

УДК 539.266; 538.214

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ПОРЯДКА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Cu-Fe, СООТВЕТСТВУЮЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗАМ

©2012 г. А.С. Роиц, С.Н. Галушко, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский

*Киевский национальный университет (КНУ) им. Т. Шевченко**E-mail: Sasha78@univ.kiev.ua**Поступила в редакцию 17 января 2011 г.*

Исследован локальный порядок в расплавах  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  и  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$ , состав которых соответствует тетрагональной  $\tau_2$ - и квазикристаллической фазам. Проведены высокотемпературное рентгенодифракционное исследование и моделирование структуры тройных расплавов с помощью метода обратного Монте-Карло при разных температурах. Анализ структурных моделей расплавов проведен с использованием метода полиэдров Вороного и симплексов Делоне. Детально обсуждены две характерные особенности кривых структурного фактора: плечо на втором максимуме и предпик на левом склоне главного максимума. Показано, что предпик на кривых структурного фактора в области значений вектора дифракции  $11-22 \text{ nm}^{-1}$  обусловлен химической природой локального упорядочения атомов, а высокоугловой наплыв на втором максимуме — присутствием в расплаве политетраэдрических кластеров икосаэдрического типа.

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

Интерес к исследованию структуры расплавов Al-Cu-Fe обусловлен в первую очередь тем, что в этой системе впервые получены большие икосаэдрические квазикристаллы состава  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  размером несколько десятков микрометров [1, 2]. В качестве основной квазикристаллическая фаза была получена методом быстрой закалки расплава в концентрационной области с содержанием 16—24 ат. % Cu и 11—17 ат. % Fe. Результаты первых работ указывали на высокую термическую стабильность полученных квазикристаллов, сохранявших структуру при длительном отжиге при 1118 К [2]. По данным работы [3] i-фаза в чистом виде может быть получена после отжига сплавов при 1073 К в интервале составов  $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}-Al_{61,75}Cu_{25,5}Fe_{12,75}$ . Отжиг образцов состава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  при 1073 К в течение 14 ч приводит к образованию квазикристаллов размером ~ 100 мкм. В работах [3, 4] подтверждена идентичность полученной i-фазы фазе  $\psi - Al_6Cu_2Fe$  ( $Al_{66,7}Cu_{22,2}Fe_{11,1}$ ), открытой, но не идентифицированной в 1939 г. [5].

Одной из особенностей новой фазы было ее необычно высокое электросопротивление на уровне 3000 мкОм·см [6], обусловленное, как было показано в дальнейшем, преимущественно ковалентной природой межатомных связей, что приводит к появлению псевдощели на кривой плотности состояний электронов вблизи уровня Ферми [7]. Высокая стабильность i-фазы определяется высокой степенью упорядочения атомов, что приводит к интенсивным и узким пикам на рентгеновских дифрактограммах [2, 3, 8]. Характерными особенностями интерметаллидных фаз в окрестности i-фазы являются наличие в их структуре пентагональных единиц и большие размеры элементарной ячейки [9, 10].

Считается, что в стабилизации квазикристаллов существенную роль играет электронная концентрация  $e/a$ , что позволяет отнести их к фазам Юм-Розери [6, 7]. Если принять для икосаэдрической фазы  $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ , что вклад валентных электронов составляет  $N_{Al} = 3$ ,  $N_{Cu} = 1$ ,  $N_{Fe} = -2$ , то значение  $e/a = 1,86$ , а линия, вдоль которой сохраняется это значение, определяется урав-

нением  $C_{Fe} = 0,23 - 0,40C_{Cu}$ . Вместе с тем, как показано в работе [11], определенную роль в стабилизации квазикристаллов играет энтропия смешения, которая возрастает с увеличением числа компонентов сплава. Этим и объясняется приоритетность образования квазикристаллов в трехкомпонентных сплавах по сравнению с двухкомпонентными.

Поскольку квазикристаллы получают путем охлаждения расплава (быстрого или медленного), представляет интерес исследование структуры последних. К сожалению, детальные исследования структуры расплавов системы Al-Cu-Fe из области составов, образующих квазикристаллы, отсутствуют, за исключением работы [12], в которой представлены кривые структурного фактора (СФ) для расплава  $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$  при температурах выше и ниже температуры плавления. Наличие плеча на высокоугловой ветви второго максимума СФ трактуется в соответствии с работой [13] как свидетельство икосаэдрического ближнего порядка (ИБП). Еще одной особенностью полученных кривых является наличие предпика на малоугловой части первого максимума, свидетельствующего о наличии среднего порядка в расплавах. Непрямое доказательство существования ИБП — результаты исследования величины относительно переохладения  $\Delta T/T_L$  ( $\Delta T = T_L - T$ , где  $T_L$  — температура линии ликвидуса) расплавов Al-Cu-Fe из области составов, образующих икосаэдрическую фазу [14—17]. Наименьшее значение  $\Delta T/T_L$  реализуется в случае образования из переохлажденного расплава *i*-фазы, что указывает на структурное соответствие расплава и твердой фазы, обеспечивающее наименьшее значение энергетического барьера в процессе зародышеобразования.

В данной работе представлены результаты исследования локальной структуры расплавов  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  и  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$ , составы которых соответствуют тетрагональной  $\tau_2$ -фазе ( $Al_7Cu_2Fe$ ) и квазикристаллической *i*-фазе. Детально рассматриваются и обсуждаются особенности кривых структурного фактора, полученных с помощью рентгенодифракционного метода: предпик и высокоугловой наплыв на втором максимуме. Рассматривается природа и температурная зависимость локального упорядочения атомов.

### Материалы и методика эксперимента.

Образцы сплавов готовили из особолистого алюминия марки А999, электролитических железа и меди (99,8%) путем сплавления компонентов в электродуговой печи КПТМ-2 с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде очищенного аргона. Изменение массы образцов в процессе выплавки не превышало 0,2%.

