

УДК 539.266

О.С.Роїк, В.П.Казіміров, В.Е.Сокольський

ЗАСТОСУВАННЯ ПСЕВДО-БІНАРНОГО НАБЛИЖЕННЯ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом оберненого Монте-Карло структури потрійних розплавів $Al_{71.6}Ni_{23}Fe_{5.4}$, $Al_{72.5}Co_{14.5}Ni_{13}$, $Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7}$, схильних до утворення квазікристалічних фаз. У рамках псевдо-бінарного наближення отримано парціальні структурні характеристики та здійснено детальний аналіз характеру впорядкування атомів у розплавах. Встановлено кореляцію між локальною атомною структурою розплавів та відповідних квазікристалічних та кристалічних фаз.

ВСТУП. При отриманні конструкційних матеріалів численні технологічні процеси пов'язані із рідким станом, у зв'язку з чим дослідження структури і властивостей багатокомпонентних металічних розплавів є важливим та актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Одержання матеріалів із заданими властивостями неможливе без детального аналізу характеру впорядкування атомів у рідкому стані. Найбільш гостро ця проблема проявляється при загартовуванні з рідкого стану, коли структура і властивості отримуваних матеріалів (аморфних, квазікристалічних) значною мірою визначаються атомною структурою розплаву.

Одним з прямих методів отримання інформації про характер атомного впорядкування в рідині є рентгенодифракційний. Однак при збільшенні кількості компонентів розплаву суттєво ускладнюється аналіз та інтерпретація отриманих даних. На сьогодні велика кількість квазікристалічних та аморфних матеріалів містить як мінімум три або більше компонентів. У той же час, навіть у випадку бінарного розплаву, для одержання повного набору парціальних структурних параметрів необхідно здійснити три незалежних дифракційних експерименти з використанням, наприклад, нейтронів, електронів та рентгенівських променів, повного або часткового, у комбінації з рентгенівським випромінюванням, ізотопного заміщення або ж рентгенодифракційного разом з двома EXAFS-дослідженнями [1]. Складність реалізації кількох високотемпературних дифракційних досліджень і погана визначеність, у більшості випадків, отриманих парціальних структурних факторів (СФ) та функцій

парного розподілу атомів (ФПРА), обмежують застосування описаних методик для аналізу структури багатокомпонентних розплавів.

У зв'язку з цим широкого застосування набули методи статистичного моделювання структури розплавів: молекулярна динаміка (МД), методи Монте-Карло і оберненого Монте-Карло (ОМК) [1]. В останньому випадку оптимізація структурної моделі невпорядкованої системи ґрунтується на мінімізації різниці між експериментальним та розрахованим із модельної атомної конфігурації кривими СФ. Із застосуванням дифракційних даних та деяких інших обмежень (наприклад, експериментальних даних по густині, відстаней найближчого підходу між атомами тощо) одержують структурну модель розплаву, яка в подальшому використовується для розрахунку та аналізу різноманітних парціальних характеристик. Наприклад, застосування методу ОМК для моделювання структури бінарних розплавів алюмінію з перехідними металами (ПМ), дозволяє реконструювати із даних одного рентгенодифракційного експерименту структурну модель, парціальні характеристики якої непогано узгоджуються з експериментальними та результатами МД-моделювання [2—4].

У загальному випадку для повного опису структури n -компонентної системи необхідно знати $n(n+1)/2$ парціальних функцій — парціальних структурних факторів ($a_{ij}(S)$) або парціальних функцій розподілу атомів ($g_{ij}(R)$). Для трьохкомпонентної системи Al – PM_1 – PM_2 — це шість парціальних функцій. Однак коректність деяких парціальних функцій, отриманих методом ОМК, можна поставити під сумнів, оскільки фактори

розсіювання атомів ПМ₁ і ПМ₂ досить близькі між собою. В такому випадку у літературі досить часто використовують псевдо-бінарне наближення [5—8], що дозволяє розглядати парціальні характеристики потрійного розплаву, як для бінарної системи.

Нами було адаптовано псевдо-бінарне наближення для аналізу структурних ОМК-моделей потрійних розплавів, де два компоненти мають близьку розсіювальну здатність. У даній роботі представлено результати рентгенодифракційного дослідження, моделювання та аналізу парціальних характеристик потрійних розплавів Al_{71.6}Ni₂₃Fe_{5.4}, Al_{72.5}Co_{14.5}Ni₁₃, Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7} із застосуванням псевдо-бінарного наближення.

