
ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_85Ni_{10}Nd_5$ © 2021 г. К. Б. Алейникова^{1, *}, Е. Н. Зинченко^{1, **}, А. А. Змейкин^{1, ***}¹*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия***e-mail: xenale@mail.ru****e-mail: zinchenko@vsu.ru*****e-mail: zmeykin@list.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Функция радиального распределения атомов аморфного металлического сплава состава $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ проанализирована с помощью фрагментарной модели. Сравнительный анализ наиболее вероятных межатомных расстояний в сплаве и в возможных соединениях на его основе показал присутствие в нем кристаллических зародышей следующих фаз: Al_3Nd , Al_3Ni_2 , Al_3Ni и Al . Вероятнее всего количественное распределение обнаруженных фаз такое: $5Al_3Nd + 4Al_3Ni_2 + 2Al_3Ni + 52Al$. В кристаллизованном сплаве обнаружены Al , Al_3Ni . Часть линий дебаеграммы кристаллизованного сплава не идентифицирована.

Ключевые слова: атомная структура, аморфный металлический сплав, фазовый анализ, функция радиального распределения атомов, фрагментарная модель

DOI: 10.31857/S0132665121050024**ВВЕДЕНИЕ**

С каждым годом общемировое производство аморфных металлических сплавов (АМС), в том числе на основе алюминия, растет. Свойства АМС выгодно отличаются от свойств аналогичных по составу кристаллических сплавов, и сфера их применения постоянно расширяется. Аморфные сплавы интересны не только с точки зрения практического применения, но и как научные объекты с особенной нанокристаллической атомной структурой. Дифракционные картины от АМС аналогичны дифракции на классических стеклах.

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов не позволяет изучать структуру аморфных материалов методами классического структурного анализа. Максимальная информация, которую можно получить из дифракционного эксперимента на аморфных материалах с применением Фурье-синтеза, это функция радиального распределения атомов (ФРРА). Она представляет собой линейное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний в исследуемом образце. Ее максимумы соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов.

Анализируют экспериментальную ФРРА с помощью различных моделей. Качество модели обычно проверяют построением расчетных функций по методикам, предложенным в [1–3]. Максимального совпадения расчетных и экспериментальных функций добиваются, уточняя первоначально выбранную модель обычно методом Монте-Карло. Этот метод уточнения применяют к ограниченному количеству атомов или

структурных единиц, что приводит к ошибкам из-за наличия границы атомного массива. Такой способ моделирования предполагает однородность аморфного вещества на атомном уровне, которая не всегда подтверждается электронной микроскопией высокого разрешения [4].

Фрагментарная модель предполагает, что АМС состоят из кристаллических зародышей, образование которых возможно при заданном элементном составе [5–7]. В основе этой модели лежит кристаллитная гипотеза, высказанная А.А. Лебедевым в 1921 г. [8]. Если в линейных размерах кристаллического зародыша укладывается 2–3 элементарные ячейки, то дифракция от такого нанодисперсного материала будет такой же, как от стекла, но при этом в пределах 1–1.5 нм в нем будут сохраняться все межатомные расстояния, свойственные той или иной кристаллической структуре, т.е. средний порядок в АМС подобен аналогичному порядку в кристаллических фазах. Эта система представлений позволяет анализировать структуру неоднородных аморфных материалов [9, 10].

Появляется задача – найти в экспериментальной ФРРА межатомные расстояния, свойственные той или иной кристаллической структуре. Для решения этой задачи строят модельные ФРРА по полным кристаллоструктурным данным предполагаемых кристаллов-аналогов независимо от экспериментальной ФРРА. Затем сравнивают по положению максимумов экспериментальную ФРРА с модельными. Если наиболее вероятные межатомные расстояния модели совпадают с экспериментом, то можно предположить, что в исследуемом сплаве находятся кристаллические зародыши той фазы, по структурным данным которой построена модель.

В данной работе с помощью фрагментарной модели проведен анализ атомного строения аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфный металлический сплав был получен в Институте металлургии им. А.А. Байкова РАН по методике, описанной в [11]. Состав сплава по данным рентгенофлуоресцентного анализа соответствовал формуле $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$. Образцы представляли собой ленты шириной ~3 мм и толщиной до 40 мкм.

Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(2\theta)$ аморфным сплавом были получены в ЦКПНО ВГУ на дифрактометрах ARL X'TRA (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; θ – θ -сканирование от 8° до 130° по 2θ) и ДРОН-3 (монокроматизированное MoK_α -излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монокроматор на вторичном луче; θ – 2θ -сканирование от 7° до 135° по 2θ). Съемку проводили в пошаговом режиме (шаг сканирования 0.2° по 2θ , время накопления импульсов 30 сек) несколько раз на каждом излучении. Результаты повторных съемок использовали для получения усредненной кривой интенсивности. Для съемки фольги аморфного сплава размером 3×10 мм наклеивали в 5–6 слоев на монокристаллическую кремниевую подложку, вырезанную таким образом, чтобы она не давала ни одного отражения во всем интервале углов поворота счетчика дифрактометра.

Экспериментальные кривые интенсивности делили на поляризационный множитель, разный для съемок на разных излучениях: $P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ для медного излу-

чения и $P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{2}$ для молибденового излучения, 2θ – угол дифракции, $\alpha = 6.08^\circ$ – угол отражения графитового кристалла-монокроматора.

После введения поправки, экспериментальные значения интенсивности масштабным коэффициентом m приводили к значениям, близким к сумме квадратов атомных

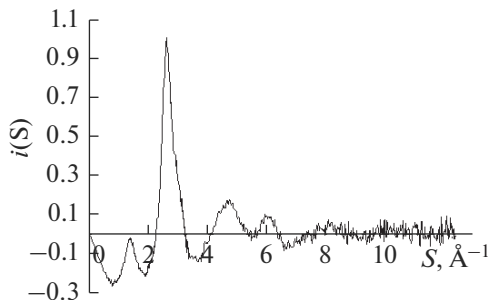


Рис. 1. Интерференционная функция аморфного сплава.

амплитуд $\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} f_i^2(S)$, где $S = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – дифракционный вектор. Суммы квадратов атомных амплитуд вычисляли по данным [12]. За формульный состав (ф.с.) принимали 100 атомов формульной единицы сплава.

Интерференционные функции $i(S)$ находили по методике [13] в соответствии с выражением $i(S) = \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} f_i^2} - \frac{\overline{mI(S)}}{\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} \overline{f_i^2}}$. Значения суммы квадратов атомных амплитуд в тех точках S , в которых были заданы значения экспериментальной кривой интенсивности, находили с помощью программы, реализующей метод интерполяции кубическими сплайнами [14]. Среднюю линию $\overline{mI(S)}/\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} \overline{f_i^2}$ проводили вручную, следя за тем, чтобы граничные значения нормирующего множителя j были максимально близки [13]. Нормированные интерференционные функции, полученные на разных излучениях, “сшивали” при $S \sim 3.4 \text{ \AA}^{-1}$. Вид результирующей $i(S)$ представлен на рис. 1. Она представляет собой когерентную часть рассеяния рентгеновских лучей, зависящую только от взаимного расположения атомов.

Экспериментальную ФРРА рассчитывали по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \frac{D_x}{M1.65} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi j} \sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i^2 \int_0^{S_{\text{max}}} Si(S) \sin(Sr) dS.$$

Здесь $D_x = 2.7 \text{ г/см}^3$ – рентгеновская плотность алюминия, M – относительная масса всего формульного состава сплава, K_i – относительные рассеивающие способности атомов. За единицу рассеяния был принят атом алюминия. Относительные рассеивающие способности других атомов вычисляли в соответствии с выражением [15]:

$$K_i^2 = \frac{\int_0^{S_{\text{max}}} S^2 f_i^2(S) dS}{\int_0^{S_{\text{max}}} S^2 f_{Al}^2(S) dS}.$$

Полученная экспериментальная функция радиального распределения атомов аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ в области упорядочения $\sim 10 \text{ \AA}$ содержит девять максимумов (рис. 2), положения которых: 2.62; 3.19; 4.68; 5.3; 5.72; 6.37; 7.41; 7.87; 8.39 \AA . Точность определения положений максимумов $\sim 0.05 \text{ \AA}$. Экспериментальная ФРРА, рассчитанная на формульный состав, была приведена к одному атому простым делением на 100.

