

УДК 546.289'57+546.289'623+546.289'59+546.28'57

## ИЗМЕНЕНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ДВОЙНЫХ РАСПЛАВАХ Al-Mn ПРИ ЧАСТИЧНОМ ЗАМЕЩЕНИИ АТОМОВ МАРГАНЦА АТОМАМИ НИКЕЛЯ ИЛИ КОБАЛЬТА

©2013 г. А.С. Ройк, В.П. Казимиров, С.Н. Галушко, В.Э. Сокольский

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
E-mail: kazimirov@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 22 ноября 2011 г.

Проведено рентгенодифракционное исследование структуры тройных расплавов  $Al_{80}Mn_{14,7}Ni_{5,3}$  при 1233 К и  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$  при 1393 К, состав которых соответствует тройным интерметаллическим соединениям. С использованием экспериментальных кривых структурного фактора методом обратного Монте-Карло получены структурные модели расплавов. Анализ структурных моделей проведен на основе метода разбиения Вороного—Делоне. Показано, что при переходе от двойных расплавов Al-Mn к тройным заметно меняется локальное упорядочение атомов. Обсуждены причины возникновения предпика и асимметрии второго максимума на экспериментальных кривых структурного фактора. Установлены корреляции между ближними упорядочениями в тройных расплавах, кристаллических и псевдокристаллических фазах.

*Ключевые слова:* металлические расплавы; рентгеноструктурный анализ; предпик; метод обратного Монте-Карло; локальное химическое упорядочение атомов.

Сплавы алюминия с переходными металлами (ПМ) имеют большую практическую ценность, поскольку характеризуются механической прочностью при высоких температурах, низкой плотностью, износо- и коррозионной стойкостью. Кроме того, в двойных и тройных системах (Al-ПМ, Al-ПМ<sub>1</sub>-ПМ<sub>2</sub>) в области составов, богатых по алюминию, получены псевдокристаллические фазы, исследование которых представляет значительный интерес. Поскольку в большинстве случаев кристаллические и псевдокристаллические металлические материалы получают из жидкого состояния, исследование структуры соответствующих расплавов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Во многих работах по исследованию структуры двойных расплавов Al-Mn, Al-Ni, Al-Co отмечается [1—5], что состав последних соответствует области формирования псевдокристаллических фаз или примыкает к ней. Дифракционные исследования расплавов тройных систем Al-Mn-Ni и Al-Mn-Co к настоящему времени не проводились. Также в литературе авторы не встретили экспериментальных работ, направленных на анализ вли-

яния химической природы ПМ на формирование ближнего порядка при переходе от двойных к тройным расплавам с близким содержанием алюминия. Как известно, наличие третьего компонента (как правило, ПМ) способствует образованию и стабилизации псевдокристаллических фаз по сравнению с исходными двойными системами Al-ПМ. В работе [6] это связывают с возрастанием энтропии смешения при увеличении числа компонентов расплава. Но на локальную структуру расплава и, таким образом, на формирование псевдокристаллических фаз должно влиять увеличение или уменьшение интенсивности взаимодействия атомов, которое возникает при введении другого переходного металла в двойную систему Al-ПМ.

Основную цель представленной работы составили исследования локальной структуры расплавов  $Al_{80}Mn_{14,7}Ni_{5,3}$  и  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$  при температурах на ~ 50 К выше линии ликвидуса, а также оценка влияния частичной замены атомов марганца атомами кобальта или никеля на характер ближнего упорядочения в двойных расплавах Al-Mn. Для сравнения параметров локального упорядоче-

ния были использованы результаты исследования расплавов  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  и  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$  [7].

Расплав  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$  по составу соответствует кристаллическому соединению  $\text{Al}_4\text{MnCo}$  (структурный тип  $\text{TiSi}_2$ ) ромбической сингонии с периодами решетки  $a = 0,7835$ ,  $b = 0,4662$ ,  $c = 0,8582$  нм [8]. Согласно данным работы [9] электронная структура диалюминидов переходных металлов ( $\text{Al}_2\text{ПМ}$ ) характеризуется присутствием запрещенной зоны Ферми. Частичная замена атомов одного ПМ атомами другого при сохранении суммарного числа валентных электронов, близкого к восьми, приводит к увеличению запрещенной зоны. Это позволяет отнести соединения  $\text{Al}_4\text{ПМ}_1\text{ПМ}_2$  к полупроводникам, в которых металлическая связь между атомами Al и ПМ и частично между атомами алюминия характеризуется существенной ковалентной составляющей. Расплав состава  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,67}\text{Ni}_{5,33}$  соответствует кристаллическому соединению  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$  [10] ромбической сингонии с большими размерами элементарной ячейки ( $a = 0,755$ ,  $b = 2,38$ ,  $c = 1,25$  нм). Это соединения является кристаллическим аппроксимантом близкой по составу псевдокристаллической фазы [11].

#### Материалы и методика эксперимента.

Образцы тройных сплавов готовили из особо чистого алюминия А999, электролитических марганца (99,6% Mn), никеля (99,8% Ni) и кобальта КО (99,8% Co) путем сплавления компонентов в электродуговой печи КПТМ-2 с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде очищенного аргона. В процессе выплавки изменение массы образцов не превышало 0,2% от исходной.

Рентгенодифракционные исследования расплавов проводили в среде очищенного гелия. Кривые интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных от поверхности расплава, были получены на автоматическом ( $\theta-\theta$ )-дифрактометре в интервале значений вектора дифракции ( $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ) от 9 до  $125 \text{ нм}^{-1}$  с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,071069$  нм). Монохроматизация излучения достигалась парой дифференциальных сбалансированных фильтров из  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , которые располагались в дифрагированном пучке. Схема ( $\theta-\theta$ )-дифрактометра и методика высокотемпературного дифракционного эксперимента приведены работе [12].

