



УДК 539.26:669.017.3:669.017.165:669.112.227.346.2:678.01:548

© 2012

Т. А. Косорукова, Г. С. Фирстов,
член-корреспондент НАН України **Ю. Н. Коваль, В. Г. Иванченко,**
Я. Ван Хумбик

Фазовые превращения в интерметаллических соединениях $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$)

Проведено систематическое исследование сплавов системы $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$) с применением рентгеновской дифрактометрии, дифференциального термического анализа и оптической металлографии. Показано, что образование низкосимметричной ВЗЗ структуры в данной системе проходит диффузионным путем в богатых никелем интерметаллидах при температуре выше $0,8 T_{пл}$, которое сменяется на бездиффузионное мартенситное превращение в интерметаллидах с содержанием никеля ниже 30% (ат.) при понижении температуры. В последнем случае диффузионным путем образуется аустенитная В2 фаза, которая при охлаждении ниже $0,8 T_{пл}$ превращается в две мартенситные фазы, упорядоченные по типу ВЗЗ и В19'.

Применение сплавов системы $Zr-Co-Ni$ в промышленности является чрезвычайно перспективным для создания на их основе жаропрочных и коррозионностойких материалов [1], объемных металлических стекол, обладающих как высокой термической стабильностью, так и улучшенными механическими свойствами [2]. Эти сплавы также являются многообещающими как аккумуляторы водорода [3] и магнитотвердые материалы [4]. В то же время, начиная с серии работ Хэрриса с соавторами (см., например, [5]), обращает на себя внимание факт наличия мартенситного превращения, которое имеет место в интерметаллических соединениях вдоль квазибинарного сечения $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$. Бинарное соединение $Zr_{50}Co_{50}$ имеет объемно-центрированную кубическую структуру, упорядоченную по типу В2, и не претерпевает мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температуры жидкого азота. Замещение кобальта никелем в количестве, превышающем 10% (ат.), приводит к мартенситному превращению В2 аустенитной фазы. Характеристические температуры мартенситного превращения при этом повышаются, однако авторы работы [5] не смогли подтвердить наличие мартенситного превращения при содержаниях никеля выше 20% (ат.) Продукт мартенситного превращения, равно как и структура интерметаллидов с содержанием никеля более 20% (ат.), были идентифицированы в работе [5] как орторомбическая фаза, упорядоченная по типу CrB (B_f или ВЗЗ), по аналогии с кристаллической структурой

рой бинарного соединения $Zr_{50}Ni_{50}$, которое приобретает такую орторомбическую структуру при кристаллизации. М. Мацуда с соавторами [6] при исследовании мартенсита деформации в соединении $Zr_{50}Co_{36}Ni_{14}$ подтвердили структуру мартенсита как орторомбическую и упорядоченную по типу В33, установили ориентационные соотношения между аустенитной и мартенситной фазами. В работе [7] было установлено, что мартенситное превращение в этих соединениях сопровождается эффектом памяти формы. Следовательно, богатые никелем интерметаллиды $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ могут быть отнесены к таким перспективным функциональным материалам, как сплавы с высокотемпературным эффектом памяти формы [8]. Однако до сих пор характер фазовых превращений для интерметаллидов $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ с содержанием никеля выше 20% (ат.) остается невыясненным. Следует также отметить, что анализ результатов работы [5] вызывает сомнения в достоверности определенных в этой работе параметров структуры В33 мартенсита. Сами авторы признают, что объемный эффект при мартенситном превращении составляет, по их рентгеноструктурным данным, около 1% и тут же приводят данные дилатометрии со скачком объема не более 0,3%. Более того, дилатометрические данные этой работы содержат признаки двух этапов обратного мартенситного превращения, однако ни о какой дополнительной мартенситной фазе не сообщалось. Очевидно, что ни кристаллическая структура, ни особенности фазовых превращений в интерметаллидах системы $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ до сих пор достоверно не описаны.

Таким образом, целью настоящей работы явилось систематическое исследование фазовых превращений в интерметаллидах системы $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ с использованием дифференциального термического анализа, оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа.

