

УДК 539.266:538.214

ПОЛИТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК И ЛОКАЛЬНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ**А.С. Роик¹, А.В. Аникеенко², Н.Н. Медведев^{2,3}**¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет

E-mail: sasha78@univ.kiev.ua

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 22 мая 2012 г.

Исследуются причины возникновения преупругости и асимметрии второго максимума на кривой структурного фактора, наблюдаемые в различных металлических расплавах. Преупругость проявляется в виде дополнительного максимума на левом крыле главного пика структурного фактора многокомпонентных расплавов и связывается с их локальным химическим упорядочением. Асимметрия второго пика, которая обычно объясняется "икосаэдрическим" (политетраэдрическим) порядком в расплаве, наблюдается как для многокомпонентных систем, так и для чистых металлов. Однако для некоторых расплавов алюминия с переходными металлами характерно наличие обеих особенностей одновременно, что требует объяснения. Проведено рентгенодифракционное исследование тройного расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ при 1393 К и жидкой меди при 1353, 1403, 1553 К. Методом обратного Монте-Карло (ОМК) получены структурные модели этих и других расплавов и проведен их структурный анализ с использованием симплексов Делоне. Проведено теоретическое моделирование локального химического порядка на модели жидкого алюминия, структурный фактор которого не имеет указанных особенностей. Обсуждается, что локальное химическое упорядочение в расплаве может существовать независимо от наличия политетраэдрического порядка.

Ключевые слова: металлические расплавы, рентгеноструктурный анализ, преупругость, икосаэдрический ближний порядок, химический ближний порядок, политетраэдрические кластеры.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения квазикристаллических фаз методом закалки из металлических расплавов вызывает интерес к структуре равновесных и переохлажденных расплавов алюминия с переходными металлами, склонных к образованию таких фаз [1, 2]. С увеличением количества компонентов возрастают трудности анализа дифракционных данных и интерпретации структуры расплава, поэтому кроме дифракционных экспериментов широко используется компьютерное моделирование. Анализ структурных моделей расплава дает дополнительную информацию о парциальных характеристиках и локальной структуре.

Характерными особенностями на кривых структурного фактора (СФ) металлических расплавов являются *преупругость*, дополнительный максимум (наплыв) в области малых значений вектора дифракции и *асимметрия второго максимума*. Существование преупругости связывают с наличием "среднего порядка" в системе, т.е. с некой структурной организацией атомов, выходящей за пределы ближайшей координационной сферы [3]. Другими словами, преупругость возникает, если в системе имеется характерный масштаб длины, превышающий размер атомов [4, 5]. Преупругость

легко получить на модельной системе, вводя в нее новый масштаб длины. Так, в работах [6, 7] было показано, что удаление части атомов из однородной неупорядоченной упаковки согласно заданному трафарету приводит к появлению четкого префика на СФ. Положение префика можно варьировать, изменяя характерный масштаб длины, заложенный в трафарет.

В реальных системах средний порядок возникает в многокомпонентных системах за счет специфических взаимодействия между компонентами. Например, расплавы щелочных металлов с элементами IV и V групп (Sn, Sb, Pb) содержат тетраэдрические и более сложные полианионные структуры с ковалентно связанными цепочками атомов, которые окружены ионами щелочных металлов [8]. Все это обуславливает наличие корреляций в расположении атомов на средних масштабах и, как следствие, приводит к препику на экспериментальном СФ. Поскольку такие корреляции возникают из-за химических взаимодействий между атомами, то можно говорить, что причиной префика является "химическое упорядочение". Однако следует различать две стороны этого упорядочения. Во-первых, оно может приводить к возникновению структурных особенностей в системе, к появлению геометрически выраженного масштаба длины, превышающего ближайшие межатомные расстояния. С другой стороны, если в расплаве концентрация атомов одного компонента вокруг другого отличается от стехиометрии, что в литературе называется "локальным химическим упорядочением" (CSRO — chemical short-range order) [9, 10], то за счет разной рассеивающей способности компонентов на кривых СФ может возникать префик. В данной работе мы покажем, что такое упорядочение можно создать на модели однородной жидкости, не оказывая влияния на геометрическую структуру расплава.

