

УДК 535.5; 535.56; 535.568:681.785.3  
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

## Ближній порядок розплавів квазі-бінарної системи $Al_2Cu - Fe$

А. Королишин, З. Олійник, С. Мудрий, І. Штаблавий

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: andrykorol@gmail.com

Методом високотемпературної дифракції рентгенівських променів проведено дослідження структури розплавів квазі-бінарної системи  $Al_2Cu - Fe$  при різних температурах. Проведено аналіз структурних факторів і парних кореляційних функцій. Існування препіку в околі  $11-22\text{nm}^{-1}$  викликано наявністю хімічного ближнього порядку, і плече на правій стороні другого максимуму показує присутність ікосаедричних політетрагедральних кластерів в розплаві.

**Ключові слова:** розплави, ближній порядок, структурний фактор.

### 1 Вступ

Бурхливий розвиток теоретичних і експериментальних досліджень неупорядкованих систем став однією із характерних рис фізики. В зв'язку з цим виникає необхідність вивчення цих питань. В першу чергу сюди треба віднести структурні дослідження рідин і аморфних сплавів, фізичні властивості і термодинамічні характеристики металевих розплавів, теоретичні наближення і модельні представлення які застосовуються до опису закономірностей атомного розподілу розплавів.

Науково - технічний прогрес, потреби сучасного промислового виробництва ставлять нові завдання перед матеріалознавством, зокрема перед фізикою конденсованих систем. Одним із важливих напрямів сучасного матеріалознавства є дослідження структури і властивостей рідких фаз змінного складу.

Інтерметалічні сполуки з широкою областю гомогенності, а також інші проміжні фази є основою багатоконпонентних сплавів з різними функціональними характеристиками залежно від типу цих фаз і природи легуючих елементів. Але для того, щоб їх використання було якомога ширшим і ефективнішим, такі системи потрібно досліджувати не тільки в твердому, а й у рідкому стані. В цьому плані постають актуальні питання взаємозв'язку між специфічною будовою нестехіометричних

твердих сплавів, ближнім порядком в рідкій фазі і термодинамічними умовами їх кристалізації.

Основне завдання даної роботи полягало у дослідженні структури розплавів квазі-бінарної системи  $Al_2Cu - Fe$ . Сплави даної системи викликають велике зацікавлення у зв'язку з формуванням великих за розмірами ікосаедральних квазі-кристалів у збагачених алюмінієм сплавах системи Al-Cu-Fe.

## 2 Експериментальна частина

Дослідження структури проводились за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах до 1600 К. Зразок розміщувався у камері дифрактометра, заповненій гелієм щоб запобігти його окисленню. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою кристала LiF, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Брег-Брентано [1]. Похибка вимірювання інтенсивності випромінювання знаходилась в межах 2-3%. Температура вимірювалась та підтримувалась з точністю  $\pm 2$ К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювались методом найменших квадратів, а після цього виправлялися на поляризацію, поглинання і аномальну дисперсію [2]. Приведення до електронних одиниць здійснювалось за допомогою методу, описаного в [3]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності використовувалися для розрахунку структурних факторів (СФ), парних функцій атомного розподілу та функцій радіального розподілу атомів.

## 3 Діаграми стану систем елементів Al, Cu, Fe

Фазова діаграма системи Al-Cu містить ряд проміжних фаз і інваріантних реакцій. Тетрагональна фаза сполуки  $CuAl_2$  добре відома із-за своєї участі у алюмінієвих сплавах в процесах старіння при термічній обробці. Сполука  $CuAl$  має дві кристалічні модифікації, одну високотемпературну орторомбічну і низько температурну – моноклінну. Два види  $\zeta$  – фази існують в концентраційних межах від 55,2 до 59,8 ат.% Cu і є стабільні нижче  $590^\circ\text{C}$ . Дві модифікації  $\varepsilon$  – фази існують в околі концентрації яка відповідає сполуці  $Cu_3Al_2$  і стабільні вище  $560^\circ\text{C}$ .