МЕТОДИКИ ДИФРАКЦІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ, МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗУ ПАРЦІАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ. Для приготування потрійних сплавів використані метали наступних специфікацій: Al марки А999 (99.999 % мас.), електролітичні Ni (99.8 %), Cu (99.98 %), Co (99.8 %), залізо карбонільне рафіноване (99.95 %). Зразки сплавів готували шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати при виплавці сплавів не перевищували 0.2 % від вихідної маси зразків.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів проводили на θ - θ дифрактометрі в інертній атмосфері очищеного гелію з використанням монохроматизованого MoK α -випромінювання. Детальний опис методики проведення високотемпературного дифракційного експерименту, первинної обробки кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних від вільної поверхні розплаву, розрахунок кривих СФ та ФПРА описані в роботі [1]. Оскільки в літературі відсутні результати вимірювання густини потрійних розплавів, то вона розраховувалася з експериментальних даних для відповідних бінарних розплавів [9—11]. Наприклад, значення густини потрійного розплаву Al_{1-x-y}Ni_xFe_y (x, y — атомні частки) розраховувалося за рівнянням:

$$\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Fe}_y) = \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_{x+y}) \cdot \frac{x}{x+y} + \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_{x+y}) \cdot \frac{y}{x+y}. \quad (1)$$

Моделювання структури досліджених роз-

плавів проводили за допомогою методу оберненого Монте-Карло [12] з використанням експериментальних кривих СФ. Кожна структурна модель розплаву містила 10⁴ атомів стехіометричного складу, а її об'єм узгоджувався з даними по густині при температурі дослідження. Відстані найближчого підходу (σ) між односортними атомами були взяті із експериментальних кривих ФПРА для відповідних рідких металів: $\sigma_{\text{AlAl}} = 0.235$, $\sigma_{\text{ПМ-ПМ}}$ (ПМ = Fe, Co, Ni, Cu) знаходились в межах від 0.20 до 0.21 нм. Враховуючи відсутність значних енергетичних ефектів при формуванні розплавів систем типу ПМ₁-ПМ₂, значення $\sigma_{\text{ПМ1ПМ2}}$ розраховували за адитивною схемою. Результати EXAFS-досліджень розплавів алюмінію з перехідними металами [13, 14] свідчать, що найкоротші відстані реалізуються для координації Al-ПМ, у зв'язку з чим значення $\sigma_{\text{AlПМ}}$ (ПМ = Fe, Co, Ni, Cu) дорівнювало 0.21 нм.

Структурні моделі потрійних розплавів дозволяють отримати шість парціальних функцій (СФ чи ФПРА). Однак близькість значень атомних факторів розсіювання рентгенівського випромінювання для перехідних металів вказує на некоректність розділення парціальних характеристик, які стосуються атомів різних ПМ. Так, у випадку потрійного розплаву Al_{72.5}Co_{14.5}Ni₁₃ отримані з структурних моделей парціальні функції $a_{\text{NiNi}}(S)$, $a_{\text{NiCo}}(S)$ і $a_{\text{CoCo}}(S)$ співпадали між собою в деталях. Схожа ситуація спостерігалась і для $a_{\text{AlNi}}(S)$, $a_{\text{AlCo}}(S)$. Це дало можливість використати псевдо-бінарне наближення, згідно з яким при розрахунку парціальних характеристик розплавів Al-ПМ₁-ПМ₂ атоми ПМ₁ та ПМ₂ не розрізнялися, а приймалися як один тип ПМ.

Згідно з теорією розсіювання загальні експериментальні структурні фактори $a(S)$ дво- та трикомпонентного розплаву можна записати через парціальні складові наступним чином [1]:

$$a(S)-1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S)-1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S)-1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S)-1]; \quad (4)$$

$$a(S)-1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S)-1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S)-1] + n_1 n_3 K_1 K_3 [a_{13}(S)-1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S)-1] + 2n_2 n_3 K_2 K_3 [a_{23}(S)-1] + n_3^2 K_3^2 [a_{33}(S)-1], \quad (5)$$

де n_i — атомні частки i -го компоненту; $K_i^2 =$

$=f_i^2/\sum c_i f_i^2$ — усереднений по кутах розсіювання та сорту атомів коефіцієнт, який задає відносну розсіювальну здатність i -го компоненту (f_i — атомні фактори розсіювання).

