ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1967
Seria: MECHANIKA z. 29 Nr kol. 189

FRYDERYK STAUB
Katedra Metaloznawstwa

KAZIMIERZ JOSZT
Instytut Metali Nieżelaznych

BADANIA UKŁADU PSEUDODWUSKŁADNIKOWEGO $Cu-Ni_3Ti$

Streszczenie. Przeprowadzono badania składu fazowego stopów miedź-nikiel-tytan o zmiennej zawartości sumarycznej niklu i tytanu przy stałym stosunku atomowym Ni/Ti = 3/1. Wyznaczono układ $Cu-Ni_3Ti$, a w szczególności linię granicznej rozpuszczalności niklu i tytanu w miedzi oraz współrzędne eutektyki.

1. Wstęp

W technice trwają ciągle poszukiwania za nowymi stopami na osnowie miedzi, które bądź to zbliżone własnościami do dotychczas stosowanych, takich jak miedź-beryl, miedź-chrom, miedź-nikiel-mangan, miedź-kobalt-beryl, byłyby od nich tańsze, czy też proces ich wytwarzania byłby prostszy, bądź też spełniałyby specjalne wymagania stawiane niejednokrotnie przez przemysł. Równocześnie w literaturze technicznej pojawiają się systematycznie opracowania dotyczące budowy fazowej, własności i technologii produkcji stopów na osnowie miedzi takich jak np.: miedź-tytan [1], miedź-cyrkon [2], miedź-nikiel-german [3], miedź-tytan-beryl [4], miedź-tytan-aluminium [5].

Z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia bardzo interesujące są trójskładnikowe stopy miedzi utwardzalne dyspersyjnie, w których fazą wydzielającą się jest związek obu dodatków stopowych.

2. Badania własne

2.1. Sformułowanie tematu i przygotowanie materiału do badań

Rozważania dotyczyły poszukiwań takich dwóch pierwiastków, które tworzyłyby:

1) ze sobą związek lub związki międzymetaliczne;

2) z miedzią roztwory stałe ciągłe lub graniczne w stanie stałym.

Warunki te spełniają nikiel i tytan. Z przeglądu piśmiennictwa [6÷23] wynika, że nikiel i tytan tworzą trzy związki międzymetaliczne - Ni_3Ti, NiTi i $NiTi_2$. Spośród nich dwa - Ni_3Ti i NiTi powstają bezpośrednio z fazy ciekłej i dwa-Ni_3Ti i $NiTi_2$ posiadają bardzo mały zakres jednorodności mniejszy od 1% atom. Uwzględniając, że NiTi w niższych temperaturach rozpada się na Ni_3Ti i $NiTi_2$, najbardziej trwałym wydaje się być związek Ni_3Ti, na co dodatkowo wskazuje najwyższa spośród trzech wymienionych faz temperatura topnienia, wynosząca 1378°C. Świadczy to, że siły wiązania tego związku są większe niż pozostałych.

Równocześnie oba pierwiastki tworzą z miedzą roztwory w stanie stałym - nikiel roztwór ciągły, a tytan roztwór graniczny.

W oparciu o te dane sformułowano wstępnie temat pracy jako wyznaczenie układu pseudodwuskładnikowego Cu-Ni_3Ti, po czym przystąpiono do sprawdzenia czy układ ten istnieje. W układach trójskładnikowych bowiem nie mogą się przecinać dwa układy pseudopodwójne. Ponieważ tytan tworzy zarówno z niklem jak i z miedzią związki międzymetaliczne, zatem należało sprawdzić czy w układzie potrójnym Cu-Ni-Ti występuje układ pseudopodwójny Cu-Ni_3Ti czy też Ni-Cu_3Ti. Sprawdzenie to przeprowadzono zgodnie z zasadą podaną także przez Z. Wendorffową [24] badając, do którego z tych dwóch układów pseudopodwójnych należą fazy występujące w stopie o składzie odpowiadającym punktowi przecięcia tych dwóch hipotetycznych układów. Badania rentgenowskie wykazały, że w stopie CuNi43Ti12,odpowiadającym skła-

dem chemicznym punktowi przecięcia hipotetycznych układów $Cu-Ni_3Ti$ i $Ni-Cu_3Ti$, występują dwie fazy: roztwór stały niklu i tytanu w miedzi oraz faza, której linie interferencyjne wskaźnikują się dla Ni_3Ti (tabl. 1). Świadczy to, że w układzie Cu-Ni-Ti istnieje pseudodwuskładnikowy układ $Cu-Ni_3Ti$.