На фазовій діаграмі Fe-Al твердий розчин на основі гранецентрованої кубічної ґратки - ( ГЦК ) Fe обмежений петлеподібною межею. Твердий розчин об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) Fe ( $\alpha$ ) існує як неупорядкована так і дві впорядковані форми. Перехід з неупорядкованої фази у впорядковану є переходом другого роду нижче до  $600^\circ\text{C}$ , нижче знаходиться двофазна область, яка засвідчує перехід першого роду. Окрім високотемпературної  $\varepsilon$  – фази, існують три проміжні фази з обмеженою областю гомогенності:  $FeAl_2$  (триклинна),  $Fe_2Al_5$  (ромбічна), і  $FeAl_3$  або  $Fe_4Al_{13}$  (моноклінна).

Діаграма Cu – Fe не має проміжних фаз. Дана система відома зоною не змішування метастабільної рідини.

В [4] зроблено підсумковий опис потрійних фаз даної системи.  $Al_{23}CuFe_4$  ( $\tau_1$ ), позначена у деяких працях як  $\alpha$ , має  $Al_6Fe$  – тип структури (орторомбічний).  $Al_7Cu_2Fe$  ( $\omega$  – фаза) має тетрагональну симетрію.  $Al_{10}Cu_{10}Fe$  ( $\varphi$  – фаза) має структуру гексагональної фази  $Ni_2Al_3$ . В [5] і [6,7] досліджувались механізм формування і стабільність  $\varphi$  – фази. В [8] було узагальнено у яких реакціях дана фаза бере участь. В [7] було повідомлено про утворення нової фази  $Al_{56.5}Cu_{42}Fe_{1.5}$  після тривалого відпалу при  $550^\circ C$ , вона метастабільна і має елементарну комірку зі структурою В2.

$Al_6Cu_2Fe$  ( $\psi$  – фаза) була виявлена, як стабільна ікосаедрична фаза. При  $680^\circ C$  виявили, що ікосаедрична область приблизно простягається в трикутнику з трьома вершинами Al-Cu-Fe (в ат.%) відповідно рівними: 62.4-24.4-13.2, 65-23-12, і 61-28.4-10.6. Ця область складається з трьох ділянок: (1) досконала ікосаедрична, стабільна до найнижчих температур відпалу сполуки  $Al_{62.3}Cu_{24.9}Fe_{12.8}$ , (2) з добре визначеною періодичною структурою R – фази з ромбоедричною ґраткою, яка трансформується у і – фазу поблизу  $710^\circ C$  в області нижньої частини трикутника, і (3) з ліва від R – фази розташована пентагональна ділянка (P – фаза). Рис. 1 з [4] показує парціальний ізотермічний зріз при  $700^\circ C$ . Область, позначена  $\beta$ , є кубічною фазою з ОЦК або В2 структурою.

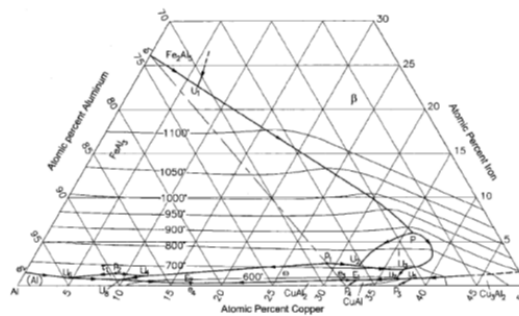


Рис. 1: Переріз потрійної діаграми стану системи Al-Cu-Fe з лініями ліквідус в області збагаченій Al

Частина фазової діаграми з фіксованим вмістом алюмінію 62,5 ат. % представлена на рис. 2. І – фаза формується при  $850^\circ C$  завдяки перитектичній реакції  $L + (Al, Cu)_{13}Fe_4$ . Перитектична точка знаходиться біля 12,5 ат.% Fe і склад рідкої фази починається з 4,5 ат.% Fe. На основі дослідження діаграми стану. На базі фазової діаграми, можна зробити висновок, що сполуки  $Al_{60}Cu_{36}Fe_4$  та  $Al_{58}Cu_{38}Fe_4$  є основою для формування росту монокристалічних ікосаедральних квазікриталів системи Al-Cu-Fe.

