

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 539.219.3

**I. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Fe–Ni–Ti ПРИ 1273 К**

Н.Л. Абрамычева, И.В. Вьюницкий, К.Б. Калмыков, С.Ф. Дунаев

*(кафедра общей химии)*

Методами электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследовано взаимодействие элементов в переходных зонах диффузионных пар железоникелевый сплав + интерметаллид NiTi (FeTi) при 1273 К. Построено изотермическое сечение диаграммы состояния Fe–Ni–Ti. Установлено, что между изоструктурными соединениями FeTi и NiTi образуется непрерывный ряд твердых растворов. Фазы на основе соединений Fe<sub>2</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti растворяют до 28 ат.% Ni и 17,5 ат.% Fe соответственно. Обнаружено два трехфазных равновесия NiTi–Fe<sub>2</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Ti и Fe<sub>2</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Ti–g(Fe, Ni). Железоникелевый твердый раствор содержит от 2 до 12,8 ат.% Ti в зависимости от концентрации никеля.

Строение системы Fe–Ni–Ti исследовали ранее в работах [1–3]. Авторы работы [1] методами равновесных сплавов и диффузионных пар построили изотермическое сечение данной системы при 1173 К. Изоструктурные фазы TiNi и TiFe (ОЦК, тип CsCl) образуют непрерывный ряд твердых растворов, соединения Ni<sub>3</sub>Ti и Ti<sub>2</sub>Ni содержат до 12 и 30 ат.% Fe соответственно, а фаза Fe<sub>2</sub>Ti – 20 ат.% Ni. Данные об образовании непрерывного ряда твердых растворов между фазами TiNi и TiFe подтверждаются авторами работы [2], в которой исследовали политермический разрез FeTi–NiTi в интервале температур 1373–1873 К. Жидкая фаза появляется в системе при 1543 К. В работе [3] приведены политермические сечения системы Fe–Ni–Ti при соотношениях Fe/Ni = 3/1, Fe/Ni = 1/1, Fe/Ni = 1/3 построенные в интервале температур 773–1523 К и концентраций 50–100 ат.% Ti.

Как видно, строение данной системы при температурах выше 1173 К и концентрации титана менее 50 ат.% изучено недостаточно. Поэтому целью данной работы явилось исследование твердофазного взаимодействия элементов в системе Fe–Ni–Ti при температуре 1273 К.

**Методика эксперимента**

Строение системы Fe–Ni–Ti исследовали двумя методами: методом равновесных сплавов и методом диффузионных пар. В качестве исходных материалов использовали Ti (иодидный), Ni (электролитический), Fe (карбонильное). Сплавы на основе двойных систем Fe–Ti, Fe–Ni и Ni–Ti, а также тройные сплавы систе-

мы Fe–Ni–Ti получали в дуговой печи «LAYBOLD HERAUES» с не расходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Сплавы заворачивали в ниобиевую фольгу и гомогенизировали при 1273 К (150 ч) в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления. Точность поддержания температуры контролировали прибором «РИФ-101М» (+/–1°), степень вакуума, измеренная с помощью прибора «ВИТ-2», составляла не менее 5·10<sup>–3</sup> Па. Составы сплавов и их гомогенность контролировали методом электронно-зондового микроанализа на приборе «САМЕВАХ-microbeam». Стандартная ошибка при определении состава образцов составляла ±2 отн.%.

Диффузионные пары готовили следующим образом: из слитка сплава или металла вырезали пластинки размером 3×8×8 мм, которые шлифовали на шкурках различной зернистости, затем пластинки сваривали методом диффузионной сварки в вакууме на установке ДСВУ при T=1273 К и давлении 19,6 МПа. Полученные пары отжигали по методике, описанной выше, в течение разных отрезков времени. Типы образцов приведены в табл. 1.

Распределение элементов в диффузионных зонах исследовали методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе «САМЕВАХ-microbeam» при ускоряющем напряжении 15 кВ. В качестве характеристических были выбраны следующие линии: K<sub>α</sub>–Fe, K<sub>α</sub>–Ti, K<sub>α</sub>–Ni. Фазовый состав тройных сплавов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «STADI-P» (Stoe).