Рентгенодифракционные исследования жидких сплавов проводили в среде очищенного гелия при температурах, на ~ 50 К превышающих линию ликвидуса:  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  — 1403 К и  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$  — 1373 К. Формирующий квазикристаллы расплав  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$  дополнительно исследовали при 1293 (переохлажденное состояние), 1473 и 1573 К. Кривые интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных от свободной поверхности расплава, были получены на автоматическом ( $\theta-\theta$ )-дифрактометре с использованием  $MoK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,071069$  нм). Монохроматизация излучения осуществлялась парой дифференциальных сбалансированных фильтров из  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ , расположенных в дифрагированном пучке. Схема ( $\theta-\theta$ )-дифрактометра и методика проведения высокотемпературного дифракционного эксперимента описаны в работе [18]. При обработке экспериментальных кривых интенсивности учитывали поправки на поляризацию и угловую зависимость некогерентного рассеяния [19]. Нормировку кривых интенсивности проводили по уравнению Вайнштейна с использованием атомных факторов, исправленных на аномальную дисперсию [20]. Расчет кривых структурного фактора  $S(Q)$  ( $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  — значение вектора дифракции;  $\theta$  — половина угла рассеяния) и функции парного распределения атомов  $g(R)$  (ФПР) в расплавах выполнен по методике, описанной в работе [21].

Анализ положения предпика  $Q_p$  и первого максимума  $Q_1$  на экспериментальных кривых СФ проводили путем их выделения из общей кривой с использованием функции псевдо-Войта. Для приблизительной оценки вклада упорядочения, соответствующего предпику относительно локального упорядочения в расплавах, рассчитывалось значение  $W = A_p/(A_p + A_1)$ , где  $A_p$  и  $A_1$  — значения площадей предпика и первого максимума кривых СФ соответственно. Количественная оценка расстояния корреляции  $R_p$  между

Параметры ближнего порядка в расплавах системы Al-Cu-Fe

Состав расплава	T, K	$Q_1$ , нм <sup>-1</sup>	$R_1$ , нм	$Q_p$	W, %	$R_p$	$R_{AlAl}$	$R_{CuCu}$	$R_{FeFe}$
Al <sub>70</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>10</sub>	1403	29,1±0,1	0,262±0,002	17,5±0,5	14	0,44±0,015	0,267±0,004	0,255±0,004	0,277±0,004
Al <sub>61,9</sub> Cu <sub>25,4</sub> Fe <sub>12,7</sub>	1293	29,5	0,255	15,1	15	0,51	0,265	0,249	0,263
	1373	29,3	0,256	16,6	16	0,47	0,264	0,250	0,263
	1473	29,5	0,256	16,5	11	0,47	0,264	0,250	0,263
	1573	29,5	0,254	17,2	9	0,45	0,264	0,249	0,263

атомами в расплаве, которое определяет положение предпика  $Q_p$ , осуществлена с помощью эмпирического уравнения Эренфеста [22]:

$$R_p Q_p = 1,23 \cdot 2\pi. \quad (1)$$

Моделирование структуры расплавов проведено методом обратного Монте-Карло (ОМК) [23] с использованием полученных кривых СФ. Для каждого сплава исходная конфигурация содержала 10 000 атомов, которые случайным образом размещались в основной кубической ячейке. Размеры ячеек согласовывались с плотностью расплава при температуре исследования (табл. 1). Плотность тройных расплавов рассчитывалась с использованием экспериментальных значений атомной плотности двойных расплавов Al-Cu [24] и Al-Fe [25, 26] по уравнению

$$\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Fe}_y) = \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Cu}_{x+y}) x / (x + y) + \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_{x+y}) y / (x + y).$$

Значения расстояния ближайшего подхода для односортовых атомов составили  $\sigma_{AlAl} = 0,235$ ,  $\sigma_{CuCu} = \sigma_{FeFe} = 0,21$  нм, они были взяты из экспериментальных кривых  $g(R)$  расплавов чистых металлов как точка пересечения левой ветви первого максимума с осью абсцисс. В случае разносортовых атомов были учтены результаты нейтронографических и EXAFS исследований [27, 28], в которых показано, что в расплавах алюминия с 3d-переходными металлами (ПМ) реализуется наименьшее расстояние между атомами Al и ПМ, в связи с чем  $\sigma_{AlCu} = \sigma_{AlFe} = \sigma_{CuFe} = 0,21$  нм.

Из полученных структурных моделей рассчитывали парциальные характеристики расплавов:  $S_{ij}(Q)$  — парциальные СФ;  $g_{ij}(R)$  —

парциальные ФПР и  $R_{ij}$  — ближайшие межатомные расстояния. По данным [29] примарный СФ трехкомпонентного расплава определяется вкладом шести парциальных СФ:  $S_{AlAl}(Q)$ ,  $S_{AlCu}(Q)$ ,  $S_{AlFe}(Q)$ ,  $S_{CuCu}(Q)$ ,  $S_{CuFe}(Q)$  и  $S_{FeFe}(Q)$ . Поскольку атомные факторы рассеяния для железа и меди имеют близкие значения, использование метода ОМК для выделения  $S_{AlCu}(Q)$ ,  $S_{AlFe}(Q)$ ,  $S_{CuCu}(Q)$ ,  $S_{CuFe}(Q)$  и  $S_{FeFe}(Q)$  из данных одного рентгенодифракционного эксперимента является некорректной процедурой. В связи с этим было использовано квазидвойное приближение, согласно которому компонентами сплавов были алюминий и ПМ, т.е. Cu + Fe. В рамках использованного приближения парциальные функции  $S_{AlПМ}(Q)$  и  $S_{ПМПМ}(Q)$  рассчитывались из уравнений:

$$S_{AlПМ}(Q) - 1 = \frac{c_{Cu} f_{Cu}(Q) (S_{AlCu}(Q) - 1)}{(c_{Cu} f_{Cu}(Q) + c_{Fe} f_{Fe}(Q))} + \frac{c_{Fe} f_{Fe}(Q) (S_{AlFe}(Q) - 1)}{(c_{Cu} f_{Cu}(Q) + c_{Fe} f_{Fe}(Q))},$$

