

## СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ta–Ni–Al

© 2020 г. А.С. Щукин, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалёв, А.Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 24.10.19 г., доработана 27.12.19 г., подписана в печать 16.01.20 г.

Проведены исследования состава и кристаллической структуры соединений, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошковой смеси состава, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al с последующим вакуумным переплавом при температуре 3000 °С. В результате СВС получен продукт, содержащий фазы TaNiAl ( $\tau_1$ -фаза Лавеса), NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и Ta. Его микроструктура характеризуется наличием тройных фаз, имеющих, по данным элементного анализа, состав Ta<sub>85</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>8</sub>, Ta<sub>52</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>28</sub> и Ta<sub>53</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>22</sub>. На рентгенограмме переплавленного материала обнаружены отражения, не принадлежащие ни одной из известных тройных фаз в рассматриваемой системе Ta–Ni–Al. На основе гомологического подхода установлено, что эти отражения принадлежат трем фазам со структурными типами W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> ( $R\bar{3}m$ ), Ti<sub>2</sub>Ni ( $Fd\bar{3}m$ ) и Ta<sub>3</sub>Al ( $P4_2/mnm$ ). Их удалось идентифицировать как отражения трех соединений Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni и Ta<sub>2,84</sub>Al<sub>0,91</sub> с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от таковых для этих же соединений при сохранении структурного типа. Отмечено увеличение параметров элементарной ячейки всех обнаруженных фаз по сравнению с известными бинарными интерметаллидами. Это может быть связано с наличием в кристаллической решетке атомов Al для фазы Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> и атомов Al и Ta в фазе со структурным типом Ti<sub>2</sub>Ni. Методом рентгеноструктурного анализа и кристаллохимического моделирования фазы Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> и Ti<sub>2</sub>Ni идентифицированы как Ta<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Al и Ta<sub>2</sub>Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>, определены их структурный тип, состав и параметры элементарной ячейки. Методом полнопрофильного анализа проведено уточнение структуры и состава, а также определены параметры элементарной ячейки фаз и их количественное соотношение в материале. Установлен фазовый состав материала, мас. %: 47 Ta<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Al, 16 Ta<sub>2</sub>Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> и 37 Ta<sub>3</sub>Al.

**Ключевые слова:** интерметаллид, тройная фаза, система Ta–Ni–Al, кристаллическая структура, кристаллохимическое моделирование, микроструктура.

**Щукин А.С.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8).  
E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

**Коновалихин С.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН.  
E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

**Ковалёв Д.Ю.** – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.  
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**Сычёв А.Е.** – канд. техн. наук, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН.  
E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Щукин А.С., Коновалихин С.В., Ковалёв Д.Ю., Сычёв А.Е. Состав и кристаллическая структура тройных фаз в системе Ta–Ni–Al. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 47–54.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-47-54.

*Shchukin A.S., Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.*

### Composition and crystal structure of ternary phases in the Ta–Ni–Al system

The study covers the composition and crystal structure of compounds produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from the 5Ta–2Ni–3Al (at. %) powder mixture followed by vacuum remelting at 3000 °C. The SHS product contains the following phases: TaNiAl (Laves  $\tau_1$ -phase), NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, and Ta. Its microstructure features by the presence of ternary phases with the composition Ta<sub>85</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>8</sub>, Ta<sub>52</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>28</sub> and Ta<sub>53</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>22</sub> according to elemental analysis. The X-ray diffraction pattern of the remelted material revealed reflections that do not belong to any of the known ternary phases in the Ta–Ni–Al system considered. Based on the homological approach, it was found that these reflections belong to three phases with the structural types W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> ( $R\bar{3}m$ ), Ti<sub>2</sub>Ni ( $Fd\bar{3}m$ ) and Ta<sub>3</sub>Al ( $P4_2/mnm$ ). It was possible to define them as reflections of three compounds – Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni and Ta<sub>2,84</sub>Al<sub>0,91</sub> with unit cell parameters different from those for the same compounds with the retained structural type. The increase in the unit cell parameters for

all the phases identified was noted as compared to the known binary intermetallics. It may be associated with the presence of Al atoms in the crystal lattice for the  $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$  phase and Al and Ta atoms in the phase with the structural type  $Ti_2Ni$ . X-ray diffraction analysis and crystal-chemical modeling made it possible to identify  $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$  and  $Ti_2Ni$  phases as  $Ta_6Ni_6Al$  and  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ , to determine their structural type, composition and unit cell parameters. Full-profile analysis was conducted to specify the structure and composition and determine unit cell parameters of the phases and their quantitative ratio in the material. The material phase composition is 47 wt.%  $Ta_6Ni_6Al$ , 16 wt.%  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  and 37 wt.%  $Ta_3Al$ .

**Keywords:** intermetallic, ternary phase, Ta–Ni–Al system, crystal structure, crystal chemical modeling, microstructure.

