

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 669.24'296'295

Акад. АН УССР В. Н. ЕРЕМЕНКО, Е. Л. СЕМЕНОВА,  
Л. А. ТРЕТЬЯЧЕНКО

## СТРОЕНИЕ СПЛАВОВ Ni—Zr—Ti В ОБЛАСТИ 0—50 % (ат.) Ni ПРИ 700 °C

Сведений о фазовых равновесиях в системе Ni—Zr—Ti в литературе нет. Строение ограничивающих двойных систем известно [1, 2]. В области составов 0—50 % (ат.) Ni системы Ni—Zr и Ni—Ti имеют сходное строение: эвтектоидный распад  $\beta$ -твердого раствора никеля в титане или цирконии; одинаковое число и стехиометрия образующихся соединений. Существенные различия этих бинарных систем обусловлены кристаллической структурой промежуточных фаз: фаза на основе TiNi ( $\delta_1$ ) претерпевает мартенситное превращение, при котором происходит переход высокотемпературной модификации ее с кубической структурой типа B2 в низкотемпературную со структурой B19 или B19'; кристаллическая структура фазы на основе ZrNi ( $\delta_2$ ) ромбическая типа  $B_f$ . Фазы на основе Ti<sub>2</sub>Ni ( $\eta$ ) и Zr<sub>2</sub>Ni ( $\theta$ ) имеют структуру ГЦК собственного типа и тетрагональную типа CuAl<sub>2</sub> соответственно. Эвтектоидный распад  $\beta$ -фазы происходит при температуре 770 °C в системе Ti—Ni и 845 °C в системе Zr—Ni.

Диаграмма состояния системы Zr—Ti характеризуется существованием непрерывных рядов твердых растворов как  $\beta$ -, так и  $\alpha$ -фаз. На кривой  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения имеет место минимум при температуре 535 °C вблизи 50 % (ат.) Zr.

В работе [3] в эквиатомном сплаве системы Ni—Zr—Ti была обнаружена тройная фаза Лавеса ( $\lambda_1$ ) со структурой типа MgZn<sub>2</sub>.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в сплавах Ni—Zr—Ti, содержащих до 50 % (ат.) Ni при 700 °C.

Сплавы Ni—Zr—Ti выплавляли в дуговой печи из иодидных циркония и титана, и никеля марки Н-1. Потери при плавке не превышали 0,1 % по массе.

Исследование сплавов Ni—Zr—Ti (57 составов), отожженных при 700 °C после гомогенизирующего отжига при 950, 800 и 750 °C в зависимости от состава, выполнено методами микроструктурного, рентгеновского фазового (в камере Дебая диаметром  $5,73 \cdot 10^{-3}$  м) и локального рентгеноспектрального анализов (ЛРСА). Периоды решеток фаз были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов.

Результаты исследования представлены на рис. 1. В табл. 1 приведен фазовый состав и периоды решеток фаз некоторых из исследованных сплавов; в табл. 2 — данные ЛРСА о составе фаз, участвующих в трехфазных равновесиях при 700 °C. Нами подтверждено существование в сплаве эквиатомного состава тройной фазы Лавеса типа MgZn<sub>2</sub> ( $\lambda_1$ ) с периодами решетки  $a=0,520$ ;  $c=0,852$  нм, близкими к найденным ранее для эквиатомного сплава [3]. Согласно предложенному в работе [3] способу распределения атомов циркония, титана и

никеля в структуре типа  $MgZn_2$  для эквиатомного сплава, атомы циркония занимают положение атомов магния ( $R$ -компонента), а атомы титана и никеля замещают атомы цинка ( $X$ -компонента). Область гомогенности тройной фазы (рис. 2, а, б) по сечению 33,3 % (ат.) Ni лежит в интервале 22—33,3 % (ат.) Zr. По сечениям с относительно большим и меньшим содержанием никеля она расширяется в сторону

