

ETUDE STRUCTURALE DES ALLIAGES TERNAIRES $Zr_{1-x}Ti_xNi_3$

J. L. GLIMOIS, P. FOREY, R. GUILLEN et J. L. FERON

Laboratoire des Applications des Matériaux à la Mécanique, Institut Universitaire de Technologie, B.P. 420, 44606 Saint Nazaire (France)

(Reçu le 29 décembre 1986)

Résumé

Le système pseudo-binaire $ZrNi_3$ - $TiNi_3$ a été étudié par diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microanalyse X.

Les structures cristallines des phases observées se répartissent en trois différents modes hexagonaux d'empilement de plans compacts de stoechiométrie MN_3 .

Les variations des paramètres cristallins et les domaines d'existence des différentes phases sont reportés.

Summary

The pseudobinary $ZrNi_3$ - $TiNi_3$ system has been investigated using X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy and microprobe analysis.

The crystal structures of the observed phases consist of three different hexagonal stacking sequences of close-packed layers with MN_3 stoichiometry.

Cells parameter variations and stability domains of the different phases are reported.

1. Introduction

Une étude des différents facteurs influençant la stabilité des composés intermétalliques de type MN_3 a été publiée par Van Vucht [1] avant que Bècle *et al.* [2] établissent l'existence et précisent les conditions d'obtention de la phase $ZrNi_3$.

Le présent travail s'intègre dans une étude de systèmes pseudo-binaires présentant des relations structurales où interviennent les variations des rayons atomiques et les structures électroniques des éléments [3, 4].

2. Procédures expérimentales

Quinze alliages ($0 \leq x \leq 1$) ont été préparés à partir des métaux de puretés supérieures à 99,99%, par préfusion des constituants dans un four à arc suivie d'une homogénéisation dans un four à haute fréquence sous atmosphère d'argon.

Les alliages sont recuits à 900 °C pendant 180 h, sous vide secondaire dans des nacelles en molybdène.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont effectués sur les échantillons réduits en poudre; le diffractomètre, Siemens D 500, est équipé d'un tube à anticathode de cuivre.

Les compositions sont mesurées au moyen d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM 840 équipé d'une chaîne d'analyse EDAX comportant un spectromètre à sélection d'énergie.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Etude diffractométrique

Les structures cristallines des phases binaires extrêmes sont bien connues: hexagonale type SnNi_3 (hP 8, groupe d'espace $P6_3/mmc$) pour ZrNi_3 [2], hexagonale (hP 16, groupe d'espace $P6_3/mmc$) pour TiNi_3 [5]. Une phase ternaire est mise en évidence pour x compris entre 0,6 et 0,7, sa structure est rhomboédrique de type BaPb_3 (hR 9, groupe d'espace $R\bar{3}m$) [6]. Les positions atomiques sont données dans le Tableau 1, son diagramme de diffraction observé est comparé au diagramme calculé [7] dans le Tableau 2.

Ces trois structures sont étroitement apparentées: ZrNi_3 est constitué de plans compacts de stoechiométrie MN_3 empilés selon une séquence AB; TiNi_3 cristallise suivant la séquence ABAC avec des plans compacts de même type; la maille hexagonale du composé défini ternaire contient neuf plans compacts arrangés suivant la séquence ABABCBCAC. La Fig. 1 illustre les relations existant entre ces trois structures.

TABLEAU 1

Positions atomiques et données structurales^a de $\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{Ni}_3$

Atome	Position	x	y	z
Zr, Ti	3a	0	0	0
Zr, Ti	6c	0	0	0,222
Ni	9e	0,5	0	0
Ni	18h	0,167	-0,167	0

^aDescription hexagonale de la maille rhomboédrique, structure type, BaPb_3 ; groupe d'espace, $R\bar{3}m$; paramètre, $a_0 = 5,157 \text{ \AA}$, $c_0 = 18,889 \text{ \AA}$.

