

В. Н. ЕРЕМЕНКО, Е. Л. СЕМЕНОВА,

Л. А. ТРЕТЬЯЧЕНКО, З. Г. ДОМАТЫРКО

Институт проблем материаловедения АН УССР

## СТРОЕНИЕ СПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ni—Zr—Ti ПО СЕЧЕНИЮ TiNi—ZrNi

Взаимодействие мононикелидов титана и циркония в тройной системе Ni—Zr—Ti не исследовалось. Фазовые равновесия в окрестностях эквиатомных соединений TiNi и ZrNi в соответствующих двойных системах были изучены ранее (рис. 1) [1, 2].

Мононикелид титана существует в двух модификациях. При температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  высокотемпературная модификация TiNi ( $\delta_1$ ) с кристаллической структурой типа CsCl при охлаждении претерпевает мартенситное превращение, в результате которого возникает фаза с моноклинной структурой [3]. Кристаллическая структура ZrNi ( $\delta_2$ -фаза) определена в [4] и позже подтверждена как ромбическая типа CrB [2].

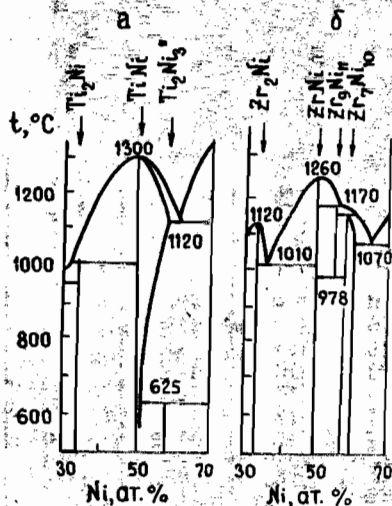


Рис. 1. Фазовые равновесия в окрестностях эквиатомных соединений систем Ti—Ni (а) и Zr—Ni (б).

В [5, 6] изучалось влияние малых добавок циркония на мартенситное превращение в никелиде титана, в том числе и по сечению TiNi—ZrNi. Выводы, сделанные на основании этих работ, противоречивы. Согласно [5], замещение цирконием титана повышает температурный интервал мартенситного превращения, в [6] утверждается, что происходит обратное понижение температуры мартенситного превращения ( $M_s$ ).

Нами проведено исследование фазовых равновесий по разрезу TiNi—ZrNi на литых и отожженных при различных температурах сплавах 14 составов методами микроструктурного (МСА), дифференциального термического (ДТА), рентгенографического и локального рентгено-спектрального анализов (ЛРСА). Сплавы выплавляли в дуговой печи из компонентов (иодидные титан и цирконий и никель марки Н-1). Изменение в весе при плавке было незначительным (не более 0,1% по массе) и потому составы сплавов приняты по шихтовке. Химический анализ не проводили.

После предварительного отжига при субсолидусных температурах сплавы отжигали последовательно при более низких температурах по режимам: 1100°C—8 ч, 1050—24 ч, 950—32 ч, 900—91 ч, 700—125 ч. Для выявления микроструктуры шлифы травили в водном растворе азотной кислоты с добавлением нескольких капель плавиковой. При термическом анализе фазовую границу  $\delta_1/\delta_1 + \delta_2$  определяли на термических кривых нагрева по резко фиксируемому окончанию процесса растворения  $\delta_2$ -фазы. На кривых охлаждения начало распада  $\delta_1$ -фазы с выделением фазы  $\delta_2$  начинается при большом переохлаждении. Скорость нагрева образцов варьировали от 25 до 80 град/мин. Погрешность метода ДТА—1%. Рентгенограммы снимали в камерах Дебая диаметром 57,3 мм, на установках ДРОН-1,5 и ДРОН-3. Периоды решеток фаз рассчитывали по дифрактограммам, погрешность в их определении  $\pm 0,0001$  нм.

В богатых титаном сплавах, содержащих фазу со структурой типа CsCl по данным рентгеновского исследования и МСА, наблюдалось повышение температуры мартенситного превращения при деформации поверхности образцов при шлифовке и полировке образцов. Рентгенографическое исследование проведено на порошках сплавов, отожженных кратковременно при 450°C для снятия наклепа. Результаты выполненного исследования приведены на рис. 2. В таблице даны значения температур фазовых превращений, определенные методом ДТА.

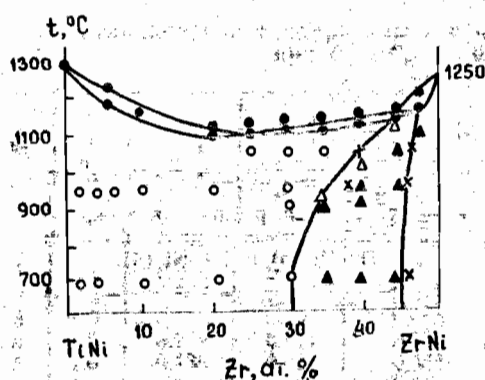


Рис. 2. Диаграмма состояния системы TiNi—ZrNi, ● — температура солидус и ликвидус сплавов по данным ДТА, △ — превращение в твердом состоянии по данным ДТА, × — данные ЛРСА, ○ — однофазные сплавы, ▲ — двухфазные сплавы.