Асимметрию второго пика СФ обычно объясняют "икосаэдрическим" ближним порядком (ISRO — icosahedral short-range order) [1, 11, 12]. Икосаэдр как элемент структуры жидкости был предложен в работе Франка для объяснения переохлаждения жидкостей [13] и используется во многих работах до сих пор. Однако этот образ дает упрощенное понимание структуры жидкости. Напомним, что икосаэдр можно понимать как оболочку, состоящую из 12 атомов вокруг центрального атома. Вместе с центральным они образуют 20 тетраэдров, форма которых близка к совершенной. Другими словами, центральный атом объединяет вокруг себя кластер из 20 тетраэдров. Однако такие тетраэдры способны объединяться по-иному, образуя линейные и ветвистые кластеры, а также пятичленные кольца и множество их различных комбинаций. Все межатомные расстояния, которые имеются в икосаэдре и определяют специфику структурного фактора, имеются также в политетраэдрах. Поэтому более правильно говорить о "политетраэдрическом порядке" (ПТО — polytetrahedral order) в таких системах [14, 15]. В отличие от префика, асимметрия второго максимума на СФ часто наблюдается для чистых металлов. Практически все жидкие переходные металлы [11, 12, 16, 17] при температурах вблизи линии ликвидус и в переохлажденном состоянии демонстрируют асимметрию. С другой стороны, некоторые металлы, например алюминий, не имеют особенностей на СФ в широком интервале температур. В случае жидкой меди в литературе имеются экспериментальные данные, указывающие на отсутствие асимметрии второго максимума [18], тогда как компьютерное моделирование говорит о его наличии [19]. В данной работе мы проводим рентгенодифракционное исследование и моделирование жидкой меди при разных температурах и показываем появление асимметрии второго максимума одновременно с усилением политетраэдрического порядка при понижении температуры.

Одновременное присутствие префика и асимметрии второго максимума на СФ расплавов алюминия ($x_{Al} > 50\%$) с переходными металлами можно трактовать так, что в них присутствует как политетраэдрический порядок, так и химическое локальное упорядочение. Остается неясным, каким образом происходит согласование этих типов упорядочения при формировании ближнего и среднего порядка. В работе [20] для расплава $Ni_{20}Al_{80}$, обладающего той же особенностью, предполагается наличие искаженных икосаэдров, которые, касаясь друг друга, образуют агрегаты с характерным размером в 0,5—2 нм, и делается вывод, что именно икосаэдрический порядок вносит в систему новый масштаб длины. С другой стороны, авторы [21, 1] предлагают согласовать икосаэдрический порядок в расплаве с наличием химического локаль-

ного упорядочения за счет образования икосаэдрических оболочек из атомов алюминия вокруг атомов переходных металлов, размер которых меньше, чем у алюминия.

Для исследования взаимосвязи политетраэдрического и химического упорядочений нами было проведено рентгенодифракционное исследование и моделирование структуры расплава $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ при 1393 К, состав которого соответствует кристаллическому соединению Al_4MnCo [22]. Кроме этого, мы проводим моделирование и анализ структуры расплавов Al, Co, Cu, $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$, используя ранее полученные дифракционные данные.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплав состава $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ был приготовлен из особо чистого Al марки А999, электролитических Mn (99,6 мас.%) и Co (99,8 мас.%) путем сплавления компонентов в электродуговой печи КПТМ-2 с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для дифракционного исследования однокомпонентного жидкого металла была использована электролитическая медь (99,8 мас.%). Экспериментальные измерения были проведены в атмосфере очищенного гелия. Жидкую медь изучали при 1353 ± 5 К ($T_{\text{пл}}$), 1403 К ($T_{\text{пл}} + 50$ К) и 1553 К ($T_{\text{пл}} + 200$ К), а расплав $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ при 1393 К ($T_{\text{пл}} + 50$ К).

Кривые интенсивности (КИ) рентгеновских лучей, рассеянных от свободной поверхности расплава, были получены на θ — θ -дифрактометре с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0,071069$ нм), монохроматизированного парой дифференциальных фильтров из ZrO_2 и Y_2O_3 . Схема дифрактометра и методика проведения высокотемпературного дифракционного эксперимента описаны в работе [23]. При обработке экспериментальных кривых интенсивности учитывались поправки на поляризацию и угловую зависимость некогерентного рассеяния [24]. Нормировку кривых интенсивности проводили по уравнению Вайнштейна с использованием атомных факторов, исправленных на аномальную дисперсию [25]. Расчет СФ (кривых $a(S)$) и функции радиального распределения ($g(r)$) проводили по методике, описанной в работе [23].

