

УДК 539.219.3

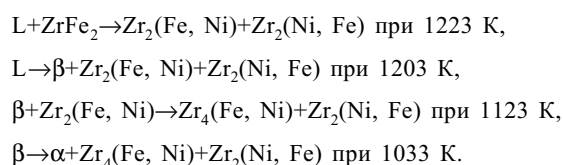
II. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Fe–Ni–Zr И Fe–Ni–Hf ПРИ 1273 К*

И. В. Вьюницкий, Н. Л. Абрамычева, К. Б. Калмыков, С. Ф. Дунаев

(кафедра общей химии)

Методами электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии построены изотермические сечения диаграмм состояния Fe–Ni–Zr (0–30 ат.% Zr) и Fe–Ni–Hf при 1273 К. Установлен характер фазовых равновесий в данных системах. Определены области гомогенности всех фаз на основе двойных соединений. Соединения FeHf₂ и NiHf₂ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Тройных соединений в обеих системах не обнаружено.

Взаимодействие элементов в тройной системе Fe–Ni–Zr изучено недостаточно. В работах [1, 2] был исследован циркониевый угол диаграммы состояния Fe–Ni–Zr. В системе реализуются четыре новариантных равновесия:



В литературе не обнаружено данных о строении диаграммы состояния Fe–Ni–Zr в области концентраций 0–50 ат.% Zr, отсутствует также информация о строении диаграммы состояния Fe–Ni–Hf. Поэтому, целью настоящей работы явилось построение изотермических сечений диаграмм состояния Fe–Ni–Zr (0–30 ат.% Zr) и Fe–Ni–Hf при 1273 К.

Методика эксперимента

Строение систем Fe–Ni–Zr и Fe–Ni–Hf исследовали в основном методом равновесных сплавов. Метод диффузионных пар использовали как оценочный. В качестве исходных материалов использовали Zr и Hf (иодидные), Ni (электролитический), Fe (карбонильное). Сплавы на основе двойных систем Fe–(Zr, Hf), Ni–(Zr, Hf) и Fe–Ni, а также тройные сплавы систем Fe–Ni–Zr и Fe–Ni–Hf получали в дуговой печи «LAYBOLD HERAUES» с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Термообработка полученных образцов проводилась по стандартной методике, описанной в I части работы.

Распределение элементов в диффузионных зонах и состав сплавов исследовали методом электронно-зондово-

го микроанализа (ЭЗМА) на приборе «САМЕВАХ-microbeam» при ускоряющем напряжении 15 и 20 кВ. В качестве характеристических были выбраны следующие линии: K_αFe, K_αNi, L_αZr, M_αHf. Стандартная ошибка при определении состава образцов составила ±2 отн.%. Фазовый состав тройных сплавов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «STADI-P» (Stoe).

Взаимодействие элементов в тройных системах Fe–Ni–Zr и Fe–Ni–Hf

Твердофазное взаимодействие элементов в системах Fe–Ni–Zr и Fe–Ni–Hf исследовали двумя методами: диффузионных пар и равновесных сплавов. Однако ввиду низкой диффузионной подвижности Zr и Hf в диффузионных парах не удалось сформировать переходные зоны необходимой протяженности. После 50 ч отжига при температуре 1273 К ширина переходной зоны составляла от

Т а б л и ц а 1

Состав конод в системе Fe–Ni–Zr

Фазовая область	Состав 1, ат.%			Состав 2, ат.%		
	Fe	Ni	Zr	Fe	Ni	Zr
γ+Fe ₂ Zr	93.1	6.4	0.5	57.1	17.3	26.6
	85.7	13.9	0.4	41.3	37.9	21.8
γ+Ni ₇ Zr ₂	73.6	26.0	0.4	56.2	22.5	21.3
	47.8	51.9	0.3	9.7	69.2	21.1
	72.2	27.4	0.4	2.9	76.1	21.0

*Часть I работы опубликована в «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия» т. 40, № 2, с. 139 за 1999 г.