$$S_{ПМПМ}(Q) - 1 = \frac{c_{Cu}^2 f_{Cu}^2(Q) (a_{CuCu}(Q) - 1)}{(c_{Cu} f_{Cu}(Q) + c_{Fe} f_{Fe}(Q))^2} + \frac{2c_{Cu} c_{Fe} f_{Cu}(Q) f_{Fe}(Q) (S_{CuFe}(Q) - 1)}{(c_{Cu} f_{Cu}(Q) + c_{Fe} f_{Fe}(Q))^2} + \frac{c_{Fe}^2 f_{Fe}^2(Q) (S_{FeFe}(Q) - 1)}{(c_{Cu} f_{Cu}(Q) + c_{Fe} f_{Fe}(Q))^2},$$

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

Для анализа корреляций концентрация—концентрация и плотность—плотность, которые непосредственно связаны с характером

упорядочения атомов в расплаве, использовался метод Бхатиа—Торнтонна [30]. В рамках указанного формализма рассчитаны парциальные СФ  $A_{NN}(Q)$ ,  $A_{CC}(Q)$  с использованием функций  $S_{AlAl}(Q)$ ,  $S_{AlPM}(Q)$  и  $S_{PMPM}(Q)$ :

$$A_{NN}(Q) = c_{Al}^2 S_{AlAl}(Q) + c_{PM}^2 S_{PMPM}(Q) + 2c_{Al}c_{PM} S_{AlPM}(Q),$$

$$A_{CC}(Q) = c_{Al}c_{PM} \left\{ 1 + c_{Al}c_{PM} [S_{AlAl}(Q) + S_{PMPM}(Q) - 2S_{AlPM}(Q)] \right\}.$$

Локальную структуру полученных моделей расплавов исследовали с помощью метода Вороного—Делоне [31]. Пространство структурных моделей разбивали на полиэдры Вороного (ПВ) с последующим расчетом их метрических и топологических параметров. Поскольку полиэдр Вороного, построенный вокруг любого атома исследуемой конфигурации, является геометрическим образом его локального окружения, распределения характеристик ПВ количественно характеризуют локальный порядок анализируемой модели. Следующим этапом анализа структурных моделей расплавов было разбиение их пространства на симплексы Делоне (СД — элементарные пустоты в атомной конфигурации). Характерным свойством металлических расплавов [32] является наличие в них большого количества СД, по форме близких к правильному тетраэдру. Эти СД объединяются гранями и формируют некристаллические кластеры разной морфологии: линейные, ветвистые, содержащие пентагональные кольца. Для количественного анализа формы симплексов использовали меру тетраэдричности

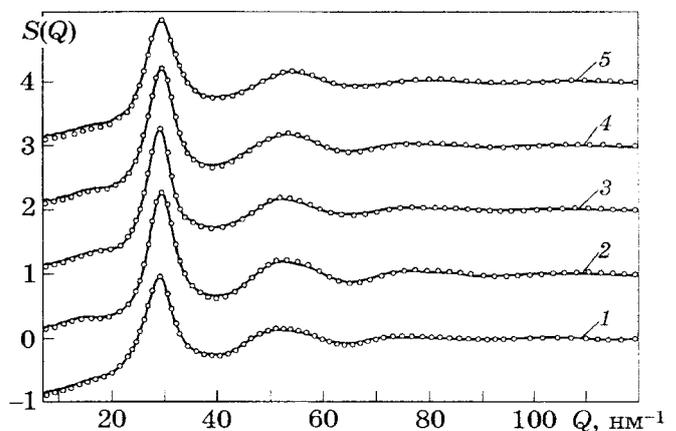
$$T = \frac{1}{15l_0^2} \sum_{i \neq j} (l_i - l_j)^2, \quad (2)$$

где  $l_i$ ,  $l_j$  — длины ребер СД;  $l_0$  — средняя длина ребер. Для совершенного тетраэдра значение меры тетраэдричности  $T$  равно нулю, при увеличении степени искажения симплекса значение  $T$  возрастает. Граничное значение  $T$  для симплексов, относящихся к классу слабдеформированных тетраэдров, равно 0,018 [31].

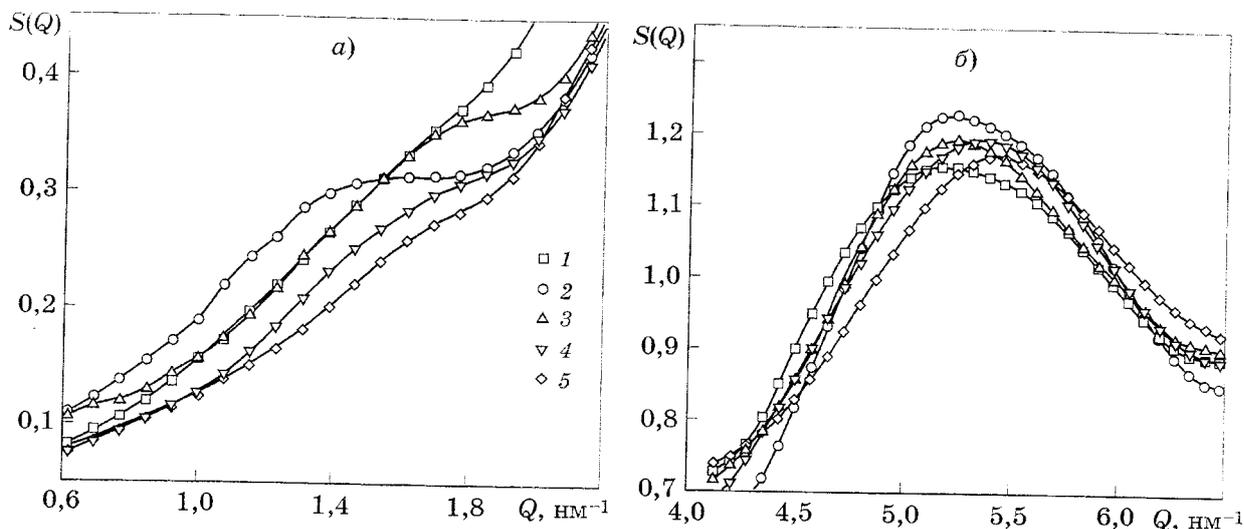
**Результаты исследования и их обсуждение.** На фиг. 1 приведены экспериментальные и модельные кривые СФ для расплавов  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  и  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$ . Характерные особенности кривых проявляются в наличии предпика в области малых значений вектора дифракции и наплыва на высокоугловой ветви второго максимума, что коррелирует с результатами работы [12], где аналогичные особенности присутствуют на кривых СФ расплава  $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$  при температурах 1090, 1225 и 1325 К.