МОДЕЛИРОВАНИЕ И МЕТОДЫ

Компьютерные модели жидких Al при 973 К, Co (1803 К), Cu (1353 К, 1403 К, 1553 К), бинарного $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ (1393 К) и тройного $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ (1393 К) расплавов были созданы с помощью метода обратного Монте-Карло (ОМК) [26] на основе экспериментальных данных, полученных в [27] и в данной работе. Каждая модель содержит 10^4 атомов стехиометрического состава в модельном боксе с периодическими граничными условиями. При генерации моделей использовали значения экспериментальной плотности расплавов и расстояния максимального сближения между атомами: $\sigma_{\text{AlAl}} = 0,235$, $\sigma_{\text{MnMn}} = 0,21$ и $\sigma_{\text{AlMn}} = 0,21$ нм. Для каждой системы было создано 7 независимых моделей, по которым проводили усреднение рассчитываемых характеристик. В случае тройного расплава атомные факторы рассеивания переходных металлов достаточно близки, что не позволяет корректно разделить их парциальные вклады. Поэтому при анализе структурных моделей атомы Co и Mn в тройном расплаве $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ рассматривали как один тип атомов (ПМ).

Для анализа локальной структуры расплавов использовали метод Вороного—Делоне [28]. Каждую конфигурацию модели разбивали на симплексы Делоне (СД) — четверки геометрически соседних атомов. После этого анализировали их формы. Характерным свойством всех простых жидкостей, металлических расплавов и неупорядоченных упаковок одинаковых шаров [29, 30, 15, 31] является наличие в них большого количества СД, форма которых близка к форме правильного тетраэдра. Для количественного анализа формы мы используем меру T , которая достаточно простая и используется в различных работах для выделения класса "тетраэдрических" конфигураций атомов [30]:

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

где l_i, l_j — длины ребер симплекса; l_0 — средняя длина ребер. Для совершенного тетраэдра зна-

чение меры T равно нулю, при увеличении искажения симплекса оно возрастает. Граничное значение меры T для СД, относящихся к классу хороших тетраэдрических, выбрано равным 0,018. Оно было получено калибровкой меры T с использованием возмущенного кристалла ГЦК [30]. Симплексы Делоне, имеющие значения меры $T < 0,018$, будем ниже называть *квази-совершенными*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые структурного фактора жидкой меди при 1353 К, 1403 К и 1553 К. Видно, что при температуре, близкой к точке плавления, второй максимум имеет асимметричную форму, а с повышением температуры становится более симметричным, см. вставку на рис. 1. Можно отметить, что при уменьшении температуры наблюдается увеличение интенсивности всех максимумов СФ. Усиление осцилляций также наблюдается и на функции радиального распределения (ФРР). Заметим, что на используемом температурном интервале от 1353 К до 1553 К наиболее вероятное ближайшее расстояние в жидкой меди остается постоянным и составляет $0,250 \pm 0,001$ нм.

Экспериментальный и модельный (рассчитанный из структурной модели) СФ расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ при 1393 К показаны на рис. 2. Видно неплохое соответствие кривых, в том числе в области препика, и на втором максимуме. Ближайшее межатомное расстояние для тройного расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ при 1393 К, полученное из положения первого пика ФРР, составляет $0,257 \pm 0,001$ нм. Учитывая, что для жидких Al, Mn и Co оно составляет 0,278, 0,265 и 0,246 нм соответственно, можно говорить о присутствии интенсивного взаимодействия между атомами в тройном расплаве. На вставках (см. рис. 2) показаны области второго пика и препика тройного расплава в сравнении с жидкими Al, Co и бинарного расплава $Al_{76,5}Co_{23,5}$. Заметим, что в жидком алюминии нет указанных особенностей на СФ, для жидкого кобальта характерна асимметрия второго максимума, а в бинарном расплаве четко виден только препик.