### Взаимодействие элементов в системе Fe–Ni–Ti

При исследовании строения равновесных диаграмм состояния кинетическими методами возникает опасность образования в переходных зонах метастабильных равновесий, поэтому в данной работе для предотвращения подобных эффектов меняли граничные условия эксперимента, т.е. использовали пересекающиеся пути.

ЭЗМА образцов 1 и 2 (табл. 1) показал, что в диффузионных зонах образуется следующая последовательность фаз: NiTi, Ni<sub>3</sub>Ti, Fe<sub>2</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Ti и  $\gamma$ -(Ni,Fe) твердый раствор (рис. 1а). На рис. 1б показан диффузионный путь в системе Fe–Ni–Ti, построенный на основании распределения элементов в переходной зоне образца 1. Такая форма диффузионного пути указывает на существование в системе двух трехфазных равновесий NiTi–Ni<sub>3</sub>Ti–Fe<sub>2</sub>Ti и Fe<sub>2</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Ti– $\gamma$ .

В диффузионной зоне образца 3, состоящего из сплава FeNi (29.3 ат.% Ni) и NiTi (50.4 ат.% Ti), образуется обширная область твердого раствора на основе  $\beta'$ -фазы. Диффузионный путь проходит из  $\beta'$ -фазы на соединение Fe<sub>2</sub>Ti, а затем переходит на  $\gamma$ -твердый раствор на основе железа (рис. 1в).

При взаимодействии железоникелевого сплава (78.3 ат.% Ni) с тройным сплавом на основе фазы  $\beta'$  (образец 4, табл. 1) диффузионный путь проходит сначала по фазе NiTi, затем переходит в двухфазную область NiTi+Fe<sub>2</sub>Ti, далее на соединение Ni<sub>3</sub>Ti и на  $\gamma$ -твердый раствор (рис. 1г).

В зоне соединения образца на основе Fe–Ni сплава (78.3 ат.% Ni) и двухфазного сплава FeTi (54 ат.%Ti)+ $\beta$ -Ti (79.7 ат.%Ti), составляющих диффузион-

ную пару 5 (табл. 1), диффузионный путь начинается в двухфазной области TiFe+ $\beta$ -Ti, затем попадает в двухфазную область TiFe+Ti<sub>2</sub>Ni, из которой переходит на  $\beta'$ -TiFe, после чего проходит по фазе TiFe<sub>2</sub>, далее переходит на TiNi<sub>3</sub>, а затем на  $\gamma$ -твердый раствор (рис.1 д). На границе двухфазных областей TiFe+ $\beta$ -Ti и TiFe+Ti<sub>2</sub>Ni образуется трехфазный слой на основе соединений TiFe,  $\beta$ -Ti и Ti<sub>2</sub>Ni. Микроструктуры сплава TiFe+ $\beta$ -Ti и трехфазного слоя показаны на рис. 2.

Диффузионный путь, построенный на основании распределения элементов в переходной зоне образца 6 (табл. 1), представлен на рис.1е.

Составы конод в двухфазных областях системы Fe–Ni–Ti, полученные при исследовании строения переходных зон всех диффузионных пар, приведены в табл. 2.

Для уточнения положения трехфазных областей Fe<sub>2</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Ti– $\gamma$ , Fe<sub>2</sub>Ti–Ni<sub>3</sub>Ti– $\beta$ , а также для определения границ двухфазной области  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>Ti был применен метод равновесных сплавов. Составы двухфазных сплавов из области  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>Ti, полученные методом ЭЗМА, приведены в табл. 2, а состав фаз трехфазных сплавов – в табл. 3. Данные рентгенофазового анализа кристаллической структуры сплавов полностью подтверждают результаты электронно-зондового микроанализа.

В результате всех проведенных исследований было построено изотермическое сечение диаграммы состояния Fe–Ni–Ti при 1273° (рис. 3). Твердый раствор на основе  $\gamma$ -Ni содержит до 11 ат.% Ti, при добавлении к нему железа концентрация растворенного титана падает до 6 ат.% (при C<sub>Fe</sub>=20 ат.%), затем повышается до 12.8 ат.% (при C<sub>Fe</sub>=55 ат.%), после чего резко падает до 2 ат.% (в  $\gamma$ -Fe). Между изоструктурными соединениями FeTi и NiTi образуется непрерывный ряд твердых растворов. Фазы на основе соединений Fe<sub>2</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti располагаются практически параллельно стороне Fe–Ni и растворяют до 28 ат.% Ni и 17.5 ат.% Fe соответственно. Такое строение системы в интервале концентраций 0–50 ат.% Ti хорошо совпадает с данными работы [1]. Однако в области 50–100 ат.% Ti наблюдаются некоторые разногласия между данными работ [1] и [3], а также результатами, полученными в настоящем исследовании.