**Shchukin A.S.** – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Laboratory of materials science, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

**Konovalikhin S.V.** – Cand. Sci. (Chem.), Senior researcher, Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

**Kovalev D.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**Sytshev A.E.** – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Head of Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

**Citation:** Shchukin A.S., Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E. Composition and crystal structure of ternary phases in the Ta–Ni–Al system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 47–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-47-54.

## Введение

В системе Ta–Ni–Al известны три тройных соединения [1, 2]:  $TaNiAl$  ( $\tau_1$ -фаза Лавеса),  $TaNi_2Al$  (фаза Геслера) и  $TaNi_6Al$  ( $\pi$ -фаза [3]), а также обширный ряд двойных интерметаллидов [4]. Линии ликвидуса и солидуса, а также фазовые превращения известных соединений в этой системе достаточно хорошо изучены [5, 6]. Особый интерес представляет исследование тройных систем с высоким содержанием Ta, поскольку, согласно термодинамическим расчетам [7–9], в этой области фазовой диаграммы возможно существование тройных фаз  $Ta_5Ni_2Al_3$ ,  $TaNiAl_2$  и  $Ta_{55}Ni_{10}Al_{35}$ . Однако в настоящее время существование фаз с высоким содержанием тантала не было подтверждено экспериментально [10].

В недавнем исследовании [11] показано формирование фазы Лавеса  $TaNiAl$  при взаимодействии  $NiAl$  и Ta в системе Ta–Ni–Al при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). В работе [12] методами высокотемпературной обработки и электротеплового взрыва под нагрузкой получены материалы, содержащие различные фазы с высоким содержанием Ta следующих составов:  $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$ ,  $Ta_{53}Ni_{25}Al_{22}$ ,  $Ta_{77}Ni_5Al_{18}$  и  $Ta_{50}Ni_{21}Al_{29}$ , которые образуются при полном взаимном растворении Ta и  $TaNiAl$ .

Цель данной работы — определение содержания и кристаллической структуры фаз, формирующихся в системе Ta–Ni–Al в области диаграммы, соответствующей составу, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al.

## Методика исследований

Для проведения экспериментов из порошков металлов Ni ( $d < 71$  мкм, ПНЭ), Al ( $d = 30 \div 40$  мкм, АСД-1) и Ta ( $d < 20$  мкм) готовили смесь состава, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al, из которой прессовали прямоугольные образцы размером  $13 \times 30 \times 15$  мм. Масса прессованных заготовок составляла 40 г, относительная плотность — 69 %. Процесс СВС осуществляли в среде Ag при давлении 0,1 МПа. Образцы помещали между двух нагревательных элементов и нагревали со скоростью 70 град/мин до воспламенения. Из образцов вырезали фрагменты размером  $2 \times 2 \times 2$  мм и переплавляли их в вакууме в течение 10 мин при температуре около 3000 °С, что фиксировалось по плавлению Ta-фольги, находящейся непосредственно рядом с плавильным тиглем.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с излучением  $CuK_{\alpha}$  в интервале углов  $2\theta = 10^\circ \div 80^\circ$ , с шагом съемки  $0,02^\circ$  и экспозицией 2 с. Рентгеноструктурные расчеты выполняли в программном пакете PDWin НПП «Буревестник» (г. Санкт-Петербург) методом полнопрофильного анализа. При этом уточнялись профильные характеристики линий, фон, параметры элементарных ячеек и заселенности позиций атомов. Теоретические рентгенограммы по кристаллографическим данным и рисунки кристаллических структур получали с помощью программы Mercury 3.5.1 [13].

Микроструктуру синтезированного материала исследовали на автоэмиссионном сканирующем

электронном микроскопе Ultra Pius («Carl Zeiss», Германия) на базе Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT («Oxford Instruments», Великобритания).

### Результаты и их обсуждение

Температура воспламенения образцов составила 480 °С, а максимальная температура процесса СВС — 750 °С. По данным РФА после синтеза образцы содержат непрореагировавший Та, фазу Лавеса TaNiAl, интерметаллиды NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (рис. 1). Микроструктурные исследования показали, что на границе между Та и TaNiAl обнаружен промежуточный слой толщиной около 1–2 мкм с усредненным составом Ta<sub>51</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>29</sub>.

Пики не идентифицированы, так как не совпадают ни с одним из известных соединений в системе Та–Ni–Al.