Наличие предпика (т.е. дополнительного максимума в области малых значений вектора дифракции) на кривых СФ свидетельствует о существовании 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 ближайшего окружения атомов, соответствует так называемый средний порядок [33]. Наличие асимметрии второго максимума СФ обычно связывают с присутствием икосаэдрического упорядочения атомов в расплаве [13, 27].

Наиболее заметно предпик и наплыв реализуются для расплава  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$  при температуре 1293 К. С повышением температуры обе особенности кривых СФ размываются и исчезают (фиг. 2, а, б). При этом наплыв на втором максимуме кривых СФ оказывается более чувствительным к перегреву расплава, нежели предпик. Для расплава  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$  при температуре на 150 К



Фиг. 1. Экспериментальные (точки) и модельные (линии) кривые СФ для расплавов:  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  при 1403 К (1),  $Al_{61,9}Cu_{25,4}Fe_{12,7}$  при 1293 (2), 1373 (3), 1473 (4) и 1573 К (5)



Фиг. 2. Экспериментальные кривые СФ для расплавов  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  при 1403 К (1),  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при 1293 (2), 1373 (3), 1473 (4) и 1573 К (5) в области предпика (а) и второго максимума (б)

выше линии ликвидуса наплыв на втором максимуме отсутствует при сохранении предпика. Это может свидетельствовать о большей стабильности структурных образований, ответственных за предпик, по сравнению со структурными причинами, вызывающими наличие наплыва на втором максимуме.

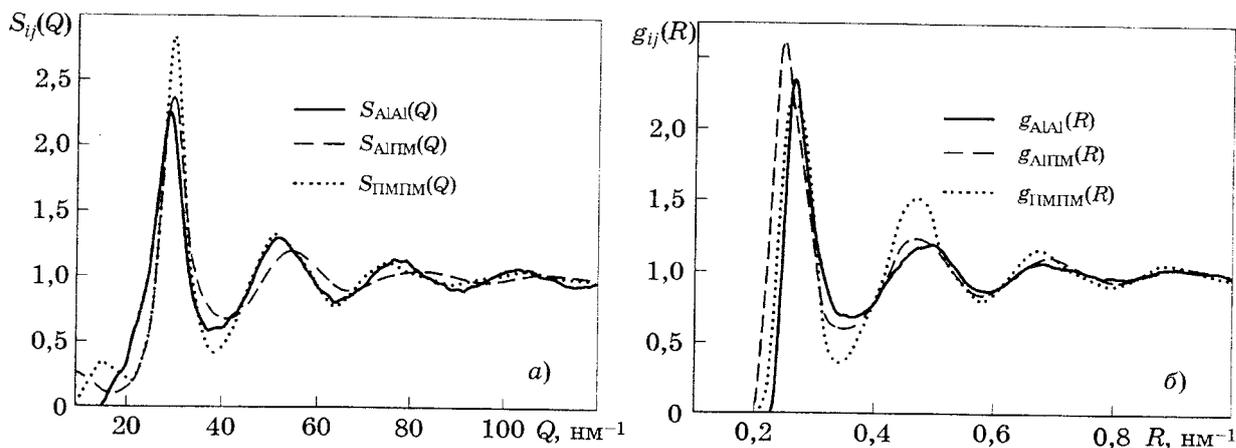
Местоположение предпика  $Q_p$  (см. табл. 1) заметно зависит от состава расплава и температуры исследования, а именно: увеличение содержания алюминия и повышение температуры сдвигает предпик в сторону больших значений вектора дифракции. Одновременно при повышении температуры расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  происходит уменьшение расстояния корреляции  $R_p$ , ответственного за появление предпика. Наиболее заметное сокращение  $R_p$  наблюдается при повышении температуры от 1293 (на ~ 30 К ниже температуры ликвидуса  $T_L$ ) до 1373 К ( $T_L + 50$ ). В то же время уменьшение величины  $W$  происходит при более высоких температурах: 1473 ( $T_L + 150$ ) и 1573 К ( $T_L + 250$ ).

В табл. 1 приведены значения наиболее вероятного ближайшего межатомного расстояния  $R_1$ , отвечающего положению первого максимума на кривой  $g(R)$ . Можно отметить сокращение  $R_1$  при уменьшении содержания алюминия в расплаве, что согласуется с данными для двойных Al-Ni, Al-Co [34], Al-Cu [35] и тройных Al-Ni-Co [36], Al-Cu-Co [37] расплавов алюминия с 3d-металлами. Несколько необычной является температурная зависимость положения первого максимума кривых ФПР для расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$ :