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction^a de $Zr_{0,33}Ti_{0,67}Ni_3$

$h\ k\ l$	θ_{obs}	I_{obs}	θ_{calc}	I_{calc}
2 0 1	20,35	401	20,34	385,8
2 0 2	20,80	97	20,78	153,9
0 0 9	21,55	543	21,55	532,5
2 0 4	22,45	916	22,45	1000
2 0 5	23,65	890	23,64	847,5
2 0 7	26,60	73	26,62	69,4
2 0 8	28,35	88	28,37	132,1
2 0 10	32,30	111	32,31	85,5
2 0 11	34,50	34	34,49	29,4
2 1 0	36,70	310	36,72	279
2 0 13	39,30	218	39,27	161,7
2 0 14	41,90	131	41,88	134,7

^aRayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$).

$$R = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{calc} = 0,991.$$

Les paramètres a_o et c_o de ces trois phases et des solutions solides qu'elles engendrent par substitution ont été déterminés avec précision pour tous les alliages préparés, ces paramètres sont regroupés dans le Tableau 3. Dans la Fig. 2 nous reportons les variations de a_o et c_o/n , distance entre deux plans compact consécutifs ($n = 2$ pour $ZrNi_3$, $n = 9$ pour le composé ternaire, $n = 4$ pour $TiNi_3$). Ce diagramme permet de déterminer les domaines d'existence des trois phases observées: la limite de solubilité du titane dans $ZrNi_3$ est atteinte pour $x = 0,06$ (1,5 at.% titane); la phase ternaire ne présente pas de domaine d'homogénéité, ce qui est confirmé par microanalyse X; la solution solide de zirconium dans $TiNi_3$ apparaît pour $x = 0,87$ (3,25 at.% zirconium).

Les valeurs des paramètres du composé ternaire mesurées dans les alliages biphasés de $x = 0,3$ à $x = 0,5$ montrent que pour ces compositions la structure de type $BaPb_3$ ne se forme pas de façon parfaite: a_o est peu différent de sa valeur normale mais c_o présente une augmentation de l'ordre de 3% par rapport à celle obtenue pour $x = 0,6$ et $0,7$. Ce comportement peut être attribué à un "gaufage" des plans compacts MN_3 , les atomes se situant légèrement en dehors de ces plans, la distance séparant deux plans consécutifs ($c_o/9$) est accrue.

Nous constatons d'autre part, pour ces compositions, un élargissement des raies de diffraction de la phase ternaire dû à des défauts d'empilement.

3.2. Examen métallographique et microanalyse

La microstructure de $ZrNi_3$ montre des grains équiaxiaux très fins provenant de la réaction péritectoïde entre Zr_2Ni_7 et Zr_8Ni_{21} [9] (Fig. 3(a)). Les échantillons de composition $x = 0,1$ et $0,15$ présentent un aspect biphasé: des grains d'aspect basaltique correspondant à la limite de solubilité de titane dans $ZrNi_3$ ($x = 0,06$) coexistent avec un mélange de grains très fins

TABLEAU 3

Paramètres des différentes phases observées dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xNi_3$

Composition x	Phases:	Paramètres (Å) ^b		c_0/n	Microdureté ^c (HV, 100 g)	
		a_0	c_0		d	e
0	α	5,309	4,303	$n = 2$	350	
0,05	α	5,292	4,286		330	
0,1	α, E_1^a	5,283	4,283		380	600
0,15	α, E_1	5,288	4,283		390	770
0,2	E_1					760
0,3	γ, E_1	5,163	19,464	$n = 9$	950	770
0,4	γ, E_1	5,161	19,272		950	700
0,5	γ, E_1	5,159	19,081		880	660
0,6	γ, E_1	5,157	18,889		880	650
0,7	γ, E_2^a	5,157	18,889		880	600
0,8	β, E_2	5,130	8,349	$n = 4$	640	510
0,85	β, E_2	5,130	8,349		650	510
0,9	β	5,122	8,344		625	
0,95	β	5,110	8,334		560	
1	β	5,101	8,322		540	

^a E_1, E_2 : mélanges, à caractère eutectique ou eutectoïde entre les phases α et γ, β et γ .^b $\pm 0,002$ Å^c ± 20 .^d zones monophasées.^e zones biphasées.