Tablica 1

Debajogram stopu CuNi43Ti12

Lp.	Intensywność	d(Å) pomierzona	Faza α		Ni_3Ti(25)	
			d (Å)	hkl	d(Å)	hkl
1	Średnia	2,14			2,128	201
2	B.silna	2,07	2,08	111	2,077	004
3	Silna	1,95			1,950	202
4	Silna	1,78	1,798	200		
5	B.słaba	1,72			1,724	203
6	B.b.słaba	1,65				
7	B.b.słaba	1,51			1,511	204
8	B.b.słaba	1,33			1,326	205
9	Silna	1,27	1,271	220	1,277	220
10	Średnia	1,17			1,172	206
11	Silna	1,09	1,089	311		
12	Średnia	1,04	1,043	222		
13	B.słaba	0,903	0,905	400		
14	B.słaba	0,869				
15	Średnia	0,828	0,826	331		
16	Średnia	0,807	0,806	420		

Tablica 2

Skład chemiczny stopów użytych do badań

Nr stopu	Oznaczenie stopu	% cięż. Ni	% cięż. Ti	% cięż.Ti / % cięż.Ni	% cięż. Ni_3Ti	Nadmiar jednego z dodatków stopowych % cięż.
27	CuNiTi	0,64	0,16	0,250	0,75	0,05% Ni
8	CuNi1Ti	0,98	0,38	0,388	1,25	0,11% Ti
28	CuNi1,5Ti	1,60	0,35	0,219	1,64	0,31% Ni
29	CuNi2Ti	1,90	0.50	0,263	2,34	0,06% Ni
10	CuNi2,5Ti	2,26	0,59	0,261	2,76	0,09% Ni
30	CuNi3Ti	2,77	0,75	0,271	3,51	0,01% Ni
11	CuNi3Ti1	3,17	0,86	0,271	4,02	0,01% Ni
12	CuNi3,5Ti1	3,70	1,05	0,283	4,71	0,04% Ti
4	CuNi4Ti1	3,97	1,08	0,272	5,05	-
31	CuNi5Ti1	4,84	1,21	0,250	5,66	0,39% Ni
13	CuNi5,5Ti1	5,66	1,52	0,269	7,11	0,07% Ni
14	CuNi6Ti2	6,50	1,80	0,277	8,27	0,03% Ti
5	CuNi7Ti2	7,77	1,96	0,252	9,17	0,56% Ni
15	CuNi8Ti2	8,64	2,43	0,281	10,99	0,08% Ti
16	CuNi10Ti3	10,06	2,89	0,287	12,80	0,15% Ti
6	CuNi11Ti3	11,04	2,82	0,255	13,19	0,67% Ni
17	CuNi12Ti3	11,41	3,25	0,285	14,51	0,15% Ti
18	CuNi18Ti5	17,94	5,03	0,280	22,82	0,15% Ti
19	CuNi19Ti5	19,47	5,28	0,271	24,69	0,06% Ni

Ostatecznie tematem pracy było wyznaczenie tego układu pseudopodwójnego, co miało pozwolić na dokładniejsze poznanie wymienionego układu trójskładnikowego.

Celem otrzymania stopów o stałym stosunku atomowych zawartości dodatków stopowych wynoszącym Ni/Ti = 3/1 i minimalnej

zawartości zanieczyszczeń, jako materiałów wsadowych użyto składników o dostępnej, największej czystości.

Stopy wykonano przez stopienie miedzi z odpowiednią ilością zapraw CuNi50 i CuTi10 w piecu indukcyjnym, próżniowym i odlanie w próżni. Teoretyczna zawartość Ni_3Ti wynosiła dla badanych stopów 0,75-25% cięż. (tabl. 2). Wyliczono ją przyjmując za decydującą zawartość dodatku stopowego będącego w niedomiarze wobec drugiego, w stosunku do ich ilości w Ni_3Ti.

Próby przeróbki plastycznej na gorąco pozwoliły na ustalenie warunków wyżarzania ujednoradniającego, a mianowicie wygrzanie przez ok. 24 godziny w temperaturze 1000-900°C oraz zakresu temperatur kucia 950-800°C. Tak przerobione stopy miedź-nikiel-tytan nie wykazywały tendencji do tworzenia pęknięć.

2.2. Badania metalograficzne

Celem stwierdzenia wpływu zawartości dodatków stopowych na strukturę stopów wykonano ich badania metalograficzne w postaci lanej.