Поскольку материал содержит значительное количество непрореагировавшего Та, следовательно, для полного взаимодействия в системе необходимы более высокая температура и большее время выдержки. Поэтому образцы, полученные в результате СВС, были подвергнуты переплавке в вакууме в течение 10 мин. Температура переплавки превышала температуры плавления NiAl (1638 °С), TaNiAl (1720 °С [14]) и Та (3017 °С), а также температуры кипения Al (2517 °С) и Ni (2911 °С). При переплавке произошло полное растворение частиц Та в Ni–Al. Интегральный состав переплавленных образцов составляет в среднем, ат.‰: 55,4Та–21,6Ni–23,0Al, что отличается от состава исходной порошковой смеси (50Та–20Ni–30Al) вследствие испарения части Al и Ni. Микроструктура материала после вакуумной переплавки СВС-продукта характеризуется наличием трех тройных фаз, имеющих, по данным элементного анализа, усреднен-

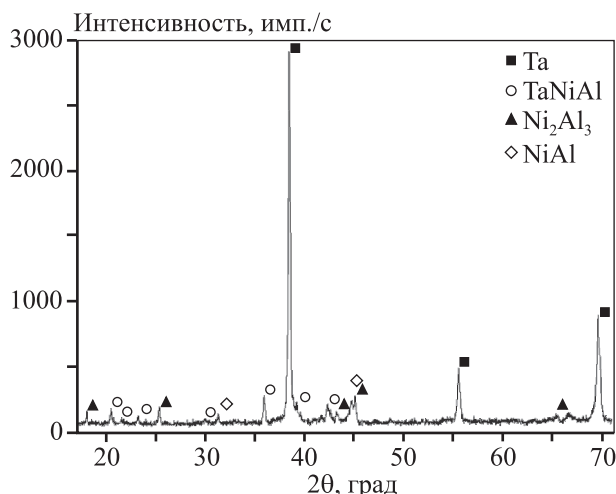
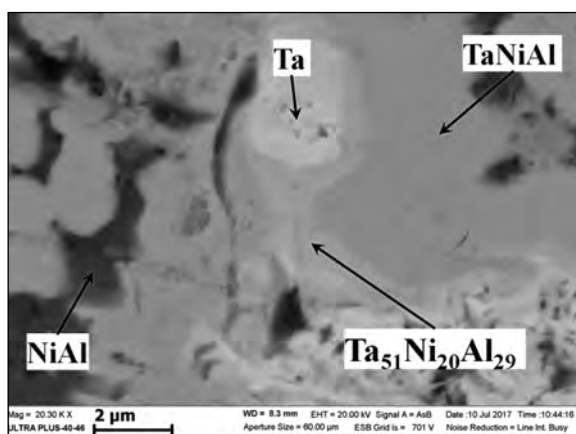


Рис. 1. Микроструктура и результаты РФА образца, полученного методом СВС

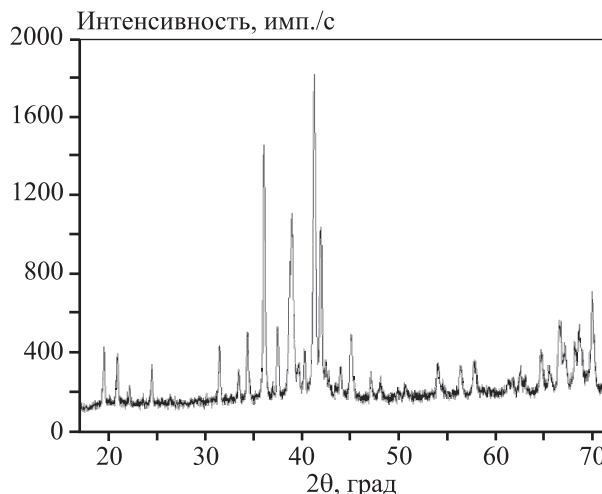
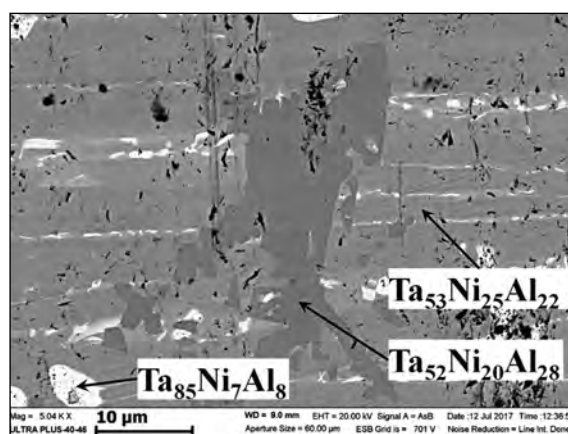