В работе [1] фаза на основе соединения Ti<sub>2</sub>Ni при 1173 К расположена параллельно стороне Fe–Ni и растворяет до 28 ат.% Fe. Авторы работы [3] указывают на меньшую область гомогенности этого соединения и на политермическом разрезе при соотношении Fe/Ni=1/1 фаза Ti<sub>2</sub>Ni отсутствует.

Таблица 1

Составы диффузионных пар

Номер сплава	Состав 1, ат. %			Состав 2, ат. %		
	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni	Ti
1	59.3	40.7			49.6	50.4
2	50.9	49.1			49.6	50.4
3	70.7	29.3			49.6	50.4
4	21.7	78.3		27.2	23.1	49.7
5	21.7	78.3		43.5*		56.5*
6	31.8	68.2		43.5*		56.5*

\*Указан состав по шихте двухфазного сплава FeTi+ $\beta$ -Ti.

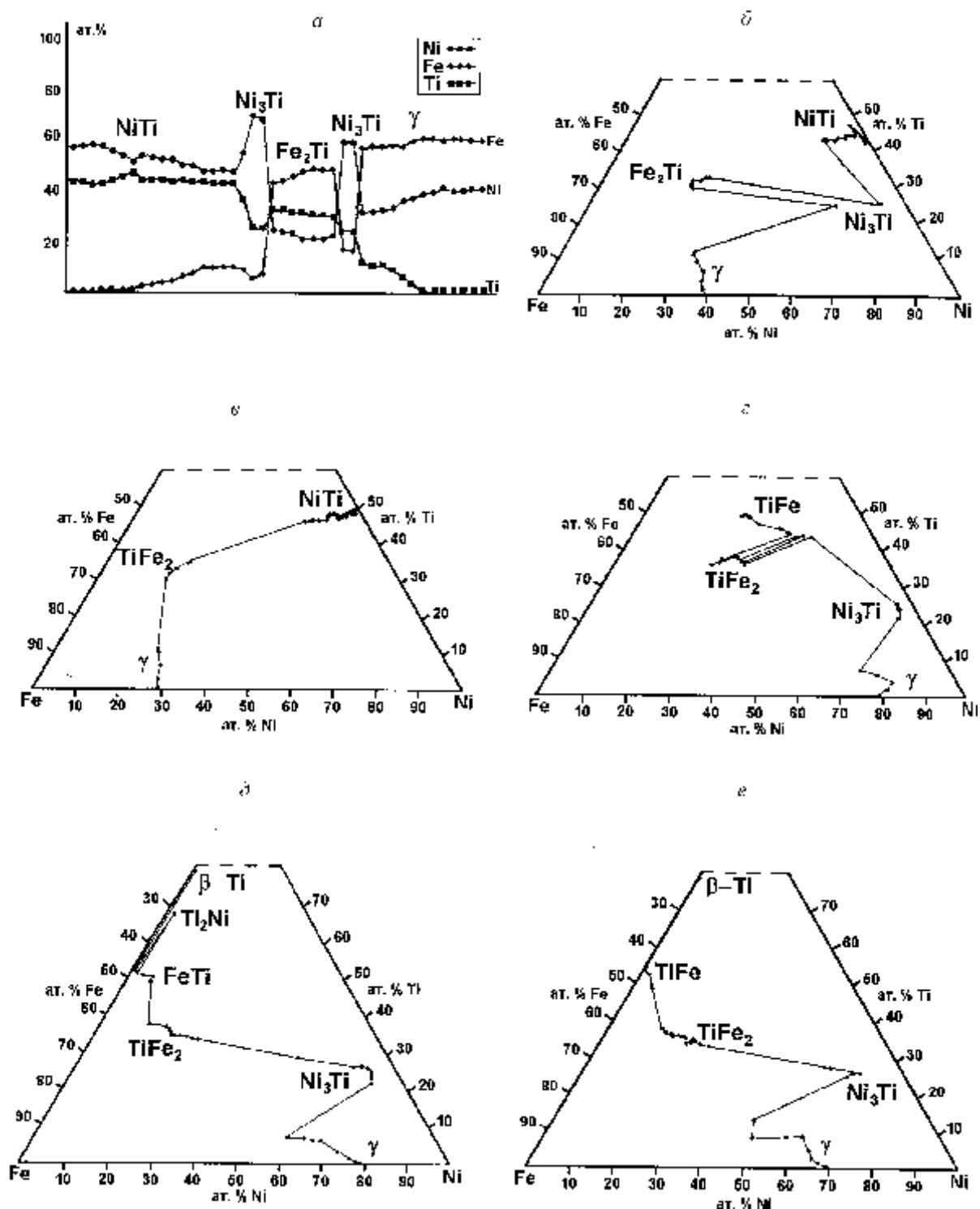


Рис. 1. Распределение элементов в переходной зоне образца Fe59.3Ni40.7+NiTi (*a*), диффузионные пути в системе Fe–Ni–Ti: *b* – Fe59.3Ni40.7+NiTi; *c* – Fe70.7Ni29.3+NiTi; *d* – Fe21.7Ni78.3+Fe27.2Ni23.1Ti49.7; *e* – Fe21.7Ni78.3+Fe43.5Ti56.5; *e* – Fe31.8Ni68.2+Fe43.5Ti56.5

Т а б л и ц а 2

## Состав конод в системе Fe-Ni-Ti

Фазовая область	Состав фазы 1, ат%			Состав фазы 2, ат%		
	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni	Ti
$\beta'$ - Fe <sub>2</sub> Ti	37.1	15.5	48.4	48.5	14.9	36.6
	21.0	35.9	43.1	40.7	23.3	36.0
	16.2	41.1	42.7	39.5	27.3	33.3
$\beta'$ - Ni <sub>3</sub> Ti	14.7	42.5	42.8	7.2	67.1	25.7
	10.8	46.6	42.6	6.1	68.8	25.1
	8.7	48.5	42.8	3.7	71.0	25.3
Ni <sub>3</sub> Ti - Fe <sub>2</sub> Ti	15.0	59.5	25.5	44.0	26	30