Obserwacje mikroskopowe stopu o teoretycznej zawartości 1,25% Ni_3Ti wykazały w globulitycznych ziarnach roztworu stałego wyraźną segregację krystaliczną (rys. 1). W obszarach międzydendrytycznych widoczne były natomiast wydzielenia drugiej fazy. Ze wzrostem zawartości Ni_3Ti pojawiają się one także na granicach ziarn fazy α, a dalej zarówno na granicach jak i wewnątrz ziarn fazy α, bądź to jako kulki, bądź też pasemka (rys. 2). Taką strukturę posiadają stopy do zawartości 5,05% Ni_3Ti. W stopie o zawartości 5,66% Ni_3Ti, druga faza pojawia się dodatkowo w postaci wydzieleń pierwotnych (rys. 3), których ilość zwiększa się ze wzrostem ilości Ni_3Ti w stopie.

W dalszym ciągu przeprowadzono badania metalograficzne stopów w różnych stanach. Próbki do badań o zawartości 0,75-9,17% Ni_3Ti po przeróbce plastycznej wstępnie wyżarzono przez 2 godziny w 1020°C i studzono z szybkością ok. 40°C/godz. w celu otrzymania ich w stanie bliskim równowagi. Tak obrobione cieplnie stopy posiadały strukturę dwufazową (rys. 4) z tym,

Rys. 1. Mikrostruktura stopu CuNi1Ti (1,25% Ni_3Ti), postać lana. 50x

Rys. 2. Mikrostruktura stopu CuNi3,5Ti1 (4,71% Ni_3Ti), postać lana. 500x

Rys. 3. Mikrostruktura stopu CuNi5Ti1 (5,66% Ni_3Ti), postać lana. 500x

Rys. 4. Mikrostruktura stopu CuNi4Ti1 (5,05% Ni_3Ti) w stanie równowagi, po wyżarzeniu w 1020°C i studzeniu. 500x

że w stopach o zawartości większej niż 5,05% Ni_3Ti druga faza występowała jako pierwotna i wtórna, podobnie jak dla postaci lanej (rys. 3).

Próbki wyżarzone wygrzano następnie w temperaturach 1020, 1000, 940, 845 i 725°C i przesycono w wodzie, co zapewniało otrzymanie po oziębieniu, struktury jaką mają one w temperaturze wygrzania. Obserwacje mikroskopowe tak obrobionych cieplnie stopów wykazały:

a) stop o zawartości 9,17% Ni_3Ti niezależnie od temperatury wygrzania posiadał strukturę dwufazową przyczym druga faza występowała w postaci pierwotnej i wtórnej. W zależności od temperatury przesycania zmieniała się jedynie jej ilość (rys.5 - 1020°C, rys. 6 - 725°C);

b) po przesyceniu z 1020°C jednofazową strukturą posiadały stopy o zawartości 0,75-2,34% Ni_3Ti (rys. 7) dwufazową strukturę stopy o zawartości 5,05% i więcej Ni_3Ti (rys.8).

c) po przesyceniu z 1000 i 940°C jednofazową strukturę posiadały stopy o zawartości 0,75 i 1,64% Ni_3Ti (rys. 9 i 10), zaś w stopie o zawartości 2,34% Ni_3Ti występowały już wydzielenia drugiej fazy (rys. 11 i 12);

d) po przesyceniu z 845°C jedynie stop o zawartości 0,75% Ni_3Ti był jednofazowy (rys. 13), a wszystkie pozostałe dwufazowe (rys. 14).

Dodatkowo wygrzano próbkę stopu o zawartości 3,51% Ni_3Ti w 1045°C i przesycono w wodzie. Struktura jej była jednofazowa. Celem potwierdzenia wyników obserwacji mikroskopowych dla ostatniej próbki wykonano analizę równomierności rozkładu niklu i tytanu przy pomocy mikrosondy elektronowej. Rozmieszczenie pierwiastków wyznaczono wzdłuż linii prostej, przechodzącej przez trzy ziarna i dwie granice między nimi. Stwierdzono jednorodność rozkładu dodatków stopowych co potwierdza wynik obserwacji mikrostruktury, a obliczony skład chemiczny odpowiada wynikom analizy chemicznej stopu.