Методика эксперимента. Сплавы системы $Zr-Co-Ni$ выплавлялись из иодидного циркония и электролитических кобальта и никеля методом вакуумного дугового переплава на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона с выливом в водоохлаждаемую изложницу.

Оптическая металлография осуществлялась с использованием микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT в поляризованном свете.

Дифференциальный термический анализ эффектов плавления и кристаллизации проводился в температурном интервале 20–1500 °С с использованием установки ВДТА-8. Дифференциальная сканирующая калориметрия осуществлялась при помощи калориметров Netzsch 404 в интервале температур 100–1000 °С и TA 2920 в интервале температур 150–450 °С.

Рентгеноструктурный анализ дифрактометрических данных (Seifert 3003 TT, Bruker D8, Cu-K α) проводился путем уточнения по методу Ритвельда [9] с использованием программы Maud [10].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты дифференциального термического анализа для квазибинарного разреза $ZrCo-ZrNi$, полученные при нагреве. Видно, что температуры начала — окончания эффекта плавления плавно снижаются с 1588–1636 К в $ZrCo$ до 1520–1535 К в $ZrNi$. Методом ДТА на сплавах с содержанием 35 и 40% (ат.) Ni удалось установить наличие дополнительных тепловых эффектов поблизости температур плавления, свидетельствующих о превращении в твердом состоянии. В интервале концентраций 12–30% (ат.) Ni при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температуры начала и конца фазовых переходов, наблюдаемых в твердом состоянии, которые практически линейно повышаются до 1000–1250 К с увеличением со-

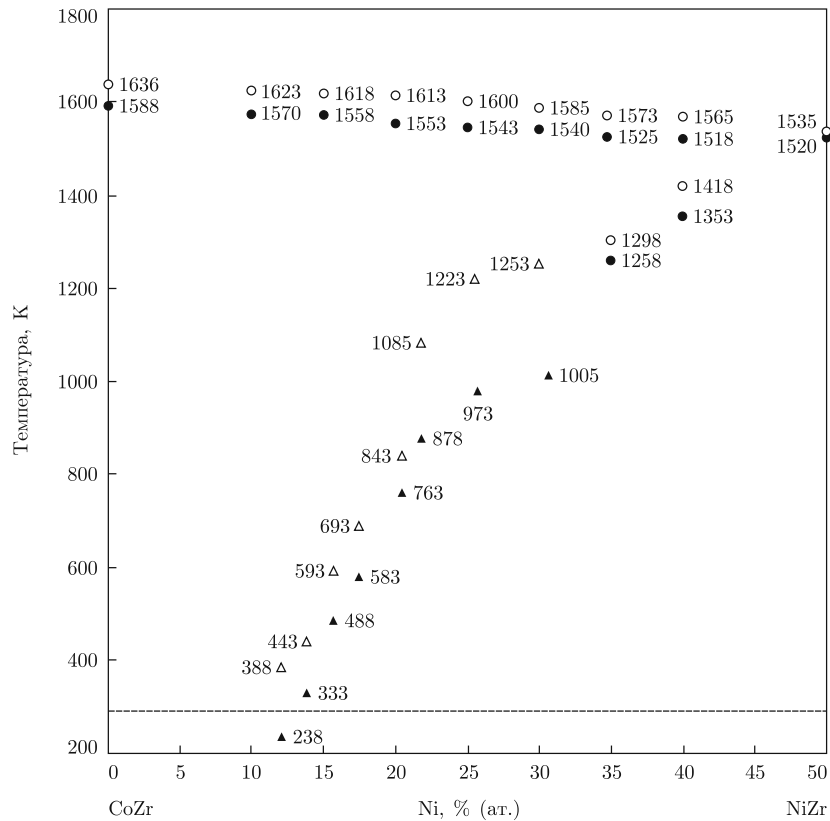


Рис. 1. Температура плавления (ДТА; ● — температура начала, ○ — температура окончания эффекта плавления) и температура фазовых превращений в твердом состоянии (ДСК; ▲ — температура начала, △ — температура окончания), полученная при нагреве для интерметаллидов системы $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$)

