

УДК 539.219.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Al–Ni–Zr ПРИ 1123 К

Д.М. Кондратьев, К.Б. Калмыков, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев

(кафедра общей химии; e-mail: kalmykov@laincom.chem.msu.ru)

Методами рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа исследованы фазовые равновесия в тройной системе Al–Ni–Zr при 1123 К в области составов 0–45 ат.% Al. Построен фрагмент изотермического сечения данной системы. Впервые установлено существование трехфазных равновесий $Zr_7Ni_{10} + Zr_8Ni_{21} + Zr_2Ni_7$, $\tau_2\text{-ZrNi}_2\text{Al} + NiAl + Zr_2Ni_7$, $NiAl + Ni_3Al + Zr_2Ni_7$, $Zr_7Ni_{10} + Zr_2Ni_7 + \tau_2\text{-ZrNi}_2\text{Al}$ при 1123 К. Фаза на основе двойного соединения Zr_2Ni_7 растворяет до 13 ат.% алюминия. Определена кристаллическая структура фазы $\tau_7\text{-Zr}_5\text{Ni}_4\text{Al}$: структурный тип U_3Si_2 , пространственная группа $P4/mbm$ ($a = 7,1852(7)$ Å, $c = 3,3019(5)$ Å).

Ключевые слова: фазовые равновесия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ, объемные аморфные материалы.

Развитие современной техники требует поиска новых материалов, обладающих комплексом уникальных физико-химических свойств. Металлические аморфные сплавы раскрывают широкие возможности для разработки новых перспективных коррозионностойких, конструкционных и функциональных материалов. Кроме того, аморфные сплавы применяются в качестве композиционных материалов, в том числе в виде их комбинаций с полимерными, металлическими и керамическими матрицами. В основном аморфные сплавы получают методом спиннингования в виде лент, толщиной 100–200 мкм, что сужает области их использования. Получение объемных аморфных металлических сплавов в виде толстых лент или слитков позволит расширить ассортимент изделий.

Одной из перспективных многокомпонентных металлических систем, в которой возможно образование объемных аморфных сплавов, является система Al–Ni–Zr. Из литературы известно о двух составах, которые затвердевают с образованием аморфного материала при обычных скоростях охлаждения ($Zr_{55}Ni_{25}Al_{20}$ и $Zr_{52}Ni_{26}Al_{22}$) [1]. Однако для более точного определения области составов, в которых могут образовываться объемные аморфные сплавы, необходима информация о строении равновесной диаграммы состояния системы Al–Ni–Zr.

Диаграмма состояния системы Al–Ni–Zr в области составов 0–50 ат.% Al многократно исследовалась [1–5], однако данные, полученные разными авторами, довольно противоречивы. Основные сложности при изучении этой диаграммы состояния возникают вследствие наличия в системе большого количества

не только двойных, но и тройных соединений: τ_1 (ZrNiAl), τ_2 (ZrNi₂Al), τ_4 (Zr₆NiAl₂) и τ_7 (Zr₅Ni₄Al). Кристаллическая структура последнего до настоящего времени не была исследована.

Цель данной работы состояла в изучении фазовых равновесий в системе Al–Ni–Zr в области существования объемных аморфных сплавов при 1123 К.

Методика проведения исследований и экспериментальные данные

В качестве исходных материалов использовали Al (чистота 99,99%), Zr (йодидный, чистота 99,99%), Ni (электролитический, чистота 99,95%). Образцы массой 7 г получали методом жидкофазного синтеза по методике, описанной в [6, 7].

Полученные слитки раскалывали на части, заворачивали в никелевую фольгу и подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воду. Гомогенизацию проводили при температуре 1123 К в течение 1000 ч. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ$. Давление остаточных газов не превышало $5 \cdot 10^{-2}$ Па.

Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе «LEO EVO-50 XVP» («Karl Zeiss», Германия) при ускоряющем напряжении 15 кВ, энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с использованием детектора «INCA energy 450» («Oxford Instruments»), рентгенофазового анализа (РФА) (STOE STADI P, Cu K_{α1} Ge (111) – монохроматор). Составы сплавов, приготовленных в указанной области, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы сплавов системы Al–Ni–Zr

Номер сплава	Состав, ат%			Номер сплава	Состав, ат%		
	Al	Ni	Zr		Al	Ni	Zr
1	33	34	37	12	30	10	60
2	25	51	24	13	14	71	15
3	10	40	50	14	25	55	20
4	22	12	66	15	10	52	38
5	20	5	75	16	10	60	30
6	26	5	69	17	13	65	22
7	5	42	53	18	8	70	22
8	10	43	47	19	3	75	22
9	17	12	71	20	5	69	26
10	17	20	63	21	12	71	17
11	22	18	60	22	10	85	5

После гомогенизации большинство образцов оказались трехфазными. На рис. 1 показаны микроструктуры некоторых трехфазных образцов. Их фазовый и элементный состав, полученный по данным ЭДМА и РФА, приведен в табл. 2.