Rys. 5. Mikrostruktura stopu CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti) po przesyceniu z 1020°C. 500x

Rys. 6. Mikrostruktura stopu CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti) po przesyceniu z 725°C. 500x

Rys. 7. Mikrostruktura stopu CuNi2Ti (2,34% Ni_3Ti) po przesyceniu z 1020°C. 500x

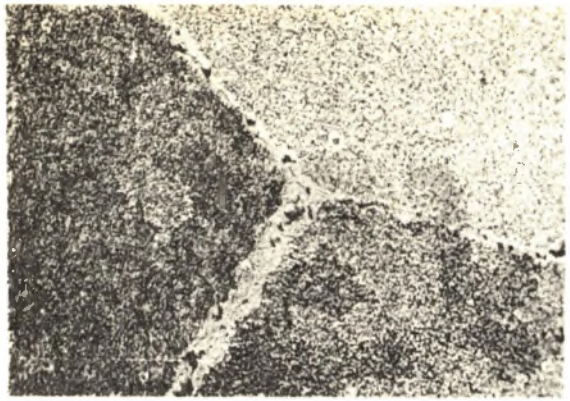
Rys. 8. Mikrostruktura stopu CuNi4Ti1 (5,05% Ni_3Ti) po przesyceniu z 1020°C. 150x

Rys. 9. Mikrostruktura stopu CuNi1,5Ti (1,64% Ni_3Ti) po przesyceniu z 1000°C. 500x

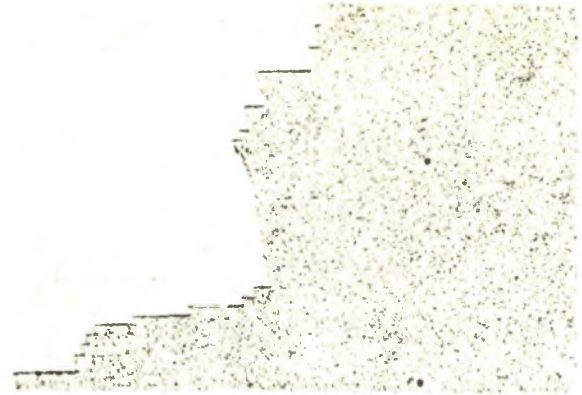
Rys. 10. Mikrostruktura stopu CuNi1,5Ti (1,64% Ni_3Ti) po przesyceniu z 940°C. 150x

Rys. 11. Mikrostruktura stopu CuNi2Ti (2,34% Ni_3Ti) po przesyceniu z 1000°C. 500x

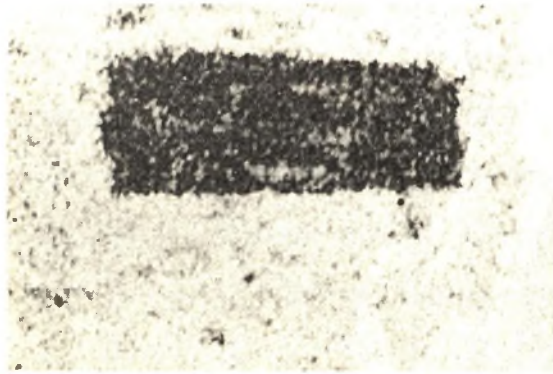
Rys. 12. Mikrostruktura stopu CuNi2Ti (2,34% Ni_3Ti) po przesyceniu z 940°C. 500x



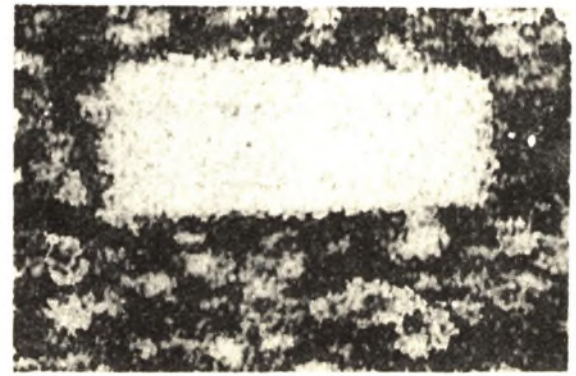
Rys. 13. Mikrostruktura stopu CuNiTi (0,75% Ni_3Ti) po przesyceniu z 845°C. 500x



Rys. 14. Mikrostruktura stopu CuNi1,5Ti (1,64% Ni_3Ti) po przesyceniu z 845°C. 500x



Rys. 15. Rozkład zawartości tytanu w stopie CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti) po wyżarzeniu w 1020°C i studzeniu. 1400x



Rys. 16. Rozkład zawartości miedzi w stopie CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti) po wyżarzeniu w 1020°C i studzeniu. 1400x

2.3. Analiza fazowa

Obserwacje mikroskopowe badanych stopów miedź-nikiel-tytan zarówno w postaci lanej, po przeróbce plastycznej jak i w stanie równowagi wykazały, że są one dwufazowe. Badania rentgenowskie metodą proszkową Debye-Scherrera stopu o zawartości ok. 25% Ni_3Ti wykazały, że jedną fazą jest roztwór stały niklu i tytanu w miedzi. Równocześnie stwierdzono obecność bardzo słabych linii wskaźnikujących się dla Ni_3Ti (tabl. 3). Wyniki te potwierdzono przez zbadanie składu chemicznego drugiej fazy przy pomocy mikrosondy elektronowej.