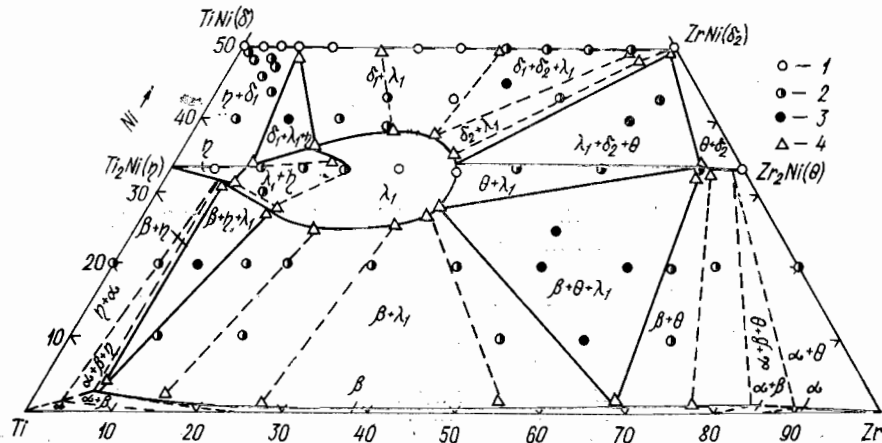


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния частичной системы Ti—TiNi—ZrNi—Zr при 700 °С.  
1 — однофазные сплавы; 2 — двухфазные; 3 — трехфазные; 4 — данные ЛРСА

больших содержаний титана. 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  $R$ -компонента, замещая близкий по природе цирконий. Периоды решетки  $\lambda_1$ -фазы при этом уменьшаются (табл. 1).  
 $\lambda_1$ -фаза находится в равновесии со всеми существующими при этой температуре фазами (на основе двойных соединений и твердыми растворами  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана и циркония) в частичной системе Ti—TiNi—ZrNi—Zr.

Таблица 1  
Фазовый состав некоторых сплавов, отожженных при 700 °С, по данным микроструктурного и рентгеновского фазового анализов

Содержание в сплаве компонентов		Фазовый состав сплавов	Периоды решеток фаз, нм											
			$\eta$		$\theta$		$\lambda_1$		$\delta_1$	$\delta_2$				
			$a$	$a$	$c$	$a$	$c$	$a$	$a$	$b$	$c$			
Ni	Zr													
30	12	$\eta + \lambda_1$	1,141	—	—	0,515	0,842	—	—	—	—	—	—	—
33,3	5	$\eta$	1,136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33,3	10	$\eta + (\lambda_1)$	1,140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33,3	20	$\lambda_1 + (\eta)$	—	—	—	0,515	0,842	—	—	—	—	—	—	—
33,3	26,7	$\lambda_1$	—	—	—	0,517	0,844	—	—	—	—	—	—	—
33,3	33,3	$\lambda_1$	—	—	—	0,520	0,852	—	—	—	—	—	—	—
33,3	40	$\lambda_1 + \theta$	—	—	—	0,520	0,851	—	—	—	—	—	—	—
33,3	50	$\lambda_1 + \theta$	—	0,646	0,525	0,520	0,851	—	—	—	—	—	—	—
33,3	62	$\theta + (\lambda_1)$	—	0,646	0,526	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33,3	66,7	$\theta$	—	0,649	0,527	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	22	$\lambda_1 + (\delta_1)$	—	—	—	0,514	0,839	0,306	—	—	—	—	—	—
40	10	$\eta + \lambda_1 + \delta_1$	1,138	—	—	0,511	0,840	0,306	—	—	—	—	—	—
40	16	$\lambda_1 + \delta_1$	—	—	—	0,510	0,840	—	—	—	—	—	—	—
40	50	$\lambda_1 + \delta_2 + \theta$	—	0,650	0,525	0,519	0,853	—	—	0,326	0,997	0,409	—	—
40	60	$\theta + \delta_2$	—	0,648	0,528	—	—	—	—	0,327	0,995	0,410	—	—
43	20	$\delta_1 + \lambda_1$	—	—	—	0,513	0,837	0,306	—	—	—	—	—	—
43	28	$\delta_1 + \lambda_1$	—	—	—	0,514	0,838	0,307	—	—	—	—	—	—
43	40	$\delta_1 + \lambda_1$	—	—	—	0,516	0,847	—	—	—	—	—	—	—
43	52	$\lambda_1 + \delta_2 + \theta$	—	—	—	—	—	—	—	0,327	0,988	0,410	—	—
43	33	$\lambda_1 + \delta_1 + \delta_2$	—	—	—	0,516	0,844	0,308	0,325	0,992	0,410	—	—	—

Области гомогенности  $\eta$  и  $\theta$  фаз в тройной системе вытянуты вдоль изоконцентраты 33,3 % (ат.) Ni до  $\sim 9$  % (ат.) Zr и 5 % (ат.) Ti соответственно. При этом на основании изменения периода решетки  $\eta$ -фазы (табл. 1) и данных ЛРСА можно предположить (рис. 1), что при замещении титана цирконием в  $\eta$ -фазе до  $\sim 8$  % (ат.) область гомогенности ее по никелю несколько расширяется (примерно до 2 % (ат.) Ni).

