

УДК 539.26
PACS 61.05.C-

Фазові рівноваги в системі Zr-Ni-Al при 250°C

О. В. Швед, С. І. Мудрий

*вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: Olenkawved01@gmail.com*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr-Ni-Al при 250°C в збагаченій алюмінієм області. Підтверджено існування трьох тернарних сполук в цій області. У системі виявлено три подвійні рівноваги: $\lambda_2 + \tau_1$, $\lambda_3 + \text{Ni}_2\text{Al}_3$, $\tau_5 + \text{Ni}_2\text{Al}_3$ та ряд потрібних фазових рівноваг: $\lambda_2 + \tau_6 + \tau_5$, $\tau_6 + \tau_5 + \text{Ni}_2\text{Al}_3$, $\lambda_2' + \text{NiAl} + \tau_5$, $\tau_5 + \text{NiAl} + \text{Ni}_2\text{Al}_3$, $\lambda_3 + \lambda_2' + \text{Zr}_2\text{Al}_3$. На підставі рентгенівських дифракційних даних уточнено параметри елементарних комірок підтверджених тернарних сполук та вперше встановлено існування у системі гексагональної фази Лавеса структурного типу (СТ) MgZn_2 . Методом порошкової дифракції уточнено кристалічну структуру сполуки $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$ (СТ - $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$).

Ключові слова: алюмінієві сплави, рентгенофазовий аналіз, кристалічна структура, ізотермічний переріз діаграми стану, фазова рівновага, фаза Лавеса

Вступ

Сплави на основі Al та Ni широко застосовуються в різних галузях промисловості. Для вдосконалення методів їх отримання та визначення оптимальних умов експлуатації необхідно визначити характер взаємодії елементів в потрібних сплавах систем Ni-Al-d-метал. Одним із напрямків досліджень з цією метою є вивчення взаємодії металів у потрібних сплавах багатокомпонентних систем: встановлення фазових рівноваг сполук, визначення кристалічної структури фаз потрібних систем на основі алюмінію. Сплави таких систем з перехідними металами належать до групи високоміцних алюмінієвих сплавів, важливих для практичного використання в багатьох галузях промисловості, насамперед, в авіації та транспорті. Системи M-Ni-Al (де M-5d-метал) викликали інтерес також завдяки своїй здатності до легкої аморфізації. Марків і ін. [1] вперше повідомили повний ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr-Ni-Al за температури 800°C. Побудовані також часткові ізотермічні перерізи діаграм стану в багатих нікелем областях при 1000 [2] та 1200 °C [3]. На основі вивчення ізотермічних перерізів діаграми стану системи Zr-Ni-Al встановлено утворення низки тернарних алюмінідів: ZrNiAl (τ_1), ZrNi_2Al (τ_2), $\text{Zr}_5\text{Ni}_4\text{Al}$ (τ_3), Zr_6NiAl_2 (τ_4), $\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ (τ_5), ZrNi_2Al_5 (τ_6) і однієї фази змінного складу $\text{ZrNi}_x\text{Al}_{2-x}$ (λ_2) (з

областю гомогенності в інтервалі 49-60 % Al), Zr_2NiAl_5 (СТ-AuCu₃) [4]. Структури сполук системи неодноразово досліджувались методами рентгенівської дифракції, проте в результатах існують розбіжності, які потребують подальших досліджень.

1 Методика експерименту

Для синтезу сплавів використовували метали високої чистоти Zr (йодидний), Al, Ni (усі чистотою не менше 0,999 масової частки основного компонента), узяті у стехіометричному співвідношенні, сплавили в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Сплавлені зразки запаювали у вакуумовані кварцові ампули і відпалювали у муфельних печах при 250 та 800°C протягом 720 год. Дифрактограми для дослідження одержані на порошковому дифрактометрі STOE STADI P з наступними параметрами: $CuK\alpha_1$ - випромінювання, вигнутий монохроматор Ge (111) на первинному пучку, в інтервалі кутів $2\theta = 6,995-90,305^\circ$ з кроком $0,015^\circ$, $U = 40$ кВ, $I = 37$ мА, $T = 25^\circ C$. Попередня обробка і аналіз даних були виконані з використанням програмних пакетів STOE WinXPOW [5] і PowderCell [6]. Кристалічна структура була уточнена методом повно профільного уточнення Рітвельда з допомогою комплексу програм WinCSD [7]. Для дослідження системи у багатій алюмінієм області виготовили 9 трикомпонентних сплавів. Методом рентгенівської дифракції порошку визначено кількість фаз кожного зразка, їх склад та уточнено параметри елементарних комірок для усіх виявлених фаз.

