

Кристаллографическое исследование СВС-продуктов в системе Ta-Ni-Al

Щукин А.С.*, Коновалихин С.В., Ковалёв Д.Ю., Сычёв А.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*shchukin@ism.ac.ru

Известно о существовании трех тройных соединений в системе Ta-Ni-Al [1]: TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса), TaNi₂Al (τ_2 -фаза Геслера), TaNi₆Al (τ_3 -фаза (или π по [2])) и теоретической возможности существования фаз: Ta₅Ni₂Al₃, TaNiAl₂, Ta₅₅Ni₁₀Al₃₅ [3-5], что в настоящее время не нашло экспериментального подтверждения [6]. В работе [7] при исследовании взаимодействия в системе Ta-Ni-Al в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) было показано формирование τ_1 -фазы Лавеса TaNiAl в промежуточном слое между NiAl и Ta. Так же был обнаружен тонкий промежуточный слой близкий по составу к фазе Ta₅Ni₂Al₃, который формируется между Ta и TaNiAl. Толщина слоя содержащего предположительную фазу Ta₅Ni₂Al₃ составляет 1÷2 мкм, что не позволило определить её кристаллическую структуру методом рентгенофазового анализа (РФА).

Эксперименты проводили в среде Ar при давлении 1 атм, прессованный образец состава 5Ta-2Ni-3Al (ат. %) массой 50 г помещали между двух нагревательных элементов, нагрев осуществляли со скоростью около 70 град/мин. Образцы размером 2×2×2 мм, полученные методом СВС, переплавляли в вакууме в течение 10 мин при температуре около 3000°C. РФА продуктов СВС проводили на дифрактометре ДРОН-3М на излучении CuK α в интервале углов $2\theta=10^\circ-100^\circ$ с шагом съёмки 0,02°, экспозицией 2 секунды при 293 К. Микроструктуру синтезированного материала исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55, с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT Oxford Instruments.

Реакционная смесь состава 5Ta-2Ni-3Al (ат. %) является слабоэкзотермической и для проведения СВС требует предварительного нагрева всего реакционного образца. Инициирование реакции было зафиксировано при температуре около 480°C. Максимальная зафиксированная температура образцов при протекании СВС-реакции достигала 750°C. Микроструктурные исследования и ЭДА, показали, что синтезированные образцы имеют высокую пористость, содержат значительное количество

непрореагировавшего Ta и интерметаллидные фазы: TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса нестехиометрического состава) и NiAl. На границе между недореагировавшими частицами Ta и фазой TaNiAl обнаружен промежуточный слой толщиной около $1 \div 2$ мкм с усреднённым составом $Ta_{51}Ni_{20}Al_{29}$ (рис. 1а). РФА измельчённого СВС-продукта показал, что в составе присутствуют фазы TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса), NiAl, Ni_2Al_3 и Ta (рис. 1б).

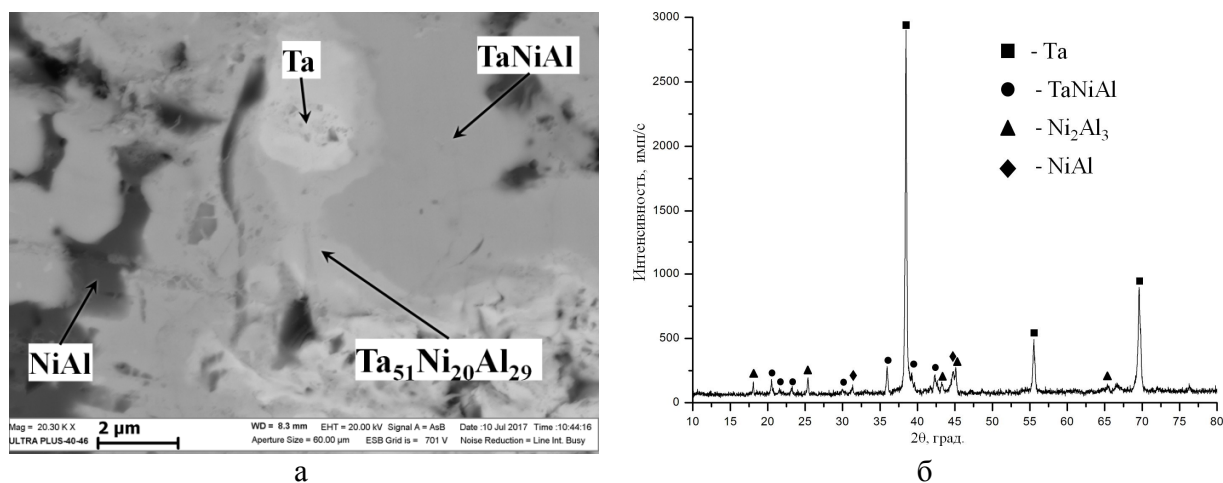


Рис. 1. Микроструктура (а) и РФА (б) СВС-продукта состава 5Ta-2Ni-3Al.