Tablica 3

Debajogram stopu o zawartości 24,69% Ni_3Ti

Lp.	Intensywność	d (Å) pomierzona	Faza α		Ni_3Ti(25)	
			d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
1	B. słaba	2,17	-	-	2,13	201
2	B. silna	2,11	2,08	111	2,08	004
3	B. słaba	1,98	-	-	1,95	202
4	Silna	1,82	1,798	200	-	-
5	B. słaba	1,74	-	-	1,72	203
6	Średnia	1,28	1,271	220	1,28	220
7	Średnia	1,096	1,089	311	-	-
8	Słaba	1,049	1,043	222	-	-
9	B. słaba	0,907	0,905	400	-	-
10	Średnia	0,830	0,826	331	-	-
11	Średnia	0,809	0,806	420	-	-

Obserwacje powierzchni stopu o zawartości ok. 9% Ni_3Ti w stanie równowagi w promieniowaniu charakterystycznym wszystkich trzech jego składników wykazały znaczny wzrost zawartości niklu i tytanu w wydzieleniach drugiej fazy (rys. 15) i komplementarność rozkładu miedzi (rys. 16) w stosunku do dodatków

stopowych. Wyliczone zawartości tych pierwiastków dla poszczególnych ekstremów, odpowiadających pojedynczym wydzieleniom, podano w tablicy 4 wraz z wyliczonym stosunkiem koncentracji tytanu do niklu.

Tablica 4

Wyniki mikroanalizy wydzieleń drugiej fazy w stopie CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti) studzonym z 1020°C

Ekstremum	% cięż. Ni	% cięż. Ti	% cięż. Cu	Σ=%cięż.Ni+%cięż.Ti+ +%cięż.Cu	%cięż. Ti / % cięż.Ni
1	23,63	6,29	67,74	97,66	0,266
2	29,92	8,17	56,45	94,54	0,273
3	41,33	11,48	41,08	93,89	0,278
4	66,43	19,61	9,47	95,51	0,295
5	21,74	6,06	69,87	97,67	0,279
6	21,74	6,53	67,74	96,01	0,300
7	63,08	15,86	15,44	94,38	0,251

Wyniki te, w porównaniu z wyliczonymi dla trzech związków międzymetalicznych, które tworzy tytan z niklem, tzn. Ni_3Ti i NiTi i $NiTi_2$ stosunkami procentów ciężarowych tytanu do niklu, wynoszącymi odpowiednio 0,272; 0,816; 1,632, wskazują, że drugą fazą w badanych stopach jest związek Ni_3Ti.

Celem wyjaśnienia przyczyn zawartości miedzi w badanej fazie przeprowadzono analizę chemiczną i badania rentgenowskie wydzieleń drugiej fazy wyizolowanych elektrolitycznie z tego samego stopu. Analiza chemiczna wykazała, że wydzielenia te zawierają ok. 9% miedzi, 22% tytanu i 68% niklu, zaś badania rentgenowskie (tabl. 5), że sieć drugiej fazy odpowiada sieci związku Ni_3Ti.

Tablica 5

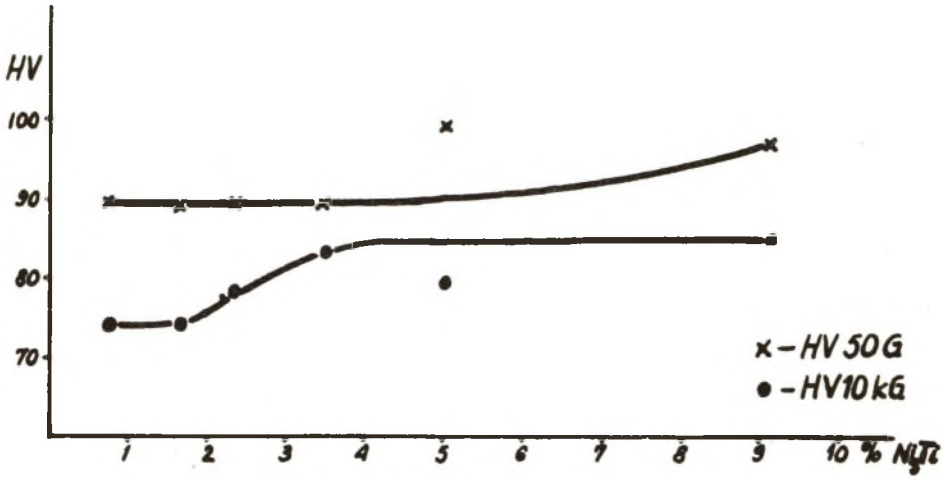
Debajogram izolatu otrzymanego po rozpuszczeniu anodowym stopu CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti)