При обработке экспериментальных кривых интенсивности учитывали поправки на

поляризацию и угловую зависимость некогерентного рассеяния [13]. Нормировку к электронным единицам проводили по уравнению Вайнштейна с использованием атомных факторов рассеяния, исправленных на аномальную дисперсию [14]. При расчете кривых структурного фактора (СФ) и функций парного распределения (ФПР) атомов тройных расплавов использовали метод А.С. Лашко [15], согласно которому рассеивающая способность атомов каждого сорта заменяется усредненным по углам рассеивания и типам атомов коэффициентом  $K_i^2 = f_i^2 / \sum c_i f_i^2$ , где  $f_i$ ,  $c_i$  — соответственно атомный фактор рассеивания и атомная доля атомов  $i$ -го типа. В таком случае экспериментальный СФ задается следующим соотношением:

$$a(S) = I^{coh}(S) / N \sum c_i f_i^2,$$

где  $I^{coh}(S)$  — интенсивность когерентной составляющей рассеянного излучения для  $N$  атомов при значении вектора дифракции  $S$ . Расчет ФПР вели по уравнению

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 (\sum_i c_i K_i)^2} \times$$

$$\times \int_{S_{min}}^{S_{max}} S [a(S) - 1] \sin(SR) dS,$$

где  $\rho_0$  — атомная плотность расплава при температуре исследования;  $S_{min}$ ,  $S_{max}$  — минимальное и максимальное значения вектора дифракции, достигнутые в эксперименте. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по плотности тройных расплавов Al-Mn-Ni и Al-Mn-Co. Поэтому ее рассчитывали на основе экспериментальных значений плотности двойных расплавов Al-Mn [2], Al-Ni [16] и Al-Co [17]:

$$\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{ПМ}_y) = [\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Mn}_{x+y})x/(x+y)] + [\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{ПМ}_{x+y})y/(x+y)].$$

Анализ местоположения и формы пика проводился путем выделения его и первого максимума на общей кривой СФ с помощью функции псевдо-Войта.

Структурные модели исследованных двойных расплавов были реконструированы из экспериментальных кривых СФ с помощью метода обратного Монте-Карло (ОМК)

[18]. Каждая структурная модель содержала  $10^4$  атомов стехиометрического состава в основной ячейке, размеры которой согласовывались с плотностью расплава при температуре исследования. При моделировании приняты следующие расстояния ближайшего подхода между атомами, нм:  $\sigma_{AlAl} = 0,235$ ,  $\sigma_{AlPM} = 0,21$ ,  $\sigma_{PMPM} = 0,21$  (PM = Mn, Co, Ni).

Метод ОК позволяет получать парциальные СФ и ФПР (число последних в случае трехкомпонентного расплава равно шести). Например, для расплава  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$  суммарный СФ определяется вкладом шести парциальных СФ:  $a_{AlAl}(S)$ ,  $a_{AlMn}(S)$ ,  $a_{AlCo}(S)$ ,  $a_{MnMn}(S)$ ,  $a_{MnCo}(S)$  и  $a_{CoCo}(S)$ . Поскольку атомные факторы рассеяния для переходных металлов (Mn, Co, Ni) имеют близкие значения, нами было использовано псевдодвойное приближение, компонентами сплавов были Al и ПМ (Mn, Co, Ni). В рамках использованного приближения парциальные функции  $a_{AlPM}(S)$  и  $a_{PMPM}(S)$  рассчитывались из уравнений:

$$a_{AlPM}(S) - 1 = \frac{c_{Mn}K_{Mn} [a_{AlMn}(S) - 1]}{c_{Mn}K_{Mn} + c_{PM}K_{PM}} + \frac{c_{PM}K_{PM} [a_{AlPM}(S) - 1]}{c_{Mn}K_{Mn} + c_{PM}K_{PM}},$$

$$a_{PMPM}(S) - 1 = \frac{c_{Mn}^2K_{Mn}^2 [a_{MnMn}(S) - 1]}{(c_{Mn}K_{Mn} + c_{PM}K_{PM})^2} + \frac{2c_{Mn}c_{PM}K_{Mn}K_{PM} [a_{MnPM}(S) - 1]}{(c_{Mn}K_{Mn} + c_{PM}K_{PM})^2} + \frac{c_{PM}^2K_{PM}^2 [a_{PMPM}(S) - 1]}{(c_{Mn}K_{Mn} + c_{PM}K_{PM})^2},$$

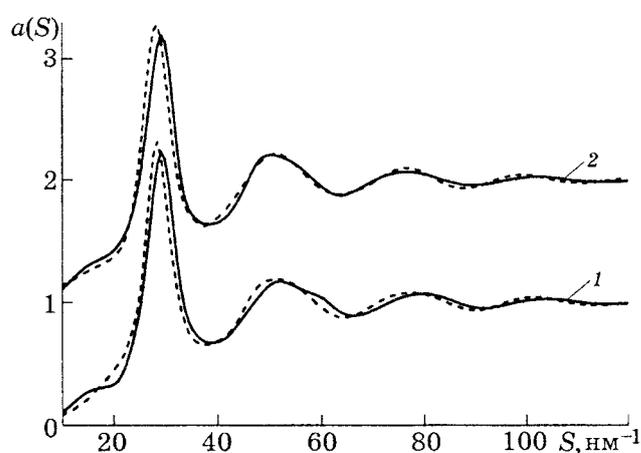
где  $c_i$ ,  $K_i$  — атомная доля и атомный фактор рассеяния  $i$ -го компонента. Из полученных таким образом парциальных кривых СФ с помощью Фурье-преобразования получены парциальные ФПР:  $g_{AlAl}(R)$ ,  $g_{AlPM}(R)$  и  $g_{PMPM}(R)$ . Наиболее вероятные межатомные ближайшие расстояния ( $R_1$  и  $R_{1(i-j)}$ ) определялись из положения первого максимума общей и парциальных ФПР.