У випадку потрійного розплаву Al–ПМ₁–ПМ₂ атоми Al, ПМ₁, ПМ₂ є атомами 1,2,3 сорту відповідно. Оскільки розсіювальна здатність атомів ПМ₁ і ПМ₂ близька ($f_{\text{ПМ}_1}^2 \approx f_{\text{ПМ}_2}^2$), то близькими будуть і відповідні коефіцієнти $K_{\text{ПМ}_1}$ та $K_{\text{ПМ}_2}$, що дозволяє записати рівняння (5) у вигляді, тотожному до рівняння (4):

$$a(S) - 1 = n_{\text{Al}}^2 K_{\text{Al}}^2 [a_{\text{AlAl}}(S) - 1] + 2n_{\text{Al}} n_{\text{ПМ}} K_{\text{Al}} K_{\text{ПМ}} [a_{\text{AlПМ}}(S) - 1] + n_{\text{ПМ}}^2 K_{\text{ПМ}}^2 [a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1], \quad (6)$$

де $n_{\text{ПМ}} = n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2}$, а $K_{\text{ПМ}} = (n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}) / (n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2})$. У цьому випадку псевдо-бінарні парціальні функції $a_{\text{AlПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ задаються рівняннями:

$$a_{\text{AlПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} (a_{\text{AlПМ}_1}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})} + \frac{n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2} (a_{\text{AlПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})}; \quad (7)$$

$$a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1}^2 K_{\text{ПМ}_1}^2 (a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_1}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2} + \frac{2n_{\text{ПМ}_1} n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_2} (a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2} + \frac{n_{\text{ПМ}_2}^2 K_{\text{ПМ}_2}^2 (a_{\text{ПМ}_2\text{ПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2}. \quad (8)$$

Отримані таким чином парціальні СФ досліджуваних потрійних розплавів використовували для аналізу атомного впорядкування шляхом розрахунку парціальних ФПРА. Окрім того, їх застосовували для розрахунку парціальних СФ $A_{\text{NN}}(S)$, $A_{\text{NC}}(S)$, введених Бхатія–Торнтоном, що характеризують кореляції густина–густина, концентрація–концентрація та густина–концентрація відповідно [1].

Додатково структурні моделі розплавів були проаналізовані за допомогою статистично-геометричного методу Вороного–Делоне [15], для чого конфігураційний простір моделей розбивався на поліедри Вороного (ПВ) та симплекси Делоне (СД) з подальшим розрахунком кривих розподілу їх топологічних та метричних характеристик. Детально аналізувались політетраедричні атомні кластери, які формують щільне некристалічне пакування [16].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Експериментальні та модельні криві СФ потрійних розплавів $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ при різних температурах задовільно узгоджуються між собою у всьому діапазоні значень вектору дифракції (S) (рис. 1). Точність визначення температури розплавів під час дифракційного експерименту складала ± 10 К.

Подібно до бінарних розплавів Al–Ni, Al–Co, Al–Fe та Al–Cu [17, 18] на кривих СФ потрійних розплавів спостерігається передпік в області значень вектора дифракції 13–22 nm^{-1} . Існування додаткового піку (передпіку для розплавів або гострого першого піку для стекол) при малих значеннях вектору дифракції пов'язують із наявністю “середнього порядку”, тобто з певною структурною організацією атомів, що виходить за межі ближнього порядку [19]. Іншими словами, передпік виникає тоді, коли у системі, за відсутності дальнього порядку, є характерний масштаб, що перевищує найближчі міжатомні відстані [20]. Іншою особливістю кривих СФ потрійних розплавів, яка не була зафіксована для бінарних, є асиметрична форма другого максимуму (наплив на правій гілці) у випадку $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ та $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$, що пов'язують із присутністю у неупорядкованих системах (аморфних сплавах, розплавах) так званого ікосаедричного ближнього порядку (ІБП) [21]. Із ростом температури спостерігається поступове виродження зазначених особливостей кривих СФ.

У табл. 1 наведені структурні параметри експериментальних кривих СФ (рис. 1) та ФПРА потрійних розплавів: S_1 , $a(S_1)$ — положення та висота першого максимуму СФ відповідно; R_1 — найбільш імовірна найближча міжатомна відстань (положення першого максимуму на кривих $g(r)$); S_p — положення передпіку; R_p — мінімальна відстань кореляції між атомами, що визначалася за рівнянням $S_p \cdot R_p = 7.73$ [22]. Для