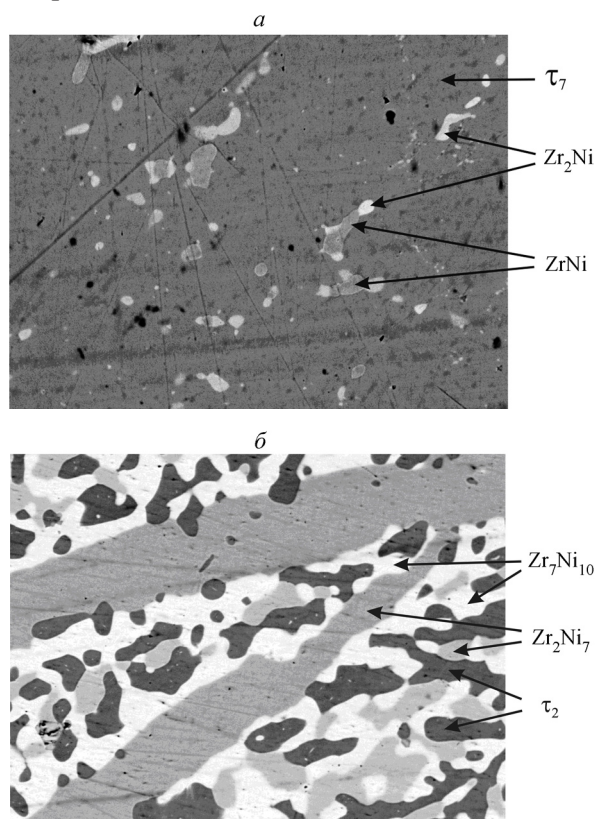


Рис. 1. Микроструктура сплавов системы Al–Ni–Zr: а – сплав № 3 (Al₁₀Ni₄₀Zr₅₀); б – сплав № 16 (Al₁₀Ni₆₀Zr₃₀)

Исследование фазового и элементного состава трехфазных образцов методами ЭДМА и РФА позволило определить фазовые равновесия в системе Al–Ni–Zr при 1123 К. В результате было установлено наличие в исследуемой области диаграммы двенадцати трехфазных равновесий (табл. 2) и подтверждено существование четырех тройных соединений (рис. 2). Полученные результаты указывают на то, что в данной системе должны еще существовать следующие трехфазные равновесия: Zr₃Al + Zr₂Al + τ₄–Zr₆NiAl₂, β–Zr + Zr₂Ni + τ₄–Zr₆NiAl₂, Zr₈Ni₂₁ + ZrNi₃ + Zr₂Ni₇, Zr₂Ni₇ + ZrNi₅ + Ni₃Al. Неясен остался характер фазовых равновесий между тройными соединениями τ₁, τ₂, τ₇ и двойной фазой на основе ZrNi.

Исследование фазового и элементного состава двухфазных образцов (табл. 3) показало, что фаза на основе соединения ZrNi находится в равновесии с тройной фазой τ₁–ZrNiAl, то есть в исследуемой системе существует еще 2 трехфазных равновесия: τ₁ + τ₇ + ZrNi и τ₁ + τ₂ + ZrNi. Микроструктура сплава № 7 (табл. 1) из двухфазной области τ₁ + ZrNi показана на рис. 3.

В работе исследовали кристаллическую структуру соединения τ₇ состава Zr₅Ni₄Al методом порошковой дифрактометрии на образце № 3 (табл. 1). На рис. 1, а показана микроструктура данного образца, он в основном состоит из соединения τ₇ с небольшим количеством примесей фаз ZrNi и Zr₂Ni. Проведенный литературный обзор показал, что тип кристаллической решетки тройной фазы τ₇ неизвестен. Тип

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав трехфазных сплавов системы Al–Ni–Zr после закалки от 1123 К