Образцы, полученные методом СВС, были подвергнуты высокотемпературной переплавке при температуре около 3000°C . Исследование микроструктуры выявило значительные изменения в структуре и фазовом составе переплавленных образцов. Наблюдается практически полное растворение исходных частиц Ta в матрице. Анализ микроструктуры материала показал наличие трёх структурных составляющих (фаз) с усредненным составом (рис. 2а и табл. 1):

1. $Ta_{85}Ni_7Al_8$, в виде зёрен, дендритов и тонких слоёв (точки 1-4 на рис. 2а);
2. $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$, в виде дендритов (точки 5-10 на рис. 2а);
3. $Ta_{53}Ni_{25}Al_{22}$, в виде слоевых структурных составляющих (точки 11-16 на рис. 2а).

РФА переплавленного образца показал сложную дифракционную картину и указывает на наличие нескольких фаз в синтезированном материале (рис. 2б). Полученный набор дифракционных линий не совпадает ни с одним из известных соединений в рассматриваемой системе, информация о которых приведена в базах рентгеноструктурных данных поликристаллов (PDF-2) и неорганических монокристаллов (ICSD).

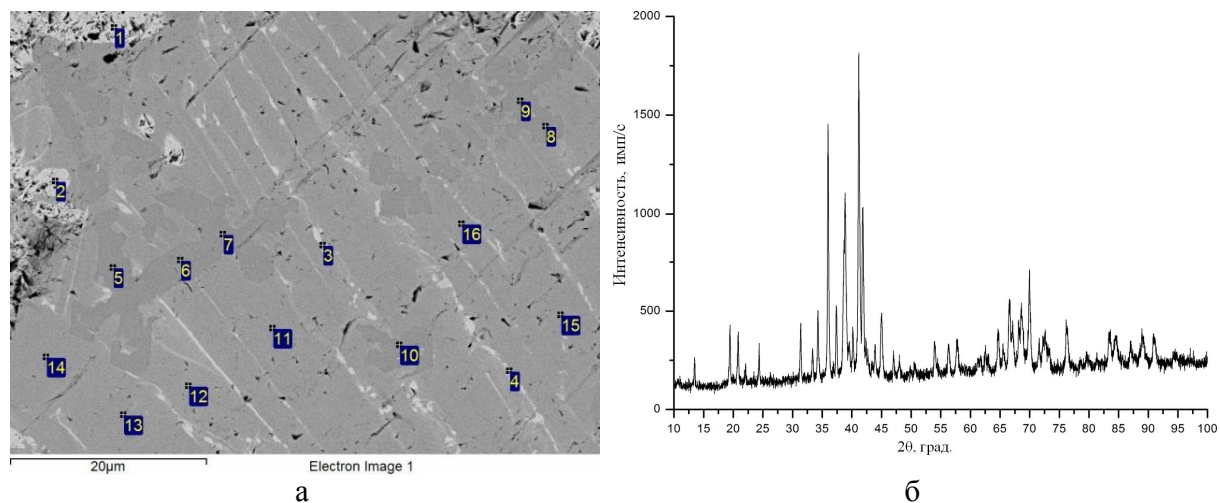


Рис. 2. Микроструктура (а) и РФА (б) переплавленного образца.

Таблица 1. Данные энергодисперсионного микроанализа (ат. %) для рисунка 2а.

Точки	Фаза 1				Фаза 2						Фаза 3					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ta	89,2	88,4	85,7	78,5	51,7	51,7	52,6	52,3	51,1	52,6	52,3	53,8	52,1	51,8	52,0	53,5
Ni	2,1	3,8	7,5	12,9	20,3	20,7	20,7	19,2	20,7	19,8	25,0	26,8	25,3	24,6	25,6	23,9
Al	8,7	7,8	6,8	8,6	28,0	27,6	26,7	28,5	28,2	27,6	22,7	19,4	22,6	23,6	22,4	22,6

Рентгеноструктурное исследование проводили исходя из предположения, что структура неидентифицированных фаз может быть подобна кристаллической структуре двойных соединений интерметаллидных систем Ta-Al и Ta-Ni. РФА показал, что дифракционные линии можно идентифицировать как линии трёх соединений: μ -фазы $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ (пр.гр. $R\bar{3}m$) [8], τ_4 -фазы Ti_2Ni (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) [9] и σ -фазы $Ta_{2,84}Al_{0,91}$ (пр.гр. $P4_2/mnm$) [10] с отличающимися параметрами элементарной ячейки при сохранении структурного типа. Вероятно, изменение метрики ячейки фаз связано с наличием в структуре атомов Al для μ и τ_4 фаз, и Ni для σ -фазы. Уточнение методом Ритвельда показало, что параметры ячейки всех трёх фаз имеют большее значение по сравнению с соответствующими двойными интерметаллидными соединениями (табл. 2).