Температура (°C) фазовых превращений в сплавах Ni—Zr—Ti по данным ДТА

Состав сплава, ат. % Zr	Соллидус	Ликвидус	Граница $\delta_1/\delta_1 + \delta_2$
0	—	1300	—
6	1190	1230	—
10	1160	—	—
20	1100	1130	—
25	1100	1140	—
30	1120	1140	—
35	1110	1145	910
40	1130	1160	1050
45	1150	1165	1145
48	1180	1225	—
50	—	1250	—

Мононикелиды титана и циркония образуют широкую область твердых растворов на основе кубической решетки типа CsCl— $\delta_1$ -фазы, при температуре солидуса достигающей ~46 ат. % Zr. Этот твердый раствор плавится в узком интервале температур с минимумом 1100°C при составе 25 ат. %.

Микроструктура литых сплавов в области 0—40 ат. % Zr представлена полиэдрами с признаками малой внутризеренной ликвации. Микроструктура литых сплавов, богатых цирконием, усложняется протекающими в них превращениями при кристаллизации и в твердом состоянии (рис. 3а). Область гомогенности фазы  $\delta_2$  на основе ZrNi узка, по данным ЛРСА при субсолидусной температуре (~1150°C) до ~2 ат. % Ti. (Ошибка в определении состава  $\delta_1$ - и  $\delta_2$ -фаз методом ЛРСА для сплавов системы ~1 ат. %). С понижением температуры она расширяется до ~5 ат. % Ti при 700°C.

Микроструктура сплавов, характер кривой плавкости, различная кристаллическая структура TiNi и ZrNi дают основания полагать, что  $\delta_1$ -фаза образуется по перитектической реакции  $L + \delta_2 \rightarrow \delta_1$  при  $1160^\circ\text{C}$ . Протяженность перитектической горизонтали очень мала,  $\sim 46\text{--}48$  ат. % Zr. Двухфазная область  $\delta_1 + \delta_2$ , очень узкая при перитектической температуре, расширяется с понижением температуры, как показывают результаты МСА (рис. 3 б-г) и ЛРСА.

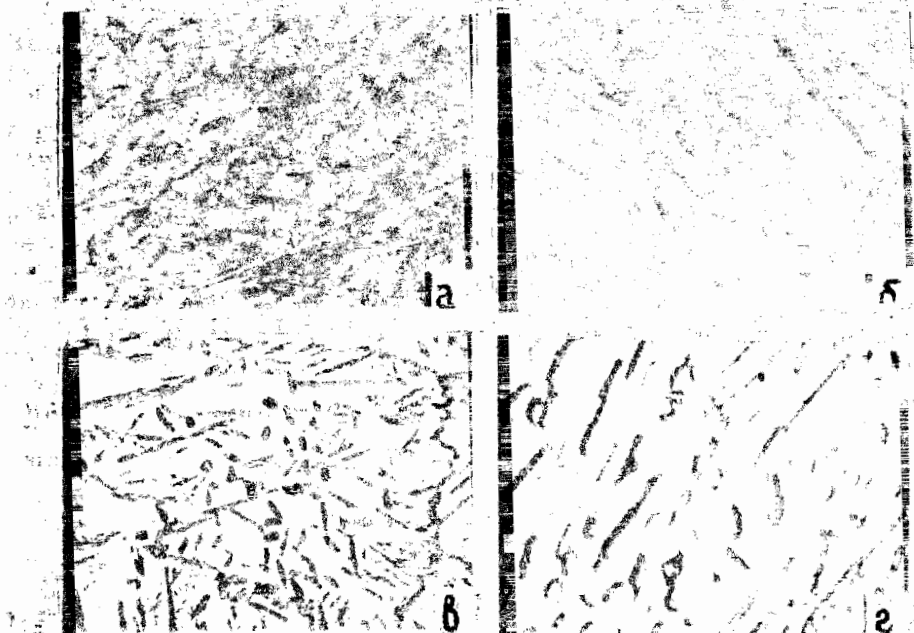


Рис. 3. Микроструктура сплавов по сечению TiNi—ZrNi тройной системы Ni—Zr—Ti. а — 45 ат. % Zr, литой, х 500; б — 45 ат. % Zr,  $950^\circ\text{C}$  20 ч, х 1000; в — 40 ат. % Zr,  $950^\circ\text{C}$  32 ч, х 200; г —  $\delta_1 + \delta_2$ ; е — 35 ат. % Zr,  $900^\circ\text{C}$  91 ч, х 1000;  $\delta_1 + \delta_2$ .

Замещение титана в TiNi цирконием приводит к стабилизации высокотемпературной  $\delta_1$ -фазы. Согласно данным рентгеновского исследования, уже при 6 ат. % Zr  $\delta_1$ -фаза стабилизируется до комнатной температуры. Сплавы с 6—25 ат. % Zr, отожженные при  $700^\circ\text{C}$ , однофазные и имеют кристаллическую структуру типа CsCl с периодами кристаллической решетки  $a = 0,3035\text{--}0,3080$  нм. Межатомное расстояние для сплава с 25 ат. % Zr свидетельствует об увеличении сжатия кубической решетки в сравнении с чистым никелидом титана. Согласно [7], это должно приводить к снижению пластичности  $\delta_1$ -фазы, что и наблюдалось нами.