5 до 10 мкм. Методом диффузионных пар удалось установить положение только некоторых конод в системе Fe–Ni–Hf. Поэтому эти диаграммы состояния строили в основном методом равновесных сплавов. На рис. 1, а представлено изотермическое сечение системы Fe–Ni–Zr в области состава от 0 до 30 ат.% Zr (построенное по данным настоящей работы). Состав конод, полученный методом ЭЗМА, приведен в табл. 1. В системе удалось точно определить положение только одного трехфазного равновесия: $\gamma(\text{Fe})\text{--Fe}_2\text{Zr--Ni}_7\text{Zr}_2$. Ниже приведен состав находящихся в равновесии фаз:

- $\gamma(\text{Fe})$ (88.5 ат.% Fe, 11.2 ат.% Ni, 0.3 ат.% Zr),
- Fe_2Zr (52.5 ат.% Fe, 20.8 ат.% Ni, 26.7 ат.% Zr),
- Ni_7Zr_2 (42.3 ат.% Fe, 35.8 ат.% Ni, 21.9 ат.% Zr).

Кроме того, было установлено существование двух трехфазных областей $\gamma\text{--Fe}_3\text{Zr--Fe}_2\text{Zr}$ и $\gamma\text{--Ni}_5\text{Zr--Ni}_7\text{Zr}_2$. Твердый раствор на основе Fe–Ni содержит менее 1 ат. % Zr. Наибольшую область гомогенности в системе

Fe–Ni–Zr имеет фаза на основе соединения Ni_7Zr_2 , которая расположена параллельно стороне Fe–Ni и содержит до 42 ат. % Fe. Фаза на основе соединения Fe_2Zr также имеет значительную область гомогенности в тройной системе и растворяет до 27 ат. % Ni. Соединения Fe_3Zr и Ni_5Zr содержат незначительное количество третьего компонента.

Как уже было указано выше, метод диффузионных пар не дал ожидаемых результатов при исследовании системы Fe–Ni–Hf. На рис. 2 показаны диффузионные пути и распределение элементов в переходных зонах образцов FeNi (40.7 ат.% Ni) + $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$ (44.7 ат.% Hf) и FeNi (70.7 ат. % Ni)+ $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$ после отжига в течение 50 ч при температуре 1273 К. Такое распределение элементов указывает на существование следующих двухфазных областей: $\gamma\text{--Ni}_7\text{Hf}_2$, $\text{Ni}_7\text{Hf}_2\text{--Fe}_2\text{Hf}$, $\text{Fe}_2\text{Hf--Ni}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7\text{--Ni}_{11}\text{Hf}_9$ и $\text{Ni}_7\text{Hf}_2\text{--Ni}_{10}\text{Hf}_7$ (рис. 2, б). Однако полученной информации оказалось достаточно для того, чтобы выбрать минимум равновесных сплавов, необходимых для исследования данной системы.

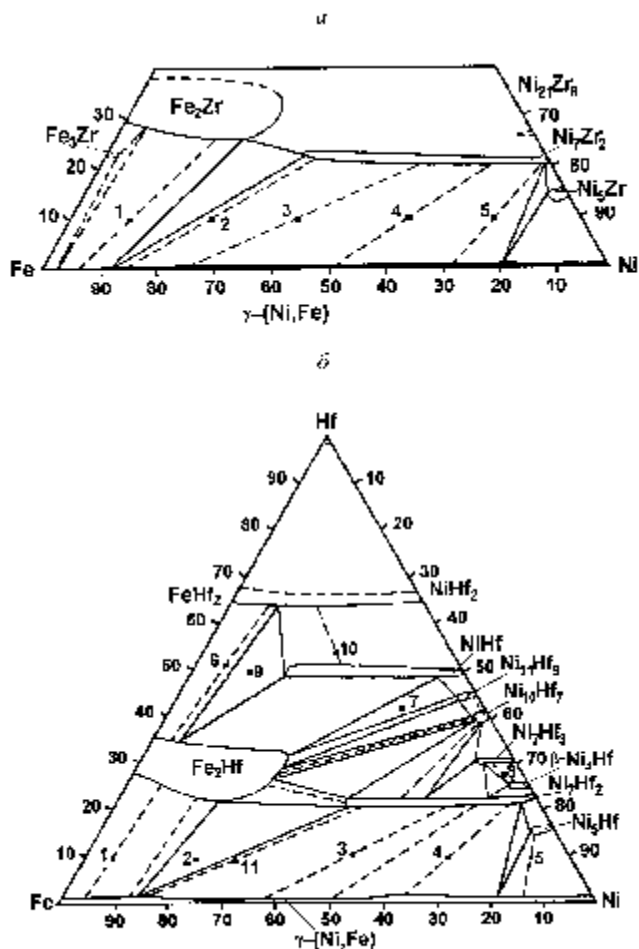


Рис. 1. Изотермические сечения диаграмм состояния: Fe–Ni–Zr (а) и Fe–Ni–Hf (б) при 1273 К