держания никеля. Сравнение этих данных с температурами мартенситных превращений, определенных в [5, 6] различными методами, позволило заключить, что нами были измерены температуры обратного мартенситного превращения. Следует также отметить, что температурный интервал обратного мартенситного превращения, будучи широким даже при низких температурах (150 К при 12% (ат.) Ni), существенно расширяется при высоких температурах (250 К при 30% (ат.) Ni). Результаты оптической металлографии показали, что для интерметаллидов с низким содержанием никеля (0–12% (ат.)) имеет место наличие двух фаз, одна из которых образовалась по границам зерен другой. При увеличении содержания никеля (12–30% (ат.) Ni) все зерна заполнены характерными пластинами мартенсита (рис. 2, а), однако в интерметаллидах, для которых содержание никеля превышает 30% (ат.), мартенситных кристаллов не наблюдается; видна гомогенная зеренная структура, содержащая незначительное количество выделений второй фазы (рис. 2, б).

Уточнение по методу Ритвельда данных рентгеновской дифрактометрии проводилось с использованием многочисленных параметров, включая: 1) фазовые масштабные факторы и компоненты фона рентгенограммы; 2) параметры решетки; 3) отклонение нуля счетчика; 4) параметры профиля рентгеновской линии и анизотропии микронапряжений и микродеформаций [11] для обеих фаз, 5) координаты атомов в элементарной ячейке и изотропный тепловой параметр для всех атомов. На рис. 3 и 4, а также в табл. 1 показаны результаты такого уточнения.

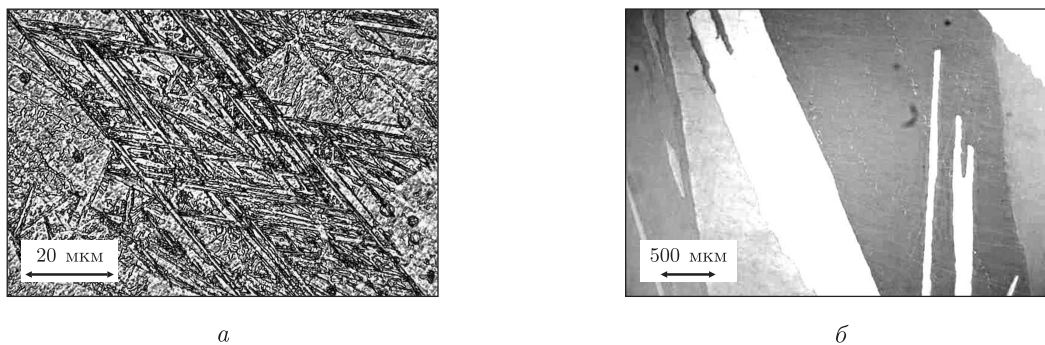


Рис. 2. Оптическая металлография мартенситного состояния для интерметаллида $Zr_{50}Ni_{30}Co_{20}$ (светлое поле, травление (а)) и стабильной В33 фазы, образовавшейся диффузионным путем в интерметаллиде $Zr_{50}Ni_{50}$ (поляризованный свет, полированная поверхность (б))