Порядок на ближних и средних масштабах в полученных структурных моделях исследовали с помощью метода Вороного—Делоне [19]. Пространство структурных моделей разбивали на полиэдры Вороного (ПВ) и

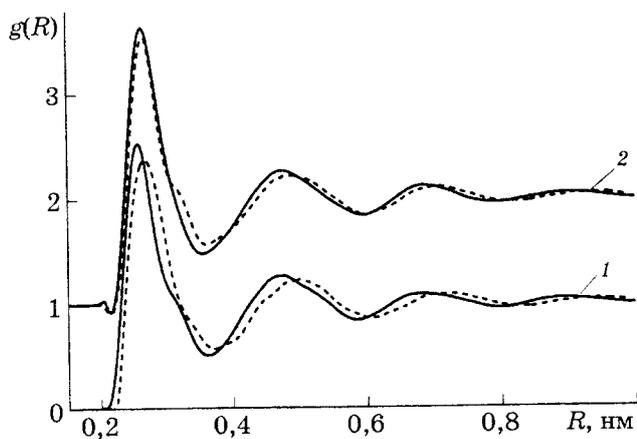
симплексы Делоне (СД), метрические и топологические свойства полученных разбиений использовали для детального анализа структуры. Особое внимание уделено исследованию некристаллической плотной упаковки, поскольку фактор упаковки играет ключевую роль в формировании металлических расплавов. Из общего числа СД с использованием унифицированной меры тетраэдричности выделяли те, форма которых близка к слабдеформированному тетраэдру. Если выделенные СД были взаимосвязаны, то образующие их атомы относили к политетраэдрическому кластеру, который в дальнейшем детально анализировался.

**Результаты исследований и их обсуждение.** На фиг. 1,  $a$  показаны экспериментальные кривые СФ для тройных расплавов  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$  и  $Al_{80}Mn_{14,7}Ni_{5,3}$  (сплошные линии) в сравнении с кривыми СФ для двойных расплавов  $Al_{60}Mn_{40}$  и  $Al_{80}Mn_{20}$  (пунктирные линии) [7]. Следует отметить, что содержание алюминия в сплаве  $Al_{60}Mn_{40}$  не совсем соответствует таковому в  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ . Тем не менее в некотором приближении расплав  $Al_{60}Mn_{40}$  можно принять опорным для сравнения его локальной структуры и упорядочения в расплаве  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ .

Как видно из графиков на фиг. 1, замена части атомов марганца атомами никеля или кобальта заметно влияет на форму кривых СФ. Положение первого максимума смещается влево, возрастает интенсивность предпика, который находится в области малых значений вектора дифракции, а также воз-



Фиг. 1. Экспериментальные СФ  $a(S)$  тройных расплавов (сплошные линии: 1 —  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ ; 2 —  $Al_{80}Mn_{14,7}Ni_{5,3}$ ) в сравнении с СФ двойных расплавов (пунктирные линии: 1 —  $Al_{60}Mn_{40}$ ; 2 —  $Al_{80}Mn_{20}$ )



Фиг. 2. Экспериментальные ФПР  $g(R)$  тройных расплавов (сплошные линии: 1 —  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ ; 2 —  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,67}\text{Ni}_{5,33}$ ) в сравнении с СФ двойных расплавов (пунктирные линии: 1 —  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ ; 2 —  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ )

растает асимметрия второго максимума. В целом изменения формы кривых СФ (предпик и асимметрия второго пика) при переходе от двойных к тройным расплавам пропорциональны количеству добавок другого переходного металла (Co, Ni). Сравнение ФПР (фиг. 2) показывает, что положения максимумов для тройных расплавов смещено в сторону меньших значений  $R$ . Максимальное смещение наблюдается в случае второго максимума  $g(R)$ . Интенсивности первого и второго пиков ФПР в случае тройных расплавов выше, чем для двойных. Это свидетельствует о том, что добавки других переходных металлов приводят к возрастанию степени локального упорядочения в расплавах.

Параметры экспериментальных кривых СФ и ФПР атомов расплавов  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ ,  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$ ,  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ ,  $\text{Al}_{73,3}\text{Mn}_{26,7}$  и  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  приведены в табл. 1. Согласно полученным данным замена атомов марганца

атомами других ПМ приводит к существенному сокращению ближайшего межатомного расстояния  $R_1$ . Величина сокращения  $R_1$  пропорциональна содержанию того ПМ (Co или Ni), который вводится в двойные расплавы взамен атомов марганца. Этот результат согласуется с рентгенодифракционными и термодинамическими данными. Во-первых, в случае двойных расплавов Al-Ni, Al-Co [4,20] полученные из эксперимента значения  $R_1$  существенно меньше, чем в двойных расплавах Al-Mn [7]. Во-вторых, в ряду двойных систем Al-Mn  $\rightarrow$  Al-Co  $\rightarrow$  Al-Ni максимальные значения энтальпий смешения в граничных расплавах составляют соответственно -17, -36 и -53 кДж/моль [21]. Для двойных расплавов Co-Mn [22] и Mn-Ni [23] также характерны отрицательные отклонения от идеальности, что тоже вносит вклад в сокращение расстояния  $R_1$  в тройных расплавах по сравнению с расплавами Al-Mn. Таким образом, при переходе от расплавов Al-Mn к расплавам Al-Mn-Ni(Co) возрастает интенсивность межатомного взаимодействия, что приводит к сокращению межатомных расстояний и возрастанию степени локального упорядочения.