## 4 Близький порядок розплавів системи Al-Cu-Fe

На рис. 3 зображено структурні фактори розплавленої сполуки  $Al_2Cu$  порівняно зі структурними факторами чистих компонент. Структурні фактори використовувалися з метою розрахунку парних кореляційних функцій (рис. 4) та функцій радіаль-

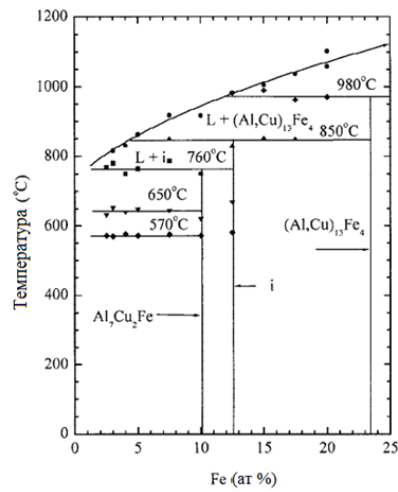


Рис. 2: Вертикальний переріз діаграми стану потрійної системи Al-Cu-Fe вздовж ізолінії 62,5 ат. % Al.

ного розподілу атомів, з яких визначали основні структурні параметри: найімовірніші відстані між атомами та розміри кластерів. Значення структурних параметрів наведено в табл. 1.

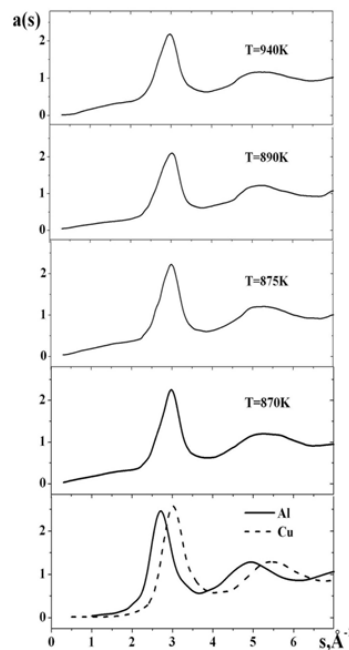
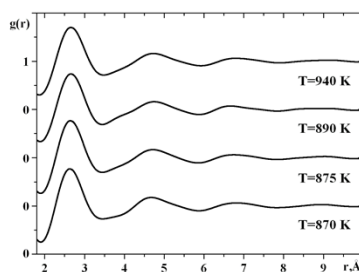


Рис. 3: Структурні фактори розплавленої сполуки  $Al_2Cu$  та Al і Cu

Таблиця 1. Основні структурні параметри розплаву  $Al_2Cu$ 

T, K	$s_1, A^{-1}$	$s_2, A^{-1}$	$a(s_1)$	$r_1, A$	$r_2, A$
870	2.95	5.26	2.26	2.62	4.66
875	3	5.1	2.23	2.64	4.71
890	3	5.05	2.11	2.66	4.74
940	2.95	5.15	2.19	2.66	4.72
Al	2,7	4,9	2,46	2,82	5,3
Cu	3	5,44	2,57	2,57	4,8

Як видно з рисунка 3, перший максимум структурного фактора характеризується наявністю передмаксимуму в області хвильових векторів 1–2 Å, а його півширина є меншою ніж для компонент сплаву. Наявність такого передмаксимуму в рідких та аморфних сплавах пов'язують з існуванням проміжного порядку.

Рис. 4: Парні кореляційні функції сполуки  $Al_2Cu$  при різних температурах.

На рис. 5 показані експериментальні структурні фактори розплавів сполуки  $Al_2Cu$  з додаванням від 5 до 20 ат.%. Особливість цих кривих в наявності препіку для малих значень векторів з лівої сторони головного максимуму та прояв на правій стороні другого максимуму.