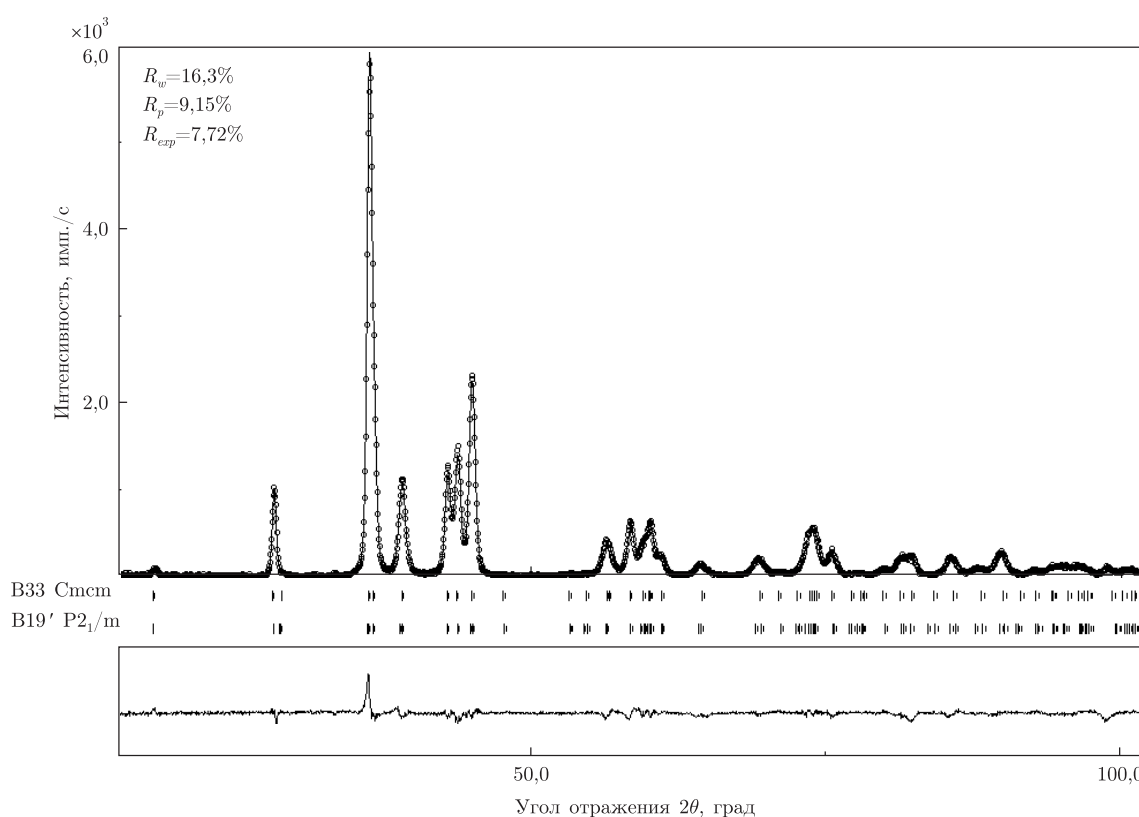


Рис. 3. Результат уточнения рентгеновской дифракционной картины по методу Ритвельда для соединения $Zr_{50}Ni_{25.5}Co_{24.5}$. Вертикальные риски представляют собой позиции брэгговских отражений для В19' и В33 мартенситных фаз. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет. Кривая внизу соответствует разности между экспериментальными и расчетными значениями. Показаны факторы надежности

Следует отметить, что для состава $Zr_{50}Ni_{40}Co_{10}$ надежно установлено наличие одной В33 фазы, однако уже при содержании 30% (ат.) никеля попытка расшифровать дифрактометрические данные с использованием одной В33 фазы успехом не увенчалась, причем такая ситуация имела место для всех составов вплоть до 15% (ат.) никеля. С учетом ре-

зультатов работы [5] было сделано предположение об образовании второй мартенситной фазы аналогично ситуации в интерметаллическом соединении ZrCu [12], где продуктом мартенситного превращения являются два мартенсита, один из которых упорядочен по типу В19', а структура второго относится к пространственной группе Cm. Сравнительный анализ структуры В33 и структур мартенситов, образующихся в ZrCu, показал, что они достаточно схожи и отличаются незначительными смещениями атомов. После нескольких попыток процедуры уточнения по методу Ритвельда с использованием В33 структуры и упомянутых выше структур стало очевидным, что наилучшее соответствие для всех диффрактограмм, полученных на квазибинарных интерметаллидах $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ при 15% (ат.) $< x < 30\%$ (ат.), достигается при привлечении для расшифровки фаз В33 и В19'. Пример результата такой расшифровки приведен на рис. 3 для интерметаллида $Zr_{50}Ni_{25,5}Co_{24,5}$. Очевидно хорошее соответствие экспериментальной и рассчитанной дифракционных картин. Факторы надежности составили $R_{wp} = 16,3\%$, $R_p = 9,15\%$ при ожидаемом $R_{exp} = 7,72\%$. Количественный фазовый анализ показал, что при комнатной температуре, по окончании прямого МП, следов остаточного аустенита не наблюдается, а весь объем материала занят 60,25% В19' мартенсита и 39,75% В33 мартенситной фазы (см. табл. 1). Параметры решеток для мартенситных фаз (см. табл. 1) меняются монотонно для В19' мартенсита (параметры a и c растут, b и угол моноклинности β снижаются) с увеличением содержания никеля, в то время как параметры a и c В33 фазы меняются немонотонно (параметр a проходит через минимум, а c — через соответствующий максимум; только параметр b неуклонно растет). При содержании никеля 15% (ат.) при комнатной температуре кроме В33 и В19' мартенситных фаз обнаружен В2 аустенит (см. табл. 1), что явилось результатом неоконченного