Полученные на основе парциальных ФПР значения наиболее вероятных ближайших межатомных расстояний  $R_{1(i,j)}$  (см. табл. 1) указывают на приоритетную роль взаимодействия между атомами алюминия и ПМ в формировании структуры и свойств исследуемых тройных расплавов. При замене части атомов марганца атомами ПМ (Co или Ni) в двойных расплавах Al-Mn максимальное изменение наблюдается в парах Al-ПМ. Это указывает на присутствие ковалентной составляющей в металлической связи Al-ПМ, что согласуется с данными о химичес-

Таблица 1

Структурные параметры расплавов Al-Mn и Al-Mn-ПМ

Расплав	$T, \text{K}$	$S_1, \text{nm}^{-1}$	$S_p$	$R_1, \text{nm}$	$R_p$	$L$	$R_{1(\text{Al-Al})}$	$R_{1(\text{Al-ПМ})}$	$R_{1(\text{ПМ-ПМ})}$
$\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$	1393 $\pm 5$	30,0 $\pm 0,1$	16,7 $\pm 0,3$	0,257 $\pm 0,001$	0,46 $\pm 0,02$	0,95 $\pm 0,04$	0,263 $\pm 0,002$	0,251 $\pm 0,002$	0,268 $\pm 0,002$
$\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$	1523	28,5	18,0	0,267	0,43	0,72	0,265	0,262	0,273
$\text{Al}_{73,3}\text{Mn}_{26,7}$	1253	29,0	17,5	0,267	0,44	0,69	0,265	0,261	0,272
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$	1233	29,7	16,3	0,265	0,47	0,86	0,268	0,263	0,280
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	1353	28,3	15,8	0,269	0,49	0,65	0,269	0,268	0,278

ком взаимодействии в соответствующих кристаллических и псевдокристаллических фазах. При плавлении твердых фаз, вероятно, проходит металлизация ковалентных связей, однако определенные характеристики ковалентности остаются.

Характерной особенностью кривых СФ расплавов изученных тройных и двойных систем является наличие небольшого наплыва (предпика) в области малых значений вектора дифракции  $9-23 \text{ нм}^{-1}$  (см. фиг. 1). Присутствие предпика на кривых СФ, как правило, связывают с существованием среднего порядка в металлических расплавах. Физическая природа предпика — предмет многолетней дискуссии, однако, как правило, ее объясняют вкладом в дифракционную картину от рассеяния на некоторых структурных единицах, состоящих из нескольких атомов, пространственное положение которых является согласованным [24]. При таком подходе предпик отвечает за «межмолекулярный» тип корреляции в реальном пространстве, вклад которого в кривую рассеяния может быть оценен с помощью соотношения  $I(S) = \sin(SR_p)/(SR_p)$ . Первый максимум этой функции реализуется при значении

$$S_p R_p = 7,73, \quad (1)$$

где  $R_p$  — минимальное расстояние корреляции, соответствующее предпику;  $S_p$  — положение предпика на СФ. Протяженность  $L$

области упорядоченного расположения указанных структурных единиц рассчитывается по уравнению

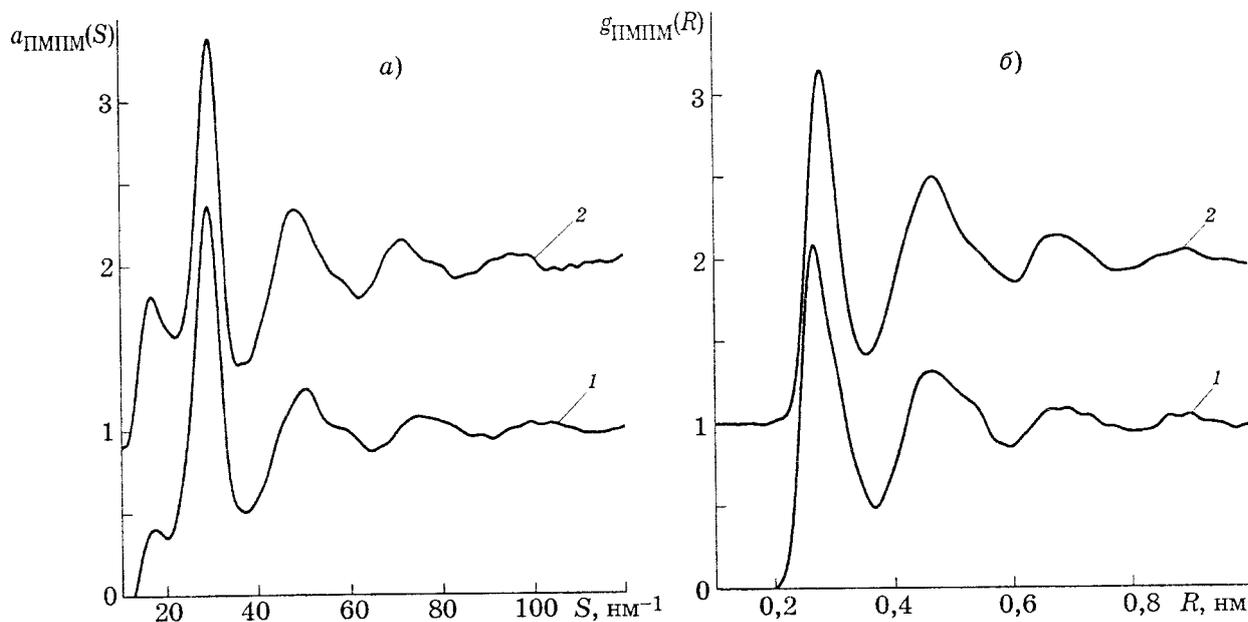
$$L = 2\pi/\Delta S_p,$$

где  $\Delta S_p$  — полуширина предпика.