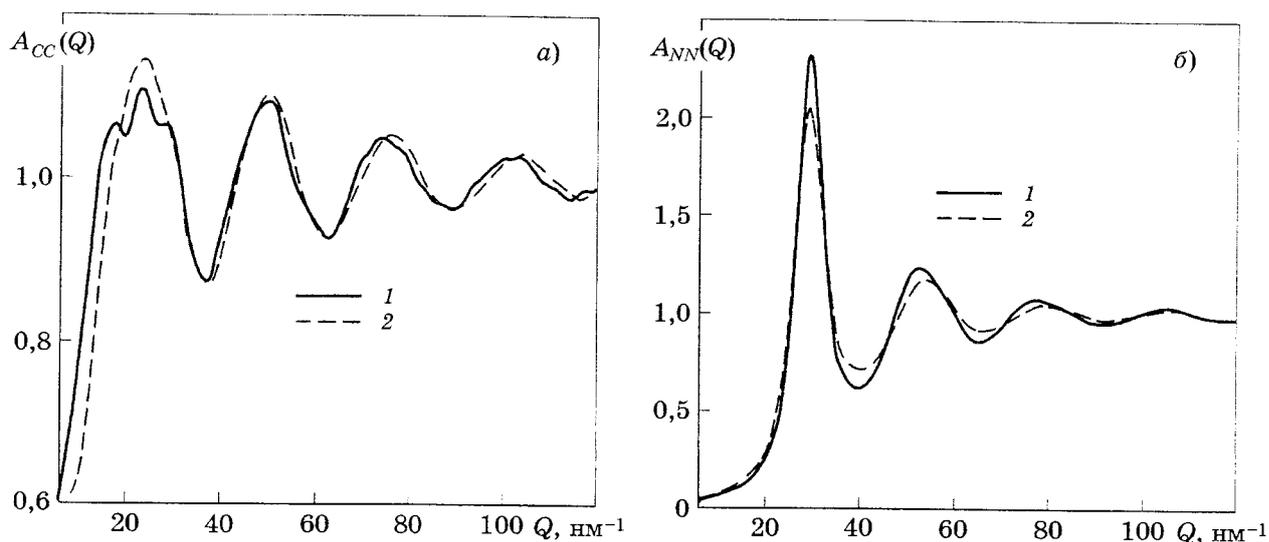
с повышением температуры от 1293 до 1473 К значение  $R_1$  практически не изменяется и даже уменьшается при 1573 К (см. табл. 1).

Для объяснения этого факта были использованы парциальные характеристики расплава, рассчитанные из структурных моделей, корректность которых подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и модельных кривых СФ (фиг. 1) даже в таких нюансах, как воспроизведение предпика и асимметричной формы второго максимума. Из парциальных кривых  $g_{ij}(R)$  рассчитывались значения наиболее вероятных ближайших межатомных расстояний  $R_{ij}$  (табл. 1). Согласно полученным данным наименьшее значение характерно для пар Al-ПМ, что свидетельствует о приоритетности взаимодействия между атомами Al и ПМ и его определяющем влиянии на структуру расплавов. Следует заметить, что в отличие от  $R_{\text{AlAl}}$  и  $R_{\text{AlПМ}}$  значения  $R_{\text{ПМПМ}}$  проявляют сильную зависимость от температуры. Таким образом, уменьшение  $R_1$  с повышением температуры расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  связано с сокращением расстояний между атомами ПМ.

Было обнаружено, что предпик реализуется только на кривых  $S_{\text{ПМПМ}}(Q)$ , характеризующих корреляции ПМ-ПМ (фиг. 3, а). Этот результат находится в согласии с данными, полученными ранее для двойных (Al-Ni, Al-Co, Al-Cu) и тройных (Al-Ni-Co, Al-Cu-Co) расплавов методом ОМК [34–37]. Существование предпика на кривых  $S_{\text{ПМПМ}}(Q)$



Фиг. 3. Парциальные СФ (а) и ФПР (б) для расплава  $\text{Al}_{61.9}\text{Cu}_{25.4}\text{Fe}_{12.7}$  при 1293 К



Фиг. 4. Парциальные СФ  $A_{\text{CC}}(S)$  (а) и  $A_{\text{NN}}(S)$  (б) для расплава  $\text{Al}_{61.9}\text{Cu}_{25.4}\text{Fe}_{12.7}$  при 1293 (1) и 1373 К 2)

подтверждается также результатами нейтронодифракционных экспериментов [27, 38] и МД-моделирования<sup>1</sup> [39]. Расчет расстояния корреляции  $R_p$ (ПМ-ПМ), дающего вклад в предпик, проведен по уравнению (1) с использованием положения предпика на кривых  $S_{\text{PMPM}}(Q)$ . Полученные значения  $R_p$ (ПМ-ПМ) лежат в диапазоне 0,42—0,5 нм, что коррелирует с положением второго максимума кривой  $g_{\text{PMPM}}(R)$  (фиг. 3, б), высота которого значительно превышает высоту аналогичного максимума кривых  $g_{\text{AlPM}}(R)$  и  $g_{\text{AlAl}}(R)$ . Из этого следует, что средний порядок в расплавах

<sup>1</sup>Моделирование с помощью метода молекулярной динамики.

$\text{Al-Cu-Fe}$  обусловлен корреляцией в расположении атомов переходных металлов. Для выяснения возможной причины возникновения среднего порядка была исследована его взаимосвязь с характером локального атомного упорядочения.

На фиг. 4, а, б показаны кривые  $A_{\text{CC}}(Q)$  и  $A_{\text{NN}}(Q)$  для расплава  $\text{Al}_{61.9}\text{Cu}_{25.4}\text{Fe}_{12.7}$  при 1293 и 1373 К. Можно отметить, что первый пик  $A_{\text{CC}}(Q)$  частично попадает в область существования предпика (см. фиг. 4, а). При повышении температуры предпик уменьшается и одновременно понижается левое плечо первого максимума  $A_{\text{CC}}(Q)$ . Поскольку кривая  $A_{\text{CC}}(Q)$  отвечает за корреляции концентрация—концентрация, можно говорить о взаимосвязи предпика и химической природы локального порядка. Дополнительно