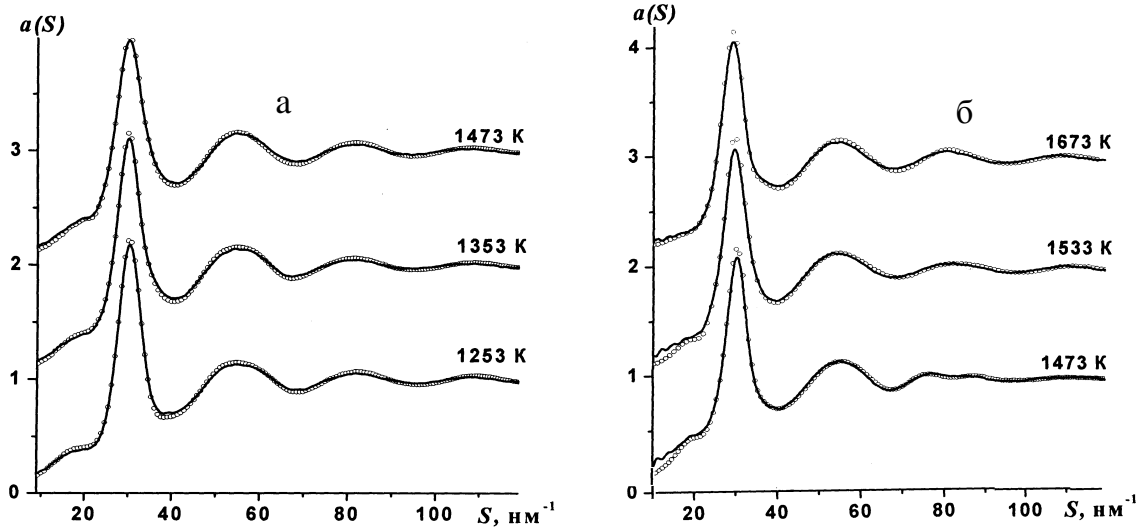
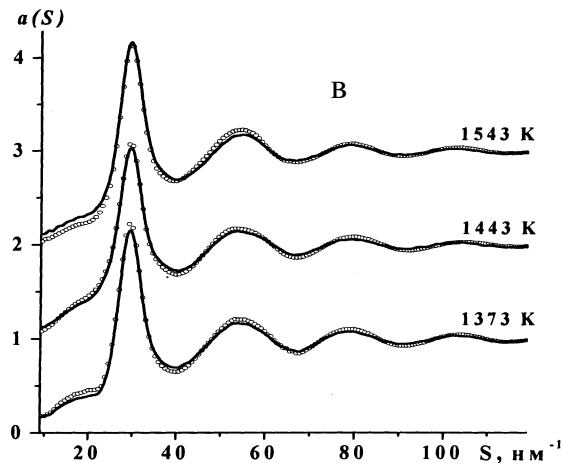


Рис. 1. Експериментальні (кружечки) та модельні (лінії) криві СФ потрійних розплавів $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ (а), $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$ (б), $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ (в) при різних температурах.

порівняння наведені значення відповідних параметрів раніше досліджених бінарних розплавів з близьким до потрійних вмістом алюмінію. Для всіх потрійних розплавів характерним є суттєве зменшення R_1 у порівнянні з чистим алюмінієм ($R_1(\text{Al}) = 0.278$ нм) як результат пріоритетності взаємодії між атомами різного сорту, що обумовлює від'ємні відхилення R_1 від адитивності. Порівняння значень R_1 вказує на невелике скорочення найближчих міжатомних відстаней при переході від бінарних до потрійних розплавів шляхом часткової заміни перехідного металу на інший.

Парціальні СФ та ФПРА розплавів були розраховані в рамках псевдо-бінарного наближення з використанням отриманих структурних моделей. Для прикладу на рис. 2 наведені парціальні функції потрійного розплаву $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ при 1253 ($T_{\text{пл}}+50$). Парціальна крива $a_{\text{АІПМ}}(S)$ містить так званий премінімум в області малих значень вектора дифракції, що трактується у літературі [8] як свідчення інтен-



Т а б л и ц я 1

Структурні параметри потрійних та подвійних розплавів алюмінію з перехідними металами, отримані з експериментальних кривих СФ та ФПРА

Склад	T , К	S_1 , нм^{-1}	$a(S_1)$	R_1 , нм	S_p , нм^{-1}	R_p , нм	
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ [17]	1473±10	29.9±0.1	2.06	0.253±0.001	19.0±0.5	0.41±0.02	
$\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$	1253	30.3	2.19	0.251	17.0	0.45	
	1353	30.1	2.13	0.252	17.5	0.44	
	1473	30.1	1.99	0.252	17.7	0.43	
$\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$ [17]	1593	30.4	2.19	0.252	18.5	0.42	
	$\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$	1473	30.1	2.14	0.249	18.7	0.41
		1533	29.6	2.13	0.250	17.8	0.43
$\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$	1673	29.0	2.12	0.251	15.2	0.50	
	1373	29.5	2.23	0.258	17.9	0.43	
	1443	29.6	2.05	0.258	18.5	0.42	
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ [17]	1543	29.7	2.18	0.260	16.0	0.47	
	1083	29.3	2.21	0.260	16.7	0.46	