Используя значения  $S_p$  (см. табл. 1) положений предпика на кривых СФ, с помощью эмпирического уравнения (1) рассчитали значения  $R_p$  для расплавов  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$  и  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,67}\text{Ni}_{5,33}$ . Полученные величины коррелируют с положением второго максимума ФПР (см. фиг. 2). Сравнение значений  $R_p$  двойных и тройных расплавов (см. табл. 1) показывает, что в пределах ошибки определения они практически совпадают. Однако в случае тройных расплавов наблюдается увеличение протяженности  $L$  области упорядоченного расположения структурных единиц, отвечающих за предпик.

Из полученных данных можно сделать вывод, что в тройных расплавах реализуется более высокий уровень структурной организации атомов как на ближних, так и на средних расстояниях по сравнению с двойными расплавами Al-Mn.

Полученные в рамках псевдодвойного приближения кривые парциальных СФ тройных расплавов свидетельствуют о присутствии предпика исключительно на кривых  $a_{\text{ПМММ}}(S)$  (фиг. 3, а). Соответствующие им парциальные ФПР, описывающие корреля-



Фиг. 3. Кривые парциальных функций  $a_{\text{ПМММ}}(S)$  (а) и  $g_{\text{ПМММ}}(R)$  (б) для расплавов  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$  при 1393 К (1) и  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,67}\text{Ni}_{5,33}$  при 1223 К (2)

ции в парах ПМ—ПМ, показаны на фиг. 3, б. Следует отметить аномально высокую интенсивность левой стороны второго максимума кривых  $g_{\text{ПМПМ}}(R)$ . Положение этого наплыва согласуется со значением расстояний минимальной корреляции между атомами ПМ ( $R_{p(\text{ПМ-ПМ})} \approx 0,46—0,47$  нм), полученных подстановкой местоположения предпика на кривых  $a_{\text{ПМПМ}}(S)$  в уравнение (1). Таким образом, наличие предпика в тройных расплавах обуславливается специфическим расположением атомов ПМ на расстояниях, которые соответствуют упорядочению на средних масштабах. Аномально высокий второй и относительно низкий первый пики на кривой  $g_{\text{ПМПМ}}(R)$  (фиг. 3, б) свидетельствует о вытеснении атомов ПМ во вторую координационную сферу, поскольку атомы ПМ преимущественно (по сравнению со стехиометрией расплава) координируются атомами алюминия. Другими словами, реализация предпика и среднего порядка в расплаве обуславливается химическим локальным упорядочением.

Для количественной характеристики химического локального порядка в расплавах использовали параметр Уоррена—Коули

$$\alpha_p = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle},$$

где  $c_i$  — атомная концентрация компонента  $i$ ;  $z_{ij}$  — координационное число атомов  $j$  вокруг атомов  $i$ ;  $\langle z \rangle = c_2(z_{11} + z_{12}) + c_1(z_{21} + z_{22})$  — среднее координационное число локального окружения атомов. Значение  $\alpha_p$  характеризует отклонение локальной концентрации атомов от стехиометрического состава. Отрицательное значение  $\alpha_p$  свидетельствует о преимущественной координации атомов одного сорта вокруг атомов другого, а поло-

жительное — о преобладающей координации атомов одного типа.

Из структурных моделей тройных расплавов были получены парциальные координационные числа и параметр Уоррена—Коули (табл. 2). Полученные значения  $\alpha_p$  свидетельствуют, что в изучаемых тройных расплавах существует химическое упорядочение, согласно которому преобладает координация между атомами Al и ПМ. Следует отметить, что тройные интерметаллические соединения, которые соответствуют исследованным расплавам, характеризуются высокой степенью химического локального порядка и интенсивным взаимодействием между атомами Al и ПМ. Следовательно, причиной предпика на кривых СФ и упорядочения атомов ПМ на средних масштабах является сохранение в расплаве некоторых особенностей межатомного взаимодействия, характерных для твердых фаз, что приводит к формированию химического ближнего порядка.

Другой особенностью кривых СФ для тройных расплавов является более выразительный по сравнению с двойными расплавами Al-Mn наплыв на правой ветви второго максимума (см. фиг. 1). В литературе такую особенность СФ связывают с наличием икосаэдрического ближнего порядка [3]. В работе [25] было показано, что наплыв на втором максимуме СФ может быть объяснен присутствием некристаллического политетраэдрического локального порядка, в котором реализуются элементы икосаэдрического упорядочения. В отличие от предпика наплыв на кривых СФ определяются не химическим упорядочением, а фактором упаковки, поскольку некристаллическая плотная упаковка реализуется за счет формирования компактных политетраэдрических кластеров.