Lp.	Intensywność	d (Å) pomierzona	Ni_3Ti (25)	
			d (Å)	hkl
1	Słaba	2,208	2,2075	200
2	B. słaba	2,162	-	-
3	B.silna	2,127	2,1282	201
4	B.silna	2,079	2,0772	004
5	Silna	1,952	1,9500	202
6	B. słaba	1,723	1,7240	203
7	Słaba	1,524	1,5116	204
8	Słaba	1,343	1,3266	205
9	Średnia	1,279	1,2775	220
10	Średnia	1,193	1,1728	206

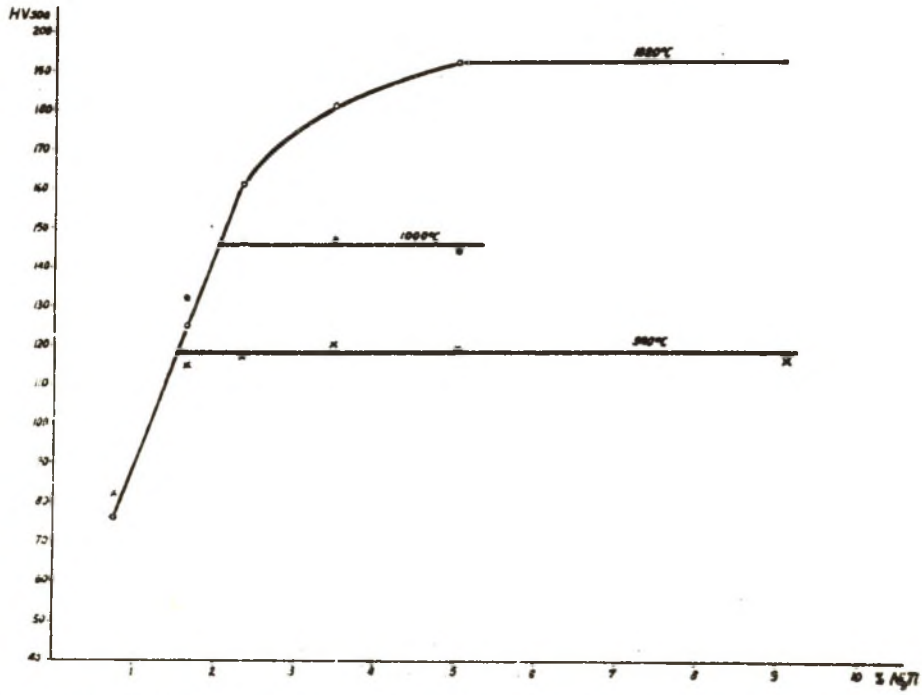
2.4. Badania twardości

Badania twardości stopów metodą Vickersa przy obciążeniu 10 kp jak i mikrotwardości fazy α przy obciążeniu 50 p wykonano dla badanych stopów w stanie równowagi i po przesycaniu z temperatur 1020, 1000, 940, 845 i 725°C.

Mikrotwardość fazy α w stanie równowagi była prawie niezależna od teoretycznej zawartości Ni_3Ti, zaś twardość stopów zmieniała się nieznacznie (rys. 17). Natomiast zarówno mikrotwardość fazy α (rys. 18) jak i twardość stopów (rys. 19) po przesyceniu z różnych temperatur były funkcjami zawartości Ni_3Ti i temperatury z której stopy te przesycano.