Рис. 2. Микроструктура и результаты РФА переплавленного образца

**Кристаллографические данные фаз исследуемого материала**

| Фаза  | Прототип                       | Простр. группа               | Параметры решетки, Å            |                                 |                               | V, Å <sup>3</sup>           | PDF2 Card                       |
|---|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
|   |                                |                              | a                               | b                               | c                             |                             |                                 |
| Ta <sub>6,5</sub> Ni <sub>6,5</sub> [15]<br>Ta <sub>6</sub> Ni <sub>6</sub> Al* <sup>*</sup>              | W <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> | R $\bar{3}m$ (№ 166)         | 4,921(40)<br>4,9917(1)          | 4,921(40)<br>4,9917(1)          | 26,905(2)<br>27,424(2)        | 564,3<br>591,76(6)          | 00-015-0270<br>–                |
| Ti <sub>2</sub> Ni [16]<br>Ta <sub>2</sub> Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> * <sup>*</sup>             | Ti <sub>2</sub> Ni             | Fd $\bar{3}m$ (№ 227)        | 11,3193(3)<br>11,4105(4)        | 11,3193(3)<br>11,4105(4)        | 11,3193(3)<br>11,4105(4)      | 1450,3<br>1485,7(2)         | 01-072-0442<br>–                |
| Ta <sub>2</sub> Al [17]<br>Ta <sub>2,84</sub> Al <sub>0,91</sub> [18]<br>Ta <sub>3</sub> Al* <sup>*</sup> | CrFe                           | P4 <sub>2</sub> /mnm (№ 136) | 9,972<br>10,014(1)<br>10,235(1) | 9,972<br>10,014(1)<br>10,235(1) | 5,214<br>5,211(1)<br>5,159(2) | 518,5<br>522,56<br>540,4(3) | 000-14-0459<br>01-076-3638<br>– |

\* Данные настоящей работы.

ные составы Ta<sub>85</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>8</sub>, Ta<sub>52</sub>Ni<sub>20</sub>Al<sub>28</sub> и Ta<sub>53</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>22</sub> (рис. 2). Результаты РФА переплавленного образца показали, что 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).

Рентгеноструктурный анализ проводили на основе гомологического подхода, исходя из предположения, что структура неидентифицированных фаз подобна кристаллической структуре двойных соединений систем Ta–Al и Ta–Ni. Обнаруженные отражения удалось определить как отражения соединений Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> [15], Ti<sub>2</sub>Ni [16] и Ta<sub>2,84</sub>Al<sub>0,91</sub> [17] с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от таковых для этих соединений при сохранении структурного типа (см. таблицу).

Предполагается, что изменение параметров элементарной ячейки фаз связано с наличием в кристаллической решетке атомов Al для фазы Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> и атомов Al и Ta в фазе со структурным типом Ti<sub>2</sub>Ni. Основанием для этого служит увеличение параметров элементарной ячейки всех фаз по сравнению с известными бинарными интерметаллидами (см. таблицу). Известно, что радиус атомов Al (1,29 Å) больше, чем Ni (1,20 Å), и меньше, чем Ta (1,42 Å) [19].

Таким образом, повышение параметров элементарной ячейки в кристаллах тройных фаз Ta<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Al и Ta<sub>2</sub>Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub> связано с замещением атомов Ni на атомы Al и увеличением заселенности позиций атомов Ta и Al в кристаллах Ta<sub>3</sub>Al. Ниже рассмотрены структурные особенности полученных фаз.

**Фаза Ta<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Al**

По сравнению с кристаллами Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> увеличение объема фазы предполагаемого состава Ta<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Al составило 5 % (см. таблицу). Металлический радиус атомов Ta больше, чем Ni, на 18 %, в то время как для атомов Al эта разница составляет 7 %. Следовательно, замещение атомами Al позиций атомов Ni в структуре Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> представляется более вероятным, чем в позиции атомов Ta. По сравнению с двойным соединением Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> у фазы Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7-x</sub>Al<sub>x</sub> наблюдается перераспределение интенсивностей ряда отражений. У кристаллов Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> отражение I(110) > I(116), а у Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7-x</sub>Al<sub>x</sub> I(110) < I(116) (рис. 3, a). Аналогичная ситуация с отражениями 024 и 205: у кристаллов Ta<sub>6,5</sub>Ni<sub>6,5</sub> I(024) > I(205), а у Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7-x</sub>Al<sub>x</sub> I(024) < I(205). Проведенная оценка структурных факторов интенсивности дифракционных линий при замещении части атомов Ni на атомы Al показала, что только замещением объяснить этот эффект нельзя и он, вероятно, является следствием наложения дифракционных линий другой фазы. Таким образом, можно рассматривать эти кристаллы как тройное соединение состава Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7-x</sub>Al<sub>x</sub> (структурный прототип W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>), в котором часть позиций атомов Ni занята атомами Al.