Номер сплава	Фаза	Состав, ат. %			Номер сплава	Фаза	Состав, ат. %		
		Al	Ni	Zr			Al	Ni	Zr
1, 11	τ_1	35,1	31,7	33,2	13, 21	Zr_2Ni_7	4,9	73,1	22,0
	τ_4	22,5	11,0	66,5		Ni_3Al	26,1	70,5	3,4
	τ_7	11,5	38,6	49,9		NiAl	39,3	58,5	2,2
3	τ_7	10,9	40,4	48,7	14	τ_2	25,1	52,4	22,5
	ZrNi	0,5	49,8	49,7		Zr_2Ni_7	13,6	65,4	21,0
	Zr_2Ni	1,6	32,2	66,2		NiAl	48,3	51,2	0,5
5	Zr	9,2	0,2	90,6	15	τ_2	22,5	50,6	26,9
	Zr_3Al	26,0	0,3	73,7		Zr_7Ni_{10}	2,6	56,2	41,2
	τ_4	21,2	10,3	68,5		NiZr	0,3	50,4	49,3
6	Zr_3Al_2	39,7	1,1	59,2	16	τ_2	22,4	50,6	27,0
	Zr_2Al	34,1	0,3	65,6		Zr_2Ni_7	7,5	67,8	24,7
	τ_4	22,0	10,5	67,5		Zr_7Ni_{10}	1,2	56,8	42,0
10	τ_4	22,4	11,4	66,2	20	Zr_2Ni_7	7,3	69,1	23,6
	Zr_2Ni	2,3	31,9	65,8		Zr_8Ni_{21}	2,5	68,8	28,7
	τ_7	11,5	38,2	50,3		Zr_7Ni_{10}	1,5	56,7	41,8
12	Zr_3Al_2	38,8	3,1	58,1	22	Ni	12,5	87,4	0,1
	τ_1	34,5	31,4	34,1		Ni_3Al	20,0	78,0	2,0
	τ_4	23,3	11,4	65,3		$ZrNi_5$	0,9	82,1	17,0

Т а б л и ц а 3

Фазовый состав двухфазных сплавов системы Al–Ni–Zr после закалки от 1123 К

Номер сплава	Фаза	Состав, ат. %			Номер сплава	Фаза	Состав, ат. %		
		Al	Ni	Zr			Al	Ni	Zr
2, 17	τ_2	25,1	52,4	22,5	9	τ_4	19,0	10,9	70,1
	Zr_2Ni_7	13,0	65,0	22,0		Zr_2Ni	1,7	31,3	67,0
4	τ_4	33,4	33,5	33,1	18	NiAl	40,7	58,3	1,0
	τ_1	21,5	11,7	66,8		Zr_2Ni_7	6,9	69,7	23,4
7	ZrNi	0,3	49,8	49,9	19	Zr_2Ni_7	2,7	74,0	23,3
	τ_1	33,8	33,6	32,6		Ni_3Al	22,2	73,5	4,3
8	ZrNi	0,00	49,0	51,0	—	—	—	—	—
	τ_1	34,1	33,2	32,7		—	—	—	—

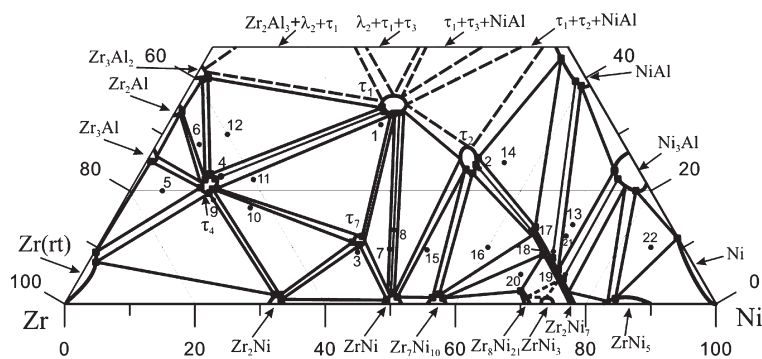


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе Al–Ni–Zr в области составов 0–45 ат. % Al при 1123 К: 1 – составы выплавленных сплавов; 2 – коноды

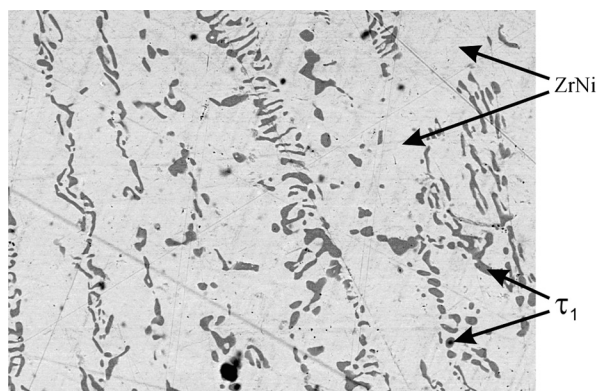


Рис. 3. Микроструктура сплава № 7 (τ_1 +ZrNi) системы Al–Ni–Zr (табл. 1)