Таблица 2

Парциальные координационные числа и параметр Уоррена—Коули для расплавов Al-Mn и Al-Mn-ПМ

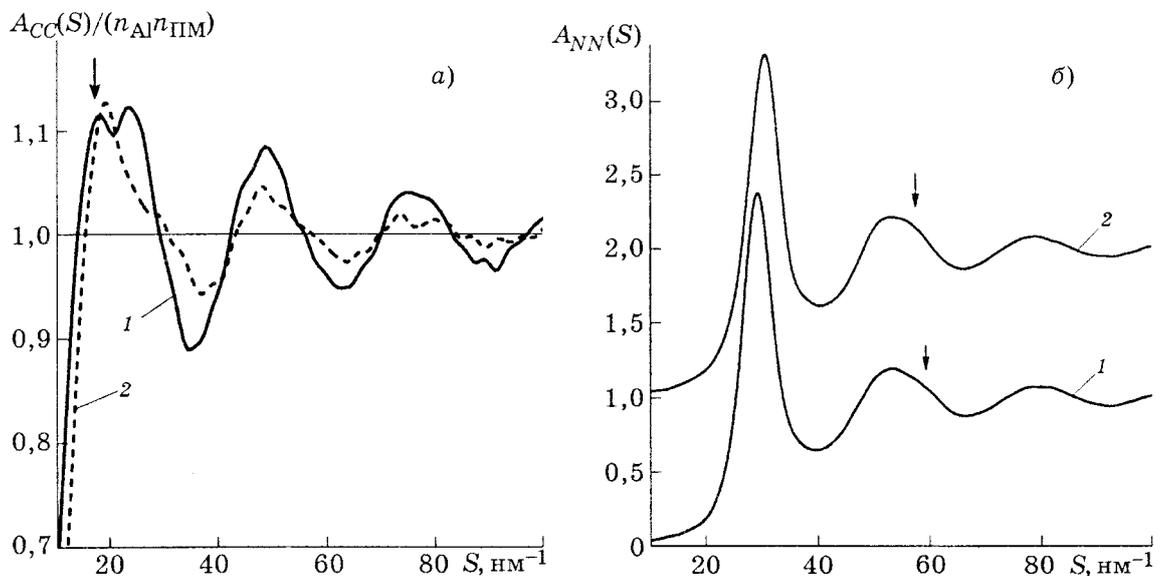
Расплав	$z_{\text{AlAl}}$	$z_{\text{AlПМ}}$	$z_{\text{ПМAl}}$	$z_{\text{ПМПМ}}$	$\alpha_p$
$\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$	8,6	4,6	9,2	4,1	-0,040
$\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$	7,7	5,25	7,9	5,15	-0,012
$\text{Al}_{73,3}\text{Mn}_{26,7}$	9,1	3,3	9,1	3,1	-0,013
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,67}\text{Ni}_{5,33}$	9,7	2,45	9,8	2	-0,032
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	9,6	2,4	9,65	2,3	-0,008

В рамках формализма Бхатиа—Торнтон [26], используя парциальные функции  $a_{AlAl}(S)$ ,  $a_{AlPM}(S)$  и  $a_{PMPM}(S)$ , мы получили парциальные СФ, которые характеризуют корреляции концентрация—концентрация ( $A_{CC}(S)$ ) и плотность—плотность ( $A_{NN}(S)$ ) (фиг. 4, а, б). Для расплава с большим содержанием переходных металлов наблюдаются более значительные осцилляции функции  $A_{CC}(S)/(n_{Al}n_{PM})$ , что указывает на более высокую степень химического локального порядка и согласуется с ранее сделанными выводами. На химическую природу предпика указывает то, что наплыв на кривых  $A_{CC}(S)$  (на фиг. 4, а указан стрелкой) попадает в область существования предпика на экспериментальных кривых СФ (см. фиг. 1).

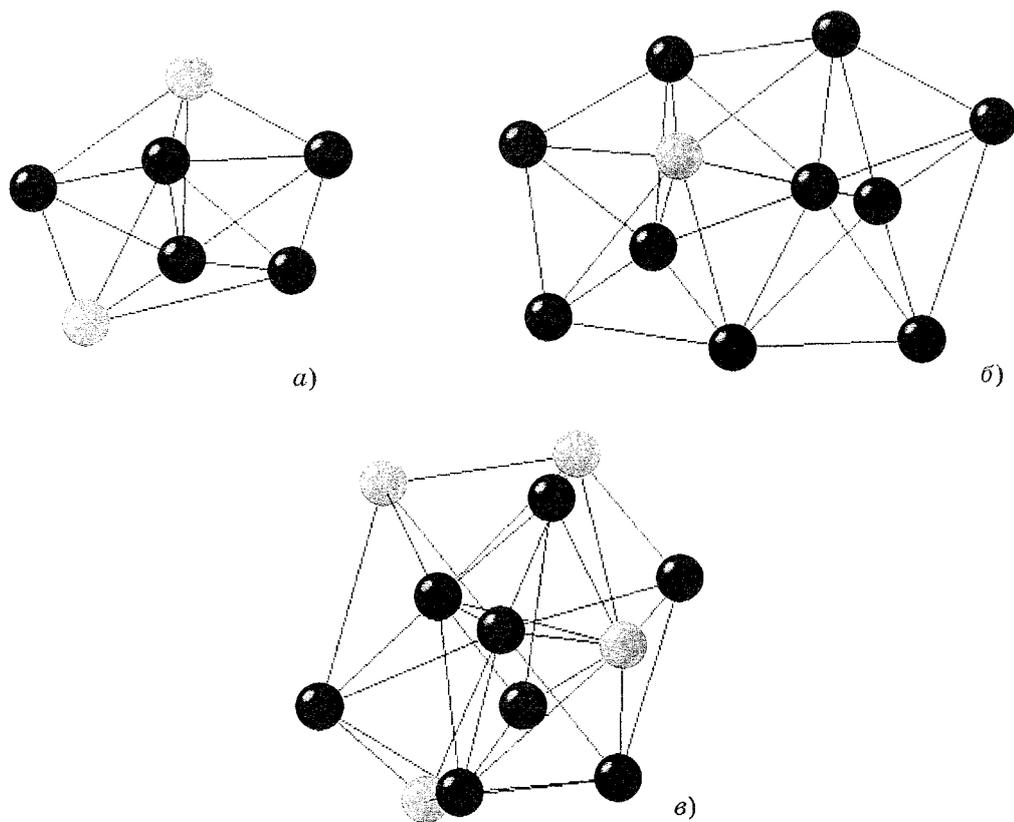
На кривых  $A_{NN}(S)$  (см. фиг. 4, б) воспроизводится характерный признак кривых СФ обоих расплавов — наплыв на правом склоне второго максимума (показано стрелками), что указывает на его топологическое происхождение. Для исследования топологии расплава (в частности некристаллической плотной упаковки) был использован метод Вороного—Делоне. Из структурных моделей выделялись политетраэдрические кластеры, которые в дальнейшем детально исследовались. Было установлено, что среди компактных политетраэдрических (которые характеризуются примерно одинаковыми линейными размерами по трем перпендикулярным направлениям) преобладают упаковки атомов

