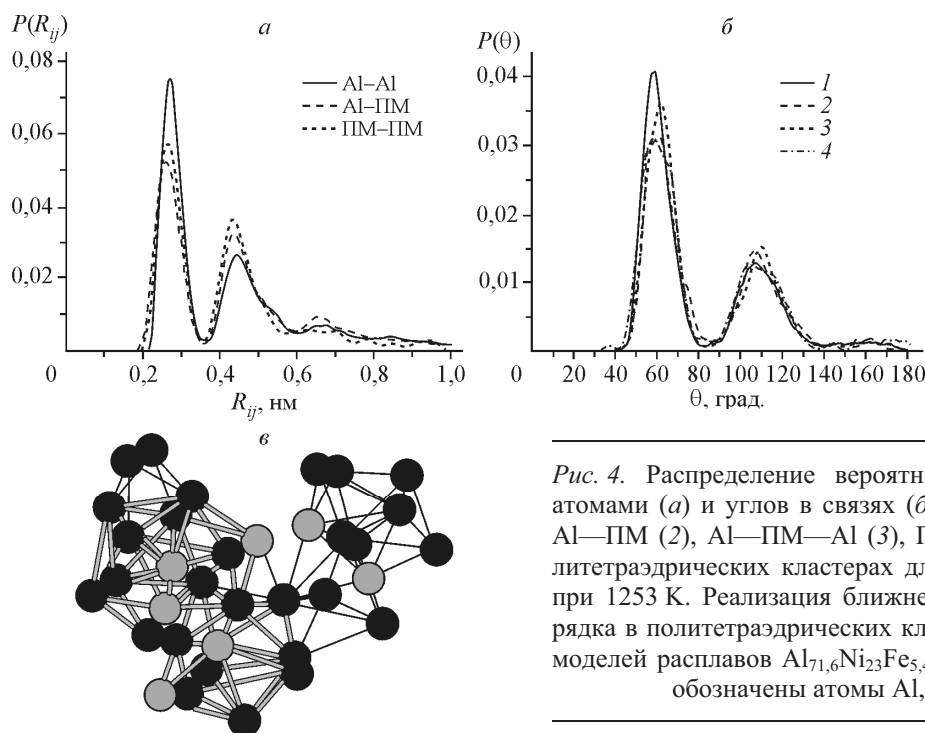


Рис. 4. Распределение вероятности расстояний между атомами (а) и углов в связях (б): Al—Al—Al (1), ПМ—Al—ПМ (2), Al—ПМ—Al (3), ПМ—ПМ—ПМ (4), в политетраэдрических кластерах для расплава $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ при 1253 К. Реализация ближнего икосаэдрического порядка в политетраэдрических кластерах для структурных моделей расплавов $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ при 1253 К (в): черным обозначены атомы Al, серым — ПМ

флуктуационные зоны с повышенной плотностью упаковки (политетраэдрические кластеры) и зоны с менее плотной упаковкой атомов. В рамках политетраэдрических кластеров может реализоваться ближний икосаэдрический порядок, что подтверждается наличием наплыва на втором максимуме СФ, особенно при переохлаждении, для жидких ПМ [1, 8, 33].

Для изучения корреляций плотность—плотность мы с помощью перколяционного анализа сетки Делоне выделяли политетраэдрические кластеры, формирующие плотную некристаллическую упаковку. При этом выделялись только те тетраэдры, для которых параметр тетраэдричности был меньше 0,018 [12, 25]. Кластеры исследовались на предмет распределения расстояний между атомами и распределений угла в связях атом—атом—атом. На рис. 4, а, б представлены результаты анализа политетраэдрических кластеров расплава $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$. На кривых $P(R_{ij})$ наблюдается асимметрия на втором максимуме именно в районе 0,44—0,45 нм, что согласуется с расстоянием корреляции среднего порядка R_p , а также относительно большей величиной второго максимума для $P(R_{\text{AlPM}})$ и $P(R_{\text{PMPM}})$, чем в случае $P(R_{\text{AlAl}})$. В распределениях угла присутствуют два максимума: первый в районе $\sim 60^\circ$ соответствует углу между атомами, которые образуют тетраэдр, второй в районе $\sim 110^\circ$ соответствует углу в декаэдре. Также можно отметить большую высоту максимума при $\sim 110^\circ$ в случае распределения углов в связях ПМ—Al—ПМ и Al—ПМ—Al.