Таблица 1. Параметры решетки кристаллических структур и объемные доли различных фаз для интерметаллидов системы $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$), уточненные по методу Ритвельда

Тип	Пространственная группа	Ат./яч.	Ni, % (ат.)	Параметры решетки				Объемная доля, %
				a , нм	b , нм	c , нм	β , °	
В2	Pm3m (221)	2	10,24	0,3197 ₇	—	—	90	100
			12,08	0,3198 ₈	—	—	90	100
			15	0,319 ₉	—	—	90	31,6
В19'	P2 ₁ /m (11)	4	15	0,3255 ₃	0,4155 ₁	0,5150 ₇	109,45	25
			15,7	0,3255 ₇	0,4155 ₀	0,5152 ₂	109,36	27
			17,47	0,3256 ₁	0,4154 ₉	0,5153 ₇	109,7	32,1
			20	0,3257 ₃	0,4147 ₇	0,5159 ₇	109,19	43,6
			22	0,3259 ₁	0,4141 ₅	0,5167 ₅	108,9	73
			25,5	0,3260 ₆	0,4131 ₂	0,5172 ₅	108,7	60,25
В33	Cmcm (63)	8	30	0,3260 ₂	0,4114 ₉	0,5194 ₅	108,45	44,2
			15	0,3246 ₀	0,9745 ₃	0,4144 ₈	90	43,4
			15,7	0,3241 ₈	0,9750 ₈	0,4150 ₄	90	73
			17,47	0,3238 ₄	0,9764 ₅	0,4153 ₄	90	67,9
			20	0,3230 ₁	0,9780 ₀	0,4160 ₅	90	56,4
			22	0,3227 ₃	0,9792 ₀	0,4163 ₅	90	27
			25,5	0,3227 ₈	0,9816 ₄	0,4159 ₀	90	39,75
			30	0,3225 ₈	0,9863 ₀	0,4152 ₅	90	55,8
40	0,326 ₄	0,9927 ₀	0,4091 ₀	90	100			

Примечание: Ат./яч. — количество атомов в элементарной ячейке.