с ярко выраженной симметрией пятого порядка. Базовой единицей таких упаковок является декаэдр — пятигональная бипирамида (фиг. 5, а), которая является элементом локального икосаэдрического упорядочения. Более сложные фигуры образуются за счет объединения нескольких декаэдров в одно целое (фиг. 5, б, в). Следует отметить, что содержание атомов в указанных политетраэдрических кластерах составляет 11,1% для  $Al_{80}Mn_{14,7}Ni_{5,3}$ , 9,5% для  $Al_{80}Mn_{20}$ , 8,4% для  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ , 7,6% для  $Al_{73,3}Mn_{26,7}$  и 7,0% для  $Al_{60}Mn_{40}$ . Полученный результат показывает, что с увеличением содержания переходного металла в двойных и тройных расплавах содержание атомов в компактных политетраэдрических кластерах уменьшается. В то же время при переходе от двойных к тройным расплавам наблюдается увеличение числа атомов, которые участвуют в формировании кластеров указанного типа.

Политетраэдрические кластеры также характеризуются наличием химического локального упорядочения, согласно которому в локальном окружении атомов ПМ преимущественно (по сравнению со стехиометрией) локализуются атомы алюминия. Следует отметить, что интенсивное взаимодействие (наличие более коротких связей) между атомами определенных типов в расплаве и политетраэдрическое упорядочение, как правило, плохо согласуются между собой. Чем больше влияние первого, тем меньше реализует-



Фиг. 4. Кривые парциальных функций СФ  $A_{CC}(S)/(n_{Al}n_{PM})$  (а) и  $A_{NN}(S)$  (б) для расплавов  $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$  при 1393 К (1) и  $Al_{80}Mn_{14,67}Ni_{5,33}$  при 1223 К (2)



Фиг. 5. Компактные политетраэдрические кластеры, выделенные из расплава  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$ : *a* — декаэдр; *b* — объединение двух декаэдров; *в* — почти завершенный икосаэдр (черным обозначены атомы алюминия, серым — атомы ПМ)

ся второе [25]. В нашем рассмотрении это подтверждается меньшим количеством политетраэдрических кластеров в случае расплава, где интенсивность взаимодействия атомов выше, нежели для  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$ . Однако для тройных расплавов наблюдается согласование этих типов упорядочения (особенно для расплава  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$ ), один из которых возникает в результате интенсивного взаимодействия между атомами алюминия и переходного металла, а другой является следствием реализации плотной упаковки в металлических расплавах.

Расплав  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$  отвечает интерметаллическому соединению  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$  [10], которое является кристаллическим аппроксимантом близкой по составу псевдокристаллической фазы [11]. Локальный порядок фазы  $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$  характеризуется наличием элементов икосаэдрической симметрии наряду с присутствием четкого химического локального упорядочения. Например, координационным полиэдром атомов Mn (1), Mn (3) и Ni является икосаэдр, в вершинах которого находятся только атомы алюминия; един-

ственное исключение — икосаэдр  $[\text{NiAl}_{11}\text{Ni}]$ . Координационные полиэдры атомов алюминия имеют 10—13 вершин и являются производными пентагональной призмы. Следует отметить, что расплав такого же состава также характеризуется элементами икосаэдрического упорядочения и химическим локальным упорядочением. Конечно, они менее четко выражены, поскольку размыты тепловым движением атомов в расплаве, однако можно говорить о корреляции между локальным упорядочением в твердой и жидкой фазах.

**Выводы.** 1. Зафиксировано наличие особенностей на экспериментальных кривых структурного фактора (СФ) для расплавов  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}$  и  $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$  в виде предпика и асимметрии второго максимума. Показано, что причина возникновения предпика — химическое упорядочение атомов, а асимметрия второго максимума обусловлена присутствием политетраэдрических кластеров с выраженной симметрией пятого порядка.

2. Показано, что частичная замена атомов марганца в двойных расплавах Al-Mn атомами кобальта или никеля приводит к бо-

лее высокому уровню структурной организации на ближних и средних расстояниях, что проявляется в увеличении размеров области упорядочения, сокращении ближайшего расстояния Al—ПМ, увеличении интенсивности предпика и асимметрии второго максимума на кривых СФ.

