

ТЕРНАРНІ СПОЛУКИ СИСТЕМИ Zr–Al–Sn (600°C)

Марискевич Д.Т., Токайчук Я.О., Гладішевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, danylo.maryskevych@lnu.edu.ua

У літературі є відомості про існування у потрійній системі Zr–Al–Sn тернарної сполуки Zr_5AlSn_2 з тетрагональною структурою типу (СТ) Nb_5SiSn_2 : символ Пірсона (СП) $tI32$, просторова група (ПГ) $I4/mcm$, $a = 11,181$, $c = 5,538$ Å [1]. Під час дослідження фазових рівноваг у системі Zr–Al–Sn та побудови ізотермічного перерізу її діаграми стану при 600°C ми підтвердили існування та кристалічну структуру тернарної сполуки Zr_5AlSn_2 і визначили для неї область гомогенності при 600°C – $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$, а також синтезували та визначили кристалічну структуру двох нових тернарних фаз – $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ і $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавленням шихти чистих компонентів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) в атмосфері аргону та гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 720 год з подальшим гартуванням. Втрати маси сплавів під час синтезу та термічної обробки не перевищували

0,5 мас.%. Рентгенівський фазовий аналіз зразків здійснювали за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі ДРОН 2.0М (проміння Fe K α), а параметри кристалічної структури тернарних сполук уточнювали методом Рітвельда за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu K α_1), використовуючи пакет програм FullProf Suite [2]. Елементний та кількісний склад індивідуальних фаз додатково визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU.

В результаті рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів зразка $Zr_{25}Al_{65}Sn_{10}$ знайдено нову тернарну сполуку $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ зі структурою типу $UCuAl_2$, що є тернарною впорядкованою надструктурою до СТ $TiAl_3$ (табл.). Зразок виявився трифазним і, крім основної фази, містив твердий розчин Al у $ZrSn_2$ (СТ $TiSi_2$) та Sn (власний СТ), вказуючи на існування відповідної трифазної області у системі Zr–Al–Sn при 600°C. Склад тернарної сполуки, визначений енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{1,00(2)}Al_{2,68(2)}Sn_{0,32(2)}$), узгоджується з результатами уточнення параметрів структури методом Рітвельда. Структурні типи $UCuAl_2$ і $TiAl_3$ належать до родини кубічних щільноупакованих структур і побудовані чергуванням щільноупакованих шарів атомів виключно у кубічній укладці. Відповідно, координаційними многогранниками усіх атомів є кубооктаедри різного складу і з різним ступенем деформації.

Рентгенофазовий аналіз зразків з містом Zr 62,5 ат.% вказав на існування двох тернарних сполук з подібними кристалічними структурами. Відома з літератури сполука Zr_5AlSn_2 при 600°C має протяжну область гомогенності (16 ат.% Al/Sn), а параметри структури визначено для її граничних складів – $Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$ і $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ (табл.). В межах області гомогенності тернарної сполуки її кристалічна структура змінюється від СТ Nb_5SiSn_2 (для $Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$) до СТ W_5Si_3 (для $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$), на що вказує різне заповнення правильних систем точок (ПСТ) $8h$ і $4a$ атомами Al і Sn. Структурний тип Nb_5SiSn_2 є тернарною впорядкованою надструктурою до СТ W_5Si_3 . Склади сполуки, визначені енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{4,97(8)}Al_{0,43(7)}Sn_{2,60(9)}$ і $Zr_{5,04(4)}Al_{1,66(6)}Sn_{1,37(6)}$), узгоджуються з результатами уточнення параметрів структур методом Рітвельда. На цій же ізоконцентраті Zr при малому вмісті Sn (~4 ат.%) встановлено існування при 600°C ще однієї тернарної сполуки зі СТ Nb_5SiSn_2 – $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ (табл.). Склад тернарної сполуки, визначений енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією ($Zr_{5,01(4)}Al_{2,69(5)}Sn_{0,31(6)}$), узгоджується з результатами уточнення параметрів структури методом Рітвельда. Уточнення параметрів структури здійснено за дифрактограмою зразка $Zr_{62,5}Al_{32,5}Sn_5$, який, крім цієї фази містив станід $Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ зі СТ W_5Si_3 , описану вище, вказуючи на існування двофазної рівноваги між сполуками $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$ і

$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$. Фаза $Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ при $600^\circ C$ є індивідуальною тернарною сполукою, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Sn твердого розчину заміщення на основі Zr_5Al_3 (СТ W_5Si_3), стабільної при температурах, вищих за $1000^\circ C$.

Таблиця

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах тернарних сполук $ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$, $Zr_5Al_{0,40(1)-1,68(3)}Sn_{2,60(1)-1,32(3)}$ і

$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$

Атоми	ПСТ	Координати атомів			$B_{iso}, \text{Å}^2$
		x	y	z	
$ZrAl_{2,682(4)}Sn_{0,318(4)}$ СТ $UCuAl_2$, СП $tI8$, ПГ $I4/mmm$, $a = 3,9847(2)$, $c = 9,0780(6)$ Å $R_B = 0,0237$, $R_F = 0,0265$					
Zr	$2a$	0	0	0	0,53(3)
Al	$2b$	0	0	1/2	1,22(10)
$0,841(2)Al + 0,159(2)Sn$	$4d$	0	1/2	1/4	0,64(6)
$Zr_5Al_{0,40(1)}Sn_{2,60(1)}$ СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,1829(12)$, $c = 5,5449(6)$ Å $R_B = 0,0581$, $R_F = 0,0557$					
Zr1	$16k$	0,07826(19)	0,21869(18)	0	0,31(4)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,54(9)
Sn	$8h$	0,16467(14)	0,66467(14)	1/4	1,03(6)
$0,596(10)Al + 0,404(10)Sn$	$4a$	0	0	1/4	1,1(2)
$Zr_5Al_{1,68(3)}Sn_{1,32(3)}$ СТ W_5Si_3 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,1005(9)$, $c = 5,4537(5)$ Å $R_B = 0,0362$, $R_F = 0,0356$					
Zr1	$16k$	0,0792(2)	0,2172(3)	0	0,63(7)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,45(12)
$0,427(16)Al + 0,573(16)Sn$	$8h$	0,1643(3)	0,6643(3)	1/4	1,4(2)
$0,827(15)Al + 0,173(15)Sn$	$4a$	0	0	1/4	1,5(3)
$Zr_5Al_{2,71(1)}Sn_{0,29(1)}$ СТ Nb_5SiSn_2 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 11,0530(9)$, $c = 5,4071(5)$ Å $R_B = 0,0500$, $R_F = 0,0371$					
Zr1	$16k$	0,08003(17)	0,21966(16)	0	0,59(5)
Zr2	$4b$	0	1/2	1/4	0,61(9)
$0,854(5)Al + 0,146(5)Sn$	$8h$	0,1666(4)	0,6666(4)	1/4	1,1(2)
Al	$4a$	0	0	1/4	0,9(3)

1. Pietzka M.A., Schuster J.C. New ternary aluminides T_5M_2Al having W_5Si_3 -type structure // J. Alloys Compd. – 1995. – 230. – L10-L12.

2. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.