

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ В АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Al–Ni–Zr ТА Al–Ni–Hf

С. І. МУДРИЙ, О. В. ШВЕД

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Досліджено структурні перетворення в сплавах систем Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf на концентраційних ділянках з високим вмістом алюмінію. Виявлено евтектоїдне перетворення фази $Zr_6Ni_8Al_{15}$ у суміш сполук NiAl + $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ і перитектоїдне формування фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ із суміші $HfNi_2Al_5$ та $Hf_6Ni_8Al_{15}$. Проаналізовано залежність структурних параметрів від температури та розраховано коефіцієнт теплового розширення фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ в інтервалі 293...723 К.

Ключові слова: *алюмінієві сплави, рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, кристалічна структура, теплове розширення.*

Розвиток сучасної техніки вимагає пошуку нових матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями, якими є аморфні сплави на основі алюмінію із 3d-металами та рідкісноземельними елементами. Вони останнім часом привертають увагу науковців, оскільки поєднують високу міцність, пластичність та тривалість до дій агресивних середовищ.

Перспективні системи Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf, в яких можливе утворення об'ємних аморфних сплавів. Для з'ясування механізмів їх кристалізації та визначення області легкої аморфізації необхідно встановити фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у термодинамічно рівноважних умовах.

Вже побудовані повні ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 1073 К [1, 2] та часткові багатих нікелем ділянок при 1273 та 1473 К [3, 4]. У системі Al–Ni–Hf існують дев'ять тернарних алюмінідів, а у спорідненій із нею системі з цирконієм – вісім. Більшість тернарних сполук мають постійний склад, помітні ділянки гомогенності (близько 10 at.%) вздовж ізоконцентрат цирконію та гафнію утворює тільки фаза Лавеса з чергуванням кубічної та гексагональної структур типу $MgZn_2$ і $MgCu_2$. Структура сполуки $Hf_4Ni_{16}Al_5$ досі не визначена, на відміну від усіх інших структур, але у працях різних авторів існує низка розбіжностей, які потребують додаткових досліджень.

Нижче вивчено фазові перетворення сплавів систем Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf з високим вмістом алюмінію при 523 та 1073 К.

Матеріали і методика. Для синтезу сплавів використовували Al, Ni, Zr (йодидний) та Hf чистотою не менше 0,999 від масової частки основного компонента.

Вихідні компоненти зважували у відповідних співвідношеннях та сплавляли в електродуговій печі в очищеному аргоні. Синтезовані сплави відпалювали при 523 та 1073 К упродовж 670 h за кожної температури. Час відпалу вибирали експериментально, оцінюючи ступінь гомогенності зразка за результатами рентгєнівської дифракції (в однофазних зразках зафіксували чітке розщеплення α_1 - і α_2 -ліній для висококутових рефлексів). Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Дифрактограми порошку отримували за допомогою приладів STOE STADI P та ДРОН-3М з високотемпературною вакуумною камерою УВД-2000. В обох експериментах використовували $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, монохроматизоване відбиванням від площини (002) монокристала графіту, встановленого на дифрагованому пучку. Температуру зразків вимірювали термопарою типу хромель-алюмель та підтримували сталою з похибкою ± 1 К високоточним регулятором температури. Рентгенівський фазовий аналіз виконували за комплексами програм WinCSD [5] та PowderCell [6].

Результати та їх обговорення. Фазовий аналіз сплавів. Більшість сплавів системи Al–Ni–Zr одержали трифазними (табл. 1). У зразках № 1, 2, 4 як головну виявили фазу Лавеса з області гомогенності. Відпалений при 523 К зразок вихідного складу $\text{Zr}_{20,7}\text{Ni}_{27,6}\text{Al}_{51,7}$ як основну містив фазу $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$ зі структурою типу MgCu_2 , яка після тривалого відпалу при 1073 К у суміші із подвійною фазою NiAl перетворювалася на очікувану фазу $\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ структурного типу (СТ) $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$, яка перебуває у рівновазі з фазою $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$. Це свідчить про евтектоїдне її перетворення у суміш за реакцією