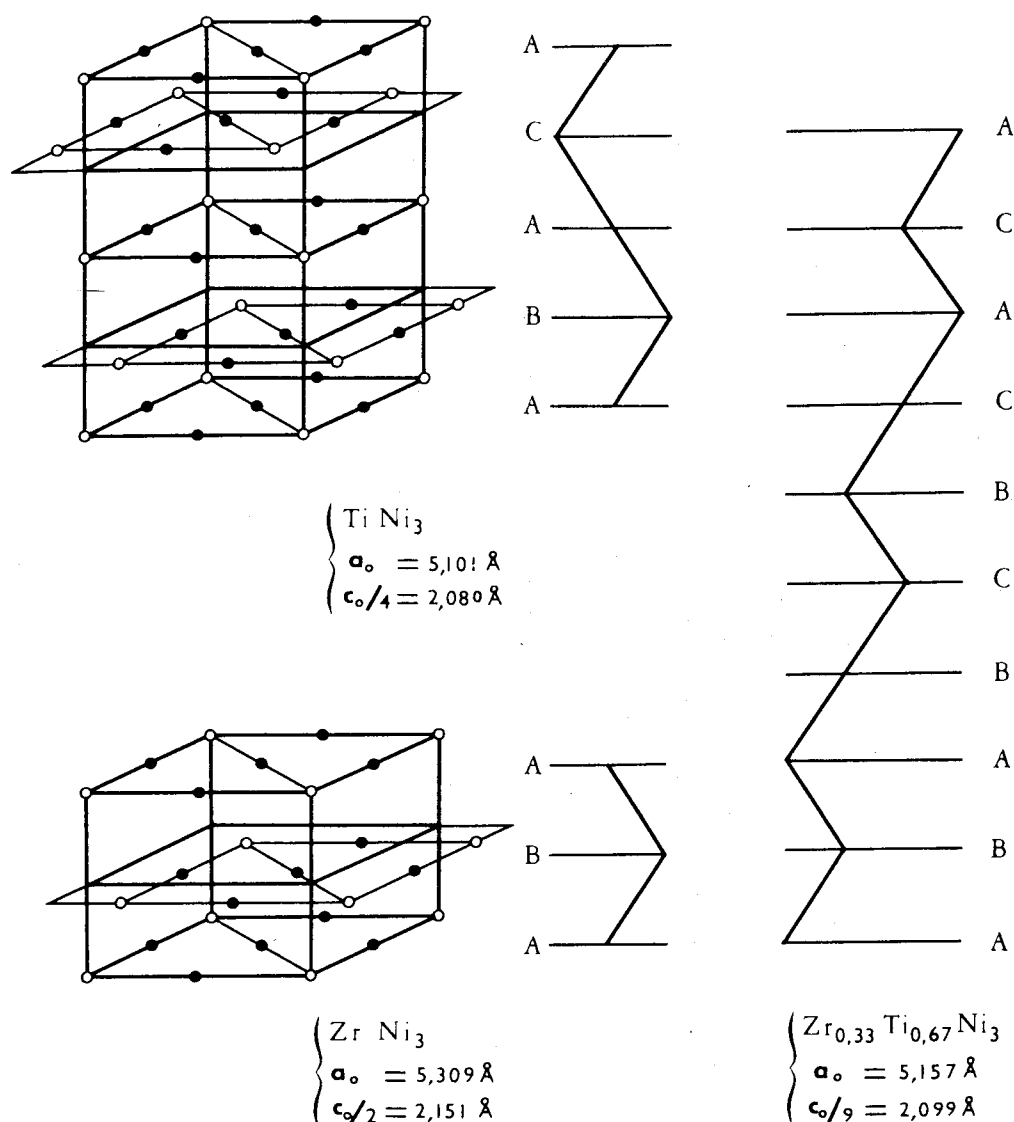


Fig. 1. Relations structurales entre les phases obtenues dans les alliages $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_3$.