Таким образом, на полученных экспериментальных СФ жидкой меди и тройного расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ видны признаки, которые указывают на наличие структурных особенностей

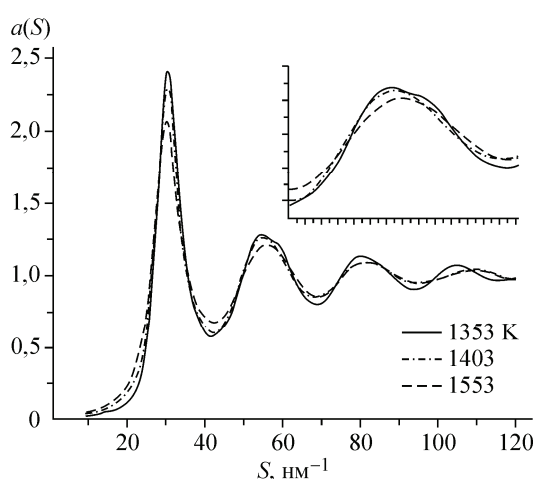


Рис. 1. Экспериментальные кривые СФ жидкой меди при разных температурах. На вставке показан второй максимум в увеличенном масштабе

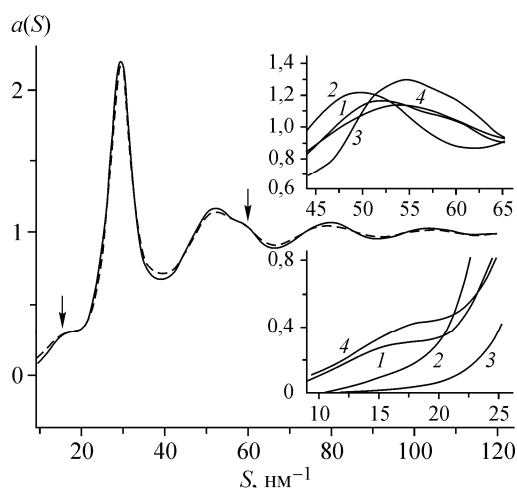


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная линия) кривая СФ расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ при 1393 К. На вставках показаны второй максимум и область пре-пика в увеличенном масштабе: 1 — данный тройной расплав, 2 — жидкий Al, 3 — Co, 4 — бинарный расплав $Al_{76,5}Co_{23,5}$ [27]. Штрихами показан СФ для модели тройного расплава, полученной методом обратного Монте-Карло

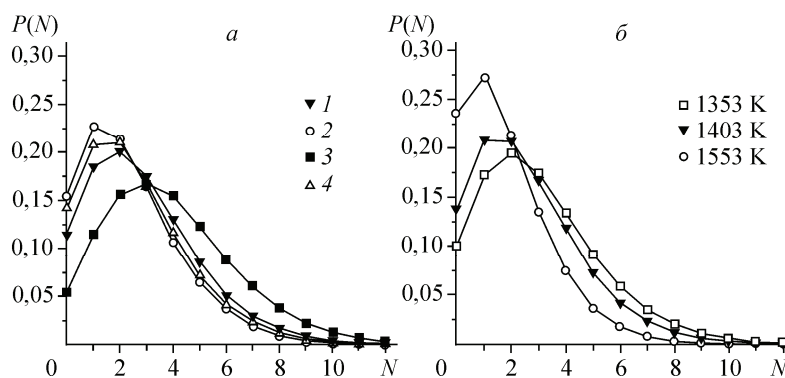


Рис. 3. Распределение числа квазисовершенных тетраэдров вокруг атомов в модельных расплавах: $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ (1), Al (2), Co (3), $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ (4) (а) и в моделях жидкой меди при разных температурах (б)

в этих расплавах. Для изучения их природы было проведено моделирование расплавов и детальный анализ полученных структурных моделей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

Для всех структурных моделей были рассчитаны симплексы Делоне, для которых по формуле (1) найдены значения меры T . Используя эту информацию, мы нашли для каждого атома число квазисовершенных симплексов, сходящихся в данный атом, т.е. количество квазисовершенных симплексов, для которых данный атом является общей вершиной. На этом шаге мы не делаем различия между атомами расплава. На рис. 3, а, б показаны распределения атомов по числу квазисовершенных тетраэдров в его окружении. Прежде всего отметим, что во всех наших моделях атомы объединяют вокруг себя сравнительно небольшое число квазисовершенных симплексов. Только малая доля атомов (менее 1 %) имеют по 10 или более симплексов. При этом полностью отсутствуют атомы, которые, как в случае икосаэдрического локального окружения, объединяли бы по 20 тетраэдров. Таким образом, можно говорить об отсутствии икосаэдрических окружений в наших расплавах, вместо которых существуют менее компактные кластеры из квазисовершенных тетраэдров.