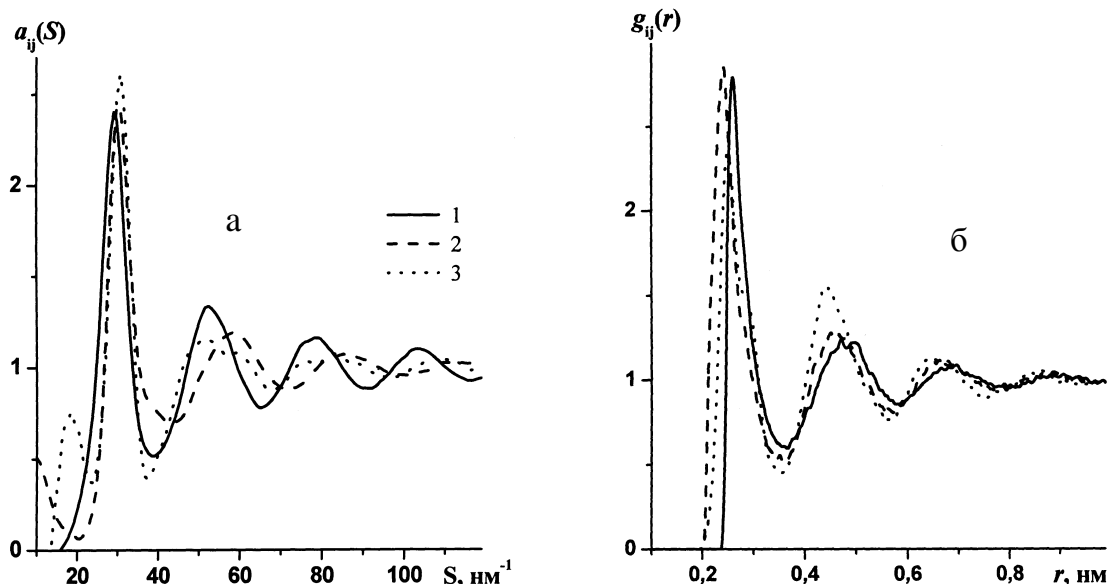


Рис. 2. Парціальні СФ (а) та ФПРА (б) потрійного розплаву $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ при 1253: 1 — Al-Al; 2 — Al-ПМ; 3 — ПМ-ПМ.

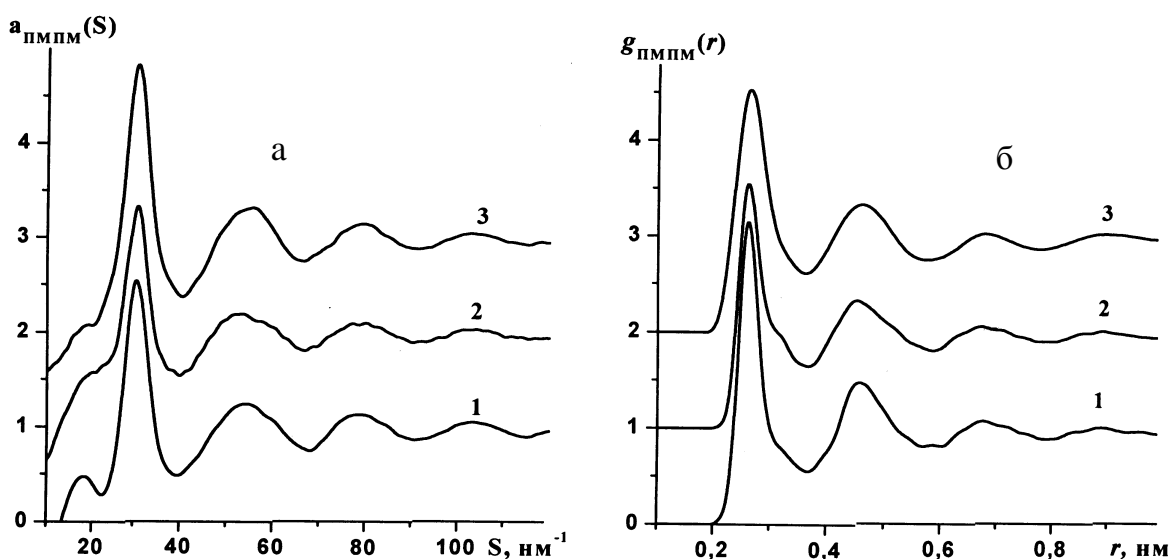


Рис. 3. Температурна залежність парціальних СФ (а) та ФПРА (б) розплаву $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$: 1 — 1373; 2 — 1443; 3 — 1543 К.