Таблица 2

Состав конод в системе Fe–Ni–Hf

Фазовая область	Состав 1, ат.%			Состав 2, ат.%		
	Fe	Ni	Hf	Fe	Ni	Hf
$\text{Fe}_2\text{Hf--FeHf}_2$	62.4	2.6	35.4	27.4	6.8	65.8
$\text{Fe}_2\text{Hf--}\gamma$	68.2	6.1	25.7	95.0	3.7	1.3
$\text{Ni}_5\text{Hf--}\gamma$	63.4	13.7	22.9	11.4	87.2	1.4
	4.3	79.2	16.5	13.2	85.7	1.1
	6.8	72.1	21.1	34.6	63.9	1.5
$\text{Ni}_7\text{Hf}_2\text{--}\gamma$	13.6	65.1	21.3	48.8	49.9	1.3
	15.3	63.5	21.2	61.9	36.8	1.3
	34.1	45.1	20.8	83.3	15.2	1.5
$\beta\text{--Ni}_3\text{Hf--Ni}_7\text{Hf}_3$	2.0	73.3	24.7	5.6	65.3	29.1
$\text{Ni}_7\text{Hf}_2\text{--Ni}_{10}\text{Hf}_7$	23.5	53.2	23.3	1.8	59.7	38.5
$\text{Ni}_7\text{Hf}_2\text{--Fe}_2\text{Hf}$	36.1	42.3	21.6	47.5	27.1	25.5
$\text{Fe}_2\text{Hf--Ni}_{10}\text{Hf}_7$	45.3	27.1	27.6	2.3	57.2	40.5
$\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9\text{--Ni}_8\text{Hf}_7$	0.7	35.2	44.1	0.6	37.3	42.4
NiHf--NiHf_2	21.2	27.3	51.5	20.5	13.3	66.2

Таблица 3

Состав конодных треугольников в системе Fe-Ni-Hf

Область	Фаза 1			Фаза 2			Фаза 3		
	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Hf, ат.%	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Hf, ат.%	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Hf, ат.%
γ -(Fe,Ni)-Fe ₂ Hf-Ni ₇ Hf ₂	84.8	13.8	1.4	39.7	19.8	21.5	37.5	41.6	20.9
Fe ₂ Hf-FeHf ₂ -NiHf	60.0	4.7	35.3	26.8	7.3	65.9	33.5	17.0	49.5
FeHf ₂ -NiHf-Ni ₁₁ Hf ₉	41.9	26.0	32.1	4.7	45.6	49.7	2.8	52.5	44.7