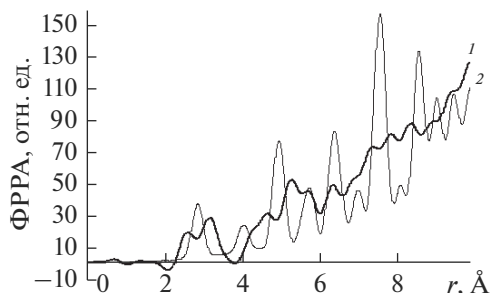


Рис. 2. Экспериментальная ФРРА сплава (1), приведенная к одному атому, и модельная ФРРА Al (2).

Расчет модельных функций радиального распределения атомов кристаллических аналогов.

Модельные ФРРА были рассчитаны для чистого алюминия и всех известных соединений систем Al—Ni и Al—Nd методом функций пар атомов. Межатомные расстояния для каждого из кристаллохимически независимых атомов в структуре той или иной фазы рассчитывали внутри сферы радиусом 15 Å, в центре которой находился этот атом. Для этого центральную элементарную ячейку окружали слоем кристалла, толщина которого по нормальям к граням ячейки была не меньше 15 Å. В зависимости от параметров элементарной ячейки, такой слой включал обычно 2—4 ячейки. Учет кристаллической симметрии позволяет достаточно просто определить число $2N_{ij}$ межатомных расстояний r_{ij} , приходящееся на единицу состава соединения A_xB_y , по формуле:

$$2N_{ij} = x \frac{n^i k^i}{\sum_{t=1}^{q_i} k_t^i} + y \frac{n^j k^j}{\sum_{t=1}^{q_j} k_t^j},$$

здесь n^i — число межатомных расстояний r_{ij} у i -го независимого атома сорта А к j -му независимому атому сорта В, k^i — кратность позиции i -го атома. Знаменатель первого слагаемого представляет собой сумму кратностей позиций всех независимых атомов q_i сорта А, т.е. число всех атомов сорта А в элементарной ячейке. Во втором члене суммы n^j — число тех же самых межатомных расстояний r_{ij} у j -го независимого атома (с кратностью позиций k^j) сорта В к i -му независимому атому сорта А. Знаменатель второй суммы — это число всех атомов сорта В в элементарной ячейке. В силу замкнутости связей первый член суммы обязательно равен второму. При расчете числа $2N_{ij}$ для расстояний между кристаллохимически зависимыми атомами одного сорта пользуются или первым, или вторым слагаемым. Формула универсальна и позволяет проводить расчет количества межатомных расстояний, приходящегося на единицу состава, для двойных, тройных и т.д. соединений. Отметим, что в бинарном соединении будет три типа межатомных расстояний (А—А, А—В, В—В), в тройном — шесть типов, а в соединении, включающем четыре сорта атомов, — десять.

После определения $2N_{ij}$ для всех рассчитанных межатомных расстояний, близкие по величине и одинаковые по типу межатомные расстояния объединяют гауссианой [9], следя за тем, чтобы ее дисперсия σ_{ij} не превышала тепловых колебаний атомов. $2N_{ij}$ объединяемых расстояний складывают. Суммируя парные функции, вычисленные для межатомных расстояний одного типа, получают парциальный вклад этого типа межатомных расстояний в результирующую модельную ФРРА. Модельную ФРРА рассчитывают по формуле:

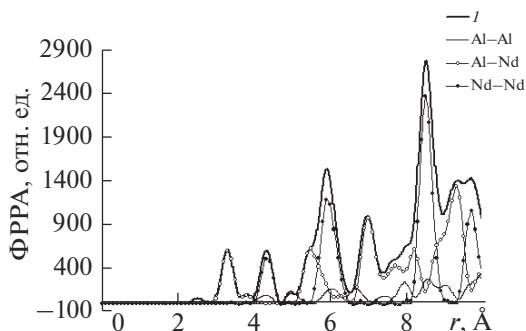


Рис. 3. Модельная ФРРА Al_4Nd (I) с парциальными вкладами всех типов межатомных расстояний.