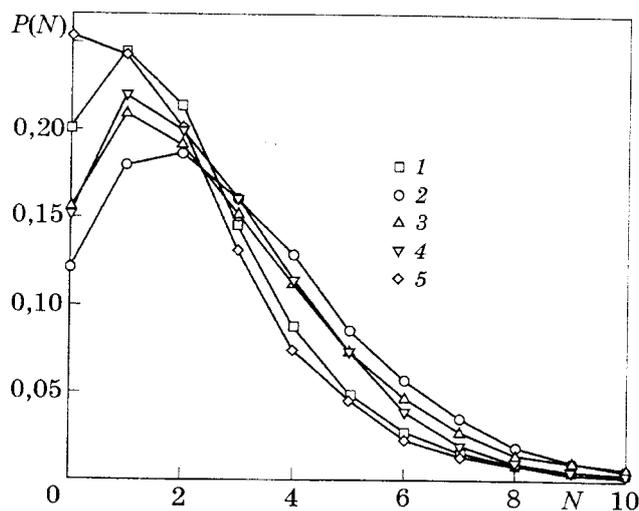
был рассчитан параметр Уоррена—Коули  $\alpha_p$ , который позволяет количественно оценить тип локального порядка. Для расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при 1293 К параметр  $\alpha_p = -0,021$ , а при 1573 К он составляет 0,004. Отрицательное значение  $\alpha_p$  свидетельствует о преимущественной координации атомов противоположного сорта вокруг выбранного, т.е. о наличии химического упорядочения атомов, а значение, близкое к нулю, — о его отсутствии.

Состав исследованных расплавов соответствует области существования тетрагональной  $\tau_2$ -фазы ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ) и квазикристаллической  $i$ -фазы, которые характеризуются наличием интенсивного взаимодействия между атомами Al и ПМ, а также химического локального порядка. Например, в структуре  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (пр. гр.  $P4mnc$ ,  $a = b = 0,6336$ ,  $c = 1,487$  нм) [40] наиболее короткие расстояния реализуются между атомами Al и ПМ (0,248—0,252 нм), а ближайшее расстояние между атомами алюминия составляет 0,273 нм. В отношении атомов ПМ заметим, что только часть атомов меди в своем локальном окружении имеет одноименные атомы (0,261—0,303 нм), в окружении остальных атомов Cu(Fe) атомы ПМ отсутствуют, а расстояния между ними составляют 0,42—0,47 нм. Аналогичная ситуация наблюдается в кристаллических аппроксимантах  $i$ -фазы:  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $a = 1,548$ ,  $b = 0,8083$ ,  $c = 1,247$  нм,  $\beta = 107,72^\circ$ ) и  $\mu\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  (пр. гр.  $Cmcm$ ,  $a = 0,7675$ ,  $b = 0,6403$ ,  $c = 0,4203$  нм). Для расплавов наиболее короткие межатомные расстояния реализуются в парах Al-ПМ (см. табл. 1). Наличие относительно высокого второго пика на кривых  $g_{\text{ПМПМ}}(R)$  (см. фиг. 3, б) свидетельствует о том, что доля координаций ПМ-ПМ в локальном окружении атомов уменьшается вследствие вытеснения атомов ПМ во вторую координационную сферу, поскольку ближайшими соседями атомов ПМ являются преимущественно атомы алюминия. Таким образом, причиной предпика на кривых СФ, интенсивность которого максимальна вблизи линии ликвидуса, является сохранение в расплаве некоторых особенностей межатомного взаимодействия, характерных для твердых фаз, что приводит к формированию химического ближнего порядка.

Парциальные кривые  $A_{NN}(Q)$  показывают, что асимметричная форма второго мак-

симума СФ, который реализуется для расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при 1293 К, имеет топологическую природу и связана с корреляциями плотность—плотность как следствие химического упорядочения атомов. Ранее указывалось, что особая форма второго максимума СФ связана с наличием икосаэдрического упорядочения атомов. В работе [41] показано, что кривая СФ, рассчитанная для изолированных кластеров различной конфигурации, наилучшим образом воспроизводит экспериментальную кривую в области  $Q > 40 \text{ нм}^{-1}$  именно для икосаэдрического кластера с атомом ПМ в центре. Хуже воспроизводится форма второго пика СФ, если принять в качестве исходных кластеры на основе ГЦК или ОЦК упаковок [42]. В то же время хорошо известно, что основным структурным элементом для плотных некристаллических систем сферических атомов примерно одинакового размера является конфигурация из четырех атомов, форма которой близка к правильному тетраэдру. Следовательно, более корректно говорить о политетраэдрическом, а не о икосаэдрическом характере упаковки атомов в металлических расплавах, поскольку 13-атомный икосаэдрический кластер — частный случай политетраэдра — 20 тетраэдров вокруг центрального атома. Тетраэдры способны объединяться по-разному, образуя линейные и ветвистые кластеры, пятичленные кольца и множество их всевозможных комбинаций [31], реализуя при этом все многообразие локального порядка в плотноупакованных жидкостях.

Политетраэдрические кластеры в моделях расплавов были исследованы с помощью разбиения их пространства на СД и вычисления для каждого из них величины  $T$  (уравнение (2)). На основании полученной информации для каждого атома в модели было найдено количество слабдеформированных тетраэдров, которые он формирует (является общей вершиной). На фиг. 5 показано распределение числа слабдеформированных тетраэдров в локальном окружении атомов ( $P(N)$ ) для моделей расплавов  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  и  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ . Анализ полученных данных показывает, что при повышении температуры расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  наблюдается уменьшение числа атомов, которые входят в  $\geq 3$  слабдеформированных тетраэдра, что коррелирует с изменением формы второго



Фиг. 5. Распределение числа слабдеформированных тетраэдров в локальном окружении атомов в моделях:  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  при 1403 К (1),  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при 1293 (2), 1373 (3), 1473 (4) и 1573 К (5)

пика СФ (см. фиг. 2, б). Следует отметить, что локальный порядок некоторых атомов в структуре  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , *i*-фазе и ее кристаллических аппроксимантах характеризуется наличием политетраэдрических координационных многогранников (икосаэдр, псевдополиэдры Франка—Каспера, деформированный кубооктаэдр и др.), т.е. локальным политетраэдрическим окружением.