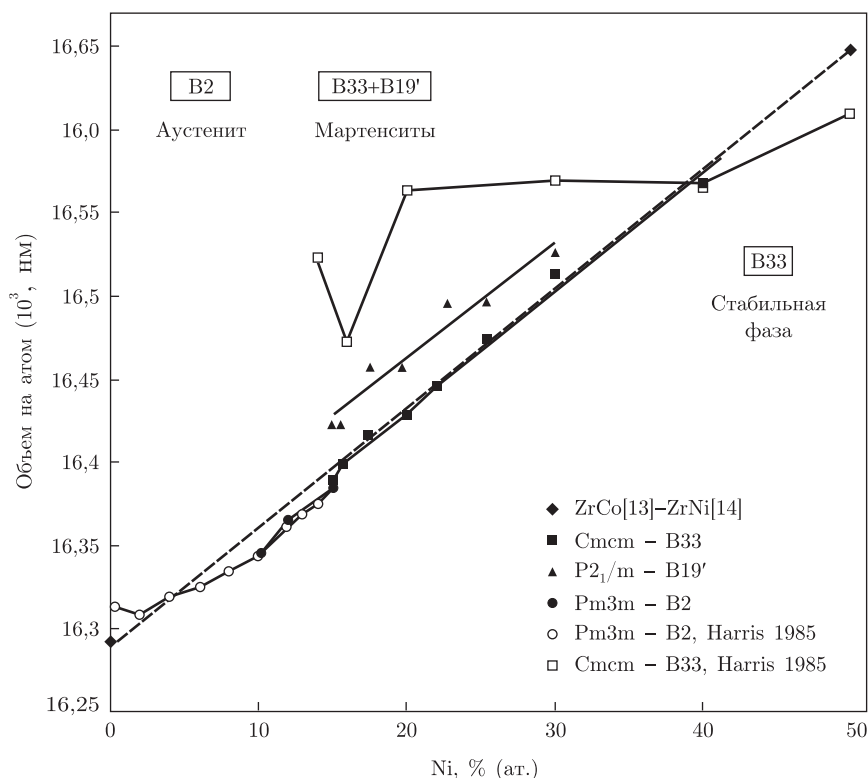


Рис. 4. Объем на атом в зависимости от содержания никеля для различных фаз интерметаллидов $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$)

мартенситного превращения, для завершения которого требуется охлаждение ниже комнатной температуры. Дальнейшее снижение содержания никеля приводит к наличию при комнатной температуре только B2 фазы.

Пересчет параметров решетки B2, B33 и B19' фаз в объем на атом показан на рис. 4, где для сравнения приведены также данные для бинарных ZrCo [13] и ZrNi [14] вместе с результатами работы [5], авторы которой обнаружили только B2 и B33 фазы для соединений вдоль разреза ZrCo–ZrNi. Видно, что, действительно, по данным работы [5], для соединения $Zr_{50}Co_{36}Ni_{14}$ объемный эффект составляет около 1%, что не соответствует данным дилатометрии той же работы [5] (0,3%), в то время как по нашим данным для соединения близкого состава $Zr_{50}Co_{35}Ni_{15}$ этот объемный эффект в пересчете на объемные доли обеих образующихся мартенситных фаз для B2 \rightarrow (B33 + B19') перехода составляет около 0,25%. Этот факт сам по себе говорит в пользу сделанного предположения об образовании двух фаз в процессе мартенситного превращения. Более того, если использовать данные для объема на атом для бинарных соединений ZrCo [13] и ZrNi [14], видно, что данные для фаз, полученные в настоящей работе, меняются монотонно и укладываются вдоль прямой линии, соединяющей объемы ZrCo и ZrNi в отличие от результатов [5], где объем на атом меняется скачком и слабо меняется при дальнейшем увеличении содержания никеля.

В заключение хотелось бы отметить, что данная работа позволила выявить необычное фазообразование вдоль разреза ZrCo–ZrNi. Соединение ZrNi кристаллизуется (образуется диффузионным путем) с образованием фазы B33. Замещение никеля кобальтом при концентрациях 30% (ат.) никеля приводит к кристаллизации уже B2 фазы, которая, в свою

очередь, уже в твердом состоянии претерпевает фазовый переход по мартенситному (бездиффузионному) механизму. Судя по всему, складывается ситуация, которая упоминается в работе [15], где сделан упор на то обстоятельство, что при достаточно высоких температурах диффузионные механизмы вполне позволяют достигать равновесных состояний, в то время как при понижении температуры может оказаться, что время для достижения равновесий диффузионным путем может стать астрономическим. В этих условиях и возникает возможность для бездиффузионного превращения перевести кристаллическую решетку (в нашем случае — B2) в более низкоэнергетическое мартенситное состояние.