Чем сильнее распределение сдвинуто вправо, тем больше в системе тетраэдров. Будем говорить, что в этом случае политетраэдрический порядок в расплаве более сильный. Заметим, что проявление политетраэдрического порядка на СФ может зависеть не только от количества квазисовершенных тетраэдров, но и от того, как они организованы. Этот вопрос требует дополнительного исследования, и мы планируем его специально обсудить в нашей следующей работе. Здесь же мы ограничимся качественной оценкой политетраэдрического порядка, характеризуя его распределениями, показанными на рис. 3, а, б.

На рис. 3, а видно, что сдвиг распределений в сторону большего количества тетраэдров коррелирует с тем, насколько выражена в расплаве асимметрия второго пика СФ, см. вставку на рис. 2. В частности, тройной расплав имеет более сильный политетраэдрический порядок, чем алюминий и двойной расплав, на которых асимметрия второго максимума практически отсутствует. Рис. 3, б демонстрирует изменение политетраэдрического порядка в жидкой меди с температурой. С понижением температуры распределение заметно смещается вправо при одновременном усилении асимметрии второго пика (см. рис. 1), что еще раз указывает на связь между политетраэдрическим порядком и асимметрией второго максимума.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЛОКАЛЬНОГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Из полученных структурных моделей $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ и $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$ были рассчитаны парциальные характеристики: парциальные СФ ($a_i(S)$) и парциальные парные корреляционные

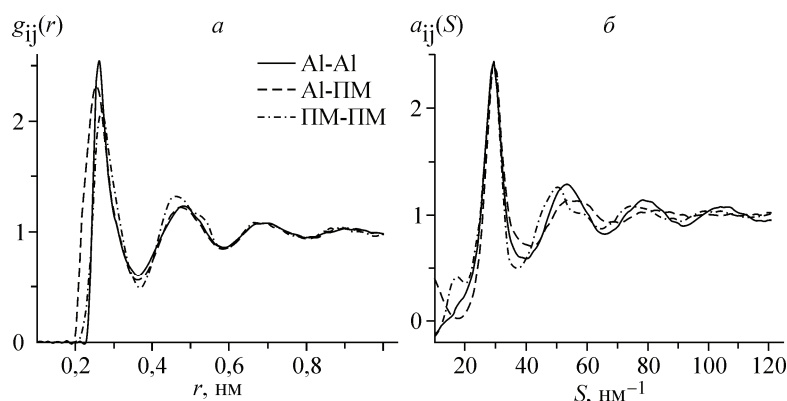


Рис. 4. Парциальные парные корреляционные функции (а) и структурные факторы (б) для модели расплава $\text{Al}_{66,6}\text{Mn}_{16,7}\text{Co}_{16,7}$. Атомы Mn и Co рассматриваются как один сорт атомов (ПМ)

функции ($g_{ij}(r)$). Они показаны на рис. 4 для тройного расплава, где атомы Co и Mn рассматриваются как один тип (ПМ). Парциальная $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ характеризуется более высоким вторым максимумом и, соответственно, более низким первым по сравнению с кривыми $g_{\text{AlПМ}}(r)$ и $g_{\text{AlAl}}(r)$ (см. рис. 4, а). Это явным образом указывает на то, что в расплаве происходит вытеснение атомов ПМ во вторую координационную сферу относительно друг друга, что означает наличие химического локального упорядочения (отклонение от стехиометрического распределения одного компонента вокруг другого). Это упорядочение объясняется более интенсивным взаимодействием между атомами Al и ПМ, что обсуждается в работах [10, 27]. Об этом также говорят полученные ближайшие межатомные расстояния $R_1(i-j)$: $R_1(\text{Al—Al}) = 0,263$, $R_1(\text{Al—ПМ}) = 0,251$, $R_1(\text{ПМ—ПМ}) = 0,268$ нм.

На парциальном СФ $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ виден четкий префикс (см. рис. 4, б), что указывает на возникновение характерного масштаба длины, связанного со специфическим распределением атомов ПМ относительно друг друга. На экспериментальном СФ он проявляется за счет того, что алюминий и атомы ПМ имеют разные рассеивающие способности.