Rys. 17. Mikrotwardości fazy α i twardość stopów miedź - nikiel - tytan w stanie równowagi, po wyżarzeniu w 1020°C i studzeniu w zależności od ilości Ni_3Ti



Rys. 18. Zależność mikrotwardości fazy α stopów miedź - nikiel - tytan od zawartości Ni_3Ti i temperatury przesycania

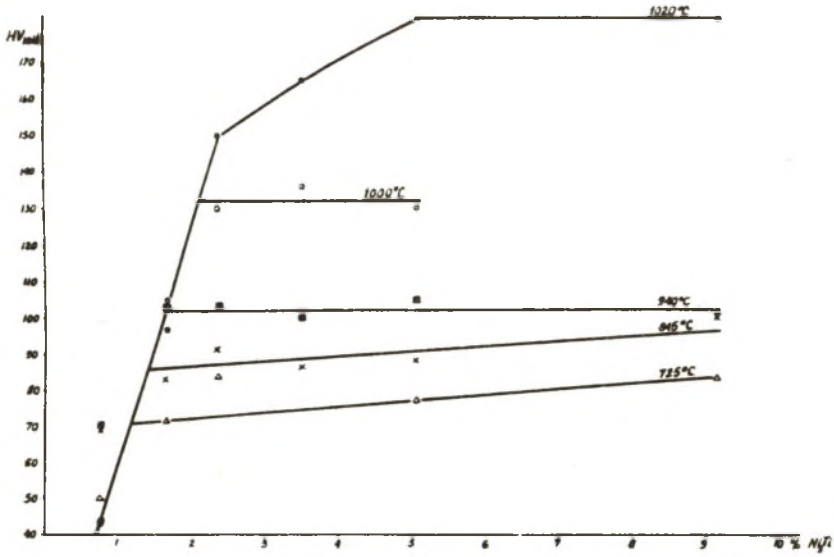
2.5. Omówienie wyników

Z przedstawionej analizy zależności mikrostruktury badanych stopów w postaci lanej od teoretycznej zawartości Ni_3Ti oraz faktu występowania w stopach o zawartości 5,66% i więcej Ni_3Ti wydzieleń pierwotnych drugiej fazy wynika, że oba składniki stopowe tworzą ze sobą eutektykę. Badania mikroskopowe stopów w stanie równowagi potwierdziły, że skład tej eutektyki wynosi 5,35±0,3% Ni_3Ti. Temperaturę jej topnienia wyznaczono metodą dilatometryczną, ponieważ próby wyznaczenia jej metodą różnicowej analizy termicznej nie dały rezultatów wskutek bardzo gwałtownego utleniania się tych stopów w temperaturach zbliżonych do solidusu. Badania dilatometryczne stopów o składzie bliskim eutektycznego (rys. 20) wykazały ,że temperatura topnienia eutektyki wynosi 1060±5°C.

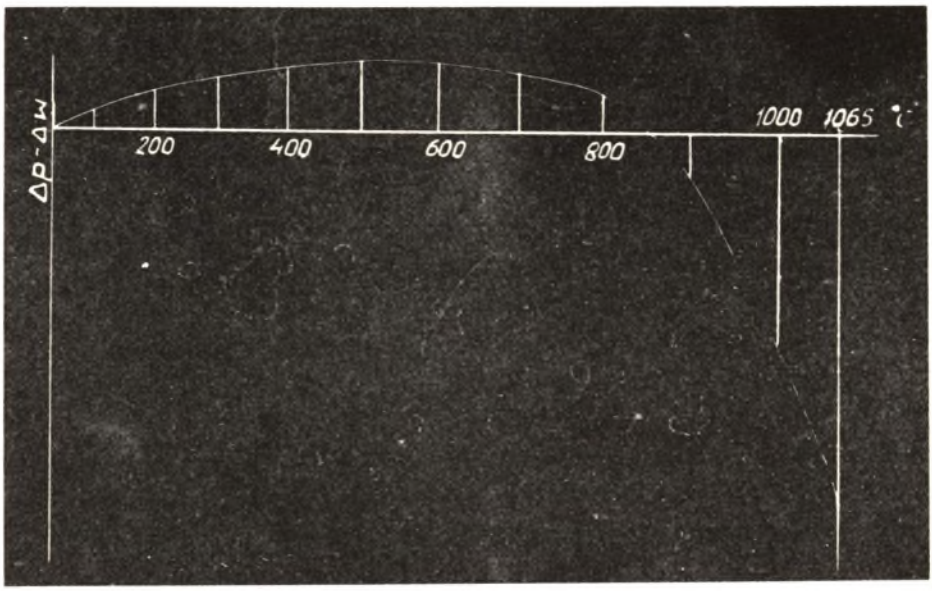
Analiza fazowa badanych stopów wykazała, że są one w zależności od zawartości dodatków stopowych oraz postaci i stanu, jedno- lub dwufazowe. Jedną z faz jest roztwór stały niklu i tytanu w miedzi. Określenie rodzaju drugiej fazy było znacznie utrudnione.