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l=1}^n \frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\text{max}}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right) dS,$$

где ij — это суммирование по типам межатомных расстояний, l — суммирование по межатомным расстояниям данного типа, n — число объединенных расстояний данного типа; α — коэффициент, учитывающий тепловые колебания атомов.

Полученная модельная ФРРА характеризует идеальный аморфизированный монокристалл. Этот объект является идеальным, т.к. при расчете не учитываются кристаллические дефекты, монокристаллом, т.к. мы не учитываем границы раздела кристаллитов, существующие в реальном образце, аморфизированным, т.к. каждому межатомному вектору придана сферическая симметрия.

На рис. 3 приведена модельная ФРРА, рассчитанная по полным кристаллоструктурным данным соединения Al_4Nd [16], с парциальными вкладами межатомных расстояний Al–Al, Al–Nd, Nd–Nd. Очевидно, что даже в соединении с большим количеством алюминия (80 ат. %) вклад межатомных расстояний Al–Al в конечную ФРРА очень мал. Согласно рис. 2, на экспериментальной ФРРА межатомные расстояния чистого Al также не видны (максимумы модельной ФРРА не совпадают с максимумами экспериментальной кривой особенно в первых координационных сферах).

Максимумы экспериментальной ФРРА соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям в исследуемом образце с учетом рассеивающей способности атомов, находящихся на концах межатомного вектора. Если сплав состоит из кристаллических зародышей одной фазы, то все максимумы экспериментальной ФРРА будут соответствовать максимумам модельной ФРРА этой фазы, но обе кривые никогда не будут совпадать полностью, так как при расчете модели нельзя учесть реальную структуру аморфного материала (дефекты, границы раздела кристаллитов). Наличие в сплаве кристаллических зародышей нескольких фаз приводит к тому, что максимумы экспериментальной ФРРА будут представлять собой суперпозицию наиболее вероятных межатомных расстояний кристаллических зародышей этих фаз. Удобнее всего сравнивать положения максимумов, накладывая кривые друг на друга. Следует отметить, что в своем первоначальном виде эти кривые — экспериментальная и все модельные — несовместимы друг с другом. Они рассчитаны для соединений разного формульного состава и плотности и поэтому колеблются вокруг разных парабол. Для сравнения их необходимо привести к одному атому и одной параболе. Из модельной ФРРА сначала вычитают собственную параболу $4\pi \frac{N}{V} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i\right)^2 r^2$, которую расчи-

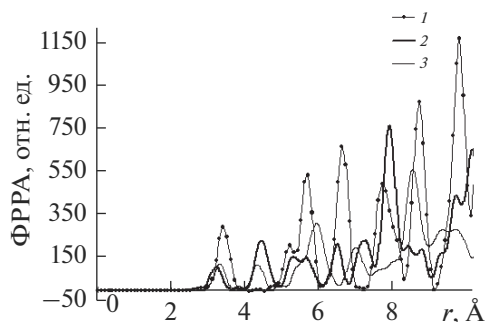


Рис. 4. Модельные ФРРА кристаллических аналогов Al_2Nd (1), Al_3Nd (2) и Al_4Nd (3), приведенные к одному атому.

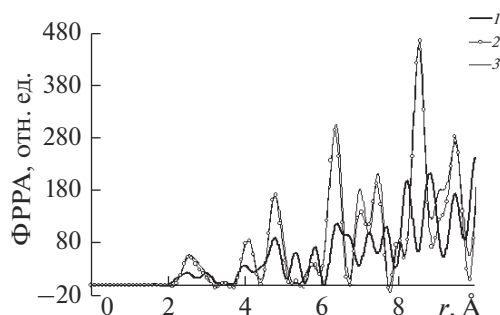


Рис. 5. Модельные ФРРА кристаллических аналогов Al_3Ni (1), Al_3Ni_2 (2) и Al_4Ni_3 (3), приведенные к одному атому.