Для количественной характеристики химического локального порядка используется параметр Уоррена—Коули α_p [32], который рассчитывается как отклонение локальной концентрации атомов от того, что должно быть по стехиометрии

$$\alpha_p = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle}, \quad (2)$$

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. Координационные числа z_{ij} в наших моделях мы находили как число атомов j -го сорта вокруг атомов i -го на расстоянии между R_1 (максимально возможное сближение между атомами) и R_2 (положение первого минимума на соответственных кривых $g_{ij}(R)$), усредненное по всем атомам i -го сорта. Отрицательное значение α_p свидетельствует о преимущественной координации атомов одного сорта вокруг атомов другого. Положительное говорит о координации атомов одного типа, а нулевое значение указывает на отсутствие химического ближнего порядка. Для нашего тройного расплава эта величина равна $-0,040$. Ранее мы рассчитали ее для расплава $\text{Al}_{76,5}\text{Co}_{23,5}$ ($\alpha_p = -0,024$) и для модели тройного расплава $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ ($\alpha_p = -0,021$) [14].

Следует отметить, что интерметаллические соединения Al_4MnCo , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ и Al_5Fe_2 , которые соответствуют исследованным многокомпонентным расплавам, характеризуются высокой степенью химического локального порядка и интенсивным взаимодействием между атомами Al и ПМ. Можно говорить, что особенности межатомного взаимодействия, характерные для твердых фаз, сохраняются при плавлении, что приводит к появлению химического ближнего порядка в расплаве.

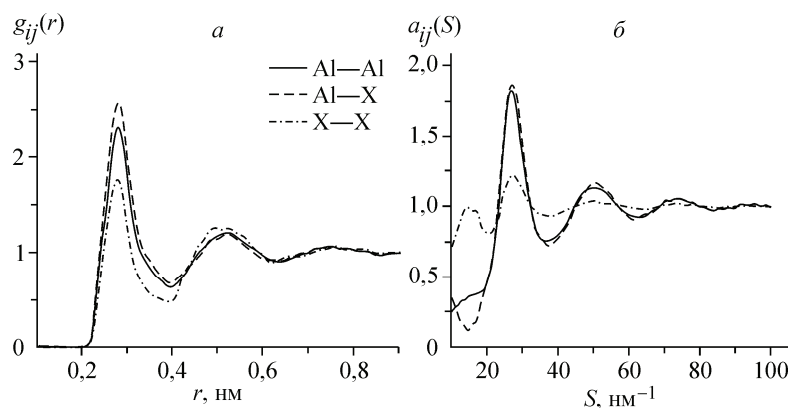


Рис. 5. Парциальные парные корреляционные функции (а) и структурные факторы (б) для модельной бинарной системы Al—X (значения параметра $a = 2$, см. текст)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЕ

На основе модели ОМК жидкого алюминия мы создали бинарные модельные системы $Al_{76,5}X_{23,5}$ с разной степенью химического локального упорядочения. Для этого часть атомов Al была переименована в атомы другого сорта — X. Процедура выбора таких атомов Al была случайной, но с условием, понижающим вероятность появления атомов X в ближайшем окружении друг друга. Для этого, рассматривая очередной атом Al, вероятность его замены на атом X рассчитывали по формуле $p = 1/a^n$, где n — количество атомов X, уже находящихся в локальном окружении данного атома Al. Параметр a задает "строгость" моделируемого химического локального порядка. Варьируя значения a , можно изменять концентрацию атомов X в ближайшем окружении атомов X. При $a = 1$ все атомы X распределены случайно и химического локального порядка не возникает, однако при $a > 1$ он обязательно появляется. Заметим, что конкретный вид формулы для расчета вероятности замены не так важен. Имеет значение лишь то, что использование подобной процедуры приводит к понижению доли атомов X в их ближайшем окружении и, соответственно, повышению на более далеких расстояниях.

На рис. 5, а представлены парциальные парные корреляционные функции $g_{ij}(r)$ для модели, полученной с помощью описанного алгоритма при значении параметра $a = 2$ и при замене 23,5 % атомов Al на атомы X. Полученная ситуация напоминает реализацию химического локального порядка в расплаве $Al_{76,5}Co_{23,5}$, исследованного в работе [10]. Видно ожидаемое изменение соотношения в интенсивности первого и второго пиков $g_{ij}(r)$. На рис. 5, б показаны парциальные структурные факторы $a_{ij}(s)$. Препик хорошо виден на кривой $a_{XX}(s)$, что показывает аналогию с кривой $a_{ПМММ}(s)$ на рис. 4, б. Понятно, что в случае одинаковой рассеивающей способности атомов Al и X препик не может наблюдаться на общем СФ модельного расплава, в основе которого лежит чистый Al. Однако, если атомам X приписать другую (более высокую) рассеивающую способность, то препик будет наблюдаться на общем СФ, как это происходит для расплавов алюминия с переходными металлами.