сивної взаємодії між атомами ПМ та Al. Передпик виявляється лише на кривій $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, що узгоджується з результатами, отриманими для бінарних розплавів Al-ПМ [17]. Оцінка мінімальної відстані кореляції на основі положення передпіку на кривій $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ дає значення в межах від 0.42 до 0.45 нм. Отриманий результат узгоджується з існуванням на кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 2) аномально високого дру-

го максимуму у вказаному інтервалі значень міжатомних відстаней. Аналогічна картина спостерігається і для інших потрійних розплавів. Одержані дані дозволяють зробити висновок, що середній порядок у розплавах $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$ та $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ обумовлений специфічними кореляціями між атомами ПМ із мінімальною відстанню кореляції 0.42—0.45 нм.

Т а б л и ц я 2

Найближчі міжатомні відстані (нм) у потрійних та подвійних розплавах алюмінію з перехідними металами, одержані зі структурних моделей

Склад	T, K	R_1	$R_1(Al-Al)$	$R_1(Al-ПМ)$	$R_1(ПМ-ПМ)$	
$Al_{72}Ni_{28}$ [17]	1473 ± 10	0.253 ± 0.001	0.262 ± 0.002	0.245 ± 0.002	0.270 ± 0.002	
$Al_{71.6}Ni_{23}Fe_{5.4}$	1253	0.251	0.262	0.245	0.258	
	1353	0.252	0.264	0.246	0.258	
	1473	0.252	0.266	0.247	0.257	
$Al_{71.4}Co_{28.6}$ [17]	1593	0.252	0.262	0.245	0.263	
	$Al_{72.5}Co_{14.5}Ni_{13}$	1473	0.249	0.256	0.243	0.263
		1533	0.250	0.256	0.246	0.262
$Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7}$	1673	0.251	0.255	0.249	0.260	
	1373	0.258	0.262	0.254	0.263	
	1443	0.258	0.262	0.254	0.264	
$Al_{60}Cu_{40}$ [17]	1543	0.260	0.263	0.254	0.266	
	1083	0.260	0.261	0.258	0.264	

Аналіз міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ (табл. 2) показує, що у всіх випадках найкоротші відстані реалізуються між атомами Al та ПМ як результат наявності ковалентної складової у взаємодії між ними. Пріоритетність взаємодії між різносортними атомами приводить до витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один відносно одного, що обумовлює високий другий максимум на кривих $g_{ПМПМ}(r)$ (рис. 2, б) та хімічне впорядкування атомів у досліджених розплавах. Із ростом температури спостерігається зменшення висоти другого максимуму на кривих $g_{ПМПМ}(r)$ (рис. 3, а) та передпіку на кривих $a_{ПМПМ}(S)$.

На рис. 4 наведені парціальні функції $A_{CC}(S)$ та $A_{NN}(S)$ для розплаву $Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7}$ при 1373 К, розраховані із кривих $a_{AlAl}(S)$, $a_{AlПМ}(S)$ та $a_{ПМПМ}(S)$:

$$A_{NN}(S) = c_{Al}^2 a_{AlAl}(S) + c_{ПМ}^2 a_{ПМПМ}(S) + 2c_{Al}c_{ПМ} a_{AlПМ}(S),$$

$$A_{CC}(S)/(c_{Al}c_{ПМ}) = 1 + c_{Al}c_{ПМ} [a_{AlAl}(S) + a_{ПМПМ}(S) - 2a_{AlПМ}(S)]. \quad (9)$$

Отримані криві вказують на відповідність положення передпіку на $a(S)$ та плеча на лівій гілці першого максимуму кривої $A_{CC}(S)/(c_{Al}c_{ПМ})$. На кривих $A_{NN}(S)$ більш чітко, ніж на загальному СФ, виявляється вплив на правому схилі другого максимуму, інтенсивність якого зменшу-

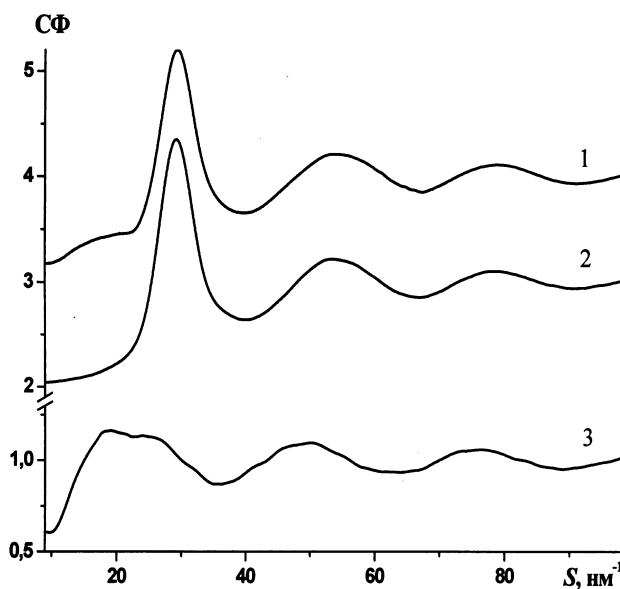


Рис. 4. Експериментальний СФ (1), парціальні функції $A_{NN}(S)$ (2) та $A_{CC}(S)/(c_{Al}c_{ПМ})$ (3) для розплаву $Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7}$ при 1373 К.