de composition moyenne $x = 0,18$ (E_1) (Fig. 3(b)). Ce mélange, d'aspect eutectique ou eutectoïde constitue la quasi-totalité de l'alliage $x = 0,2$ et se retrouve en quantités décroissantes de $x = 0,3$ à $0,6$ en présence de la phase ternaire (Fig. 3(c) et 3(d)). Pour $x = 0,7$, l'alliage est pratiquement monophasé (Fig. 3(e)). La composition de la phase ternaire, déterminée par analyse X sur les échantillons $x = 0,3$ à $x = 0,7$ permet d'attribuer la formule chimique $\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{Ni}_3$ à ce composé. Les microstructures obtenues pour $x = 0,8$ et $0,85$ révèlent des grains allongés de solution solide de zirconium dans TiNi_3 ($x = 0,87$) entourés d'un mélange lamellaire E_2 d'aspect plus grossier que E_1 , de composition moyenne $x = 0,75$ (Fig. 3(f)). Les alliages obtenus pour $x = 0,9$ à 1 sont monophasés.

3.3. Mesures de microdureté

Les mesures effectuées dans les zones monophasées indiquent l'existence d'une relation étroite entre la dureté et le nombre de plans compacts impliqués dans la séquence d'empilement (Fig. 4). Dans les zones biphasées,

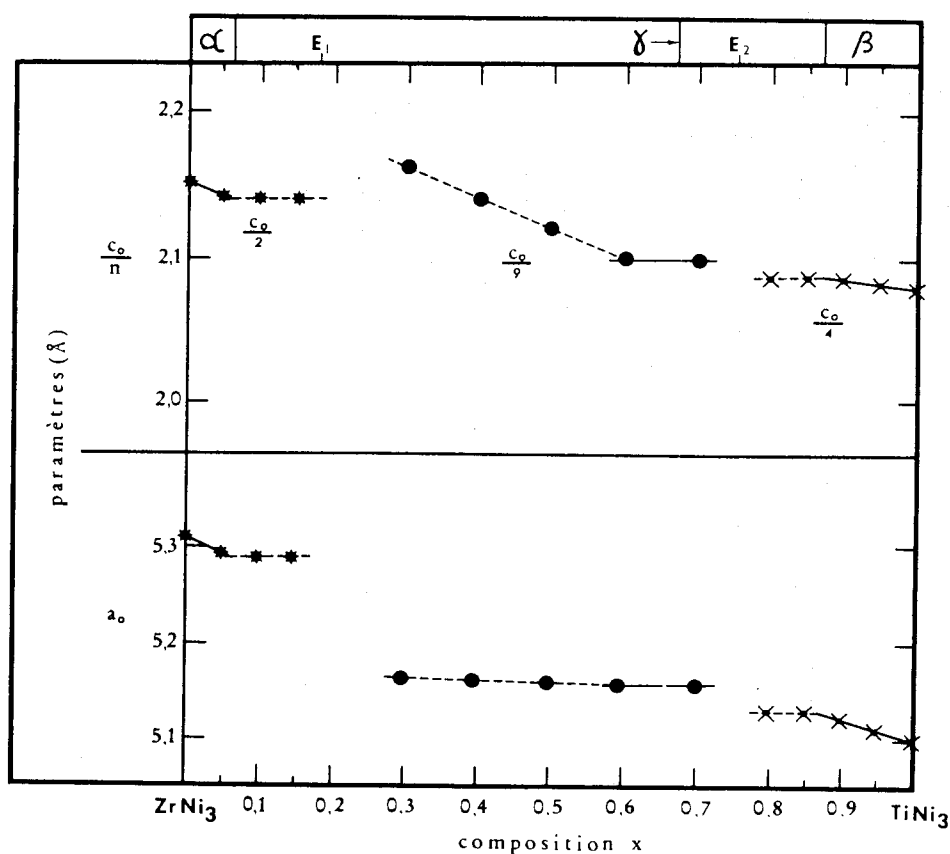


Fig. 2. Variation des paramètres cristallins dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xNi_3$: ★, phase α ; ●, phase β ; ×, phase γ .

constituées par les mélanges E_1 et E_2 , la dureté décroît avec l'augmentation de la teneur en titane.