На основании полученных кривых можно сделать вывод, что в пентагональных кольцах декаэдров предпочтительно упорядочение в виде чередующихся связей Al—ПМ—Al. Такая ситуация есть следствие кооперации некристаллической плотной упаковки с химическим локальным порядком. Следует отметить, что плотная локальная упаковка атомов в политетраэдрических кластерах и направленные взаимодействия (ковалентные связи), в общем, являются взаимоисключающими факторами. Наиболее полно реализуется политетраэдрическая упаковка в расплавах чистых металлов с металлической связью. При увеличении ковалентной составляющей в межатомных взаимодействиях, например для расплавов германия или олова, количество таких кластеров резко уменьшается [32].

В случае расплавов Al—Ni—Fe реализуется ситуация, когда направленное взаимодействие между атомами Al и ПМ способствует формированию политетраэдрических кластеров, увязывающая топологию в расположении атомов с локальным химическим порядком, который характе-

Т а б л и ц а 2

Значения математического ожидания ($[K_{\text{СФ}}]$), среднеквадратического отклонения (σ), распределений коэффициента сферичности ПВ, доли атомов, образующих политетраэдрические кластеры

Состав	T, К	$[K_{\text{СФ}}]$		σ , %		φ , %
		Al	ПМ	Al	ПМ	
$\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$	1233	$0,686 \pm 0,001$	0,654	$3,7 \pm 0,05$	4,7	$5,8 \pm 0,05$
$\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$	1253	0,698	0,674	3,3	4,3	11,1
	1353	0,698	0,671	3,4	4,3	7,2
	1473	0,693	0,664	3,6	4,5	5,5
$\text{Al}_{61,6}\text{Ni}_{31,1}\text{Fe}_{7,3}$	1553	0,698	0,670	3,4	4,4	6,0

ризуется преимущественно икосаэдрическим окружением атомов алюминия вокруг атомов ПМ. На рис. 4, в показаны примеры реализации таких политетраэдрических упаковок в расплаве $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$. В рамках политетраэдрического кластера для атомов ПМ реализуется слегка деформированное икосаэдрическое окружение, в котором преобладают атомы алюминия.

Анализ локального окружения атомов с помощью ПВ показывает, что наибольшее значение математического ожидания распределения коэффициента сферичности и наименьшее значение его дисперсии реализуется для расплава $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ (1253 К) (табл. 2), что свидетельствует о более плотной упаковке атомов в этом расплаве по сравнению с другими исследованными. Кроме того, нужно отметить, что для $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ характерно максимальное значение количества атомов в слабodeформированных политетраэдрических кластерах. Известно, что тройное соединение $\text{Al}_9(\text{Ni},\text{Fe})_2$ является изоструктурным моноклинной псевдотетрагональной структуре Al_9Co_2 , а Al_5NiFe — гексагональной структуре типа Al_5Co_2 . В обоих кристаллических типах атомы ПМ преимущественно изолированы друг от друга [34]: в Al_9Co_2 атомы Al образуют деформированную тетрагональную призму вокруг атомов Co, в Al_5Co_2 атомы Al образуют икосаэдры вокруг атомов Co. Можно отметить, что расстояние между атомами ПМ в структуре типа Al_5Co_2 близко к 0,41—0,42 нм.

ВЫВОДЫ

Установлено наличие на экспериментальных кривых СФ для расплавов $\text{Al}_{81,6}\text{Ni}_{14,9}\text{Fe}_{3,5}$, $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ и $\text{Al}_{61,1}\text{Ni}_{31,1}\text{Fe}_{7,3}$ предпика в области значений вектора дифракции $13\text{—}22 \text{ nm}^{-1}$ и наплыва на правом склоне второго максимума, что является свидетельством среднего порядка и икосаэдрического ближнего порядка в исследуемых расплавах. Величина предпика и наплыва уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует об их чувствительности к перегреву над линией ликвидус. Наличие предпика обусловлено существованием в расплаве упорядоченных структурных единиц (атомных кластеров), в которых расстояние корреляции между атомами ПМ составляет 0,41—0,44 нм.