Из сравнения кривых  $P(N)$  для расплавов  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  (1403 К) и  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  (1373 К; в обоих случаях температуры примерно на 50 К выше температуры плавления) следует, что политетраэдрический порядок более выражен для расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$ , формирующего квазикристаллы.

Политетраэдрический порядок в расплаве определенным образом связан с характером упаковки атомов. Анализ локального

окружения атомов с помощью ПВ показывает, что наибольшие значения математического ожидания и наименьшее значение дисперсии кривой распределения коэффициента сферичности  $K_{\text{сф}}$  реализуются для структурной модели расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  (1293 К; табл. 2). Согласно данным [32] это свидетельствует о более плотной упаковке атомов в переохлажденном расплаве. При повышении температуры плотность упаковки уменьшается (особенно для интервала 1373—1473 К). Можно отметить, что на кривых СФ расплава  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при переходе от 1373 до 1473 К исчезает асимметрия второго пика, который связан с наличием политетраэдрических кластеров.

**Выводы.** 1. Установлено наличие на экспериментальных кривых СФ для расплавов  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  и  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  предпика в области значений вектора дифракции 11—21  $\text{nm}^{-1}$  и наплыва на высокоугловой ветви второго максимума. С повышением температуры обе особенности уменьшаются, что свидетельствует об их чувствительности к перегреву над линией ликвидуса.

2. Показано, что наличие предпика обусловлено существованием в расплаве химического локального порядка, который приводит к частичному вытеснению атомов переходного металла (ПМ) во вторую координационную сферу. При этом возникают корреляции между атомами ПМ (0,44—0,51 нм), которые формируют средний порядок в расплавах. Химическое упорядочение атомов в расплавах  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  при 1403 К и  $\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$  при температуре вблизи линии ликвидуса коррелирует с химическим локальным порядком фазы  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  и кристаллических аппроксимантов *i*-фазы.

3. Асимметричная форма второго пика СФ обусловлена политетраэдрическим упо-

Таблица 2

Значения математического ожидания  $[K_{\text{сф}}]$  и среднее квадратичное отклонение  $\sigma$  для кривых распределения  $K_{\text{сф}}$  ПВ, построенных вокруг атомов ПМ и Al

Состав расплава	T, К	$[K_{\text{сф}}]$		$\sigma, \%$	
		Al	ПМ	Al	ПМ
$\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$	1403	$0,682 \pm 0,001$	$0,665 \pm 0,001$	$3,95 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,05$
$\text{Al}_{61,9}\text{Cu}_{25,4}\text{Fe}_{12,7}$	1293	0,690	0,676	3,8	4,5
	1373	0,689	0,674	3,9	4,6
	1473	0,685	0,676	4,3	4,9
	1573	0,679	0,668	4,5	5,1