Для кристаллов Ta<sub>6</sub>Ni<sub>7-x</sub>Al<sub>x</sub> был проведен полнопрофильный РФА с уточнением заселенности позиций ( $\mu$ ) 3a (0; 0; 0) и 18h (0,5; -0,5; 0,59). В позицию 3a были введены атомы Al, Ta и Ni с заселенностью по 0,33 каждый, а в позицию 18h — атомы Al и Ni с  $\mu = 0,5$ . Выбор именно таких значений  $\mu$  сделан в соответствии с результатами кристаллохимического моделирования. При такой

заселенности обнаружено наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической рентгенограмм (рис. 3). По данным расчетов в кристаллах  $Ta_6Ni_{7-x}Al_x$  в позиции  $3a$  расположен только атом Ni, а в позиции  $18h$  — атом Ni с  $\mu = 0,83$  и атом Al с  $\mu = 0,17$ , т.е. состав кристаллов соответствует формуле  $Ta_6Ni_6Al$ . Показатели качества подгонки профиля экспериментальной и модельной рентгенограмм при данной заселенности позиций составили  $R_{wp} = 10,8\%$ ,  $R_p = 8,0\%$ ,  $R_e = 13,1\%$ ,  $GofF = 0,8$ .

Структура фазы  $Ta_6Ni_6Al$  имеет слоистое строение. В ней можно выделить 4 слоя, обозначенных на рис. 4 плоскостями 1—4. Слои 1, 2 и 3 — плоские, а 4-й — гофрированный. Первый слой образован атомами Al и Ni, частично занимающими позицию  $18h$ , второй — атомами Ta ( $0,0; 0,0; 0,448$ ), третий — атомами Ta ( $0,0; 0,0; 0,167$ ) и четвертый — атомами Ta ( $0,0; 0,0; 0,346$ ) и Ni, занимающими позицию  $3a$ . Максимальный выход атомов из средней плоско-

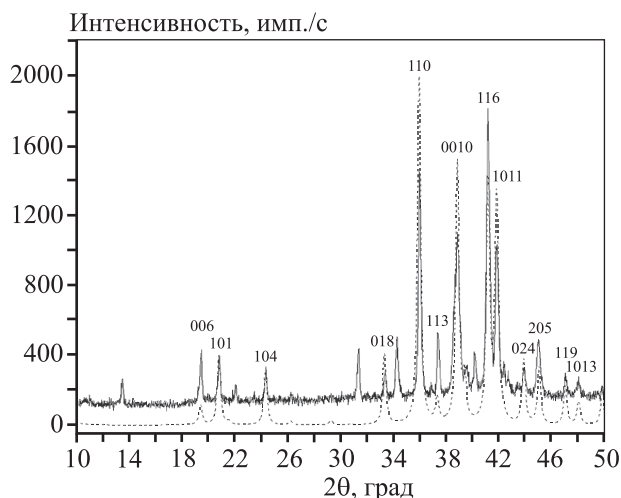


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала  $Ta_6Ni_6Al$

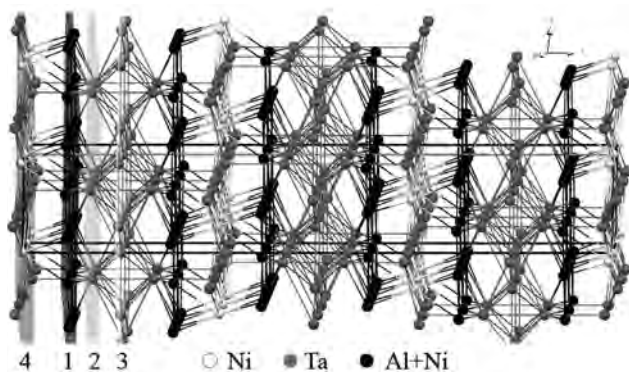


Рис. 4. Структура кристаллов  $Ta_6Ni_6Al$

сти составил  $0,27 \text{ \AA}$ . Расстояния между соседними плоскостями следующие:  $d(1/2) = 1,04 \text{ \AA}$ ,  $d(1/4) = 2,10 \text{ \AA}$  и  $d(2/3) = 2,47 \text{ \AA}$ . Длины связей Ta—Ta равны  $2,80 \text{ \AA}$ , что короче таковых в структуре  $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$  ( $2,84 \text{ \AA}$ ) [15]. Связи Ta—Al (Ni) составили  $2,86 \text{ \AA}$ , что на  $0,03 \text{ \AA}$  длиннее, чем в структуре  $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ .

### Фаза $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$

По сравнению с кристаллами со структурным типом  $Ti_2Ni$  увеличение объема кристаллов  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  составило  $2,5\%$ . Как и для  $Ta_6Ni_6Al$ , на основе атомных радиусов элементов было предположено, что частичное заселение позиций  $32e$  ( $0,215; 0,215; 0,215$ ) атомами Al и Ni более вероятно, чем позиций  $16c$  ( $0; 0; 0$ ) и  $48f$  ( $0,440; 0,125; 0,125$ ) атомами Ta. По этой причине у кристаллов предполагаемого состава  $Ta_2Ni_{1-y}Al_y$  уточнялись заселенности только позиции  $32e$ , в которую были введены атомы Al и Ni с  $\mu = 0,5$ . По данным структурных расчетов позицию  $32e$  занимают атомы Ni с  $\mu = 0,52$  и Al с  $\mu = 0,48$ , т.е. состав близок к  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ .

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы приведены на рис. 5. Структура тройной фазы  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  аналогична структуре  $Ti_2Ni$  [16]. В кристаллах  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  можно выделить плоскости вдоль диагоналей ячейки 101, 110, 011 (рис. 6). Слои — гофрированные, максимальный выход атомов из средней плоскости достаточно большой — около  $0,84 \text{ \AA}$ . Расстояние между средними плоскостями  $\approx 3,29 \text{ \AA}$ . Длины связей между атомами лежат в интервале  $2,71\text{—}3,05 \text{ \AA}$ , что совпадает в

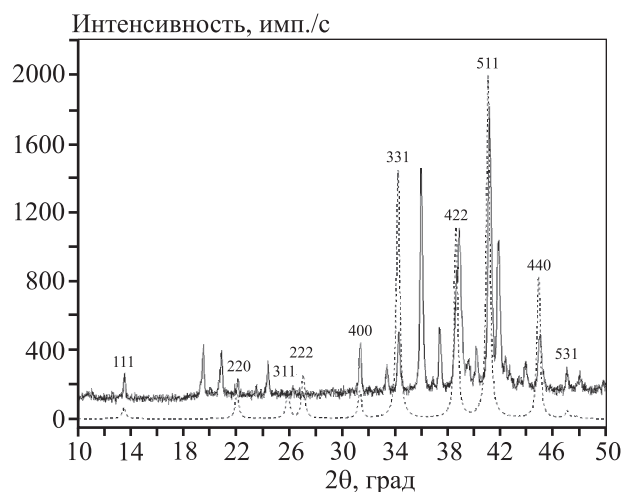


Рис. 5. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$



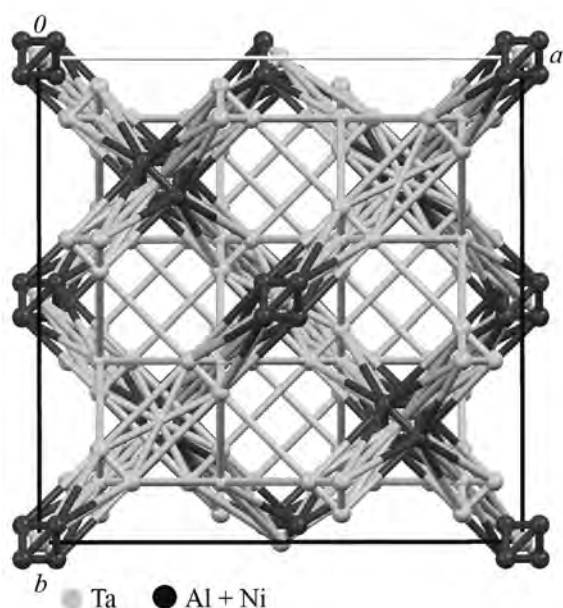


Рис. 6. Проекция структуры фазы  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  на плоскость  $ab$  элементарной ячейки

пределах погрешности с данными [16]. Для слоистых структур характерны изменения параметров ячейки, обусловленные замещением атомов в одной из позиций.

### Фаза $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$

У кристаллов предполагаемой фазы  $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$  уточнялись заселенности всех позиций атомов. На данный момент известно, что кристаллы составов  $Ta_{1,09\pm 2,89}Al_{0,91\pm 1,1}$  [17, 18, 20, 21] относятся к тетрагональной сингонии. Все структуры разупорядочены, за исключением  $Ta_2Al$  [17, 19, 20]. Атомы Ta и Al занимают 5 частично заселенных кристаллографически независимых позиций. При расчетах методом полнопрофильного РФА была предпринята попытка внедрения атомов Ni во все 5 разупорядоченных позиций. Результатом стало увеличение  $R$ -факторов более 20 % и  $\mu < 0$ . Отсюда следует, что внедрения Ni в позиции атомов Al и Ta не происходит. Состав кристаллов соответствует кристаллам двойных фаз состава  $Ta_{1,09\pm 2,89}Al_{0,91\pm 1,1}$ .

По данным [18] объем элементарной ячейки растет с повышением соотношения Ta/Al в кристаллах. Увеличение параметров элементарной ячейки говорит о более высоком содержании Ta и (или) Al в кристаллах. Расчет значений заселенности позиций атомами Ta и Al показал, что в исследованных кристаллах они равны 1, т.е. соответствуют составу  $Ta_3Al$ . В литературе отсутствуют данные о кристаллах такого состава.

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы переплавленного материала  $Ta_3Al$  приведены на рис. 7, а кристаллическая структура — на рис. 8. Следует отметить, что рентгенограммы соединений, относящихся к одной пространственной группе симметрии с близкими параметрами элементарной ячейки и составом, будут различаться только угловым положением отражений. Поэтому вывод о составе  $Ta_3Al$  сделан только на основе данных по увеличению объема элементарной ячейки.