тывают, зная объем элементарной ячейки V и количество формульных единиц N в ней. Полученную кривую делят на число атомов в формульном составе, приводя ее тем самым к одному атому, и прибавляют экспериментальную параболу, также приведенную к одному атому. Модельные ФРРА также однозначно характеризуют кристалл в аморфизированном нанодисперсном состоянии, как порошковая рентгенограмма — обычный поликристалл. На рис. 4, 5 приведены модельные ФРРА некоторых соединений систем Al-Nd и Al-Ni .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальную ФРРА аморфного сплава сравнивали по положению максимумов сначала со всеми модельными ФРРА, построенными для соединений системы Al-Nd , затем с модельными ФРРА соединений на основе Al-Ni . Для этого накладывали на приведенную к одному атому экспериментальную ФРРА модельные кривые, также приведенные к одному атому и экспериментальной параболы. Лучше всего максимумам экспериментальной ФРРА соответствовала модельная ФРРА, построенная по структурным данным соединения Al_3Nd [17] (рис. 6). Это единственное соединение в системе Al-Nd , имеющее минимальное межатомное расстояние Al-Nd (см. рис. 4). Первый максимум модельной ФРРА соединения Al_3Nd хорошо совпадает со вторым мак-

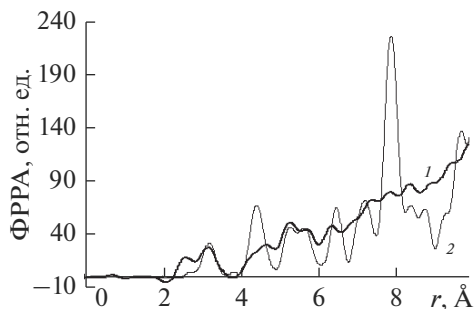


Рис. 6. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и модельная ФРРА Al_3Nd (2), приведенные к одному атому и одной параболе.

симумом эксперимента. Остальные максимумы этой модельной ФРРА хорошо коррелируют по положениям с максимумами экспериментальной кривой. Из этого мы сделали заключение, что в исследуемом нами АМС присутствуют кристаллические зародыши соединения Al_3Nd .

Если второй максимум экспериментальной ФРРА можно объяснить наличием межатомных расстояний $\text{Al}-\text{Nd}$, то первый максимум свидетельствовал о присутствии в АМС кристаллических зародышей соединений системы $\text{Al}-\text{Ni}$. Практически все кристаллические структуры этой системы имеют кратчайшие межатомные расстояния, близкие к положению первого максимума экспериментальной ФРРА (рис. 5). Накладывая на экспериментальную кривую модельные ФРРА всех известных структур соединений системы $\text{Al}-\text{Ni}$, убедились, что большинство из них не имеет серьезных противоречий с экспериментальной ФРРА. Исключением были модельные ФРРА, построенные по структурным данным соединений AlNi (структурный тип CsCl) и Ni_3Al (структурный тип Cu_3Au). Ближе всего по положению к максимумам экспериментальной ФРРА были максимумы модельной кривой, построенной по структурным данным соединения Al_3Ni_2 [18], и похожей на нее модельной кривой не диаграммной фазы Al_4Ni_3 [19] (рис. 5).

На рис. 7 представлена экспериментальная ФРРА сплава с наложенными на нее модельными ФРРА Al_3Ni_2 и Al_3Nd . Видно, что обе модельные ФРРА объясняют положения всех максимумов эксперимента. Следовательно, в аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ присутствуют кристаллические зародыши трех фаз Al_3Ni_2 , Al_3Nd и алюминия.

Мы сложили модельные ФРРА этих трех фаз, взятых в пропорциях, соответствующих составу сплава, т.е. $5\text{Al}_3\text{Nd} + 5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 55\text{Al}$ и полученную сумму наложили на исходную экспериментальную ФРРА (см. рис. 8). Обе кривые (суммарная модельная и экспериментальная) показали очень хорошую корреляцию по положению максимумов, но при этом оказалось, что максимум экспериментальной ФРРА при $r = 5.3 \text{ \AA}$ выше аналогичного максимума суммарной модельной ФРРА. Этот и следующий максимумы суммарной модельной ФРРА образованы исключительно межатомными расстояниями $\text{Al}-\text{Nd}$ в структуре соединения Al_3Nd . Содержание неодима в сплаве невелико 5 ат. %. В суммарную ФРРА введен весь неодим, присутствующий в бездефектном кристалле соединения Al_3Nd . Поэтому дополнительные межатомные расстояния в этой области r следует искать в фазах системы $\text{Al}-\text{Ni}$. В модельной ФРРА соединения Al_3Ni_2 такие межатомные расстояния отсутствуют. Модельные ФРРА с максимумами в этой области r были у трех фаз этой системы. У богатого алюминием соедине-