ється з ростом температури. У випадку інших розплавів спостерігається схожа картина за винятком $Al_{72.5}Co_{14.5}Ni_{13}$, де відсутня асиметрія другого максимуму кривих $A_{NN}(S)$. Таким чином, передпік на кривих СФ обумовлений хімічною природою локального впорядкування атомів, а асиметрія другого піку — топологією пакування атомів у розплавах.

Додатковий аналіз характеру локального впорядкування атомів та його температурної еволюції був проведений шляхом розрахунку кількісного параметра Уоррена α_W [23] з використанням отриманих значень координаційних чисел атомів:

$$\alpha_W = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle}, \quad (10)$$

де c_i — атомна концентрація i -го компонента; z_{ij} — кількість атомів j -го сорту в найближчому оточенні i -го атома; $\langle z \rangle = c_2(z_{11} + z_{12}) + c_1(z_{21} + z_{22})$ — середнє координаційне число атомів. Значення α_W характеризує відхилення локальної концентрації від стехіометричної, а саме: від'ємне значення вказує на переважно гетероатомну координацію, додатне — на переважно односортну координацію атомів. Одержані значення параметру α_W : -0.025 (1253 K), -0.017 (1353 K), 0.005 (1473 K) для $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$; -0.017 (1473 K), -0.015 (1533 K), 0.007 (1673 K) для $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$; -0.018 (1373 K), -0.024 (1443 K) та 0.009 (1543 K) для $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ вказують на існування хімічного локального впорядкування атомів та його поступову деградацію при збільшенні температури.

Потрібно відмітити, що фазові діаграми систем Al-Ni-Fe , Al-Ni-Co та Al-Cu-Co характеризуються наявністю великої кількості бінарних і потрійних кристалічних та квазікристалічних фаз у концентраційній області, близькій до досліджуваних розплавів [24–26]. У структурі квазікристалічних фаз та їх кристалічних апроксимантів локальне оточення атомів визначається їх хімічною природою, що приводить до пріоритетного вмісту алюмінію в координаційному оточенні атомів перехідних металів. У деяких випадках у найближчому оточенні атомів ПМ присутні лише атоми Al. Це пояснюється [27] високою енергетикою парних взаємодій Al-PM , особливо на відстанях менше 0.3 нм, через що атоми ПМ розташовуються один відносно одного, переважно на більш далеких відстанях — від 0.45 до 0.49 нм.

Результати проведеного дослідження підтверджують, що найбільш короткі зв'язки в розплавах реалізуються в координації Al-PM , обумовлюючи хімічне локальне впорядкування з переважно гетероатомною координацією та аномально високий другий максимум кривих $g_{\text{PM-PM}}(r)$

як результат витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один відносно одного. Таким чином, локальний порядок у досліджених потрійних розплавах містить елементи хімічного локального впорядкування атомів, які характерні для кристалічних та квазікристалічних фаз відповідного складу. При підвищенні температури ступінь хімічного впорядкування зменшується з одночасним зростанням прямих контактів ПМ–ПМ, що приводить до зменшення висоти другого та збільшення висоти першого максимуму кривих $g_{\text{PM-PM}}(r)$ та зникнення передпіку на кривих СФ.

Характер пакування атомів у розплавах досліджувався за допомогою статистично-геометричного методу Вороного–Делоне з використанням отриманих структурних моделей. Відомо, що характерною властивістю металічних розплавів є наявність політетраедричних кластерів з елементами пентагональної симетрії [16], що реалізується у вигляді пентагональної біпіраміди — декаедру, який, у свою чергу, є складовою частиною ікосаедричного атомного кластеру. Проведений аналіз вказує, що для всіх потрійних розплавів має місце високий вміст кластерів з ікосаедричною симетрією, який із підвищенням температури стрімко зменшується, підкреслюючи їх чутливість до перегріву над лінією ліквідації. Варто відмітити, що локальний атомний порядок у квазікристалічних фазах і їх кристалічних апроксимантах базується саме на симетрії п'ятого порядку.