Проведенный анализ показал, что в расплавах реализуется химический ближний порядок, в результате чего ближайшими соседями атомов ПМ являются преимущественно атомы Al, а атомы ПМ вытесняются во вторую координационную сферу. Это приводит к локализации атомов ПМ на расстояниях 0,44—0,45 нм друг от друга, что свидетельствует о взаимосвязи химического ближнего порядка и среднего порядка в исследованных расплавах.

Показано, что в расплавах Al—Ni—Fe направленное взаимодействие между атомами Al и ПМ способствует формированию политетраэдрических кластеров, увязывая топологию в расположении атомов с локальным химическим порядком, который характеризуется преимущественно икосаэдрическим окружением атомов вокруг атомов ПМ. Указанные особенности структуры расплавов коррелируют с локальной структурой близких по составу кристаллических и квазикристаллических твердых фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лусин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
2. Steeb S., Entress H. // *Z. Metallkunde*. – 1966. – **57**, B11. – S. 803.
3. Qin Jingyu, Bian Xiufang, Sliusarenko S.I. et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1998. – **10**. – P. 1211.
4. Gaskell P.H. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2005. – **351**. – P. 1003.
5. Das S.K., Horbach J., Koza M.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**. – 011918.
6. Il'inskiĭ O., Sliusarenko S., Slukhovskii O. et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2002. – **25**. – P. 98.
7. Holland-Moritz D., Schenk T., Simonet V. et al. // *Phil. Mag.* – 2006. – **86**. – P. 255.
8. Sachdev S., Nelson D.R. // *Phys. Rev. B*. – 1985. – **32**, N 7. – P. 4592.
9. Simonet V., Hippert H., Klein H. et al. // *Phys. Rev. B*. – 1998. – **58**. – P. 6273.
10. Steurer W. // *Z. Kristallogr.* – 2004. – **219**. – S. 391.
11. Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. и др. // *Металлы*. – 2006. – № 3. – С. 24.
12. Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2006. – **47**, № 4. – С. S157.
13. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P. et al. // *J. Mol. Liq.* – 2009. – **145**. – P. 129.
14. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P. et al. // *J. Mol. Liq.* – 2010. – **151**. – P. 42.
15. Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. // *Mater. Trans., JIM*. – 1989. – **30**, N 2. – P. 150.
16. Шпак А.П., Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Смык С.Ю. Структурные особенности расплавов оксидных систем. – Киев: Академперіодика, 2003.
17. Казимиров В.П., Смык С.Ю., Сокольский В.Э. и др. // *Расплавы*. – 1996. – № 5. – С. 85.
18. Bol W. // *J. Sci. Instr.* – 1967. – **44**, N 9. – P. 736.
19. *Рентгенография*. Спецпрактикум / В.М. Авдюхина, Д. Батсурь, В.В. Зубенко и др.; под общ. ред. А.А. Кацнельсона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
20. MacGreevy R.L. // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2001. – **13**, N 46. – P. R877.
21. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. // *Журн. физ. химии*. – 1969. – **43**, № 11. – С. 2756.
22. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. // *Журн. физ. химии*. – 1968. – **42**, № 11. – С. 2799.
23. Schenk T., Simonet V., Holland-Moritz D. et al. // *Europhys. Lett.* – 2004. – **65**. – P. 34.
24. Holland-Moritz D., Jacobs G., Egry I. // *Mater. Sci. Eng.* – 2000. – **294-296**. – P. 369.
25. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
26. Elliott S.R. // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – **67**, N 6. – P. 711.
27. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. – Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1966.
28. Price D.L., Pasquarello A. // *Phys. Rev. B*. – 1999. – **59**, N 1. – P. 5.
29. Роик А.С., Галушко С.Н., Самсонников А.В. и др. // *Металлы*. – 2009. – № 3. – С. 25.
30. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1996.
31. Bhatia A.B., Thornton D.E. // *Phys. Rev. B*. – 1970. – **2**, N 8. – P. 3004.
32. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // *Журн. структур. химии*. – 2004. – **45**, № 4. – С. 682.
33. Schenk T., Holland-Moritz D., Simonet V. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **89**, N 7. – P. 075507.
34. Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977.