

В.Н.Еременко, Е.Л.Семенова, Л.А.Третьяченко

ФАЗЫ ЛАВЕСА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ С НИКЕЛЕМ

Проведено исследование фазовых равновесий в системах $Ti-Zr-Ni$ и $Ti-Hf-Ni$ в области эквиатомных сплавов. Подтверждено существование тройной фазы Лавеса в системе $Ti-Zr-Ni$ и впервые обнаружена фаза Лавеса в системе $Ti-Hf-Ni$. Кристаллическая структура обеих фаз гексагональная типа $MgZn_2$ (λ_1 -фаза). Определены периоды решетки обеих фаз, условия образования, область гомогенности λ_1 -фазы в системе $Ti-Zr-Ni$. Анализ металлохимических факторов исключает возможность появления тройной фазы Лавеса в системе $Zr-Hf-Ni$.

В двойных системах переходных металлов IV группы с никелем соединения со структурой фаз Лавеса не образуются. Сообщения об их обнаружении при последующих более тщательных исследованиях были опровергнуты, поскольку в них не учитывались содержащиеся в сплавах небольшие количества примесей (например, кислорода или кремния), стабилизирующих фазу Лавеса, что делало эти системы трехкомпонентными.

Сочетания двух металлов IV группы с никелем приводят к трем тройным системам: $Ti-Zr-Ni$, $Ti-Hf-Ni$, $Zr-Hf-Ni$. Хотя факторы, управляющие появлением фаз Лавеса и в двойных и в тройных системах, точно не установлены, очевидно, что соотношение размеров атомов циркония и гафния (близкие их значения) и близость их химической природы исключают возможность появления тройной фазы Лавеса и в тройной системе $Zr-Hf-Ni$. Экспериментальные сведения о фазовых равновесиях в системе $Zr-Hf-Ni$ отсутствуют.

Несмотря на то, что ни в одной из ограничивающих двойных систем $Ti-Ni$, $Ti-Zr$, $Zr-Ni$, $Hf-Ni$ и $Ti-Hf$ соединений AB_2 со структурой типа фаз Лавеса нет [17], при рассмотрении условий реализации этих фаз в ряду систем от $Ti-Zr$ ($r_A/r_B = 1,088$, $n = s+d$ для состава AB_2 составляет 4 эл/ат.) до $Zr-Ni$ ($r_A/r_B = 1,290$, $n = 8$ эл/ат.) оказывается, что фазы Лавеса в рассматриваемом ряду реализуются в системах от $Zr-V$ до $Zr-Co$, что соответствует сумме $s+d$ -электронов от 4,67 до 7,3 эл/ат. Таким образом, в ряду сплавов $ZrTi_2-ZrNi_2$ могут реализоваться условия, благоприятные для образования фазы Лавеса, определяемые как размерным фактором, так и фактором электронной концентрации [27], что и подтверждено обнаружением фазы Лавеса (λ_1) в эквиатомном сплаве системы $Ti-Zr-Ni$ [27]. Сведений об исследовании сплавов системы $Ti-Hf-Ni$ в литературе нет.

Нами проведено исследование фазовых равновесий в системах $Ti-Zr-Ni$ и $Ti-Hf-Ni$ в области эквиатомных составов методами металлографического, рентгенографического, ДТА и частично (система $Ti-Zr-Ni$) рентгеноспектрального анализа на сплавах в литом и отожженном состоянии, выплавленных в дуговой печи в среде аргона непосредственно из компонентов (исходные титан и цирконий и никель марки Н-1).