Таким чином, застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні структури розплавів алюмінію з перехідними металами схильних до утворення квазікристалічних фаз дозволяє зробити ряд висновків. Передпік на кривих СФ є наслідком хімічного локального впорядкування атомів, що обмежує прями координації ПМ–ПМ, а асиметрія другого піку пов'язана із топологічним впорядкуванням у розплавах, що визначається присутністю політетраедричних кластерів з пентагональною симетрією. З підвищенням температури відбувається поступове розмивання даних типів атомного впорядкування. Локальний та середній порядок у досліджених розплавах корелюють з характером ближнього оточення атомів у відповідних кристалічних та квазікристалічних фазах, що підтверджується пріоритетністю взаємодії різносортних атомів у роз-

плавах та присутністю політетраедричних кластерів ікосаедричного типу.

РЕЗЮМЕ. Проведено рентгенодифракційне дослідження і моделювання методом оберненого Монте-Карло структури трійних $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ расплавів схильних до утворення квазикристалічних фаз. С використанням псевдо-бінарного наближення отримані парціальні структурні характеристики і здійснений детальний аналіз характеру упорядкування атомів в расплаві. Встановлено кореляція між локальною атомною структурою расплавів і відповідних квазикристалічних і кристалічних фаз.

SUMMARY. The structure of the liquid quasicrystal-forming $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ alloys was examined by X-ray diffraction study and the reverse Monte Carlo simulation. The partial structural characteristics were obtained and detailed analysis of the short-range order of liquid alloys were carried out using pseudo-binary approach. The correlation between the short-range order in the liquid alloys and corresponding crystalline and quasicrystalline phases has been established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Казіміров В.П., Сокольський В.Е., Роїк О.С., Самсонников О.В. Структура неупорядкованих систем. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2009.
2. Роїк А.С., Казіміров В.П., Самсонников А.В., Сокольський В.Э. // Металлы. -2006. -№ 3. -С. 24—31.
3. Maret M., Pomme T., Pasturel A. // Phys. Rev. B. -1990. -**42**, № 3. -P. 1598—1604.
4. Das S.K., Horbach J., Koza M.M. et al. // Appl. Phys. Lett. -2005. -**86**, № 1. -011918 (3 pages).
5. Fukunaga T., Suzuki K., Mizutani U. // Sci. Rep. RITU. -1996. -**A42**, № 1. -P. 39—43.
6. Maret M., Pasturel A., Senillou C. et al. // J. Phys. France. -1989. -**50**. -P. 295—310.
7. Dubois J.M., Dehghan K., Janot C. et al. // J. Physique. -1985. -**46**. -P. 461—466.
8. Maret M., Wagner C.N.J., Etherington G. et al. // Ibid. -1986. -**47**. -P. 863—871.
9. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. -1969. -**43**, № 11. -С. 2756—2760.
10. Brillo J., Egry I., Westphal J. // Intern. J. Mater Res. -2008. -**99**, № 2. -P. 162—167.
11. Plevachuk Y., Egry I., Brillo J. et al. // Ibid. -2007. -**98**, № 2. -P. 107—111.
12. McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. -2001. -**13**, № 46. -P. 877—913.
13. Holland-Moritz D., Jacobs G., Egry I. // Mat. Sci. Engin. -2000. -**294-296**. -P. 369—372.
14. Egry I., Hennem L., Kehr M. et al. // J. Chem. Phys. -2008. -**129**. -064508 (5 pages).
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
16. Роїк А.С., Казіміров В.П., Сокольський В.Э. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**, № 4. -С. 682—690.
17. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P. et al. // J. Mol. Liq. -2010. -**151**. -P. 42—49.
18. Хомутова З.В., Слуховський О.І., Романова А.В. // Укр. физ. журн. -1986. -**31**, № 7. -P. 1045—1050.
19. Elliot S.R. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -**4**, № 38. -P. 7661—7678.
20. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. -1998. -**80**, № 3. -P. 532—535.
21. Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Kim T.H., Lee G.W. // J. Non-Cryst. Solids. -2006. -**352**, № 50-51. -P. 5318—5324.
22. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел -М.: Высш. шк., 1980.
23. Gazzillo D., Pastore G., Enzo S. // J. Phys.: Condens. Matter. -1989. -**1**. -P. 3469—3487.
24. Budberg P., Prince A., Cacciamani G. et al. // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Phys. Chemistry. -Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. -Vol. 11A2. -P. 329—358.
25. Velikanova T., Korniyenko K., Sidorko V. // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Phys. Chemistry. -Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. -Vol. 11A1. -P. 360—370.
26. Wurschum R., Troev T., Grushko B. // Phys. Rev. B. -1995. -**52**, № 9. -P. 6411—6416.
27. Widom M., Al-Lehyani I., Moriarty J.A. // Ibid. -2000. -**62**, № 6. -P. 3648—3657.