2 Результати та обговорення

В результаті дослідження фазового та елементного складу зразків було виявлено 5 трифазних і 4 двофазні рівноваги в багатій алюмінієм області системи Zr-Ni-Al, підтверджено існування в ній трьох тернарних сполук при $250^\circ C$: $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ - $MgCu_2$), $ZrNi_2Al_5$ (СТ - $ZrNi_2Al_5$), $Zr_6Ni_8Al_{15}$ (СТ - Th_6Mn_{23}). Існування алюмініду Zr_2NiAl_5 не підтверджено. Фазовий та елементний склад зразків, одержаний за даними рентгенофазового та мікроструктурного аналізу і встановлені в системі фазові рівноваги приведені в табл. 1. Для підтвердження окремих фазових рівноваг в системі проведено ЕДРС-аналіз, результати якого для окремих зразків приведені на рис.1.

За відомими на сьогодні результатами дослідження системи, проведеними при вищій температурі відпалу ($800^\circ C$), фаза Лавеса складу $ZrNi_xAl_{2-x}$ має однакову структуру кубічної фази $MgCu_2$ вздовж області гомогенності. Однак під час вивчення фазових рівноваг системи при $250^\circ C$ встановлено, що зі збільшенням вмісту алюмінію структура фази змінюється із кубічної на гексагональну (структурний тип - $MgZn_2$) при вмісті алюмінію в сполуці 60 %. Таким чином, розрахований склад фази зі структурою $MgZn_2$ - $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$. В таблиці λ_2 - кубічна фаза загального складу $ZrNi_xAl_{2-x}$ з параметром комірки $a=0,74429$ нм, а λ_2' - ця ж фаза з параметром $a=0,73744$ нм. λ_3 позначає фазу структурного типу $MgZn_2$.

Проведено уточнення кристалічної структури сполуки $ZrNi_xAl_{2-x}$ методом порошкової дифракції на зразку складу $Zr_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$. На рис. 2 представлена ди-

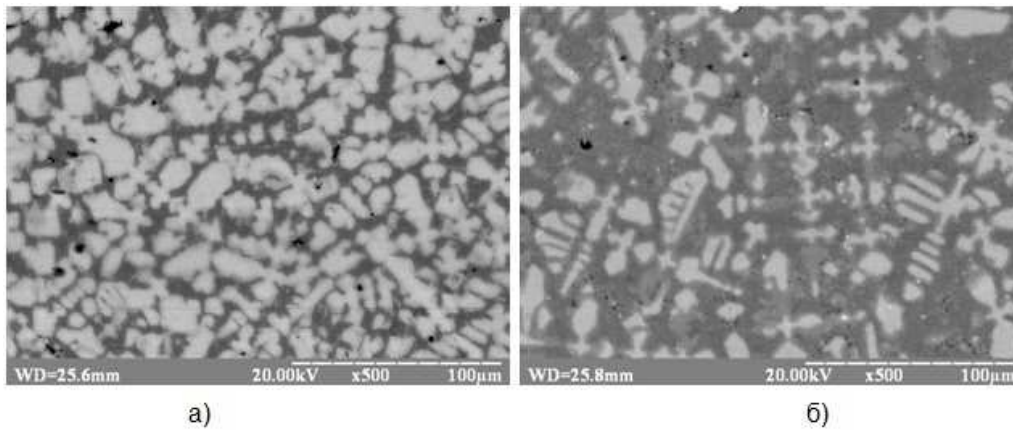


Рис. 1: Фотографії мікрошліфів сплавів системи Zr-Ni-Al: 1- $Zr_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ (світло-сіра фаза - Ni_2Al_3 , темно-сіра фаза - $Zr_6Ni_8Al_{15}$) та 2- $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$ (світло-сіра фаза - $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, сіра фаза - $Zr_6Ni_8Al_{15}$, темно-сіра фаза - $ZrNi_2Al_5$).