В системе $Ti-Zr-Ni$ подтверждено существование фазы Лавеса со структурой типа $MgZn_2$ переменного состава со значительной областью гомогенности, при этом эквиатомный сплав находится за ее пределами - при субсолидусной температуре он содержит незначительное количество второй фазы. Периоды решетки $a = 0,520$; $c = 0,852$ нм близки к найденным ранее для эквиатомного сплава в [27]. Согласно предложенному в [27] способу распределения атомов циркония, титана и никеля в структуре типа $MgZn_2$ для эквиатомного сплава, атомы циркония занимают положение атомов магния (компонента A), а атомы титана и никеля замещают атомы цинка (компонента B). Судя по форме области гомогенности λ_1 -фазы, титан, имеющий атомный радиус, промежуточный между таковыми для циркония и никеля, в тройной фазе Лавеса при составах, отклоняющихся от эквиатомного, может выступать и в качестве A -компонента, замещая близкий по природе цирконий. Периоды решетки λ_1 -фазы при этом уменьшаются. Наименьшие значения $a = 0,511$; $c = 0,813$ нм получены для λ_1 -фазы состава 37 % Ni - 16 % Zr , наибольшие $a = 0,526$; $c = 0,855$ нм для 29 % Ni - 33 % Zr . Необходимо отметить, что электронная концентрация, определяемая суммой $s+d$ -электронов, в области гомогенности фазы λ_1 в этой системе (от 14-22 до 33 % Zr и в интервале 27-33 % Ni при 700 °C [37]), изменяется от ~5,7 до ~6,3 эл/ат., что совпадает с интервалом концентраций, благоприятных для реализации фаз Лавеса со структурой типа $MgZn_2$ в системах $Zr-Me$ (от 5,38 эл/ат. для $ZrCu_2$ с высокотемпературной модификацией λ_1 до значений между 6 эл/ат. (для $ZrMn_2$ типа $MgZn_2$) и 6,67 эл/ат. (для $ZrFe_2$, имеющего уже кубическую структуру типа $MgCu_2$ (λ_2)).

λ_1 -фаза находится в равновесии со всеми фазами, существующими в области $Ti-TiNi-ZrNi-Zr$ тройной системы $Ti-Zr-Ni$ на основе двойных соединений ($TiNi$ (δ_1), $ZrNi$ (δ_2), Ti_2Ni (θ), Zr_2Ni (θ)) и твердых растворов α - и β -титана и циркония.

λ_1 -фаза в широком интервале составов кристаллизуется из расплава и только в сплавах, лежащих вблизи верхней по никелю границы области гомогенности, в небольшом концентрационном интервале имеют

*Здесь и далее состав выражен в % (ат.).

© В.Н.Еременко, Е.Л.Семенова, Л.А.Третьяченко, 1990

ISSN 5-12-001735-5. Фазовые равновесия, структура и свойства сплавов. Киев, 1990

место инконгруэнтное ее образование по реакции между жидкостью и фазой на основе $TiNi$.

По сечению 33,3 % Ni с увеличением содержания циркония в сплавах наблюдается чередование фаз: η -фаза, в которой растворяется до 9 % Zr по атому сечению (двойные фазы со структурами типа Ti_2Ni отсутствуют в циркониевых системах [3]), затем λ и далее - θ со структурой типа $SiAl_2$ (не характерный тип структуры для титановых систем [4]). В последней титан замещает около 5 % Zr .

Одинаковая кристаллическая структура и близость величины размеров атомов циркония и гафния (1,60 и 1,59) позволили предположить, что в тройных сплавах $Ti-Ni-Ni$ следует ожидать по аналогии с системой $Ti-Zr-Ni$ образования тройной фазы Лавеса.

В системе $Ti-Ni-Ni$ нами была обнаружена фаза Лавеса со структурой типа $MgTi_2$ и периодами решетки $a = 0,523$, $c = 0,853$ нм в двухфазном сплаве 33,3 Ni - 26,7 $Ni-Ti$, отожженном при 900 °C, в равновесии с η -фазой. Последний в системе $Ti-Ni-Ni$ имеет значительно большую протяженность в сравнении с $Ti-Zr-Ni$.

Вероятно, это связано с тем, что η -фаза является довольно распространенной для двойных систем с гафнием [4].

В двухфазном сплаве 28 Ni - 24 $Ni-Ti$ первично кристаллизующейся фазой является η -фаза. Рентгенографически литой сплав этого состава содержит только η -фазу и только после гомогенизирующего отжига, приводящего к полной перекристаллизации, появляются на рентгенограммах рефлексы λ -фазы.

Существование фаз Лавеса в тройных системах, образованных металлами - аналогами IV группы с никелем при отсутствии таковых в ограничивающих двойных системах, согласуется с наблюдением [2] о взаимном влиянии компонентов при образовании этих фаз, которая в тройных системах проявляется еще более отчетливо, чем в двойных.

1. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by T.B. Massalski. - Metals Park, OH: ASM, 1986. - 2224 p.
2. Толок М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. - М.: Наука, 1969. - 135 с.
3. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. Строение сплавов $Ni-Zr-Ti$ в области 0-50 % (ат.) Ni при 700 °C // Докл. АН СССР. Сер. А. - 1988. - № 2. - С. 79-82.
4. Нейт М.В. Химия сплавов переходных элементов // Электронная структура металлов и сплавов. - М.: Металлургии, 1966. - С. 97-165.