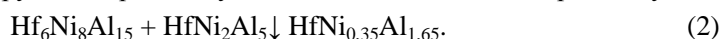


Таблиця 1. Результати фазового аналізу сплавів системи Al–Ni–Zr

№ зразка	Склад, at.%			Температура відпалу, К	Ідентифіковані фази	Вміст фази, %	Параметри комірки, Å	
	Zr	Ni	Al				a	c
1	25,0	12,5	62,5	523	$\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$	60	7,4273	–
					ZrNi_2Al_5	38,2	4,018	14,4561
					$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	1,8	12,1011	–
				1073	$\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$	65	7,4429	–
ZrNi_2Al_5	20	4,021	14,4614					
$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	15	12,070	–					
2	20,7	27,6	51,7	523	$\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$	77	7,3744	–
					NiAl	19	2,8883	–
					$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	4	12,0693	–
				1073	$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	65	12,0409	–
$\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$	28	7,3561	–					
NiAl	7	2,8869	–					
3	12,5	25,0	62,5	523	$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	89	11,9723	–
					Невідома фаза	11
				1073	$\text{Zr}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	70	11,97	–
					ZrNi_2Al_5	25	3,980	14,394
					Ni_2Al_3	5
4	20	30	50	523	$\text{ZrNi}_{2-x}\text{Al}_x$	95	4,9996	8,0577
					Невідома фаза	5

За підвищення температури відпалу у зразках № 5 і 6 (табл. 2) очікувано збільшувався вміст відповідних головних фаз HfNi_2Al_5 (СТ – ZrNi_2Al_5) і $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ (СТ – $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$). У зразку № 7, навпаки, вміст головної фази зменшувався, і вона частково перетворилася на суміш сполук HfNi_2Al_5 (СТ – ZrNi_2Al_5) та $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ (СТ – $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$), які перебувають з нею в рівновазі. Цей факт може

свідчити про перитектичне або перитектоїдне утворення цих сполук із фази $\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$, яка конгруентно кристалізується під час охолодження розплаву:



Таблиця 2. Результати фазового аналізу сплавів системи Al–Ni–Hf

№ зразка	Склад, at. %			Температура відпалу, К	Ідентифіковані фази	Вміст фази, %	Параметри комірки, Å	
	Hf	Ni	Al				a	c
5	12,5	25,0	62,5	523	HfNi_2Al_5 $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	50 50	4,0077(4) 12,0073(6)	14,288(2) –
				1073	HfNi_2Al_5 Ni_2Al_3 $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	62,1 21,9 16,0	4,007(1) 4,0348(2) 12,0040(6)	14,291(8) 4,8909(3) –
				523	$\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ $\text{HfNi}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$	71,4 28,6	11,9920(3) 5,1684(1)	– 8,4287(4)
6	20,7	27,6	51,7	1073	$\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ $\text{HfNi}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$	94,2 5,8	11,9969(7) 5,1684(3)	– 8,4282(5)
				523	$\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$ HfNi_2Al_5	93 7	7,3880(3) 3,9964	– 14,1969
7	28,6	17,1	54,3	1073	$\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$ HfNi_2Al_5 $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	77,3 12,3 10,4	7,3893(2) 4,0100(9) 12,001(2)	– 14,254(6) –
				523	$\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$	100	7,3406(1)	–
				8	33,3	11,7	55,0	523

Теплове розширення фази Лавеса $\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$ ($\text{CT} - \text{MgCu}_2$). Для аналізу процесу використовували дифрактограми, отримані в інтервалі 293...723 К з кроком 50 К. За кімнатної температури такі фази дуже крихкі, однофазний зразок досліджуваного складу розпадається відразу після сплавлення, тому такі сполуки цікаві для температурних випроб.

Дифрактограми зразка стехіометричного складу $\text{Hf}_{28,6}\text{Ni}_{17,1}\text{Al}_{54,3}$ засвідчують (рис. 1а), що головною фазою тут є сполука $\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$. За розміщенням піків можна зробити висновок, що зростання температури до 723 К не спричиняє у ній фазових перетворень. Слід відмітити зміну інтенсивності рефлексів (220) та (440). При 373 К відбувається перегрупування структурних одиниць і рефлекс (220) за кута $2\theta \approx 34,5^\circ$ стає інтенсивнішим, проте за подальшого підвищення температури розупорядковується структура на міжплощинних віддальх 2,6 Å. У площинах з індексами (440), навпаки, з ростом температури збільшується кількість структурних одиниць, від яких іде відбиття на віддальх $d \approx 1,3$ Å, і рефлекс, який їй відповідає, інтенсивніший.

Параметр комірки фази $\text{HfNi}_{0,35}\text{Al}_{1,65}$ та її об'єм збільшуються за параболічними законами (рис. 1б, с), їх апроксимуємо на ширші температурні діапазони

$$a(T) = 7,3569 + 4,0523 \cdot 10^{-5}T + 5,7839 \cdot 10^{-8}T^2; \quad (3)$$

$$V(T) = 398,2103 + 6,4067 \cdot 10^{-3}T + 9,7243 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (4)$$

за коефіцієнта кореляції $R = 0,99897$.