кристаллической решетки данного соединения был определен как тетрагональный, при этом использовали программу Dicvol. Анализ существующей базы кристаллографических данных показал, что наиболее близкий структурный тип имеет соединение U_3Si_2 . На

рис. 4 представлена рентгенограмма образца № 3, обработанная методом полнопрофильного анализа с учетом сделанных допущений. Факторы достоверности R_i и R_f составляют 0,08 и 0,07 соответственно, что указывает на высокую вероятность правильности сделанного предположения.

Таким образом, соединение τ_7 состава Zr_5Ni_4Al имеет пространственную группу $P4/mbm$, структурный тип U_3Si_2 . Параметры решетки и координаты атомов данной фазы представлены в табл. 4.

Обсуждение результатов

На рис. 5 представлены изотермические сечения системы Al–Ni–Zr при 1073 и 1273 К, построенные по данным [2–4]. Характер фазовых равновесий, установленных в настоящей работе в области составов более 40 ат.% Zr, хорошо согласуется с результатами [3, 4] для 1073 К. Согласно результатам [2], фаза Zr_2Ni_7 при 1273 К растворяет 11 ат.% Al, а при 1073 К

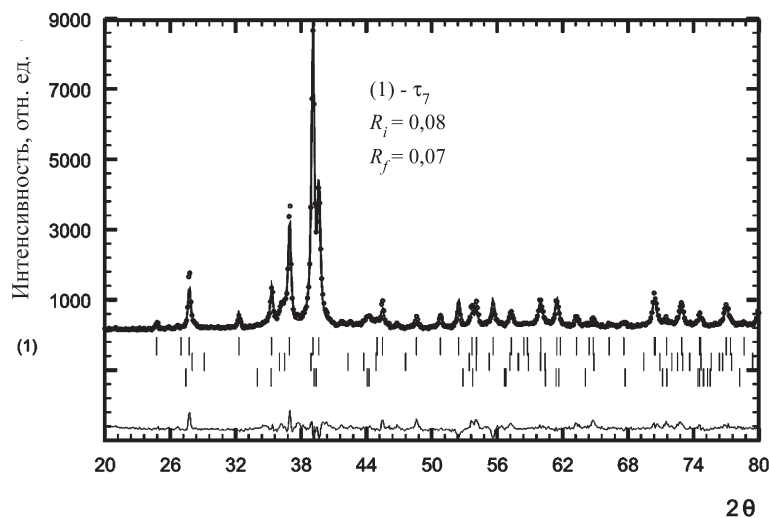


Рис. 4. Рентгенограмма образца № 3 из области τ_7 + ZrNi + Zr_2Ni системы Al–Ni–Zr

Таблица 4

Параметры решетки и координаты атомов

Атом	Координаты			Заселенность
Al1	0,0000	0,0000	0,0000	0,4
Zr1	0,0000	0,0000	0,0000	0,5
Ni1	0,3760	0,8831	0,0000	0,9
Al2	0,3760	0,8831	0,0000	0,1
Zr2	0,1267	0,6766	0,5000	1,0
Параметры решетки				
$a = 7,1852(7) \text{ \AA}$			$c = 3,3019(5) \text{ \AA}$	