При усилении "строгости" химического локального порядка (увеличении параметра a) наблюдается заметное усиление второго пика на парциальной $g_{XX}(r)$ и усиление препика на $a_{XX}(s)$. Расчет параметра Уоррена—Коули при $a = 1, 1,5, 2$ и 4 дает: $\alpha_p = 0, -0,056, -0,083$ и $-0,123$ соответственно. Подчеркнем, что рассмотренный локальный химический порядок получен без какого-либо изменения структуры исходной системы. Это означает, что они могут проявляться независимо друг от друга.

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОЛИТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ЛОКАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЙ

Для поиска особенностей структуры, непосредственно связанных с препиком, мы создали искусственную модель бинарного расплава $Al_{76,5}Co_{23,5}$, полученную на основе эксперименталь-

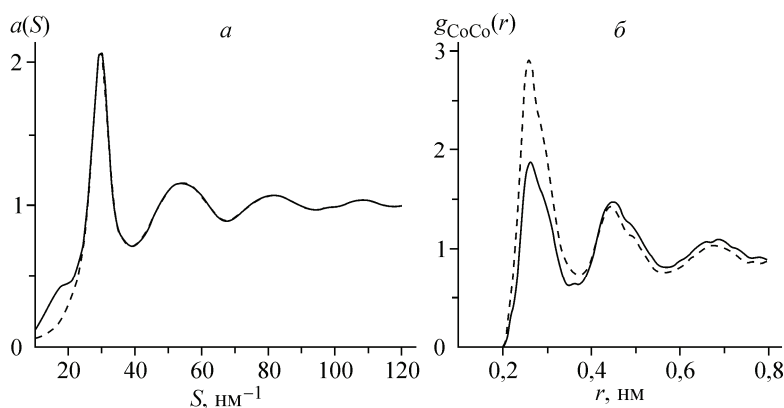


Рис. 6. Экспериментальный СФ бинарного расплава $Al_{76,5}Co_{23,5}$ до (сплошная линия) и после искусственного удаления префика (пунктир) (а). Парциальная парная корреляционная функция $g_{CoCo}(r)$ в моделях ОМК бинарного расплава, полученных при наличии префика (сплошная линия) и без него (пунктир) (б)

ной кривой структурного фактора, из которого был удален префик. Для этого основной пик и префик на кривой интенсивности были аппроксимированы с помощью функции псевдо-Фойгта (pseudo-Voigt), а затем последний вычитался из общей кривой (рис. 6). Полученную кривую структурного фактора без префика использовали для создания структурной модели бинарного расплава методом ОМК.

Анализ модели показал, что ФРП расплава практически не изменилась после удаления префика. Это означает, что общий характер в расположении атомов остался прежним. Кроме этого, мы рассчитали распределение атомов по числу квазисовершенных симплексов и нашли, что оно практически идентично показанному на рис. 3, рассчитанному с учетом префика. Это можно понимать так, что политетраэдрический порядок в нашем расплаве не имеет отношения к препику. Однако при этом существенные изменения произошли с парциальными функциями. На рис. 6, б показаны парные корреляционные функции. После удаления префика первый пик $g_{CoCo}(r)$ стал таким же интенсивным, как и на общей функции распределения, т.е. атомы Co в нашей искусственной модели не вытесняются во вторую координационную сферу, как было при наличии префика. На парциальном структурном факторе $a_{CoCo}(S)$ префик также не появляется, если убран префик на общем СФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено рентгенодифракционное исследование тройного расплава $Al_{66,6}Mn_{16,7}Co_{16,7}$ при 1393 К и жидкой меди при 1353 К, 1403 К, 1553 К. Показано, что на кривой структурного фактора меди при понижении температуры возникает асимметрия второго максимума. Тройной расплав демонстрирует как асимметрию второго пика, так и префик. Методом обратного Монте-Карло (ОМК) получены структурные модели этих расплавов, а также жидких алюминия, кобальта и бинарного расплава $Al_{76,5}Co_{23,5}$.