Препік (тобто додатковий максимум при малих значеннях дифракційного вектору) на кривих структурних факторів вказує на те, що структурні одиниці в розплаві корелюють на віддальх більших ніж віддалі до найближчих оточення атома. Оскільки, ближній порядок відповідає локальному оточенню атома, то так званий проміжний ближній порядок відповідає кореляціям за межами найближчого оточення атома. Асиметрія другого максимуму структурного фактору зазвичай пов'язана з наявністю ікосаедричного атомного упорядкування в розплаві. Препік і плече найбільш виражені для розплаву з 5 ат. % Fe при 1123 K. При підвищенні температури, обидві особливості на кривих СФ зникають (рис. 6. а, б). Плече на другому максимумі на кривих СФ більш чутливе до вмісту заліза в порівнянні з препіком. Плече на правій стороні другого максимуму відсутнє, а препік залишається на кривій для розплавів усіх концентрацій. Така поведінка може вказувати на більш високу стабільність структурних кластерів.

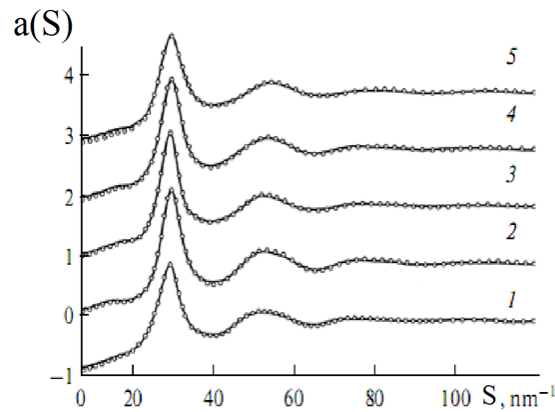


Рис. 5: Структурні фактори розплавів: 1 -  $Al_2Cu$ ; 2- 5 ат.% Fe (1123 K); 3- 10 ат.% Fe (1223 K); 4- 15 ат.% Fe (1273 K); 5- 20 ат.% Fe (1373 K).

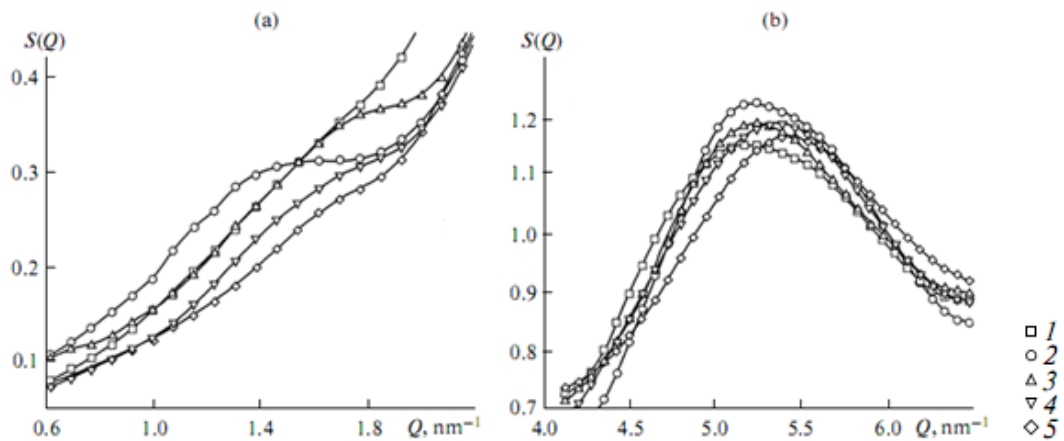


Рис. 6: Структурні фактори розплавів: 1 -  $Al_2Cu$ ; 2- 5 ат. % Fe (1123 K); 3- 10 ат. % Fe (1223 K); 4- 15 ат.% Fe (1273 K); 5- 20 ат.% Fe (1373 K) (а) перші і (б) другі максимуми.

## Висновки

Експериментальні структурні фактори розплавів сполуки  $Al_2Cu$  з додаванням від 5 до 20 ат. % Fe мають препік в околі  $11\text{--}22\text{nm}^{-1}$  і вплив на другому максимумі з правого боку. При нагріві обидві особливості СФ зникають. Препік на СФ свідчить про хімічне упорядкування в розплавах, що корелює з формуванням структури фази  $Al_7Cu_2Fe$  при температурах близьких до лінії ліквідус. Асиметрія другого максимуму СФ вказує на присутність ікосаедричних політетрагедральних кластерів в

розплаві, з яких відбувається формування зародків квазікристалів.