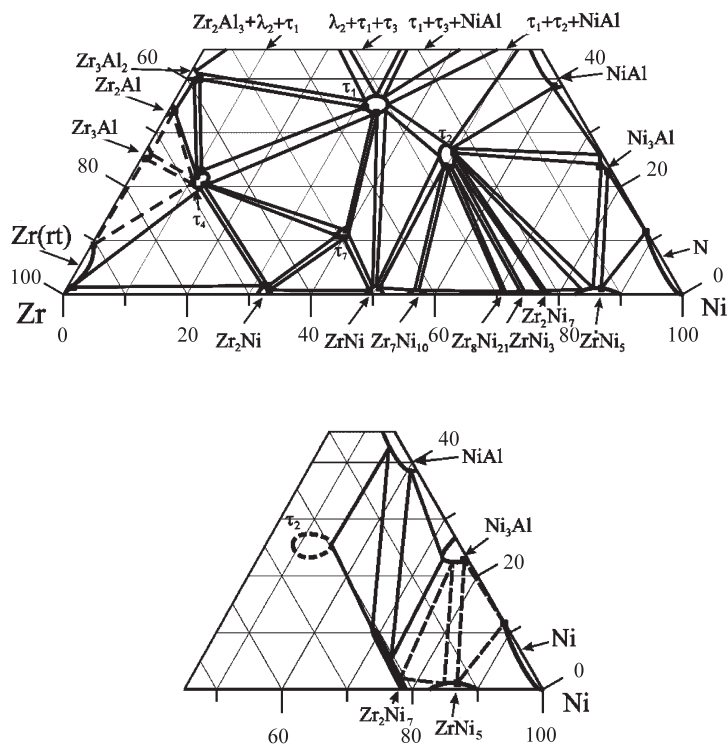


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе Al–Ni–Zr в области составов 0–45 ат. % Al [2–4]

растворимость Al в данном соединении практически отсутствует. Результаты настоящего исследования показали, что данная фаза растворяет до 13 ат.% Al при температуре 1123 К. Растворимость Al в фазе на основе соединения $ZrNi_5$ составляет не более 1 ат.% при 1073, 1123 и 1273 К (рис. 2, 5).

Наличие обширной области гомогенности фазы Zr_2Ni_7 изменяет характер фазовых равновесий с ее участием. Так, двойные фазы Zr_7Ni_{10} и Zr_8Ni_{21} находятся в равновесии с данным соединением (табл. 2,

образцы № 16 и № 20), что отличается от результатов, полученных для 1073 К [3, 4], согласно которым тройная фаза τ_2 находится в равновесии со всеми двойными соединениями системы Zr–Ni. Кроме того, фаза Zr_2Ni_7 образует еще ряд трехфазных равновесий с соединениями τ_2 – $ZrNi_2Al$, NiAl, Ni_3Al и $ZrNi_5$: τ_2 – $ZrNi_2Al$ + NiAl + Zr_2Ni_7 , NiAl + Ni_3Al + Zr_2Ni_7 , Ni_3Al + Zr_2Ni_7 + $ZrNi_5$. Такой характер равновесий хорошо согласуется с данными [2] для 1273 К.

Данное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00506-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhnast F.A., Held, O., Ragnier F., Illekova E. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. **A226-228**. P. 463.
2. Nash P., Koch C., Liu C.T., Stoloff N.S. (Eds.) // Materials Res. Soc. Pittsburg. 1985. **15**. P. 423.
3. Burnashova V.V., Markiv V.Ya. // Vest. Lvov. Univ. 1969. **11**. P. 34.
4. Blazina Z., Van Z. // Croat. Chem. Acta. 1971. **43**. P. 59.
5. Gautam Ghosh // Material Science International Team. MSIT Landolt-Bornstein New Series. 2007. IV/11A2. P. 451.
6. Калмыков К.Б., Зверева Н.Л., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф., Кондратьев Д.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 298.
7. Казеннов Н.В., Дмитриева Н.Е., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф., Татьяна Е.В., Семернин Г.В., Балыкова Ю.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. № 2. С. 122.

Поступила в редакцию 10.05.12

THE PHASE EQUILIBRIA IN THE AL-NI-ZR SYSTEM AT 1123 K

D.M. Kondratiev, K.B. Kalmykov, N.E. Dmitrieva, S.F. Dunaev

(Division of General Chemistry)

The phase equilibria in the Al–Ni–Zr system at 1123 K at aluminium concentration up to 45 at.% were investigated by the methods of X-ray and electron probe microanalysis. The fragment of the isothermal cross-section of this system is constructed. For the first time there was established the existence of three-phase equilibria: $Zr_7Ni_{10} + Zr_8Ni_{21} + Zr_2Ni_7$, $\tau_2 + NiAl + Zr_2Ni_7$, $NiAl + Ni_3Al + Zr_2Ni_7$, $Zr_7Ni_{10} + Zr_2Ni_7 + \tau_2$ at 1123 K. The phase on the basis of the double Zr_2Ni_7 compound dissolves up to 13 at. % Al. The crystal structure of the phase τ_7 on the Zr_5Ni_4Al basis was defined: the structural type is the same as U_3Si_2 , the spatial group is $P4/m\bar{3}m$ ($a = 7,1852$ (7) Å, $c = 3,3019$ (5) Å).

Key words: phase equilibria, X-ray analysis, the electron probe microanalysis, bulk amorphous materials.

Сведения об авторах: Кондратьев Дмитрий Михайлович – аспирант кафедры общей химии химического факультета МГУ; Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru); Дмитриева Наталья Евгеньевна – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru); Дунаев Сергей Федорович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru).