

УДК 546.736.4

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ {Ti, Ca}-Ni-Zn ПРИ 670 К

А. Козлов, Я. Близнюк, Г. Дмитрів, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгеноструктурного аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах {Ti,Ca}-Ni-Zn, побудовано ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану при 670 К у повних концентраційних інтервалах. У системі Ti-Ni-Zn знайдено чотири сполуки: $Ti_6Ni_7Zn_{16}$, $TiNi_2Zn$, $TiNiZn_2$ та Ti_2NiZn . У системі Ca-Ni-Zn на основі бінарних сполук систем Ca-Ni і Ca-Zn утворюються тверді розчини заміщення. Крім того в системі Ca-Ni-Zn виявлено існування двох нових тернарних сполук: $Ca_2Ni_5Zn_2$ та $Ca_3Ni_{1.5}Zn_{0.5}$.

Ключові слова: діаграма стану, кристалічна структура, Цинк.

Дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану систем {Ti,Ca}-Ni-Zn є продовженням робіт з вивчення взаємодії компонентів у тернарних системах з Цинком.

Наважку шихти загальною масою 1 г проводили з чистих компонентів (мас. част. основного компонента > 0.99). Сплави одержували в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,01 \cdot 10^5$ Па. Контролювали склад сплавів, порівнюючи масу шихти та сплаву. Термічна обробка полягала в гомогенізуючому відпалюванні сплавів, запаяних у вакуумовані кварцові ампули. Температура відпалювання становила 670 К, тривалість – 360 год. Гартували відпалені зразки, занурюючи ампули у холодну воду.

Основою для вивчення фазових рівноваг і побудови ізотермічних перерізів діаграм стану систем був рентгенівський фазовий аналіз. Його проводили шляхом порівняння експериментальних дифрактограм, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0 (FeK_{α} -випромінювання), з дифрактограмами чистих компонентів і відомих бінарних та тернарних сполук. Для уточнення параметрів комірки використовували програму LATCON. Детальніше дослідження окремих сполук проводили за порошковими даними з використанням повнопрофільного аналізу (автодифрактометр HZG-4a, CuK_{α} -випромінювання). Для розрахунків уточнення кристалічної структури використовували програму DBWS-9411 [1].

Подвійні системи, які обмежують досліджувані потрійні, добре вивчено [2, 3], а кристалічні структури бінарних сполук неодноразово досліджували.

При температурі відпалювання підтверджено існування бінарних інтерметалідів: Ti_2Zn (структурний тип $MoSi_2$), $TiZn$ (структурний тип CsCl), $TiZn_2$ (структурний тип $MgZn_2$), $TiZn_3$ (структурний тип $AuCu_3$), $TiZn_5$ (структурний тип невідомий), $TiZn_{10}$ (структурний тип невідомий), $TiZn_{15}$ (структурний тип $TiZn_{15}$), Ti_2Ni (структурний тип Ti_2Ni), $TiNi$ (структурний тип CsCl), $TiNi_3$ (структурний тип $TiNi_3$), $NiZn(\beta_1)$ (структурний тип AuCu), $NiZn_3(\gamma)$ (структурний тип $NiZn_3$), $Ni_3Zn_{22}(\delta)$ (структурний тип Ni_3Zn_{22}), Ca_3Zn (структурний

тип BRe_3), Ca_5Zn_3 (структурний тип Cr_5B_3), $CaZn$ (структурний тип CrB), $CaZn_2$ (структурний тип $CeCu_2$), $CaZn_3$ (структурний тип $CaZn_3$), $CaZn_5$ (структурний тип $CaCu_5$), $CaZn_{11}$ (структурний тип $BaCd_{11}$) та $CaZn_{13}$ (структурний тип $NaZn_{13}$), $CaNi_2$ (структурний тип Cu_2Mg), $CaNi_3$ (структурний тип Be_3N_6), Ca_2Ni_7 (структурний тип Co_7Er_2), $CaNi_5$ (структурний тип $CaCu_5$).

Результати рентгенівського дослідження взаємодії компонентів у системах $\{Ti, Ca\}-Ni-Zn$ у повному концентраційному інтервалі зображено у вигляді ізотермічних перерізів діаграм стану при 670 K на рис. 1, 2.

Підтверджені нами бінарні сполуки систем $Ti-\{Ni, Zn\}$ та $Ni-Zn$ (рис. 1, 2) практично не розчиняють третього компонента, за винятком сполуки $TiNi$ (розчинність Zn досягає ~ 10 ат.%). У системі $Ca-Ni-Zn$ на основі бінарних сполук систем $Ca-Ni$ і $Ca-Zn$ утворюються тверді розчини заміщення різної протяжності. Найбільша розчинність Zn простежується у бінарній сполуці $CaNi_5$ і досягає ~ 25 ат.%. Така ж сама кількість Нікелю (25 ат.% Ni) розчиняється в бінарній сполуці $CaZn_5$. Кількість фаз та уточнені періоди, об'єми елементарних комірок твердих розчинів $CaZn_xNi_{5-x}$ ($x=0-1.5$) і $CaZn_{5-x}Ni_x$ ($x=0-1.5$) наведено в табл. 1.

Межі існування твердих розчинів $CaZn_xNi_{5-x}$ ($x=0-1.5$) і $CaZn_{5-x}Ni_x$ ($x=0-1.5$) визначено за зміною параметрів елементарної комірки (рис. 3). Бінарні сполуки складу $CaNi_3$ та $CaNi_2$ розчиняють 10 та 8 ат.% Zn відповідно, а сполуки $CaZn_3$ і $CaZn_2$ розчиняють до 10 ат.% Ni . Для сполук Ca_3Zn , Ca_5Zn_3 , $CaZn$, $CaZn_{13}$, $CaZn_{11}$ та Ca_2Ni_7 розчинність третього компонента не перевищує 5 ат.%.

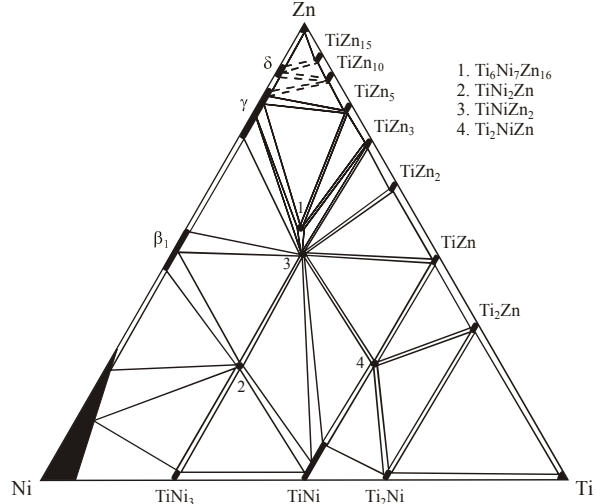


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Ti-Ni-Zn$ при 670 K

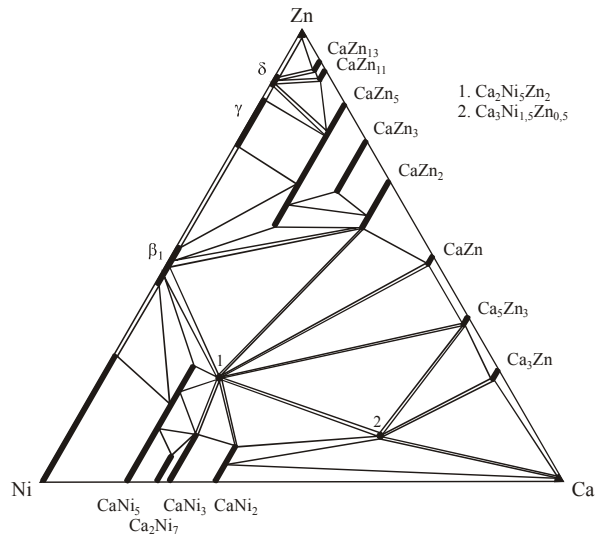


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Ca-Ni-Zn$ при 670 K

Таблиця 1

Кількість фаз та уточнені періоди кристалічних ґраток сплавів твердих розчинів $\text{CaZn}_x\text{Ni}_{5-x}$ ($x=0-1.5$) і $\text{CaZn}_{5-x}\text{Ni}_x$ ($x=0-1.5$)

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Кількість фаз	Параметри комірки, нм		V , нм ³	
				a	c		
$\text{Ca}_{16.7}\text{Ni}_{83.3}$	CaCu ₅	P6/mmm	1	0.49516	0.39373	0.0836	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{10}\text{Ni}_{73.3}$			1	0.4966(1)	0.3949(1)	0.0843(1)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{20}\text{Ni}_{63.3}$			1	0.4981(4)	0.3967(6)	0.0852(4)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{25}\text{Ni}_{58.3}$			1	0.4993(2)	0.3988(3)	0.0861(3)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{30}\text{Ni}_{53.3}$			не уточнювали		2		
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{83.3}$			1	0.5416	0.4191	0.1065	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{73.3}\text{Ni}_{10}$			1	0.5402(3)	0.4185(3)	0.1058(3)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{63.3}\text{Ni}_{20}$			1	0.5382(4)	0.4167(5)	0.1045(4)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{58.3}\text{Ni}_{25}$			1	0.5368(3)	0.4153(2)	0.1036(3)	
$\text{Ca}_{16.7}\text{Zn}_{53.3}\text{Ni}_{30}$			не уточнювали		2		