### Список використаної літератури

1. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. / М: Изд-во физ.-мат. лит – 1963. – Р. 256 с.
2. Nikl M. Cromer D. T., Waber J. T. Scattering factors computed from relativistic Dirac – Slater wave function // Acta Cryst – 1965. – Vol. 18. – P. 104–109.
3. Krogh-Moe J. A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale // Acta Cryst – 1956. – Vol. 9. – P. 951-953.
4. X.J. Liu, C.P Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida Phase Stability among the (A1), (A2), and (D83) Phases in the Cu-Al-X System // J. Phase Equilibria. – 2001. – Vol 22 (No. 4). – P. 431-438.
5. G. Rosas and R. Perez On the Relationships between Isothermal Phase Diagrams and Quasicrystalline Phase Transformation in AlCuFe Alloys // Mater. Sci. Eng. – 2001. – Vol A298 (No.1-2). – P. 79-83.
6. L. Zhang and R. Luck Phase Equilibria of the Icosahedral Al-Cu-Fe Phase // J. Alloy. Compd. – 2002. – Vol 342. – P. 53-56.
7. R. Luck and L. Zhang Phase Equilibria of the Al-Cu-Fe System // Quasicrystals, H.R. Trebin, Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. – 2003. – С. 26-44.
8. J. Mieltinen Thermodynamic Description of the Cu-Al-Fe System at the Cu-Fe Side // Calphad – 2003. – Vol 27 (No. 1). – P. 91-102.

Стаття надійшла до редакції 20.11.2017  
прийнята до друку 13.12.2017

## Short range order of the molten quasi-binary $Al_2Cu - Fe$ system

A. Korolyshyn, Z. Oliynyk, S. Mudry, I. Shtablavyj

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: andrykorol@gmail.com*

Intermetallic compounds with a wide homogeneity region as well as other intermediate phases are the basis of multi-component alloys with different functional characteristics depending on the type of these phases and the nature of the alloying elements. In order for their use to be as wide and efficient as possible, such systems should be investigated not only in solid but also in liquid state. In this plan, there are important questions of the relationship between the specific structure of non-stoichiometric solid alloys, the near order in the liquid phase and the thermodynamic conditions of their crystallization. In this paper, the structure of the melts of a quasi-binary  $Al_2Cu - Fe$  system is investigated. Alloys of this system are of great interest in connection with the formation of large-sized icosahedral quasicrystals in aluminum-enriched  $Al - Cu - Fe$  alloys. The structures of melts were investigated by high-temperature X-ray diffraction at various temperatures. Structural factors were used to calculate the pair correlation functions and functions of the radial distribution of atoms, from which the basic structural parameters were determined: the most probable distances between atoms and the size of clusters. Experimental structural factors of the molten  $Al_2Cu$  compound with the addition of 5 to 20 at.percent Fe have a pre-peak in the vicinity of  $11-21 \text{ nm}^{-1}$  and an shoulder at the second maximum on the right side. When heated, both features of the SF disappear. The prepeak on SF indicates the chemical arrangement in the melt, which correlates with the formation of the phase structure of  $Al_7Cu_2Fe$  at temperatures close to the liquidus. The asymmetry of the second SF maximum indicates the presence of icosahedral polytetrahedral clusters in the melt, from which the formation of the nuclei of quasicrystals occurs.

**Key words:** melts, short range order, structure factor



**Ближний порядок расплавов квази-бинарной системы  $Al_2Cu - Fe$** **А. Королишин, З. Олійник, С. Мудрый, І. Штаблавий**

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: andrykorol@gmail.com

Методом высокотемпературной дифракции рентгеновских лучей проведено исследование структуры расплавов квази-бинарной системы  $Al_2Cu - Fe$  при разных температурах. Проведен анализ структурных факторов и парных корреляционных функций. Присутствие префика в окрестности  $11-22\text{нм}^{-1}$  вызвано присутствием химическим близким порядком, и плечо на правой стороне второго максимума показывает присутствие икосаэдрических политетрагедральных кластеров в расплаве.

**Ключевые слова:** расплавы, ближний порядок, структурный фактор