Замещение циркония в ZrNi титаном приводит к незначительному уменьшению периодов решетки (ромбической типа CrB). ZrNi стехиометрического состава имеет периоды решетки  $a = 0,3265$ ,  $b = 0,9954$ ,  $c = 0,4105$  нм. При 5 ат. % Ti периоды решетки  $\delta_2$ -фазы составляют  $a = 0,3254$ ,  $b = 0,9916$ ,  $c = 0,4108$  нм, при дальнейшем повышении содержания титана в двухфазных сплавах  $\delta_1 + \delta_2$  остаются постоянными.

**Заключение.** Построено квазибинарное сечение TiNi—ZrNi системы Ni—Zr—Ti. Характерными чертами его являются минимум температуры плавления сплавов ( $1100^\circ\text{C}$ ) при содержании 25 ат. % Zr, наличие широкой области гомогенности на основе соединения TiNi (до 46 ат. % Zr) при субсолидусных температурах, узкий концентрационный интервал, в котором протекает перитектическая реакция  $L$  ( $\sim 45$  ат. % Zr)  $+ <\text{ZrNi}>$  ( $\sim 48$  ат. % Zr)  $\rightarrow <\text{TiNi}>$  ( $\sim 46$  ат. % Zr), значительная температурная зависимость растворимости циркония в TiNi.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kubashewski-von Goldbeck O. Phase diagrams // Titanium: Physico-chemical properties of its compounds and alloys.— Vienna: IAEA, 1983. P. 75—197. (Atom. Energy Rev., Spec. Issue № 9).
2. Nash P., Jayanth C. S. The Ni—Zr System // Bull. alloy phase diagr. 1984. V. 5. № 2. P. 144.
3. Паскаль Ю. Н., Монасевич Л. А. Структурные фазовые переходы и условно-равновесные состояния в никелиде титана // Диаграммы состояния в материаловедении.— Киев: 1980. С. 132—140.
4. Kirkpatrick M. E., Baily D. M., Smith I. F. The Structures of NiZr<sub>2</sub>, NiZr and their hafnium analogs // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. № 3. P. 252.
5. Eckelmeyer K. H. The effect of alloying on the shape memory phenomenon in Nitinol // Scripta Met. 1976. V. 10. № 8. P. 667.
6. Федотов С. Г., Башанова Н. Н., Жебынева Н. Ф. Влияние комплексного легирования на температурный интервал мартенситного превращения никелида титана // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 4. С. 106.
7. Dwight A. E. CsCl—Type Equiatomic Phases in Binary Alloys of Transition Elements // Trans. Met. Soc. AIME. 1959. April. V. 215. P. 283.

Поступила 9.02.1989.

УДК 621.7

В. С. КРАПОШИН

Институт проблем технологии микроэлектроники  
и особых материалов АН СССР

## ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В НИКЕЛЕ И КОБАЛЬТЕ ПРИ ЗАКАЛКЕ РАСПЛАВОВ

Изучение образования пересыщенных твердых растворов представляет собой как научный, так и практический интерес, в частности, в связи с возможностями усиления эффектов дисперсионного твердения. Н. Jones [1], отметив, что образование пересыщенных твердых растворов является первым обнаруженным следствием быстрого затвердевания, одновременно подчеркнул, что это наименее предсказуемое явление. В работе [2] авторы, измерив степень пересыщения твердого раствора углерода в двойных сплавах на основе никеля, кобальта и железа при закалке расплавов различными методами и обнаружив различия степени пересыщения в зависимости от природы растворителя, высказали предположение, что она может быть связана со степенью термодинамической стабильности карбидной фазы металла-растворителя.

В настоящей работе проведены измерения периодов решетки твердых растворов углерода в металлах VIII группы Периодической системы (никель, кобальт, железо), полученных закалкой соответствующих расплавов. Рассчитанные по величинам периодов значения степени пересыщения твердых растворов сопоставлены со степенью стабильности карбидной фазы в данной системе. Двойные сплавы систем Ni—C, Co—C и Fe—C, содержащие от 1 до 6% (по массе) C, были получены методом вакуумной индукционной плавки. Расплавление и последующее охлаждение расплава со скоростями  $10^4$  и  $10^7$  град/с проводили, используя лазерный нагрев и охлаждение за счет кондуктивного теплоотвода в ненагретые слои образца. Поверхность образцов подвергали воздействию инфракрасного излучения CO<sub>2</sub>-лазера в течение  $10^{-2}$  или  $5 \cdot 10^{-6}$  с. Фазовый состав и концентрацию углерода в твердом растворе после закалки расплава определяли рентгенографическим методом при съемке на дифрактометре в кобальтовом излучении.

В таблице приведены результаты определения максимальной достигнутой концентрации углерода  $C_m$  в никеле и высокотемпературных мо-