Табл. 1: Вихідні склади зразків, уточнені параметри комірок та встановлені фазові рівноваги

№	вихідний склад зразка, ат.%	фазовий склад зразка	параметри комірки, нм		фазова рівновага
			<i>a</i>	<i>c</i>	
1	Zr-25Ni-12,5Al	λ_2	0,74273	—	$\lambda_2 + \tau_6 + \tau_5$
		τ_6	0,4018	1,44561	
		τ_5	1,21011	—	
2	Zr-12,5Ni-25Al	τ_5	1,19723	—	$\tau_5 + \tau_6 + Ni_2Al_3$
		τ_6	0,3980	1,4394	
		Ni_2Al_3	
3	Zr-20,7Ni-27,6Al	λ_2'	0,73744	—	$\lambda_2' + NiAl + \tau_5$
		NiAl	0,28883	—	
		τ_5	1,20693	—	
4	Zr-15Ni-30Al	τ_5	1,20409	—	$\tau_5 + NiAl + Ni_2Al_3$
		NiAl	0,2978	—	
		Ni_2Al_3	
5	Zr-30Ni-20Al	τ_6	0,4018	1,44164	$\tau_6 + \tau_5 + \lambda_2'$
		τ_5	1,1901	—	
		λ_2'	0,7361	—	
6	Zr-8Ni-32Al	τ_5	1,2000	—	$\tau_5 + Ni_2Al_3$
		Ni_2Al_3	
		λ_3	0,49996	0,80577	
Ni_2Al_3			
8	Zr-33Ni-33Al	τ_1	0,68543	0,33776	$\lambda_2 + \tau_1$
		λ_2	0,74322	—	
9	Zr-33Ni-5Al	λ_3	0,50089	0,81242	$\lambda_3 + \lambda_2 + Zr_2Al_3$
		λ_2	0,74408	—	
		Zr_2Al_3	

фрактограма зразка №1, опрацьована методом повно профільного аналізу з допомогою програми WinCSD. Головна фаза - $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ (структурний тип $MgCu_2$,

символ Пірсона $cF24$, просторова група $Fd\bar{3}m$, параметр елементарної комірки $a=0,74284(2)\text{нм}$, $V=0,40991(3)\text{нм}^3$. Розрахований склад фази - $\text{ZrNi}_{0,48}\text{Al}_{1,52}$. Фактори розбіжності отриманих результатів $RI=0,0428$, $Rwp=0,0843$.

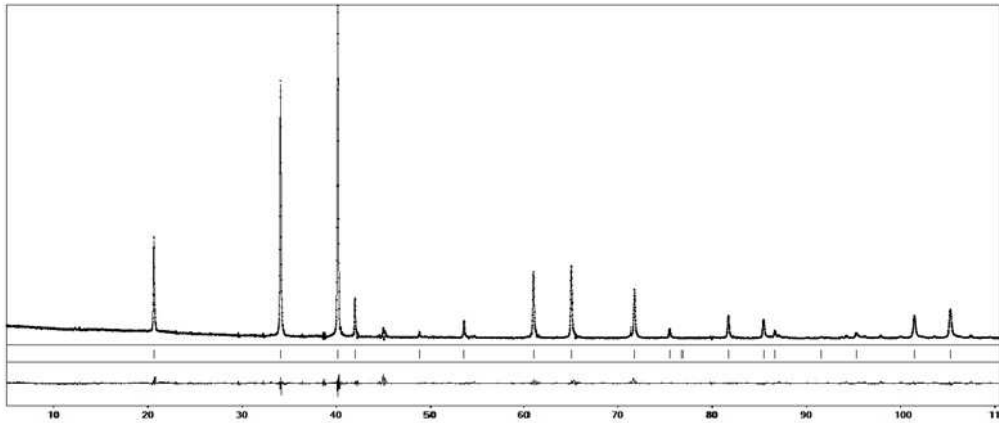


Рис. 2: Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (лінія внизу рисунка) дифрактограма зразка складу $\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{12,5}\text{Al}_{62,5}$ (дифрактометр STOE STADI P, $\text{Cu K}\alpha_1$ - випромінювання): всі відбиття на дифрактограмі від головної фази $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$