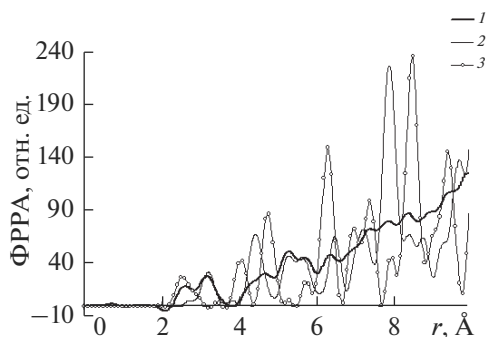


Рис. 7. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и модельные ФРРА Al_3Nd (2) и Al_3Ni_2 (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

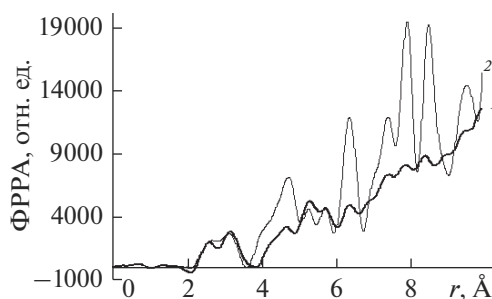


Рис. 8. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 55\text{Al}$.

ния Al_3Ni [18] в этой области имеются два максимума с положениями, близкими к эксперименту (5.3 и 5.79 Å), образованные межатомными расстояниями как Al–Al, так и Al–Ni. В модельных ФРРА обогащенных никелем соединений Al_3Ni_5 [20] и $\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$ [21] размытые максимумы в интересующей нас области образованы межатомными расстояниями Al–Ni и Ni–Ni.

На рис. 9 приведены экспериментальная ФРРА и модельная ФРРА, представляющая собой сумму четырех модельных кривых, взятых в пропорциях, не нарушающих валовой состав сплава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$. Введение в суммарную ФРРА небольшого количества фазы Al_3Ni увеличило высоту максимума при $r = 5.27$ Å. Дальнейшее увеличение содержания Al_3Ni ведет к росту этого максимума, но одновременно заметно уменьшает высоту первого максимума суммарной модельной ФРРА. Положения всех максимумов этой расчетной ФРРА практически идеально совпадают с экспериментом.

Высота первого максимума, а, следовательно, количество межатомных расстояний Al–Ni, не будет уменьшаться, если в суммарной четырехкомпонентной ФРРА заменить модельную ФРРА Al_3Ni на модельную ФРРА богатого никелем соединения Al_3Ni_5 . В этом случае модельные ФРРА складывали в следующих пропорциях $5\text{Al}_3\text{Nd} + 2.5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni}_5 + 59.5\text{Al}$ (см. рис. 10). Введение в суммарную ФРРА модельной кривой соединения Al_3Ni_5 сделало ее максимумы выше экспериментальных

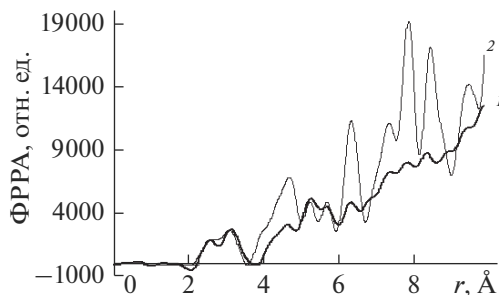


Рис. 9. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$.