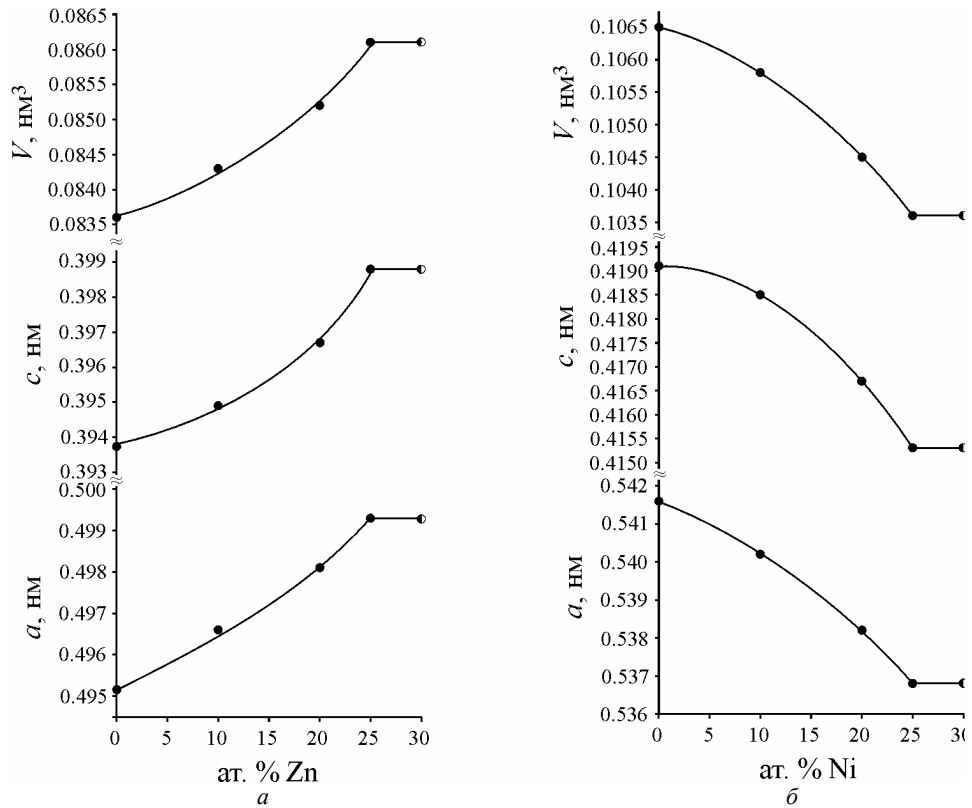


Рис. 3. Зміна періодів ґратки в межах твердих розчинів $\text{CaNi}_{5-x}\text{Zn}_x$ ($x=0-1.5$) а і $\text{CaNi}_5\text{Zn}_{5-x}$ ($x=0-1.5$) б (структурний тип - CaCu₅, просторова група - P6/mmm)

У межах твердого розчину $\text{CaNi}_{5-x}\text{Zn}_x$ ($x=0-1.5$) при заміщенні атомів меншого розміру (Ni) атомами більшого розміру (Zn) періоди, а також об'єм гексагональної комірки закономірно зростають. Для твердого розчину $\text{CaNi}_x\text{Zn}_{5-x}$ ($x=0-1.5$) простежується зворотна закономірність.

У системі Ti–Ni–Zn виявлено існування чотирьох тернарних сполук, а в системі Ca–Ni–Zn знайдено дві тернарні сполуки. Усі сполуки характеризуються сталим складом. Кристалографічні характеристики тернарних сполук у системах {Ti,Ca}–Ni–Zn наведено в табл. 2.

Сполуки, знайдені в системі Ca–Ni–Zn, кристалізуються в структурних типах, які не характерні для систем типу M–Ni–Zn та S–M–Zn, (де S – ЛЗМ, M – перехідний метал), але трапляються в системах La–Ni–Zn [4] та Ce–Ni–Zn [5] (структурний тип $\text{Ce}_2\text{Zn}_2\text{Ni}_5$). Зауважимо, що кількість сполук збільшується при переході від систем за участю ЛЗМ до систем за участю РЗМ. У системі Ca–Ni–Zn утворюється дві тернарні сполуки, а в системах La–Ni–Zn та Ce–Ni–Zn – 4 і 5 відповідно.

У системах типу M–M'–Zn (де M, M' – перехідний метал) найчастіше реалізуються сполуки з структурними типами MnCu_2Al (сполуки TiCuZn_2 [6], AuCuZn_2 і AgAuZn_2 [7]), $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ (сполуки $\text{Ti}_6(\text{CuZn})_{23}$ [6], $\text{Zr}_6\text{Cu}_7\text{Zn}_{16}$ [8] та $\text{Hf}_6\text{Cu}_7\text{Zn}_{16}$ [9]) та Au_2CuZn (Au_2CuZn [31]). Система Ti–Ni–Zn не є винятком, оскільки три сполуки з чотирьох, які є в цій системі, кристалізуються саме в таких структурних типах.

Таблиця 2
Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем {Ti,Ca}–Ni–Zn

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Символ Пірсона	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Ti}_6\text{Ni}_7\text{Zn}_{16}$	$\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$	Fm $\bar{3}m$	<i>cF</i> 116	1.2055(5)	–	–
TiNi_2Zn	Au_2CuZn	Pbam	<i>oP</i> 8	0.4290(3)	0.9415(4)	0.2839(4)
TiNiZn_2	CuHg_2Ti	F $\bar{4}3m$	<i>cF</i> 16	0.6022(1)	–	–
Ti_2NiZn	MnCu_2Al	Fm $\bar{3}m$	<i>cF</i> 16	0.6228(6)	–	–
$\text{Ca}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$	R $\bar{3}m$	<i>hR</i> 54	0.5133(3)	–	3.7432(2)
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}$	U_3Si_2	P4/mbm	<i>tP</i> 10	0.6578(1)	–	0.5045(2)