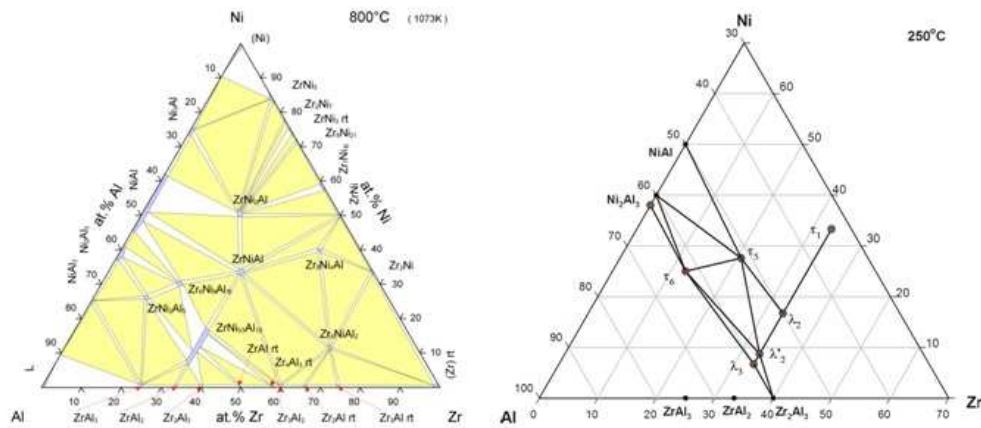


Рис. 3: Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Zr-Ni-Al

На рис. 3 представлено ізотермічний переріз діаграми стану системи при 800°C та частковий переріз діаграми стану в збагаченій алюмінієм області, побудований за результатами встановлених в цій роботі фазових рівноваг. За результатами досліджень підтверджено існування трьох тернарних алюмінідів: ZrNiAl , ZrNi_2Al_5 , $\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$, які існують при 800°C . Характер фазових рівноваг, встановлений при 250°C добре

узгоджується із результатами [1] встановлених рівноваг системи при 800°C. Ізоструктурні сполуки відомі і у спорідненій системі Hf-Ni-Al. Аналогічно цій системі в досліджуваній системі з цирконієм також спостерігається чергування фаз Лавеса СТ $\text{MgCu}_2(\lambda_2)$ та $\text{MgZn}_2(\lambda_3)$ вздовж ізоконцентрати цирконію (33 ат.%). Але на відміну від системи Hf-Ni-Al, де чергування фаз послідовне: $\lambda_3 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_2$ [8], в досліджуваній воно таке: $\text{ZrAl}_2(\lambda_3) - \text{ZrNi}_{0,2}\text{Al}_{1,8}(\lambda_3) - \text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}(\lambda_2) - \text{ZrNiAl}(\lambda_2)$. Існування в системі сполуки $\text{ZrNi}_x\text{Al}_{2-x}$ СТ MgCu_2 , ізоструктурної з подвійною ZrAl_2 , свідчить про наявність при 250°C твердого розчину на основі сполуки ZrAl_2 , який може містити до 6,7% Ni в позиції Al. Наявність широкої області гомогенності фази $\text{ZrNi}_x\text{Al}_{2-x}$ зі сполуками різних структурних типів дещо змінює характер фазових рівноваг за її участю, більшість фазових рівноваг сполуки $\text{ZrNi}_x\text{Al}_{2-x}$ у її новому структурному типі поки що не підтверджені.

Висновки

Проведено рентгеноструктурне дослідження системи Zr-Ni-Al при 250°C в багатій на алюміній області, за результатами якого побудовано частину ізотермічного перерізу системи. Виявлені фазові рівноваги добре узгоджуються з рівновагами в цій системі при 800°C. Підтверджено існування трьох раніше відомих тернарних сполук в збагаченій алюмінієм області системи і вперше встановлено існування потрібної фази Лавеса СТ MgZn_2 при складі сполуки $\text{ZrNi}_{0,2}\text{Al}_{1,8}$ (ПГ- $P\bar{3}-mmc$, $a=0,49996\text{нм}$, $c=0,80577\text{нм}$), ізоструктурної з подвійною ZrAl_2 .