4. Conclusion

(i) Les structures cristallines des trois phases observées dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xNi_3$ à 900 °C diffèrent uniquement par la séquence d'empilement de plans compacts de stoechiométrie MN_3 . La séquence hexagonale contient deux plans dans $ZrNi_3$, neuf plans dans $Zr_{0,33}Ti_{0,67}Ni_3$ et quatre plans dans $TiNi_3$.

(ii) Le domaine de stabilité de la phase intermédiaire ternaire se limite à la composition $Zr_{0,33}Ti_{0,67}Ni_3$. Les limites de solubilité des solutions solides sont de 1,5 at.% titane dans $ZrNi_3$ et 3,25 at.% zirconium dans $TiNi_3$.

Remerciements

Nous remercions Monsieur Roberge de sa collaboration pour les expériences effectuées sur le Microscope électronique à balayage ainsi que Mademoiselle Pinault pour son assistance technique.

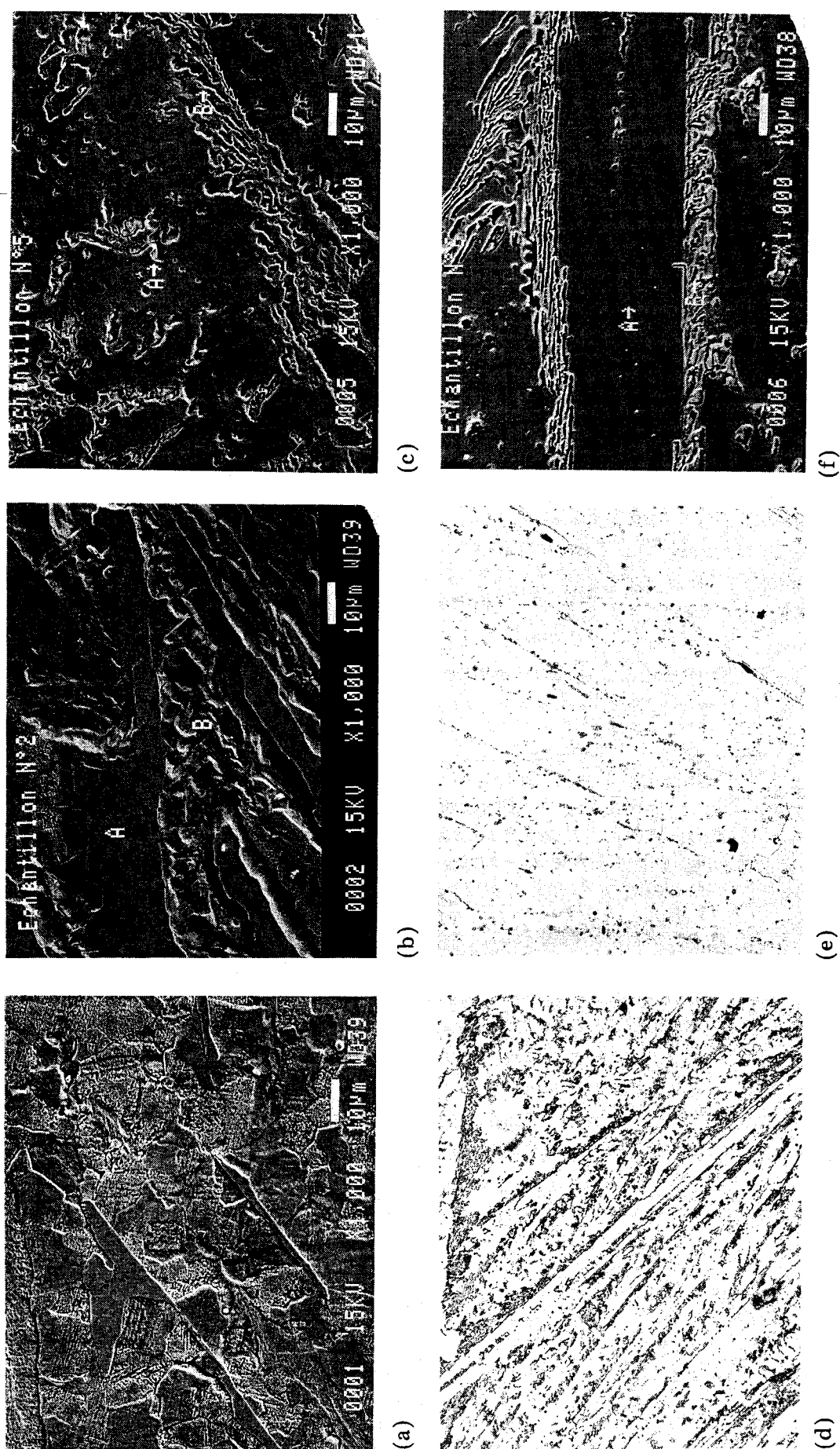


Fig. 3. Photos (MEB): (a) ZrNi₃, (b) alliage $x = 0,1$ (A: phase α , B: mélange E₁), (c) alliage $x = 0,5$ (A: phase γ , B: mélange E₁); (d) micrographie $x = 0,5$ (grossissement, 110X), (e) micrographie de l'alliage $x = 0,7$ phase γ (grossissement, 220X), (f) photo (MEB) de l'alliage $x = 0,8$ (A, phase β ; B, mélange E₂). Réactif d'attaque: 3,6 g FeCl₃, 25 mL HCl, 75 mL alcool méthylique.