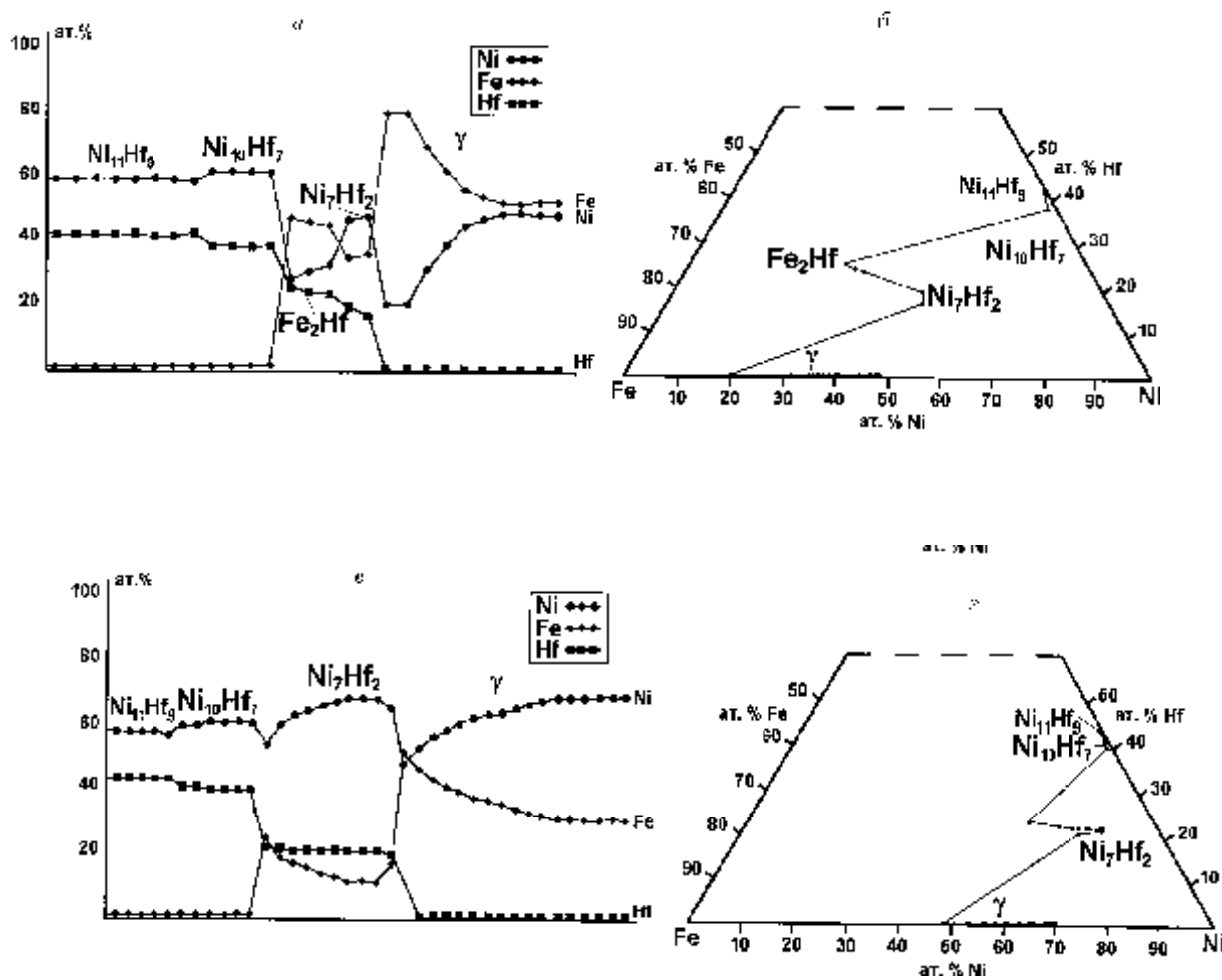


Рис. 2. Распределение элементов в переходной зоне (а) и диффузионный путь в системе Fe-Ni-Hf (б) диффузионной пары FeNi (40.7 ат.% Ni) + Ni₁₁Hf₉ (44.7 ат.% Hf); распределение элементов в переходной зоне (в) и диффузионный путь в системе Fe-Ni-Hf (г) диффузионной пары FeNi (70.7 ат. % Ni)+Ni₁₁Hf₉ (44.7 ат.% Hf) FeNi