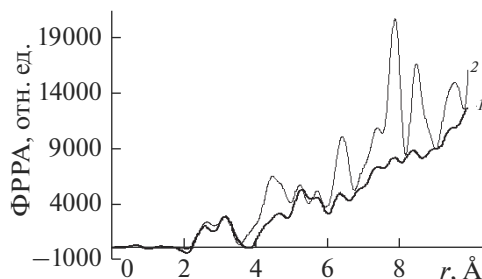


Рис. 10. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 2.5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni}_5 + 59.5\text{Al}$.

практически во всей области наблюдения. Все максимумы модели хорошо коррелировали по положениям с экспериментальной ФРРА за исключением третьего максимума, который в суммарной модельной ФРРА заметно сместился в сторону меньших r (4.49 \AA против 4.68 \AA в эксперименте). Практически такой же результат был получен при замене в суммарной ФРРА модельной кривой Al_3Ni_5 на модельную ФРРА $\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$.

Таким образом, применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры аморфного сплава состава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ не позволяет сделать однозначный вывод о том, кристаллические зародыши каких соединений системы $\text{Al}-\text{Ni}$ в нем присутствуют, полагая, что число фаз не превышает четырех. С большой долей уверенности можно говорить о присутствии в сплаве кристаллических зародышей Al_3Nd , Al_3Ni_2 и Al , а также соединения Al_3Ni . При добавлении в суммарную модельную ФРРА модельной ФРРА этого соединения получили практически идеальное совпадение по положениям максимумов модели с экспериментом (ошибка не превышала 0.05 \AA).

Импульсным фотонным облучением (ИФО) в вакууме образец был кристаллизован. На рис. 11 приведена полученная с него дебаеграмма (дифрактометр ARL X'TRA $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Среди большого числа близко расположенных линий хорошо видны сильные линии, принадлежащие чистому алюминию. К сожалению, нам не удалось провести четкую и однозначную идентификацию фаз в кристаллизованном образце. Внимательное изучение табличных данных по межплоскостным расстояниям и

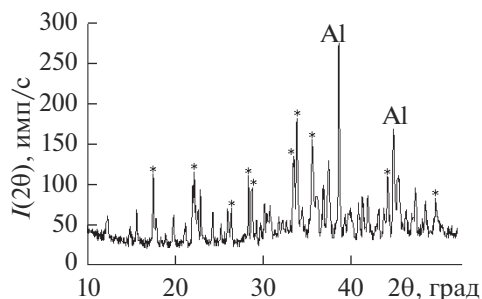


Рис. 11. Часть дифрактограммы кристаллизованного сплава.

интенсивностям разных фаз систем Al–Ni и Al–Nd с высоким содержанием алюминия позволило установить, что они плохо различимы. При импульсном отжиге кристаллиты вырастают несовершенными и дают недостаточно четкие дифракционные линии. Все это значительно осложняет идентификацию. С высокой долей вероятности можно предположить наличие в образце фазы Al_3Ni . Ее также наблюдали и в кристаллизованном образце состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_3$ [5]. Не исключено присутствие в незначительных количествах соединений Al_4Nd и $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, а также других фаз системы Al–Ni.

Интересно отметить, что на фоне многочисленных слабых линий выделялись достаточно интенсивные линии, которые мы не смогли приписать ни одной из известных фаз (включая возможные тройные соединения и даже сложные окислы). На рис. 11 эти линии отмечены звездочками. Межплоскостные расстояния неидентифицированных линий: 5.044; 4.012; 3.370; 3.143; 3.107; 2.679; 2.649; 2.523; 2.052 и 1.839 Å. Значительная интенсивность этих линий говорит о том, что этой фазы (или фаз) должно быть много. Элементный состав образца контролировали методом количественного рентгеноспектрального анализа и в аморфном, и в кристаллизованном состоянии. Он соответствовал формульному составу. Можно только предположить, что в этих условиях в присутствии никеля и неодима образуется новая фаза (фазы) на основе алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомная структура аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ была проанализирована с помощью фрагментарной модели. Фрагментарная модель позволяет отождествлять наиболее вероятные межатомные расстояния в аморфном сплаве с наиболее вероятными межатомными расстояниями кристаллических фаз, которые могли зародиться в этом сплаве. При этом предполагается, что весь аморфный металлический сплав состоит из зародышей будущих кристаллических фаз. Сравнение экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) с модельными кривыми, приведенными к одному атому и одной параболы, показало, что все максимумы экспериментальной кривой можно объяснить наличием в образце кристаллических зародышей соединений Al_3Nd и Al_3Ni_2 . Сложнее было найти в АМС зародыши второй кристаллической фазы системы Al–Ni. Подходящую никелевую фазу подбирали, сравнивая экспериментальную ФРРА, рассчитанную на 100 атомов, с суммарными модельными ФРРА. К модельным ФРРА Al, Al_3Nd и Al_3Ni_2 прибавляли модельные ФРРА соединений системы Al–Ni, взятые в разных пропорциях, без нарушения соот-

ношения компонент в сплаве. Включая в сумму разные модельные ФРРА соединений никеля с алюминием и варьируя их количество, добивались максимально хорошей корреляции экспериментальной ФРРА и суммарной модельной ФРРА по положению максимумов при минимальном числе фаз. Оптимальный результат показал состав $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$.

Дебаеграмма образца, кристаллизованного в вакууме методом импульсного фотонного облучения, содержала огромное количество линий. Хорошо идентифицировался только алюминий. С большой долей вероятности можно было предположить наличие Al_3Ni . Многие линии соответствовали как соединениям на основе $\text{Al}-\text{Nd}$, так и разным фазам системы $\text{Al}-\text{Ni}$. Значительную часть достаточно интенсивных дифракционных линий мы не смогли приписать ни одной известной фазе, хотя проверяли возможность образования тройных фаз и даже сложных оксидов.

Авторы благодарят ИМЕТ им. А.А. Байкова, лабораторию № 8 за предоставление образцов для исследования и Н.А. Палий за большую информационную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уоррен Б.Е. Рентгеновские исследования структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1264–1270.
2. Райт А.К. Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 218–265.
3. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
4. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры. Сходства, различие и взаимные переходы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
5. Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н., Иевлев В.М. Анализ атомной структуры металлического стекла состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_3$ с помощью фрагментарной модели // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 98–106.
6. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. Атомное строение аморфного металлического сплава $\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Si}_{1.4}\text{La}_{5.6}$ // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 361–372.
7. Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. Analysis of the atomic structure of the amorphous metal alloy $\text{Al}_{84}\text{Ni}_6\text{La}_{10}$ // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. P. 012002.
8. Лебедев А.А. О полиморфизме и отжиге стекла // Труды ГОИ. 1921. Т. 2. № 10. С. 1–20.
9. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. Приложение. С. 100–106.
10. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27–31.
11. Белоусов О.К., Ковнеристый Ю.К., Попова Е.В. Аморфные сплавы: формирование, временная стабильность и прочностные свойства // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 8. С. 29–37.
12. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 104–109.
13. Набитович И.Д., Стецив Я.И., Волощук Я.В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584–590.
14. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на Фортране. М.: Мир. 1977. 584 с.
15. Вайнштейн Б.К. К теории метода радиального распределения // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29–37.
16. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. Кристаллические структуры соединений в системах $\text{Nd}-\text{Al}$, $\text{Y}-\text{Al}$ и $\text{Gd}-\text{Fe}$ // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 1. С. 118.

17. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И. Соединения RAI_3 в системах редкоземельный металл – алюминий и их кристаллические структуры // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394–397.
18. Ellner M., Kattner U., Predel B. Konstitutionelle und structurelle Untersuchungen im Aluminiumreichen Teil der Systeme Ni–Al und Pt–Al // J. Less-Common Metals. 1982. V. 87. P. 305–325.
19. Ellner M., Kek S., Predel B. Ni_3Al_4 – A phase with ordered vacancies isotypic to Ni_3Ga_4 // J. Less-Common Metals. 1989. V. 154. P. 207–215.
20. Khadkikar P.S., Vedula K. An investigation of the Ni_5Al_3 phase // Journal of Materials Research. 1987. V. 2. P. 163–167.
21. Айнутдинов Ф.А., Хайридинов С.Х., Вахобов А.В. Фазовая диаграмма системы алюминий–барий–никель // Доклады академии наук Таджикской ССР. 1987. Т. 30. С. 169–172.