Табл. 2. Кристаллографические данные фаз исследуемого вещества.

	μ-фаза		τ ₄ -фаза		σ-фаза	
Пр. группа	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (№166)		<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (№227)		<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (№136)	
Параметр	Ta _{6,5} Ni _{6,5} [8]	Ta ₆ Ni ₆ Al	Ti ₂ Ni [9]	Ta ₂ Ni _{0,5} Al _{0,5}	Ta _{2,84} Al _{0,91} [10]	Ta ₃ Al
<i>a</i> , Å	4,921(40)	4,9917(1)	11,3193(3)	11,4105(4)	10,014(1)	10,235(1)
<i>b</i> , Å	4,921(4)	4,9917(1)	11,3193(3)	11,4105(4)	10,014(1)	10,235(1)
<i>c</i> , Å	26,905(2)	27,424(2)	11,3193(3)	11,4105(4)	5,211(1)	5,159(2)
<i>V</i> , Å ³	564,3	591,76(6)	1450,3	1485,7(2)	522,56	540,4(3)
PDF2 Card	00-015-0270		01-072-0442		01-076-3638	

Радиусы атомов Al (1,29 Å) больше, чем у атомов Ni (1,20 Å), и меньше чем у атомов Ta (1,42 Å) [11], следовательно увеличение метрики ячейки кристаллов μ и τ₄ фаз связано с замещением атомов Ni на атомы Al. Обозначим полученные фазы: μ'-фаза состава Ta_{6,5}Ni_{6,5-x}Al_x, τ₄'-фаза состава Ta₂Ni_{1-y}Al_y и σ'-фаза состава Ta₃Al_{1-z}Ni_z.

По сравнению с кристаллами Ta_{6,5}Ni_{6,5} увеличение объема μ'-фазы составило 5% (табл. 2). Радиус атомов Ta больше, чем у атомов Ni на 18%, в то время как для атомов Al эта разница составляет 7%. Следовательно, внедрение атомов Al в позиции атомов Ni в структуре μ-фазы Ta_{6,5}Ni_{6,5} представляется более вероятным, чем в позиции атомов Ta. По сравнению с двойным соединением Ta_{6,5}Ni_{6,5} у μ'-фазы наблюдается перераспределение интенсивностей ряда отражений с разными индексами (рис. 3а). По результатам кристаллохимического моделирования можно рассматривать μ'-фазу как тройное соединение состава TaNi_{1-x}Al_x (структурный прототип W₆Fe₇), в котором часть позиций атомов Ni занята атомами Al. По данным расчетов состав кристаллов соответствует формуле Ta₆Ni₆Al. Показатели качества подгонки профиля экспериментальной и модельной рентгенограмм при данной заселенности позиций составили: R_{wp}=10,8%, R_p=8,0%, R_e=13,1%, Goff=0,8.

По сравнению с кристаллами Ti₂Ni увеличение объема τ₄'-фазы составило 2,5%. Как и в случае μ'-фазы предполагалось, что замещение атомами Al позиций атомов Ni в структуре τ₄'-фазы Ta₂Ni представляется более вероятным, чем позиций атомов Ta. По данным структурных расчетов состав кристаллов близок к Ta₂Ni_{0,5}Al_{0,5} (рис. 3б). Таким образом, τ₄'-фазу можно рассматривать как тройное соединение со структурным типом Ti₂Ni, в котором половина позиций атомов Ni занята атомами Al.

У кристаллов предполагаемой фазы $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$ уточнялись заселённости всех позиций атомов. Известно, что структура фазы $Ta_{2,84}Al_{0,91}$ разупорядочена [10]. Атомы Ta и Al занимают 5 частично заселённых кристаллографически независимых позиций. Попытка внедрения в эти позиции атомов Ni привела к несамосогласованию уточнения и $z < 0$, т.е. внедрения Ni в позиции атомов Al и Ta не происходит. Структура фазы соответствует структуре двойных соединений $Ta_{1,5 \pm 2,84}Al_{0,9 \pm 1,1}$ [10] (рис. 3в).