	12.3	61.8	25.9	42.5	26.5	31.0
Ni <sub>3</sub> Ti - $\gamma$	3.1	73.2	23.7	22.0	72.0	6.0
	6.0	70.5	23.5	15.5	58.0	6.5
	14.1	62.2	23.7	42.1	46.3	11.6
	16.7	58.3	25.0	54.2	33.5	12.3
Fe <sub>2</sub> Ti - $\gamma^*$	68.1	3.7	29.5	88.1	5.5	6.4
	58.0	13.0	29.0	74.0	18.0	8.0
	55.0	15.5	29.5	67.1	23.3	9.6

\*Коноды получены в результате исследования равновесных сплавов.

В настоящей работе при 1273 К данное соединение обнаружено при концентрации 2.4 ат.% Ni и 30.1 ат.% Fe, что подтверждает результаты работы [1]. Фаза Ti<sub>2</sub>Ni образуется в системе Ni-Ti по перитектической реакции  $L + NiTi \leftrightarrow Ti_2Ni$  при 1257 К [4]. По-видимому, добавление железа приводит к повышению температуры плавления фазы на основе Ti<sub>2</sub>Ni.

На основе анализа литературных данных и результатов настоящей работы строение системы Fe-Ni-Ti при 1273 К в области 50–100 ат.% Ti можно представить так, как показано на рис. 3). Фаза на основе соединения Ti<sub>2</sub>Ni существует в интервале концентраций от ~2 до 4 ат.% Ni и 28–30 ат.% Fe и находится в равновесии с  $\beta$ -Ti и твердым раствором на основе соединений FeTi- NiTi. Жидкая фаза L двойной системы Ni-Ti растворяет до ~10 ат.% Fe. В системе существуют три треугольника трехфазных равновесий: Ti<sub>2</sub>Ni- $\beta$ (Ti)-

$\beta'$ (FeTi) со стороны Fe-Ti, Ti<sub>2</sub>Ni- $\beta$ (Ti)- $\beta'$ (FeTi) стороны жидкой фазы и L- $\beta$ (Ti)- $\beta'$ (NiTi).

