БЛИЖНИЙ И СРЕДНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВЕ Al83Ni10La7

© 2008 г. К.Б. АЛЕЙНИКОВА, В.М. ИЕВЛЕВ, А.А. ЗМЕЙКИН*

Воронежский государственный университет
*Воронежский государственный технический университет

Сплавы на основе Al-Ni с добавлением редкоземельного металла La аморфизируются при быстрой закалки из жидкого состояния. Скорость закалки больше 10^6 К/сек.

Аморфные металлы обладают особыми по сравнению с обычными металлами свойствами, которые значительно расширяют сферу их применения.

Атомную структуру аморфных металлов обычно моделируют с помощью метода случайных плотных упаковок, который не позволяет определить наличие в ней структурных фрагментов каких-либо интерметаллических соединений.

Цель работы заключается в построение ФРРА для соединения Al83Ni10La7 с областью упорядочения до 1 нм и определение атомной структуры с помощью фрагментарной модели, основные положения которой и способ применения изложены в [1-3].

Функция радиального распределения атомов (ФРРА) аморфного вещества представляет собой функцию межатомных расстояний, которую можно анализировать в пределах ближнего и среднего порядков. Анализ проводили с помощью фрагментарной модели. Фрагментарная модель представляет собой ФРРА, построенную по полным кристаллоструктурным данным кристалла-аналога. Если все максимумы экспериментальной ФРРА совпадают по положению со всеми максимумами модельной ФРРА во всей области упорядочения, то можно идентифицировать соединения, которые находятся в сплаве. Максимумы этой функции соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям, имеющимся в веществе. А площади под ними пропорциональны числу атомов, которые находятся на таком расстоянии.

Исследуемый образец представлял собой толстую (40-45мкм) пленку шириной 3 мм. Пленку получали путем быстрого закаливания расплава на вращающемся барабане-холодильнике. Скорость охлаждения была не менее 10^6 К/сек.

Атомную структуру полученного аморфного материала изучали дифракционным методом. Кривую интенсивности рассеяния получали на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М (Cu-Kα излучение с монохроматором LiF на вторичном луче) с пошаговой регистрацией (шаг 0,2° по 2θ, время накопления импульсов 20 сек) в интервале от 10° до 140° по 2θ. Съемку проводили не менее трех раз для выявления всех особенностей тонкой структуры кривой интенсивности. (Рис. 1).

Построенная нами зависимость интенсивности от s не совпадала с масштабом построенной по табличным данным функцией $\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)$ Интенсивность масштабным множителем N, приводили к функции $\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)$, то есть делали первую грубую нормировку. Функцию $\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)$ строили для всего состава Al83Ni10La7.За формульную единицу взята единица состава.

$$\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s) = \sum_{i=1}^{83} f_{Al}^2(s) + \sum_{i=1}^{10} f_{Ni}^2(s) + \sum_{i=1}^{7} f_{La}^2(s) \qquad (1)$$

С помощью программы интерполяции (сплайн) находили значения функции $\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)$ во всех точках, в которых регистрировали интенсивность. Подбор масштабного коэффициента N делали вручную, путем сравнения полученных значений интенсивности и функции рассеяния, добиваясь наибольшего перекрывания этих двух графиков.(рис2).

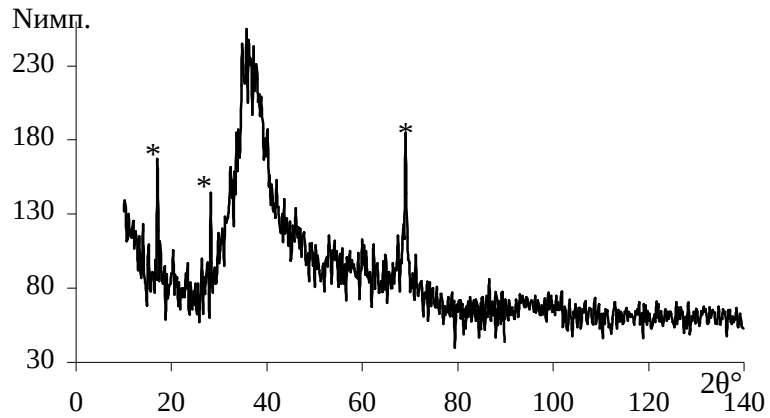

Рис. 1. Дифрактограмма $Al_{83}Ni_{10}La_{7.}$

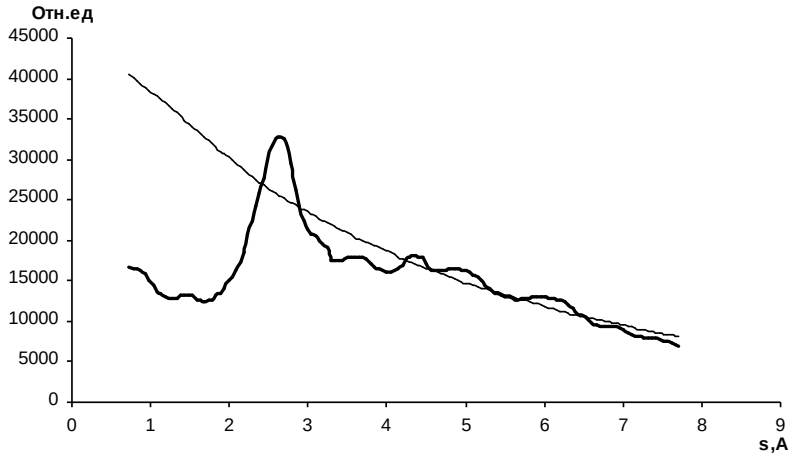

Рис. 2.Функция $\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)$ и кривая интенсивности.