рядочением атомов, который более выражен в случае расплава, формирующего квазикристаллические фазы и их аппроксиманты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsai, A.P.* Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V.6. P.1403—1405.
2. *Tsai, A.P.* A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V.26. №9. P.L1505—L1507.
3. *Faudot, F.* About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation / F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, M. Harmelin // *Mater. Sci. Eng. A.* 1991. V.133. P.383—387.
4. *Gayle, F.W.* The Al-Cu-Fe phase diagram: 0 to 25 at. Pct Fe and 50 to 75 at. Pct Al — equilibria involving the icosahedral phase / F.W. Gayle, A.J. Shapiro, F.S. Biancianiello, W.J. Boettinger // *Met. Trans. A.* 1992. V.23. P.2409—2417.
5. *Bradley, A.J.* An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys. Pt. II. Alloys rich in aluminium / A.J. Bradley, H.J. Goldschmidt // *J. Inst. Met.* 1939. V.65. P.403—418.
6. *Tsai, A.P.* «Back to the future» — an account discovery of stable quasicrystals / A.P. Tsai // *Acc. Chem. Res.* 2003. V.36. №1. P.31—38.
7. *Мильман, Ю.В.* Квазикристаллы. Структура и свойства / Ю.В. Мильман // Неорганическое материаловедение : энциклопедическое изд. в 2-х т. / под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода. — Киев : Наук. думка, 2008. Т.1. С.382—404.
8. *Ishimasa, T.* Quasicrystal structure in Al-Cu-Fe annealed alloys / T. Ishimasa, Y. Fukano, M. Tsuchimori // *Phil. Mag. Lett.* 1988. V.58. №3. P.157—165.
9. *Bown, M.G.* The structure  $\text{FeCu}_2\text{Al}_7$  and  $\text{T}(\text{CoCuAl})$  / M.G. Bown, P.J. Brown // *Acta Crystallogr.* 1956. V.9. P.911—915.
10. *Freiburg, C.* An  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  phase in Al-Cu-Fe alloy system / C. Freiburg, B. Grushko // *J. Alloys Compd.* 1994. V.210. P.149—152.
11. *Holland-Moritz, D.* Melting entropy of Al-based quasicrystals / D. Holland-Moritz, I.R. Lu, G. Wilde, J. Schroers, B. Grushko // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V.250—252. P.829—832.
12. *Holland-Moritz, D.* Short-range order in undercooled and stable melts forming quasicrystals and approximants and its influence on nucleation / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet, R. Bellissent // *Phil. Mag.* 2006. V.86. №3—5. P.255—262.
13. *Sachdev, S.* Order in metallic glasses and icosahedral crystals / S. Sachdev, D.R. Nelson // *Phys. Rev. B.* 1985. V.32. №1. P.4592—4606.
14. *Holland-Moritz, D.* Observation of the undercoolability of quasicrystal-forming alloys by electromagnet levitation / D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, K. Urban // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V.71. №8. P.1196—1199.
15. *Holland-Moritz, D.* Phase selection in undercooled melts Al-Cu-Co and Al-Cu-Fe quasi-crystal-forming alloys / D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, B. Grushko, K. Urban // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V.181/182. P.766—770.
16. *Urban, K.* The undercooling and phase formation behaviour of melts of quasicrystal-forming alloys / K. Urban, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, B. Grushko // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V.178. P.293—298.
17. *Holland-Moritz, D.* Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co / D. Holland-Moritz, J. Schroers, D.M. Herlach, B. Grushko, K. Urban // *Acta Materialia.* 1998. V.46. №5. P.1601—1615.
18. *Sokol'skiy, V.E.* X-Ray diffraction study of the multicomponent oxide systems / V.E. Sokol'skiy, V.P. Kazimirov, V.G. Kuzmenko // *J. Mol. Liquids.* 2001. V.93. №1—3. P.56—60.
19. *Bol, W.* The use of balanced filters in X-ray diffraction / W. Bol // *J. Sci. Instr.* 1967. V.44. №9. P.736—739.
20. *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. 240 с.
21. *Казимиров, В.П.* К методике рентгенографического исследования расплавов / В.П. Казимиров, С.Ю. Смык, В.Э. Сокольский, В.А. Шовский, О.Н. Мирошников // *Расплавы.* 1996. №5. С.85—90.
22. *Скрышевский, А.Ф.* Рентгенография жидкостей / А.Ф. Скрышевский. — Киев : Изд-во КГУ, 1966.
23. *MacGreevy, R.L.* Reverse Monte-Carlo modeling / R.L. MacGreevy // *J. Phys. Condens. Matter.* 2001. V.13. №46. P. R877.
24. *Brillo, J.* Density and thermal expansion of liquid binary Al-Ag and Al-Cu alloys / J. Brillo, I. Egry, J. Westphal // *Inter. J. Mater. Research.* 2008. V.99. P.162—167.
25. *Plevachuk, Y.* Density and atomic volume in liquid Al-Fe and Al-Ni binary alloys / Y. Plevachuk, I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, I. Kaban // *Inter. J. Mater. Research.* 2007. V.98. P.107—111.
26. *Аюшина, Ф.Д.* Влияние температуры и состава на плотности и поверхностные энергии расплавов железа с алюминием / Ф.Д. Аюшина, Е.С. Левин, П.В. Гельд // *ЖФХ.* 1968. Т.42. №11. С.2799—2804.
27. *Schenk, T.* Temperature dependence of the chemical short-range order in undercooled and stable Al-Fe-Co liquids / T. Schenk, V. Simonet, D. Holland-Moritz, R. Bellissent, T. Hansen, P. Convert, D.M. Herlach // *Europhys. Lett.* 2004. V.65. P.34—40.
28. *Holland-Moritz, D.* Investigations of the short-range order in melts of quasicrystal-forming Al-Cu-Co alloys by EXAFS / D. Holland-Moritz, G. Jacobs, I. Egry // *Mater. Sci. Eng.* 2000. V.294—296. P.369—372.
29. *Faber, T.E.* A theory of the electrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys / T.E. Faber, J.M. Ziman // *Phil. Mag.* 1965. V.11. №109. P.153—173.
30. *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.
31. *Медведев, Н.Н.* Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.
32. *Роик, А.С.* Моделирование и анализ структуры жидких металлов методами обратного Монте-Карло и Вороного—Делоне / А.С. Роик, В.П. Казимиров, В.Э. Сокольский // *Журн. структур. химии.* 2004. Т.45. №4. С.682—690.

33. *Gaskell, P.H.* Medium-range structure in glasses and low- $Q$  structure in neutron and X-ray scattering data / P.H. Gaskell // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. V.351. P.1003—1013.
34. *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. Sokolskiy // *J. Mol. Liquids*. 2009. V.145. P. 129—134.
35. *Roik, O.S.* Medium-range order in Al-based liquid binary alloys / O.S. Roik, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskiy, S.M. Galushko // *J. Mol. Liquids*. 2010. V.151. P.42—49.
36. *Roik, O.S.* Short and medium-range order in liquid ternary  $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{10}$ ,  $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$  and  $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17.5}\text{Ni}_{17.5}$  alloys / O.S. Roik, O. Samsonnikov, V. Kazimirov, V. Sokolskiy // *Z. Naturforsch.* 2010. B.65a. №1. S.123—131.
37. *Roik, O.S.* Structure of liquid Al-Cu-Co alloys near the quasicrystal-forming range / O.S. Roik, S.M. Galushko, O.V. Samsonnikov, V.P. Kazimirov, V.E. Sokolskiy // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V.357. №3. P.1147—1152.
38. *Maret, M.* Composition dependence of topological and chemical orders in liquid  $\text{Al}_{1-x}(\text{Mn}_y(\text{FeCr})_{1-y})_x$  alloys by neutron diffraction / M. Maret, P. Chieux, J.M. Dubois, A. Pasturel // *J. Phys. Condens. Matter*. 1991. V.3. P.2801—2817.
39. *Horbach, J.* Self-diffusion and interdiffusion in  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  melts: simulation and experiment / J. Horbach, S.K. Das, A. Griesche, M.P. Macht, G. Froberg, A. Meyer // *Phys. Rev. B*. 2007. V.75. 174304 [8 p.].
40. *Bown, M.G.* The structure of  $\text{FeCu}_2\text{Al}_7$  and  $\text{T}(\text{CoCuAl})$  / M.G. Bown, P.J. Brown // *Acta Crystallogr.* 1956. V.9. P.911—914.
41. *Lee, G.W.* Local structure of equilibrium and supercooled Ti-Zr-Ni liquids / G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay, R.W. Hyers, T.J. Rathz, J.R. Rogers, D.S. Robinson, A.I. Goldman, K.F. Kelton // *Phys. Rev. B*. 2008. V.77. 184102 [8 p.].
42. *Holland-Moritz, D.* Short-range order in undercooled metallic liquids / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet, R. Bellissent, P. Convert, T. Hansen, D.M. Herlach // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V.375—377. P.98—103.