Список використаної літератури

1. *Бурнашова В.* Дослідження системи Zr-Ni-Al/ Бурнашова В., Марків В.// Вісник Львів. університету (Хім.) - 1969. - 11 - С. 34-37.
2. *Jayanth C.S.* Phase Equilibria in the Ni-Al-Zr and Ni-Al-V Systems // M.S. Thesis, Illinois, Institute of Technology - 1983.
3. *Jayanth C.S.* Phase Equilibria in the Ni-Rich Region of the Al-Ni-Zr System/Jayanth C.S., Nash P., Bennett L.H., Massalski T.B., Giessen B.C// Materials Research Society, Pittsburg,PA - 1983. p.395-398
4. *Raman A.* On the Crystal Structure of Some Alloy Phases Related to TiAl₃/Raman A., Schubert K.//III. Investigations in Several T-Ni-Al and T-Cu-Al Alloy Systems Z. Metallkd. Vol. - 56, P. 99-104 - 1965.
5. *WinXPOW* Stoe WinXPOW (version 3.03), Stoe and Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
6. *W. Kraus* W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows (version 2.4), Berlin, Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
7. *Aksel'rud L.G.* CSD97 - Universal program package for single crystal and powder data treatment (Version N 7) / L.G. Aksel'rud, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, P.Yu. Zavalij. 1997
8. *Марків В.* Система Hf-Ni-Al / Марків В., Бурнашова В.// Вісник Львів. університету (Хім.) - 1969. - 6 - С. 181-183.

Стаття надійшла до редакції 22.04.2016
прийнята до друку 17.06.2016

Phase equilibria in Al-rich region of the Zr-Ni-Al system at 250°C**O. V. Shved, S. I. Mudryj**

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Olenkawved01@gmail.com*

The isothermal section in Ni-rich region of the Zr-Ni-Al phase diagram at 250°C was investigated by means of X-ray diffraction. The formation of the three ternary compounds in this field $ZrNi_xAl_{2-x}$, $ZrNi_2Al_5$, $Zr_6Ni_8Al_{15}$ was confirmed. The unit cells of the compounds were refined using X-ray diffraction data. The existence of three 2-phase regions ($\lambda_2 + \tau_1$, $\lambda_3 + Ni_2Al_3$, $\tau_5 + Ni_2Al_3$) and some 3-phase regions ($\lambda_2 + \tau_6 + \tau_5$, $\tau_6 + \tau_5 + Ni_2Al_3$, $\lambda_2' + NiAl + \tau_5$, $\tau_5 + NiAl + Ni_2Al_3$, $\lambda_3 + \lambda_2' + Zr_2Al_3$) has been confirmed. The formation of one ternary hexagonal phase $ZrNi_xAl_{2-x}$ was confirmed and its crystal structure was refined to be isotypic with $ZrAl_2$ type structure.

Key words: aluminum alloys, X-ray phase analysis, crystal structure, isothermal section of the phase diagram phase equilibria, Laves phase

Фазовые равновесия в системе Zr-Ni-Al при 250°C**Е. В. Швед, С. И. Мудрый**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: Olenkawved01@gmail.com*

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа построено частичное изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zr-Ni-Al при 250°C в обогащенной алюминием области. Подтверждено существование трех тройных соединений в этой области. В системе обнаружены три двойные равновесия: $\lambda_2 + \tau_1$, $\lambda_3 + Ni_2Al_3$, $\tau_5 + Ni_2Al_3$ и ряд тройных фазовых равновесий: $\lambda_2 + \tau_6 + \tau_5$, $\tau_6 + \tau_5 + Ni_2Al_3$, $\lambda_2' + NiAl + \tau_5$, $\tau_5 + NiAl + Ni_2Al_3$, $\lambda_3 + \lambda_2' + Zr_2Al_3$. На основании рентгеновских дифракционных данных уточнены параметры элементарных ячеек подтвержденных тройных соединений и впервые установлено существование в системе гексагональной фазы Лавеса структурного типа (СТ) $MgZn_2$. Методом порошковой дифракции уточнено кристаллическую структуру соединения $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ (СТ - $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$).

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, рентгенофазового анализа, кристаллическая структура, изотермический сечение диаграммы состояния, фазовое равновесие, фаза Лавеса