За цими залежностями розраховано коефіцієнти лінійного $\alpha_a(T) = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$ та об'ємного $\alpha_V(T) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ теплового розширення за різних температур.

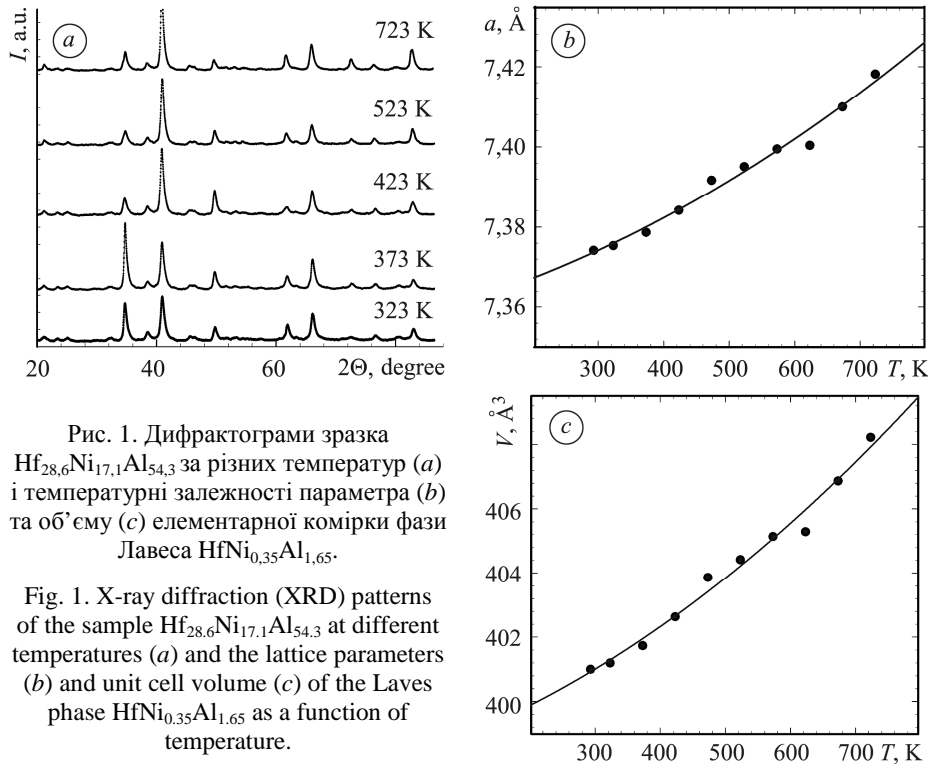


Рис. 1. Дифрактограми зразка Hf_{28.6}Ni_{17.1}Al_{54.3} за різних температур (a) і температурні залежності параметра (b) та об'єму (c) елементарної комірки фази Лавеса HfNi_{0.35}Al_{1.65}.

Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the sample Hf_{28.6}Ni_{17.1}Al_{54.3} at different temperatures (a) and the lattice parameters (b) and unit cell volume (c) of the Laves phase HfNi_{0.35}Al_{1.65} as a function of temperature.

Виявлено (рис. 2), що коефіцієнт теплового розширення з підвищенням температури зростає за лінійним законом. Отримані його значення суттєво нижчі, ніж відомі для фази MgCu₂: $\alpha_a(T) = 0,0291 \dots 0,0296 \text{ K}^{-1}$ [7], однак, близькі до значень інших сполук цього типу. Наприклад, для сполуки UFe₂ лінійний коефіцієнт розширення становить $3,129 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 298 K [8].