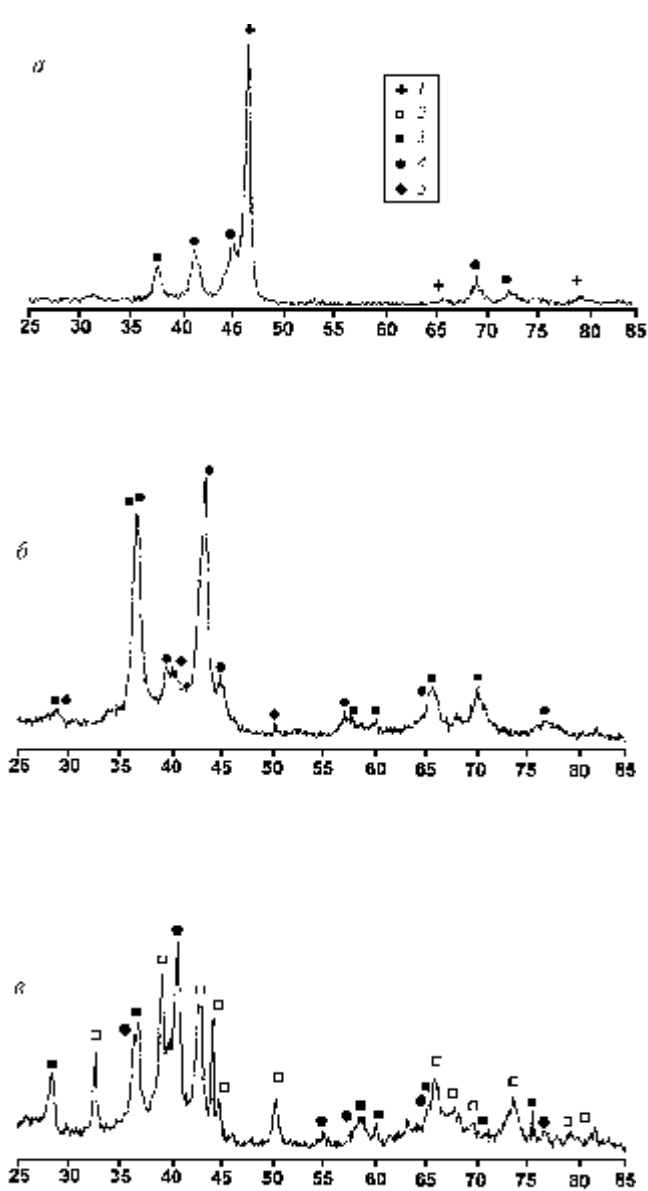


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: а – 1, б – 7, в – 9 системы Fe–Ni–Hf (обозначения фаз: 1 – γ , 2 – $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$, 3 – FeHf_2 , 4 – Fe_2Hf , 5 – NiHf)

Изотермическое сечение диаграммы состояния Fe–Ni–Hf при температуре 1273 К, построенное по данным настоящей работы, показано на рис. 1, б. Состав конод и положение трехфазных равновесий, полученные методом электронно-зондового микроанализа, представлены в табл. 2, 3 соответственно. В данной системе существуют следующие трехфазные области:

- | | |
|---|--|
| $\text{Fe}_2\text{Hf}-\text{FeHf}_2-\text{NiHf}$, | $\text{Fe}_2\text{Hf}-\text{NiHf}-\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$, |
| $\text{Fe}_2\text{Hf}-\text{Ni}_7\text{Hf}_2-\gamma(\text{Fe})$, | $\text{Ni}_7\text{Hf}_2-\text{Ni}_5\text{Hf}-\gamma(\text{Ni})$, |
| $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7-\text{Ni}_7\text{Hf}_2-\text{Ni}_7\text{Hf}_3$, | $\text{Fe}_2\text{Hf}-\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9-\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$, |
| $\text{Ni}_7\text{Hf}_3-\text{Ni}_3\text{Hf}-\text{Ni}_7\text{Hf}_2$, | $\text{Fe}_2\text{Hf}-\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7-\text{Ni}_7\text{Hf}_2$. |

Между изоструктурными соединениями FeHf_2 и NiHf_2 образуется непрерывный ряд твердых растворов. Все фазы на основе двойных соединений системы Ni–Hf на диаграмме состояния Fe–Ni–Hf расположены параллельно стороне Fe–Ni. Причем наибольшую область гомогенности имеют фазы на основе конгруэнтно плавящихся соединений NiHf и Ni_7Hf_2 , которые растворяют до 53 и 38 ат. % Fe соответственно. Соединения $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$, $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ и Ni_3Hf содержат около 2 ат. % Fe, а фазы Ni_7Hf_3 и NiHf_5 – 7 и 5 ат. % Fe соответственно. Фаза $\lambda\text{-Fe}_2\text{Hf}$ имеет обширную область гомогенности, которая расположена параллельно стороне Fe–Ni в интервале концентраций 21–36 ат. % Hf и 0–28 ат. % Ni. Твердый раствор на основе железа и никеля содержит не более 1.5 ат. % Hf.

Рентгенофазовый анализ равновесных сплавов подтвердил предложенное строение диаграммы состояния Fe–Ni–Hf. На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов 1, 7 и 9. Все эти сплавы содержат фазу на основе соединения Fe_2Hf . Как видно из рисунка, кристаллическая структура этой фазы во всех образцах одинакова. Идентификация типов показала, что кристаллическая структура фазы на основе соединения Fe_2Hf соответствует структурному типу MgZn_2 . Эти данные противоречат результатам работы [3], подтверждающими существование в районе соединения Fe_2Hf двух фаз со структурными типами MgZn_2 и MgCu_2 , но подтверждают данные работы [4] о существовании одного структурного типа – MgZn_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарараева Е.М., Григорьев А.Т. / Физикохимия сплавов циркония. М., 1968. С. 107.
2. Тарараева Е.М., Муравьева Л.С., Иванов О.С. / Строение и свойства сплавов для атомн. энерг. М., 1973. С. 1238.
3. Кочержинский Ю.А., Маркив И.Я., Петьков В.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. С. 1.
4. Свечников В.Н., Шурип А.К., Дмитриева Г.П., Алфинцева Р.А. Диаграммы состояния металлических систем. М., 1968. С. 153.

Поступила в редакцию 23.04.98