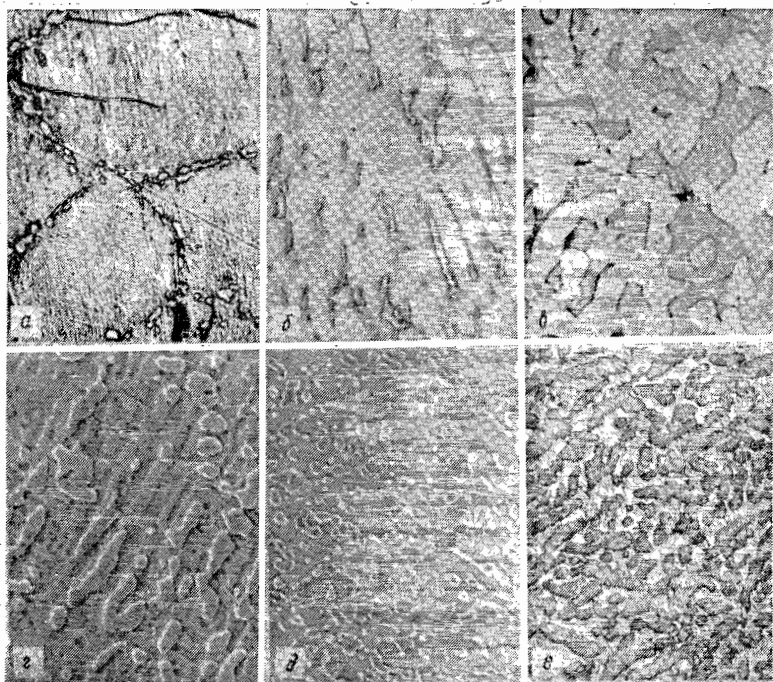


Рис. 2. Микроструктура сплавов системы Ni—Zr—Ti, отожженных при 700 °C

a — 39 % (ат.) Ni — 22 % (ат.) Zr,  $\times 500$ ;  $\lambda_1 + (\delta_1)$ ; б — 33,3 % (ат.) Ni — 20 % (ат.) Zr,  $\times 1000$ ;  $\lambda_1 + \eta$ ; в — 20 % (ат.) Ni — 10 % (ат.) Zr,  $\times 1000$ ;  $\beta + \lambda_1 + \eta$ ; г — 40 % (ат.) Ni — 10 % (ат.) Zr,  $\times 1000$ ;  $\eta + \delta_1 + \lambda_1$ ; д — 45 % (ат.) Ni — 33 % (ат.) Zr,  $\times 1500$ ;  $\delta_1 + \delta_2 + \lambda_1$ ; е — 43 % (ат.) Ni — 52 % (ат.) Zr,  $\times 500$ ;  $\lambda_1 + \delta_2 + \theta$

Фазы  $\eta$ ,  $\lambda_1$  и  $\theta$  отличаются хрупкостью и склонностью к образованию при совместной кристаллизации мелкокристаллической структуры, причем последующие длительные отжиги не приводят к заметному укрупнению ее.

Таблица 2

Координаты вершин трехфазных областей системы Ti—TiNi—ZrNi—Zr при 700 °C по данным ЛРСА

Трехфазная область	Фаза	Состав фаз, % (ат.)		
		Ni	Zr	Ti
$\beta + \eta + \lambda_1$	$\beta$	4,5	7,0	88,5
	$\eta$	31,0	7,0	62,0
	$\lambda_1$	27,0	14,0	59,0
$\beta + \lambda_1 + \theta$	$\beta$	1,5	68,0	30,5
	$\lambda_1$	28,0	34,0	36,0
$\eta + \delta_1 + \lambda_1$	$\theta$	32,0	62,0	6,0
	$\eta$	34,0	9,0	57,0
	$\delta_1$	48,5	7,0	44,5
$\delta_2 + \lambda_1 + \delta_1$	$\lambda_1$	36,0	15,0	49,0
	$\delta_2$	49,5	45,5	5,0
	$\lambda_1$	38,0	28,0	34,0
$\delta_2 + \lambda_1 + \theta$	$\delta_1$	49,5	30,0	20,5
	$\delta_2$	49,0	50,0	1,0
	$\lambda_1$	34,0	33,0	33
	$\theta$	33,0	62,0	5,0

В равновесии с этими тремя фазами при 700 °С находятся  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердые растворы на основе титана и циркония. Содержание никеля в  $\beta$ -фазе тройной системы при 700 °С изменяется в пределах 1—4,5 % (ат.), в  $\alpha$ -фазе — менее 1 % (ат.).