1. *Іванченко В. Г., Косорукова Т. О., Самохін М. С. та ін.* Патент 26254 (Україна). Припій для пайки жароміцних сплавів. – Опубл. 10.09.2007.
2. *Pang S. J., Zhang T., Asami K. et al.* Formation of Bulk Glassy Ni–(Co–)Nb–Ti–Zr Alloys with High Corrosion Resistance // *Mater. Transactions.* – 2002. – **43**, No 12. – P. 1771–1773.
3. *Sun J. C., Li S., Ji S. J.* The effects of the substitution of Ti and La for Zr in ZrMn_{0.7}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2} hydrogen storage alloys on the phase structure and electrochemical properties // *J. of Alloys and Compounds.* – 2007. – **446–447**. – P. 630–634.
4. *Ivanova G. V., Shchegoleva N. N., Gabay A. M.* Crystal structure of Zr₂Co₁₁ hard magnetic compound // *Ibid.* – 2007. – **432**. – P. 135–141.
5. *Carvalho E. M., Harris I. R.* X-ray diffraction studies of structural changes in the system Zr₅₀Co_{50-x}Ni_x // *J. of the Less-Common Metals.* – 1985. – **106**. – P. 143–152.
6. *Matsuda M., Nishimoto T., Matsunaga K. et al.* Deformation structure in ductile B2-type Zr–Co–Ni alloys with martensitic transformation // *J. of Materials Science.* – 2011. – **46**. – P. 4221–4227.
7. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* Martensitic transformation and shape memory effect in ZrCo intermetallic compound along with Ni and Ti additions // *Металлофиз. и новейш. технологии.* – 2001. – **23** (спец. вып.). – С. 21–25.
8. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* High temperature Shape Memory Alloys problems and prospects // *J. of Intelligent Material Systems and Structures.* – 2006. – **17**, No 12. – P. 1041–1047.
9. *The Rietveld method* / Edited by R. A. Young. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. – 298 p.
10. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
11. *Popa N. C., Balzar D.* An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions // *J. Appl. Crystallogr.* – 2002. – **35**. – P. 338–346.
12. *Фирстов Г. С., Коваль Ю. Н., Тимошевский А. Н. и др.* Электронная и кристаллическая структура интерметаллического соединения ZrCu // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 1. – С. 103–109.
13. *Баталева С. К., Куприна В. В., Бурнашова В. В. и др.* Система Zr–Nb–Co // *Вестн. Моск. ун-та. Химия.* – 1968. – **23**. – С. 35–38.
14. *Kirkpatrick M. E., Bailey D. M., Smith J. F.* The structures of NiZr₂, NiZr and their hafnium analogs // *Acta Cryst.* – 1962. – **15**. – P. 252–255.
15. *Федоров П. П.* Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // *Журн. неорган. химии.* – 2010. – **55**, № 11. – С. 1825–1844.

*Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ
Департамент металургії та матеріалознавства
Католицького університету Левена,
Хеврлі (Левен), Бельгія*

Поступило в редакцію 25.11.2011

Т. А. Косорукова, Г. С. Фірстов,
член-кореспондент НАН України **Ю. М. Коваль, В. Г. Іванченко,**
Я. Ван Хумбік

**Фазові перетворення в інтерметалічних сполуках $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$
($0 < x < 50$)**

Проведено систематичне дослідження сплавів системи $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$) із застосуванням рентгенівської дифрактометрії, диференційного термічного аналізу та оптичної металографії. Показано, що утворення низькосиметричної B33 структури у збагачених нікелем інтерметалідах має місце дифузійним шляхом при температурі вище $0,8 T_{nл}$, яке змінюється на бездифузійне мартенситне перетворення в інтерметалідах з вмістом нікелю нижче 30% (ат.) при пониженні температури. В останньому випадку дифузійним шляхом утворюється B2 фаза, яка при охолодженні нижче $0,8 T_{nл}$ перетворюється у дві мартенситні фази, впорядковані за типом B33 та B19'.

T. A. Kosorukova, G. S. Firstov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. N. Koval, V. G. Ivanchenko,**
J. Van Humbeeck

**Phase transformations in $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$) intermetallic
compounds**

A systematic study of the alloys of $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$) composition with the help of X-ray diffractometry, differential thermal analysis, and optical metallography is carried out. It is shown that the formation of a low-symmetry B33 structure in Ni-rich intermetallics occurs by diffusion at temperatures higher than $0.8 T_{melt}$. The phase formation changes into the diffusionless martensitic transformation in intermetallics with Ni content below 30 at. %, as the temperature decreases. In the latter case, the B2 austenitic phase is formed by diffusion and transforms on cooling below $0.8 T_{melt}$ into two martensitic phases ordered by B33 and B19' structure types.