3. Обнаружена корреляция между ближним порядком жидких и твердых фаз тройных сплавов, что проявляется в сохранении характера локального химического упорядочения атомов, наличии ковалентной составляющей в межатомном взаимодействии Al—ПМ и политетраэдрических упаковок атомов с элементами икосаэдрической симметрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maret, M.* Composition dependence of topological and chemical orders in liquid  $Al_{1-x}(Mn_y(FeCr)_{1-y})_x$  alloys by neutron diffraction / M. Maret, P. Chieux, J.M. Dubois, A. Pasturel // *J. Phys. Condens. Matter*. 1991. V.3. №16. P.2801—2818.
2. *Jakse, N.* Modeling the structural, dynamical, and magnetic properties of liquid  $Al_{1-x}Mn_x$  ( $x = 0,14; 0,2; 0,4$ ): A first-principles investigation / N. Jakse, A. Pasturel // *Phys. Rev. B*. 2007. V.76. 024207 (8 p.).
3. *Holland-Moritz, D.* Short-range order in undercooled melts forming quasicrystals and approximants / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet [et al.] // *J. Alloys Comp.* 2002. V.342. P.77—81.
4. *Поляков, А.А.* Строение расплава алюминий—никель / А.А. Поляков, Э.М. Керн, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. 1996. №1. С.16—24.
5. *Egry, I.* Chemical short-range order in liquid Al-Ni alloys / I. Egry, L. Hennem, M. Kehr [et al.] // *J. Chem. Phys.* 2008. V.129. 064508 (5 p.).
6. *Holland-Moritz, D.* Melting entropy of Al-based quasicrystals / D. Holland-Moritz, I.R. Lu, G. Wilde [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V.250—252. P.829—832.
7. *Роик, А.С.* Исследование ближнего и среднего порядков в расплавах Al-Mn / А.С. Роик, С.Н. Галушко, А.В. Самсонников [и др.] // *Металлы*. 2009. №3. С.25—33.
8. *Krajci, M.* Covalent bonding and bandgap formation in ternary transition-metal di-aluminides:  $Al_4MnCo$  and related compounds / M. Krajci, J. Hafner // *J. Phys. : Condens. Matter*. 2002. V.14. №30. P.7201—7219.
9. *Krajci, M.* Covalent bonding and bandgap formation in transition-metal aluminides: di-aluminides of group VIII transition metals / M. Krajci, J. Hafner // *J. Phys. : Condens. Matter*. 2002. V.14. №23. P. 5755—5784.
10. *Robertson, K.* The determination of the crystal structure of  $Ni_4Mn_{11}Al_{60}$  / K. Robertson // *Acta Crystallogr.* 1954. V.7. №6—7. P.494—497.
11. *Raghavan, V.* Al-Mn-Ni (aluminum-manganese-nickel) / V. Raghavan // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. V.27. №5. P.493—496.
12. *Шпак, А.П.* Структурные особенности расплавов оксидных систем / А.П. Шпак, В.Э. Сокольский, В.П. Казимиров, С.Ю. Смык. — Киев : Академперіодика, 2003. 137 с.
13. *Vol, W.* The use of balanced filters in X-ray diffraction / W. Vol // *J. Sci. Instr.* 1967. V.44. №9. P.736—739.
14. *Авдюхина, В.М.* Рентгенография : спецпрактикум / В.М. Авдюхина, Д. Батсурь, В.В. Зубенко [и др.]; под общ. ред. А.А. Кацнельсона. — М. : Изд-во МГУ, 1986.
15. *Лашко, А.С.* Рентгенографическое определение функции атомного распределения в многоатомной жидкости / А.С. Лашко // *Вопр. физики металлов и металловедения*. 1955. №6. С.66—69. — [Сб. тр. АН УССР].
16. *Plevachuck, Yu.* Density and atomic volume in liquid Al-Fe and Al-Ni binary alloys / Yu. Plevachuck, I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, I. Kaban // *Intern. J. Mater. Res.* 2007. V.98. №2. P.107—111.
17. *Аюшина, Г.Д.* Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с кобальтом и никелем / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // *ЖФХ*. 1969. Т.43. №11. С.2756—2760.
18. *MacGreevy, R.L.* Reverse Monte-Carlo modeling / R.L. MacGreevy // *J. Phys. Condens. Matter*. 2001. V.13. №46. P.R877—913.
19. *Медведев, Н.Н.* Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.
20. *Roik, O.S.* Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys / O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskii // *J. Mol. Liq.* 2009. V.145. P.129—134.
21. *Баталин, Г.И.* Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия / Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова, В.П. Казимиров. — М. : Металлургия, 1983. 160 с.
22. *Huang, W.* An assessment of the Co-Mn system / W. Huang // *Calphad*. 1989. V.13. №3. P.231—242.
23. *Баталин, Г.И.* Термодинамические свойства двойных жидких сплавов Mn-Ni / Г.И. Баталин, В.А. Стукало, Н.Я. Нецименко [и др.] // *ЖФХ*. 1981. Т.55. №10. С.2469—2471.
24. *Elliot, S.R.* The origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses and liquids / S.R. Elliot // *J. Phys. : Condens. Matter*. 1992. V.4. №38. P.7661—7678.
25. *Roik, O.S.* Investigation of the particular features of the structure factor of liquid Al-based alloys / O.S. Roik, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev // *J. Mol. Liq.* 2011. V.161. №2. P.78—84.
26. *Bhatia, A.B.* Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys / A.B. Bhatia, D.E. Thornton // *Phys. Rev. B : Solid State*. 1970. V.2. №8. P.3004—3012.