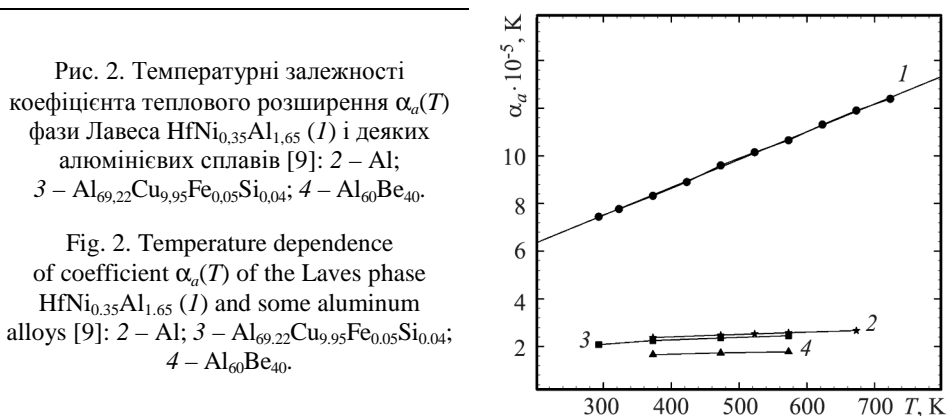


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта теплового розширення $\alpha_a(T)$ фази Лавеса HfNi_{0.35}Al_{1.65} (1) і деяких алюмінієвих сплавів [9]: 2 – Al; 3 – Al_{69.22}Cu_{9.95}Fe_{0.05}Si_{0.04}; 4 – Al₆₀Be₄₀.

Fig. 2. Temperature dependence of coefficient $\alpha_a(T)$ of the Laves phase HfNi_{0.35}Al_{1.65} (1) and some aluminum alloys [9]: 2 – Al; 3 – Al_{69.22}Cu_{9.95}Fe_{0.05}Si_{0.04}; 4 – Al₆₀Be₄₀.

Порівнюючи отриману температурну залежність коефіцієнта теплового розширення фази Лавеса із такими ж для інших матеріалів на основі алюмінію [9], виявили його суттєве зростання з підвищенням температури.

ВИСНОВКИ

Рентгенівським фазовим та структурним аналізами встановлено евтектоїдне утворення фази $Zr_6Ni_8Al_{15}$ та перитектоїдне фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$. Отримано аналітичні параболічні вирази для температурної залежності параметра та об'єму елементарної комірки фази Лавеса $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ в інтервалі 293...723 К. Виявлено, що коефіцієнт теплового розширення елементарної її комірки зростає залежно від температури за лінійним законом, тоді як для алюмінію та деяких його сплавів він сталий.

РЕЗЮМЕ. Исследованы структурные превращения в сплавах систем Al–Ni–Zr и Al–Ni–Hf на концентрационных участках с высоким содержанием алюминия. Выявлено эвтектоидное преобразование фазы $Zr_6Ni_8Al_{15}$ в смесь соединений NiAl + $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ и перитектоидное образование фазы $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ из смеси $HfNi_2Al_5$ и $Hf_6Ni_8Al_{15}$. Проанализирована зависимость структурных параметров от температуры и рассчитан коэффициент теплового расширения фазы $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ в интервале 293...723 К.

SUMMARY. The structure transformations in Al–Ni–Zr and Al–Ni–Hf alloys in concentration regions with high content of Al were studied. Eutectoid transformation of $Zr_6Ni_8Al_{15}$ phase into the microscopic mixture of NiAl + $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ compounds and peritectic formation of $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ from mixture of $HfNi_2Al_5$ and $Hf_6Ni_8Al_{15}$ were revealed. The temperature dependence of structure parameters was analyzed and the thermal expansion coefficient for $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ phase was calculated within the range 393...723 K.

1. Марків Я. В., Бурнашова В. В. Система Hf–Ni–Al // Доп. АН УРСР. Сер. Хім. Метали. – 1969. – № 6. – С. 113–115.
2. Бурнашова В. В., Марків Я. В. Дослідження системи Zr–Ni–Al // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім. – 1969. – № 11. – С. 34–37.
3. Phase Equilibria in the Ni-Rich Region of the Al–Ni–Zr System / C. S. Jayanth, P. Nash, L. H. Bennett, T. B. Massalski, and B. C. Giessen // Mater. Res. Soc. – 1983. – № 10. – P. 395–398.
4. Nash P. and West D. R. F. Phase Equilibria in Ni-Rich Region of the Ni–Al–Hf System // Met. Sci. – 1981. – № 11. – P. 395–398.
5. 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.
6. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell // J. Appl. Cryst. – 1996. – № 29. – P. 301–303.
7. Smith J. F. and Ogren J. Electrical Properties and Thermal Expansion of the Laves Phases $CaMg_2$ and $MgCu_2$ // J. Appl. Phys. – 1958. – № 29. – P. 1523–1525.
8. Rai A. K. and Raju S. High temperature thermal properties of UFe_2 // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – № 6 – P. 344–349.
9. Hidnert P. and Krider H. S. Thermal Expansion of Aluminum and Some Aluminum Alloys // J. Res. Nat. Bur. Standards. – 1952. – 48, № 3. – P. 209–220.

Одержано 10.11.2015