Количественный РФА с учетом полученных структурных данных показал следующий состав исследуемого материала, мас. %: 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 полнопрофильного РФА, объясняется особенностями структурного анализа. Во-первых, сказывается наложение дифракционных линий разных фаз (см. рис. 3, 5 и 7). В этом случае под-

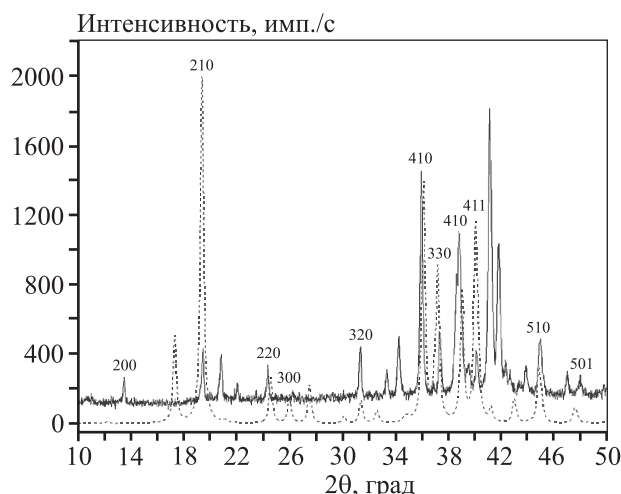


Рис. 7. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала  $Ta_3Al$

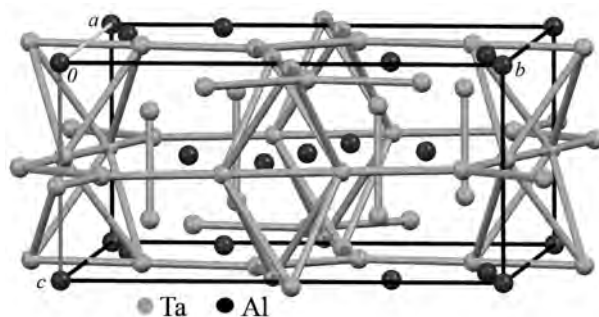


Рис. 8. Кристаллическая структура кристаллов  $Ta_3Al$

гонка профиля линии, рассчитанного теоретически, к экспериментальной кривой может быть неоднозначна [22]. Возникают корреляции между уточняемыми параметрами. Например, изменение степени полинома, уточняющего фон, с 7 до 19 меняет состав фазы  $Ta_6Ni_{7-x}Al_x$  до  $Ta_6Ni_{5,8}Al_{1,2}$ . Во-вторых, важным фактором является различие электронного строения атомов Ta (73 электрона), Al (13  $\bar{e}$ ) и Ni (28  $\bar{e}$ ), т.е. атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей атомом Ta в 625 раз выше, чем у Al. В результате на фоне высокой рассеивающей способности Ta заселенность позиций атомами Al и Ni определяется с высокой погрешностью.

## Заключение

В результате высокотемпературной переплавки продукта, полученного по технологии СВС из порошковой смеси  $5Ta-2Ni-3Al$ , был получен материал с интегральным составом, ат. %: 55,4Ta—21,6Ni—23,0Al, содержащий тройные фазы (по данным ЭДА)  $Ta_{85}Ni_7Al_8$ ,  $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$  и  $Ta_{53}Ni_{25}Al_{22}$ . Рентгенофазовый анализ показал наличие отражений, не принадлежащих ни одной из известных тройных фаз в данной системе.

Методами рентгеноструктурного анализа и кристаллохимического моделирования определены структурный тип, состав и параметры элементарной ячейки полученных соединений  $Ta_6Ni_6Al$  и  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ . Обнаружены отражения, принадлежащие двойной фазе предполагаемого состава  $Ta_3Al$ . Расчеты методом полнопрофильного рентгенофазового анализа с учетом заселенности позиций выявили следующий состав материала, мас. %: 47  $Ta_6Ni_6Al$ , 16  $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$  и 37  $Ta_3Al$ .