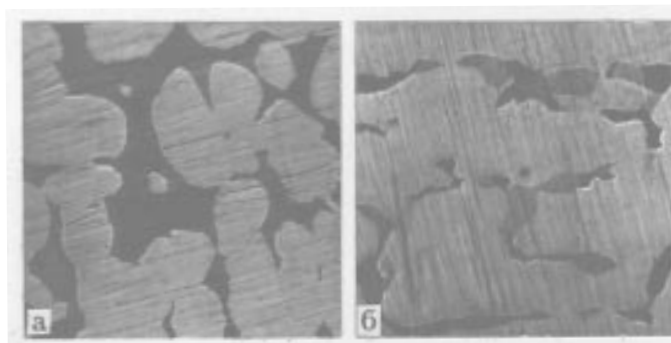


Рис. 2. Микроструктуры сплава TiFe+ $\beta$ -Ti (а) и трехфазного слоя в переходной зоне образца Fe<sub>21.7</sub>Ni<sub>78.3</sub>+Fe<sub>43.5</sub>Ti<sub>56.5</sub> (б) при увеличении 880 во вторичных электронах

Т а б л и ц а 3

Составы конодных треугольников в системе Fe–Ni–Ti

Область	Фаза 1			Фаза 2			Фаза 3		
	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Ti, ат.%	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Ti, ат.%	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Ti, ат.%
Fe <sub>2</sub> Ti - Ni <sub>3</sub> Ti - γ	52.0	18.0	30.0	17.5	57.1	25.4	62.2	26.5	11.3
Fe <sub>2</sub> Ti - β' - Ni <sub>3</sub> Ti	39.2	26.9	34.9	14.8	40.6	44.6	7.6	65.6	26.8
FeTi - Ti <sub>2</sub> Ni - β-Ti*	45.6	0.7	53.7	30.1	2.4	67.5	20.4	0.1	79.5

\* Данные получены при исследовании диффузионной пары 5 (табл. 1).

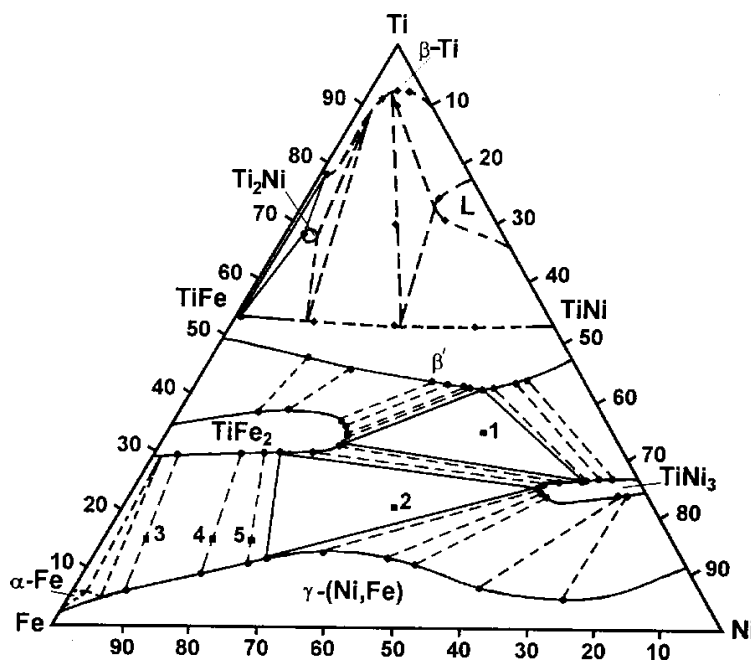


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Fe–Ni–Ti при температуре 1273 К

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Loo F.J.J. Vrolijk J.W.G. Bastin G.F. // J. Les.-Com. Met. 1981. 77. P. 121.
2. Дудкина Л.П., Корнилов И.И. // Изв. АН. СССР. Металлы. 1967. №4. С. 184.
3. Алисова С.П., Будберг П.Г., Бармина Т.Н., Луцкая Н.В. // Металлы. 1994. №1. С. 158.
4. Murray J.L. // Binary Alloys Phase Diagrams. 1986. P. 1768.

Поступила в редакцию 20.04.98