У подвійних системах {M,S}–Zn та {M,S}–Ni здатність до взаємного заміщення Цинку Нікелем або Нікелю Цинком зумовлена незначною відмінністю розмірів атомів ($r_{\text{Ni}} = 0.124$ нм, $r_{\text{Zn}} = 0.133$ нм), подібністю електронної будови (усі вони d-елементи), але відмінність у кристалохімічних характеристиках (Ni кристалізується в кубічній гранецентрованій ґратці, Zn – у найщільнішій гексагональній ґратці) приводить до обмеження заміщення. Ця закономірність простежується і в потрійних системах {M, S, R}–Ni–Zn, (де M – перехідний метал, S – ЛЗМ, R – РЗМ), де утворюються тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук.

1. Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O. Program DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Atlanta, Georgia Institut of Technology, 1995.

2. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R. // American Society for Metals. Material Park. OH 44073, 1990. Vol. 1-3.
3. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition Crystallographic Data of Intermetallic Phases // The Materials Information Society. Material Park, OH44073, 1997. Vol. 1-2.
4. Pavluk V.V., Oprainych I.M., Bodak O.I., Palasinska T., Rożdżynska B., Bala H. Interaction of components in La-Ni-Zn system // Polish J. Chem. 1997. Vol. 71 P. 309-311
5. Опайнич І.М. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Се–{Fe, Ni}–{Mg, Zn} та Се–Zn–Ge: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів., 1996.
6. Kozlov A.Yu, Chumak I.V., Dolotko O.V., Pavlyuk V.V. The interection of the components in the Ti–Cu–Zn (670K) and Fe–Zn–Ge (570K) // V-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids 19-22 May, Zloty Potok/Czestochowy. 1999. P. 54.
7. Muldower L. X-Ray of ternary ordering of the noble metals in AgAuZn₂ and CuAuZn₂ // J. Applied Physics. 1966. Vol. 37. P. 2062-2066.
8. Gangelberger E., Nowotny H., Benesovsky F. Neue G-Phasen // Monatsch. Chem. 1966. Vol. 97. P.279-283.
9. Riger W., Nowotny H., Benesovsky F. Phasen mit oktaedrischen bauelementen des ubergansmetalls // Monatsch. Chem. 1965. Vol. 96. P.232-241.

PHASE EQUILIBRIA IN THE {Ti, Ca}–Ni–Zn SYSTEMS AT 670 K

A. Kozlov, Ya. Blyznyuk, G. Dmytriv, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*

The isothermal sections of the {Ti, Ca}–Ni–Zn systems have been studied using the X-ray powder analyses over the whole concentration region at 670K. In Ti–Ni–Zn system the existence of the following compounds have been found: Ti₆Ni₇Zn₁₆ (str. type Th₆Mn₂₃), TiNi₂Zn (str. type Au₂CuZn), TiNiZn₂ (str. type CuHg₂Ti), Ti₂NiZn (str. type MnCu₂Al). Two new ternary compounds have been foun in Ca–Ni–Zn system: Ca₂Ni₅Zn₂ (str. type Ce₂Ni₅Zn₂) and Ca₃Ni_{1.5}Zn_{0.5} (str. type U₃Si₂). The boundary of the CaNi_{5-x}Zn_x (x=0-1.5) (st. type CaCu₅, sp. group *P6/mmm*, *a*=0.49516-0.4993(2), *c*=0.39373-0.3988(3) nm) and CaNi_xZn_{5-x} (x=0-1.5) (st. type CaCu₅, sp. group *P6/mmm*, *a*=0.5416-0.5368(3), *c*=0.4191-0.4153(2) nm) solid solutions have been determined from changes of lattice parameters.

Key words: phase diagram, crystal structure, Zinc.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2003

Прийнята до друку 15.01.2004