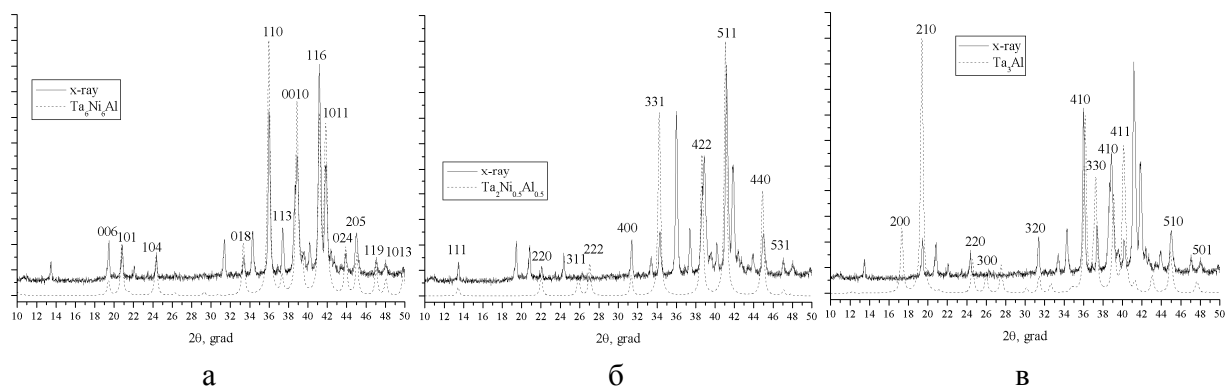


Рис. 3. Экспериментальная рентгенограмма переплавленного образца и теоретические рентгенограммы кристаллов Ta_6Ni_6Al (а), $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ (б) и Ta_3Al (в).

Количественный РФА, проведенный методом Ритвельда, с учетом уточнения структуры полученных фаз, показал следующий состав материала: 47% Ta_6Ni_6Al , 16% $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ и 37% Ta_3Al . Различие составов фаз установленных методом ЭДА и полученных по результатам структурных расчётов можно объяснить особенностями структурного анализа. Во-первых, сказывается наложение дифракционных линий разных фаз (рис. 3). В этом случае подгонка профиля линии рассчитанного теоретически к экспериментальной кривой неоднозначна [12]. Возникают корреляции между уточняемыми параметрами. Например, изменение степени полинома уточняющего фон с 7 до 19 изменяет состав μ' -фазы до $Ta_6Ni_{5,8}Al_{1,2}$. Ещё одним фактором является различие электронного строения атомов Ta (73 электрона), Al (13 электронов) и Ni (28 электронов), т. е. атомный фактор рассеяния Ta в 25 раз выше, чем у Al. В результате на фоне высокой рассеивающей способности Ta заселённость позиций атомами Al и Ni определяется с высокой погрешностью.

Литература

- [1] Raghavan V. Al-Ni-Ta (Aluminum-Nickel-Tantalum). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, vol. 27, no. 4, pp. 405-407. DOI: 10.1007/s11669-006-0016-0
- [2] Zhou S., Chen L.Q., MacKay R.A., Liu Z.K. Evaluation of the thermodynamic properties and phase equilibria of the ordered γ' and disordered γ phases in the Ni-Al-Ta system. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2003, vol. 755, pp. 443-450. DOI: 10.1557/PROC-755-DD11.25
- [3] Zakharov A. Aluminium-Nickel-Tantalum. *Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams: Al-Mg-Se to Al-Ni-Ta*. Wiley-VCH, 1992, vol. 7, pp. 483-497.
- [4] Villars P., Prince A., Okamoto H. Al-Ni-Ta. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1995, vol. 4, pp. 4186-4192.
- [5] Kuznetsov V. Al-Ni-Ta (Aluminium-Nickel-Tantalum). *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, vol. 11A3, pp. 463. DOI: 10.1007/10915998_33
- [6] Palm M., Sanders W., Sauthoff G. Phase equilibria in the Ni-Al-Ta system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1996, vol. 87, no. 5, pp. 390-398.
- [7] Shchukin A.S., Vrel D., Sytshev A.E. Interaction of NiAl Intermetallic During SHS Synthesis with Ta Substrate. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 8, pp. 1701077. DOI: 10.1002/adem.20170107
- [8] Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И., Пылаева Е.Н. Соединения типа W_6Fe_2 в системах Ta-Ni и Nb-Ni. *Кристаллография*, 1962, т. 7, № 2, с. 212-216.
- [9] Yurko G.A., Barton J.W., Parr J.G. The crystal structure of Ti_2Ni . *Acta Crystallographica*, 1959, vol. 12, no. 11, pp. 909-911. DOI: 10.1107/S0365110X59002559
- [10] Boulineau A., Joubert J.M., Cerny R. Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta-Al system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, no. 11, pp. 3385-3393.
- [11] Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ. 2000. С.145.
- [12] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardie P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, pp. 36-50. DOI: 10.1107/S0021889898009856