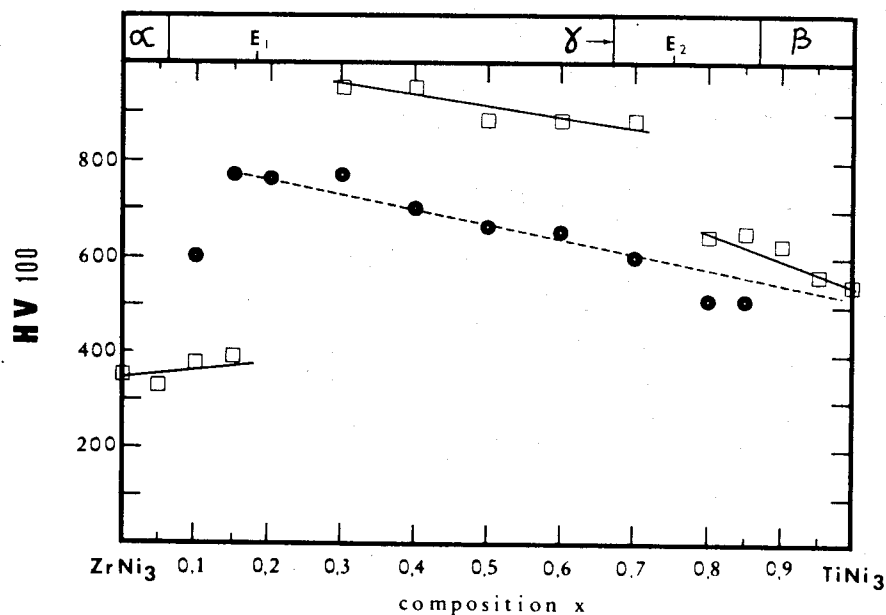


Fig. 4. Variation de la microdureté dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xNi_3$: □, zones monophasées; ●, mélange E_1 de $x = 0,1$ à $0,6$; mélange E_2 de $x = 0,7$ à $0,85$.

Références

- 1 J. H. N. Van Vucht, *J. Less-Common Met.*, 11 (1966) 308.
- 2 C. Becle, B. Bourniquel, G. Develey et M. Saillard, *J. Less-Common Met.*, 66 (1979) 59.
- 3 J. L. Glimois, P. Forey, J. Feron and C. Becle, *J. Less-Common Met.*, 78 (1981) 45.
- 4 P. Forey, J. L. Glimois et J. L. Feron, *J. Less-Common Met.*, 124 (1986) 21.
- 5 F. Laves and H. J. Wallbaum, *Z. Kristallogr., A*, 101 (1939) 78.
- 6 D. E. Sands, D. H. Wood and W. J. Ramsay, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 986.
- 7 K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthe, *A Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns*, Université de Genève, Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, 1969.
- 8 L. Bsenko, *J. Less-Common Met.*, 63 (1979) 171.