Детальный анализ структурных моделей убедительно подтверждает, что асимметрия второго максимума СФ является следствием политетраэдрического порядка, т.е. возникает из-за наличия в расплаве заметного количества конфигураций атомов в форме, близкой к правильному тетраэдру, которые объединяются в кластеры различной морфологии. Причиной префика является локальное химическое упорядочение, а именно, преимущественное расположение одних атомов в ближайшем окружении других. В данном случае атомы алюминия предпочитают находиться вблизи атомов переходных металлов. Это приводит к возникновению в растворе характерного масштаба длины, превышающего ближайшие межатомные расстояния, что является предпосылкой возникновения префика на СФ. Одновременное присутствие обеих особенностей на СФ расплавов алюминия с переходными металлами объясняется тем, что в расплаве присутствует политетраэдрический порядок, но при этом реализуется локальное химическое упо-

рядочение, которое приводит к препику за счет разной рассеивающей способности компонентов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-90900 и частично № 12-03-654.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D.* Metastable solids from undercooled melts. – ISBN 0080436382 (0-08-043638-2), Hardcover, Elsevier, 2007.
2. *Maret M., Dubois J.M., Chieux P.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – **156-158**. – P. 918.
3. *Elliot S.R.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – **4**, N 38. – P. 7661.
4. *Wilson M., Madden P.A.* // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**. – P. 532.
5. *Yang L., Jiang J.Z., Saksl K. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – **19**, N 38. – P. 476217.
6. *Voloshin V.P., Beaufils S., Medvedev N.N.* // J. Mol. Liq. – 2002. – **101**. – P. 96.
7. *Волошин В.П., Медведев Н.Н.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. 96.
8. *Genser O., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – **13**, N 5. – P. 981.
9. *Bergman C., Seifert-Lorenz K., Coulet M.V. et al.* // Europhys. Lett. – 1998. – **43**, N 5. – P. 539.
10. *Schenk T., Simonet V., Holland-Moritz D. et al.* // Europhys. Lett. – 2004. – **65**, N 1. – P. 34.
11. *Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Kim T.H. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. – 2006. – **352**. – P. 5318.
12. *Holland-Moritz D., Schenk T., Convert P. et al.* // Meas. Sci. Technol. – 2005. – **16**. – P. 372.
13. *Frank F.C.* // Proc. R. Soc. London A. – 1952. – **215**. – P. 43.
14. *Roik O.S., Anikeenko A.V., Medvedev N.N.* // J. Mol. Liq. – 2011. – **161**, N 2. – P.78.
15. *Nelson D.R., Spaepen F.* // Solid State Physics. – 1989. – **42**. – P. 1.
16. *Holland-Moritz D., Schenk T., Bellissent R. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. – 2002. – **312-314**. – P. 47.
17. *Holland-Moritz D., Heinen O., Bellissent R. et al.* // Mat. Sci. Eng. A. – 2007. – **449-451**. – P. 42.
18. *Eder O.J., Erdresser E., Kunsch B. et al.* // J. Phys. F: Metal. Phys. – 1980. – **10**, N 2. – P. 183.
19. *Roussel T., Mottet C., Bichara C.* // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – **353**. – P. 3679.
20. *Wang L., Wang Y., Peng C. et al.* // Phys. Lett. A. – 2006. – **350**. – P. 405.
21. *Simonet V., Hippert F., Klein H. et al.* // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**. – P. 6273.
22. *Krajci M., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**, N 30. – P. 7201.
23. *Казимиров В.П., Сокольский В.Э., Роук А.С., Самсонников А.В.* Структура неупорядоченных систем. Теория и моделирование. – Киев: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет", 2009.
24. *Bol W.* // J. Sci. Instr. – 1967. – **44**, N 9. – P. 736.
25. *Рентгенография.* Спецпрактикум / Под общ. ред. А.А. Кацнельсона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
26. *MacGreevy R.L.* // J. Phys. Condens. Matter. – 2001. – **13**. – P. R877.
27. *Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P. et al.* // J. Mol. Liq. – 2009. – **145**. – P. 129.
28. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000.
29. *Bernal J.D.* // Proc. R. Soc. London A. – 1964. – **280**. – P. 299.
30. *Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // Mol. Phys. – 1991. – **73**. – P. 917.
31. *Jonsson H., Andersen H.* // Phys. Rev. Lett. – 1988. – **60**. – P. 2295.
32. *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials.* – Springer Berlin, Heidelberg, Vol. 204, 1984 (DOI 10.1007/ BFb0025745, ISBN978-3-540-13359-9).