## Литература/References

1. Raghavan V. Al—Ni—Ta (aluminum—nickel—tantalum). *J. Phase Equil. Diffus.* 2006. Vol. 27. No. 4. P. 405—407. DOI: 10.1007/s11669-006-0016-0.
2. da Rocha F.S., Fraga G.L.F., Brandão D.E., Da Silva C.M., Gomes A.A. Specific heat and electronic structure of Heusler compounds  $Ni_2TAI$  (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). *Physica B: Cond. Matter.* 1999. Vol. 269. No. 2. P. 154—162. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00102-7.
3. Zhou S., Chen L.Q., MacKay R.A., Liu Z.K. Evaluation of the thermodynamic properties and phase equilibria of the ordered  $\gamma'$  and disordered  $\gamma$  phases in the Ni—Al—Ta system. *MRS Proceedings.* 2002. Vol. 755. P. 443—450. DOI: 10.1557/PROC-755-DD11.25.
4. Subramanian P.R., Miracle D.B., Mazdiyasi S. Phase relationships in the Al—Ta system. *Metal. Trans. A.* 1990. Vol. 21. No. 2. P. 539—545. DOI: 10.1007/BF02671926.
5. Miura S., Hong Y. M., Suzuki T., Mishima Y. Liquidus and solidus temperatures of Ni—solid solution in Ni—Al—X (X: V, Nb and Ta) ternary systems. *J. Phase Equil. Diffus.* 2001. Vol. 22. No. 3. P. 345—351. DOI: 10.1361/105497101770338860.
6. Johnson D.R., Oliver B.F. Ternary peritectic solidification in the NiAl— $Ni_2AlTa$ — $NiAlTa$  system. *Mater. Lett.* 1994. Vol. 20. No. 3-4. P. 129—133. DOI: 10.1016/0167-577X(94)90074-4.
7. Zakharov A. Aluminium—nickel—tantalum. In: *Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams: Al—Mg—Se to Al—Ni—Ta.* N.Y.: Wiley-VCH, 1992. Vol. 7. P. 483—497.
8. Villars P., Prince A., Okamoto H. Al—Ni—Ta. Handbook of ternary alloy phase diagrams. *ASM International.* 1995. Vol. 4. P. 4186—4192.
9. Kuznetsov V. Al—Ni—Ta (aluminium—nickel—tantalum). In: *Light metal systems.* Pt. 3. Landolt—Börnstein — Group IV physical chemistry. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. Vol. 11A3. P. 425—439. DOI: 10.1007/10915998\_33.
10. Palm M., Sanders W., Sauthoff G. Phase equilibria in the Ni—Al—Ta system. *Zeitschrift für Metallkunde.* 1996. Bd. 87. No. 5. S. 390—398.
11. Shchukin A.S., Vrel D., Sytshev A.E. Interaction of NiAl intermetallic during SHS synthesis with Ta substrate. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 8. P. 1701077. DOI: 10.1002/adem.20170107.
12. Щукин А.С., Ковалёв Д.Ю., Сычëв А.Е., Шербаков А.В. Получение новых интерметаллидных фаз в системе Ta—Ni—Al. *Перспективные материалы.* 2019. No. 10. С. 5—13. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-10-5-13. Shchukin A.S., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Shcherbakov A.V. Formation of new intermetallic phases in the Ta—Ni—Al system. *Perspektivnye materialy.* 2019. No. 10. P. 5—13 (In Russ.).
13. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. Mercury CSD 2.0 — New features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Crystallography.* 2008. Vol. 41. No. 2. P. 466—470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
14. Zeumert B., Sauthoff G. Intermetallic NiAl—Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties. *Intermetallics.* 1997. Vol. 5. No. 7. P. 563—577. DOI: 10.1016/S0966-9795(97)00031-9.

15. *Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И., Пылаева Е.Н.* Соединения типа  $W_6Fe_7$  в системах Ta—Ni и Nb—Ni. *Кристаллография*. 1962. Т. 7. No. 2. С. 212—216.  
*Kripyakevich P.I., Gladyshevskij E.I., Pylaeva E.N.*  $W_6Fe_7$  compounds in Ta—Ni and Nb—Ni systems. *Kristallografiya*. 1962. Vol. 7. No. 2. P. 212—216 (In Russ.).
16. *Yurko G.A., Barton J.W., Parr J.G.* The crystal structure  $Ti_2Ni$ . *Acta Crystallograph.* 1959. Vol. 12. No. 11. P. 909—911. DOI: 10.1107/S0365110X59002559.
17. *Edshammar Lars-Erik, Holmberg B.* The  $\sigma$ -phase  $Ta_2Al$ . *Acta Chem. Scand.* 1960. Vol. 14. No. 5. P. 1219—1220. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.14-1219.
18. *Boulineau A., Joubert J.M., Cerny R.* Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta—Al system. *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. No. 11. P. 3385—3393. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.07.001.
19. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.  
*Vacarov S.S.* Structural chemistry. Facts and dependencies. Moscow: Dialog-MGU, 2000 (In Russ.).
20. *Novotny H., Bruki C., Benesovsky F.* Untersuchungen in den systemen tantal—aluminium—silicium und wolfram—aluminium—silicium. *Monatsh. Chem.* 1961. Vol. 92. No. 1. P. 116—127.
21. *Bilic A., Gale J.D., Gibson M.A., Wilson N., McGregor K.* Prediction of novel alloy phases of Al with Sc or Ta. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Step. 9909. DOI: 10.1038/step9909.
22. *McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scarudi P.* Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallograph.* 1999. Vol. 32. No. 1. P. 36—50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.