Дальнейшую обработку интенсивности проводили по методу Набитовича-Стецива [4]. Учитывая то, что при съемке образца всегда присутствует фон излучения, мешающий дальнейшей интерпретации, мы исключили фон графически путем проведения средней линии функции $I(s)/\sum f^2$. Среднюю линию проводили так, чтобы площади над и под кривой $I(s)/\sum f^2$ совпадали как можно точнее.

Интерференционные функции строили методом вычитания средней линии в соответствии с формулой:

$$i(s)=\left(\frac{I(s)}{\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)}-\frac{I_{cp.}(s)}{\sum_{i=1}^{n} f_i^2(s)}\right). \qquad (2)$$

Нормирующие коэффициенты для интерференционных функций получились следующие: $j\min = 0{,}15;\ j\max = 0{,}3;$ Графически значения интерференционной функции находили путем измерения интенсивности при тех же s от средней линии, считая что средняя линия есть ось абсцисс, а интенсивности- ординат.

Экспериментальная ФРРА аморфной фазы рассчитывали по формуле:

$$4\pi\rho(r)r^2 = 4\pi r^2\frac{d}{Mm_H}\left(\sum_i n_i k_i\right)^2 + \frac{2r}{\pi}\left(\sum_i n_i k_i^2\right)\int_0^{S_{\max}} si(s)\sin(sr)ds, \qquad (3)$$

где m_H=1,65 – масса атома водорода, выраженная в углеродных единицах; n_i – число атомов сорта i в формульной единице. За единицу рассеяния, в соответствии с [5], принималось рассеяние самого легкого элемента, входящего в состав исследуемого вещества. Таким образом, $k_{Al} \cong 1$. Коэффициенты рассеяния других элементов рассчитывали как отношение площадей под кривыми $\sum f^2$ рассеяния алюминия и данного элемента, по формуле:

$$k_i^2 = \frac{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} s^2 f_i^2(s)ds}{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} s^2 f_{Al}^2(s)ds}. \qquad (4)$$

В идеале, интеграл в формуле (3) должен иметь пределы от 0 до ∞. Но, из эксперимента, можно получить кривую интенсивности только в определенных пределах от s_{min} до s_{max}. На практике нижний предел s_{min} не может быть равен нулю из-за влияния первичного пучка при малых значениях дифракционного угла θ. Верхний предел s_{max} берется равным экспериментальному из кривой интенсивности. В нашем эксперименте максимальное значение $s_{max}=10\cdot Å^{-1}$. Ограниченность s проявляется в виде волн обрыва, хорошо видных в области малых значений r на функции радиального распределения атомов Рис.3. Модельную ФРРА строили в тех же пределах дифракционного вектора s, которые получили в эксперименте. Эффект обрыва не учитывается при дальнейшем анализе. Для увеличения разрешения интенсивности в области малых углов необходимо съемку проводит также и на жестком (Mo-Kα) излучении.

Измеренная плотности исследуемой пленки мало отличалась от рентгеновской плотности Al $\rho_{xAl} = \rho_0$.

$$\rho_{xAl} = \frac{N\cdot M1{,}65}{V} = 2.7.$$

Знаменатель этого выражения V-есть объем элементарной ячейки в кубических ангстремах, N–количество формульных единиц в элементарной ячейке. M– молекулярная масса атомов, содержащихся в одной формульной единице, выраженная в углеродных единицах массы. M_{Al}=2239,4546 угл.ед, M_{Ni}=586,9 угл.ед, M_{La} =972,3385 угл.ед величины.

Полученная из соответствующей i(s), экспериментальная ФРРА представлены на рис3.

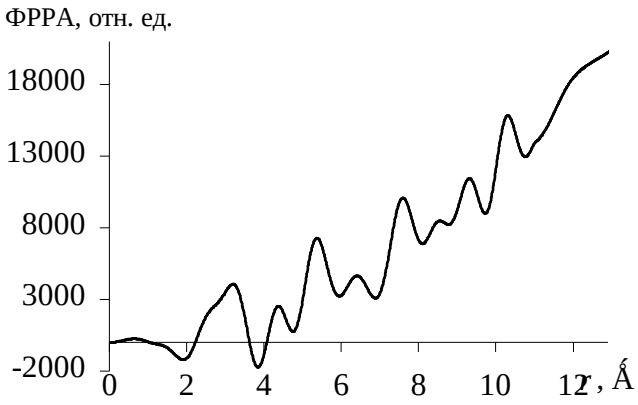

Рис. 3. ФРРА $Al_{83}Ni_{10}La_{7.}$

Экспериментальная ФРРА показывает распределение атомной плотности в исследуемой фазе, выраженной в относительных единицах.

Как видно из представленного графика, область упорядочения ФРРА не превышает 10Å. Поэтому интерпретировать структуру данной пленки возможно только в этих пределах. При больших межатомных расстояниях порядок в расположении атомов отсутствует.

Для интерпретации экспериментальной ФРРА были построены модельные ФРРА всех известных кристаллов–аналогов интерметаллических соединений, образование которых возможно в этой тройной системе. По предварительным данным в аморфной фазе находятся фрагменты структуры интерметаллида Ni_3Al, самого алюминия и фазы Лавеса Al_2La.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алейникова К.Б., Лесовой М.В., Перин Ю.Н.* ДАН Физ. химия 329 308 (1993)
2. *Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И.* Заводская лаборатория. Диагностика материалов 71 27 (2005)
3. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лесовой М.В. Кристаллография 52 354 (2007)
4. *Набитович И.Д., Стецив Я.И., Волощук Я.В.* Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584-590.
5. *Вайнштейн Б.К.* Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29-37.