При 700 °С наблюдались два трехфазных равновесия  $\eta$ ,  $\theta$  и  $\lambda_1$ -фаз с  $\beta$ -фазой:  $\eta + \lambda_1 + \beta$  и  $\beta + \theta + \lambda_1$ . Участие  $\beta$ -фазы в этих равновесиях, а также в двухфазном  $\beta + \lambda_1$  установлено на основании металлографического исследования, так как в процессе охлаждения с печью (равно как и при жесткой закалке [4]) в сплавах происходит превращение  $\beta$ -фазы и при комнатной температуре рентгенографически регистрируется мартенситная  $\alpha'$ -фаза. И только игольчатая микроструктура твердого раствора указывает, что при 700 °С эти сплавы находились в области  $\beta$ -фазы (рис. 2, в). Тот факт, что сплавы с 10—70 % (ат.) Zr по сечению 10 и 20 % (ат.) Ni находятся при 700 °С в области составов, содержащих  $\beta$ -фазу, согласуется с существованием минимума температуры  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращения в системе Ti—Zr [1].

Поскольку температура эвтектонидного распада  $\beta$ -фазы в ограничивающих системах Ti—Ni и Zr—Ni выше 700 °С (770 и 845 °С соответственно) в плоскости изотермического сечения при 700 °С должны находиться области трехфазных равновесий с сосуществующими  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами:  $\alpha + \beta + \eta$  и  $\alpha + \beta + \theta$ . При этом составы  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов заметно отклоняются от составов в двойной системе Ti—Zr. Конодные треугольники  $\eta + \beta + \alpha$  и  $\theta + \beta + \alpha$  нанесены на диаграмму состояния ориентировочно, необходимы дополнительные исследования, которые укажут бы их точное расположение, хотя характер расположения фазовых полей останется таким же, как указано на рис. 1.

Еще три трехфазных равновесия с участием фаз на основе эквивалентных соединений наблюдаются при 700 °С в системе Ti—TiNi—ZrNi—Zr:  $\delta_1 + \lambda_1 + \eta$ ,  $\delta_1 + \delta_2 + \lambda_1$  и  $\delta_2 + \theta + \lambda_1$  (рис. 2, г, ж). В трехфазных сплавах  $\delta_1 + \lambda_1 + \eta$  рентгенографически регистрируется стабилизированная цирконием высокотемпературная модификация TiNi.

По данным металлографического исследования в  $\delta_2$ -фазе растворяется около 5 % (ат.) Ni по сечению 50 % (ат.) Ti. По данным ЛРСА (табл. 2, рис. 1) нижняя граница области гомогенности по никелю  $\delta_2$ -фазы лежит ниже этого сечения в тройной системе.

Таким образом, определяющим строение частичной системы Ti—TiNi—NiZr—Zr является существование в широкой области концентраций тройной фазы Лавеса со структурой типа  $MgZn_2$ .

**SUMMARY.** The Ni-Zr-Ti alloys are investigated within the concentration range of 0-50 % Ni by methods of metallographic, X-ray and microanalyses. It is established that the Laves ternary phase Ni-Zr-Ti (type  $MgZn_2$ ) coexists with all phases based on solid solutions of components and binary compounds in this range at the temperature of 700 °C.

1. Kubashevski von Goldbeck O. II Phase Diagrams // Atomic Energy Rev., Spec. Issue.— 1983.— N 9.— P. 75—197.
2. Nash P., Jaganth C. S. The Ni—Zr System // Bull. of Alloy Phase Diagrams.— 1984.— 5, N 2.— P. 144—148.
3. Теслюк М. Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса.— М.: Наука.— 1969.— 135 с.
4. Гриднев В. Н., Трефилов В. И., Минаков В. Н. Мартенситное превращение в системе Ti—Zr // Докл. АН СССР.— 1960.— 134, № 6.— С. 1334—1336.

Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, Киев

Поступило 16.10.87