Badania rentgenowskie, zarówno stopów jak i tej fazy, wyizolowanej elektrolitycznie ze stopu wykazały, że posiada ona sieć Ni_3Ti heksagonalną, gęsto upakowaną. Potwierdziły to wyniki badań składu chemicznego w mikroobszarach. Ilościowe pomiary zawartości poszczególnych składników stopu w porównaniu z obrazem mikroskopowym wykazały, że dla każdego wydzielenia następuje wzrost zawartości niklu i tytanu oraz równoczesne zmniejszenie zawartości miedzi. Wielkość bezwzględna tych zmian zależy jednak także od wielkości badanego wydzielenia, bowiem w przypadku małych jego wymiarów w płaszczyźnie zgładu następuje także emisja promieniowania charakterystycznego pierwiastków z otaczającej go powierzchni. Dlatego też, jako odzwierciedlający rzeczywisty skład chemiczny drugiej fazy przyjęto jedynie wynik uzyskany dla dużego wydzielenia (ekstremum 4, tabl. 4).

Celem sprawdzenia czy pozostałe drobne wydzielenia są tą samą fazą co duże, oparto się na następującym rozumowaniu: wzbudzenie się mikroobszarów osnowy wokół małych wydzieleń



Rys. 19. Zależność twardości stopów miedź - nikiel - tytan od zawartości Ni_3Ti i temperatury przesycania



Rys. 20. Krzywa dilatometryczna stopu CuNi7Ti2 (9,17% Ni_3Ti)

zmienia w sposób mniej więcej jednakowy wyliczoną dla nich zawartość niklu i tytanu. Zatem stosunek zawartości obu pierwiastków powinien być stały i odpowiadać wartości analogicznego stosunku dla Ni_3Ti. W tablicy 4 podano wartość tego stosunku obliczoną dla poszczególnych ekstremów. Waha się ona w granicach 0,251-0,300, co w porównaniu z teoretyczną wartością 0,272 dla Ni_3Ti, stanowi bardzo dobrą zgodność, bowiem dla pozostałych związków wartości tego stosunku wynoszą: 0,816 dla NiTi i 1,632 dla $NiTi_2$. Wyniki te świadczą zatem, że drugą fazą jest związek Ni_3Ti. Pozostał jednakże do wyjaśnienia fakt obecności miedzi w ziarnach Ni_3Ti wykazany zarówno przez obserwację powierzchni próbki w promieniowaniu charakterystycznym miedzi jak i pomiar koncentracji poszczególnych składników stopowych w dużym wydzielaniu (ekstremum 4, tabl. 4).

Istnieje kilka tłumaczeń tego zjawiska, które można podzielić na dwie grupy:

a) stwierdzona zawartość miedzi w ziarnach Ni_3Ti jest spowodowana technologicznymi lub mechanicznymi warunkami przygotowania próbki;

b) drugą fazą jest w rzeczywistości kompleksowy związek międzymetaliczny $(Ni, Cu)_3Ti$.

Na podstawie szczegółowej analizy składu chemicznego wydzieleń drugiej fazy (tabl. 4) nie można było wykluczyć jednej z tych możliwości. Dopiero badania składu chemicznego wydzieleń drugiej fazy wyizolowanych elektrolitycznie ze stopu o zawartości 9,17% Ni_3Ti studzonego z 1020°C wykazały, że istotnie zawierają one ok. 9% miedzi. Drugą fazą jest zatem międzymetaliczny związek kompleksowy $(Ni, Cu)_3Ti$ o sieci przestrzennej Ni_3Ti. Mikrotwardość tego roztworu wtórnego ζ, przy obciążeniu 10 p, wynosi ok. 440HV.

Badania metalograficzne i pomiary twardości stopów oraz roztworu stałego niklu i tytanu w miedzi pozwoliły na ustalenie granicznej rozpuszczalności obu dodatków stopowych w miedzi, przy ich stosunku odpowiadającym związkowi Ni_3Ti, która wynosi:

	Badania mikroskopowe	Interpolacja pomiarów twardości
w 1045°C	>3,51% Ni_3Ti	-
w 1020°C	2,34 - 5,05% Ni_3Ti	3,51 - 5,05% Ni_3Ti
w 1000°C	1,64 - 2,34% Ni_3Ti	2,10% Ni_3Ti
w 940°C	1,64 - 2,34% Ni_3Ti	1,65% Ni_3Ti
w 845°C	0,75 - 1,64% Ni_3Ti	1,40% Ni_3Ti
w 725°C	< 1,64% Ni_3Ti	1,15% Ni_3Ti
w 20°C	< 0,75% Ni_3Ti	-

W badanym zakresie stwierdzono dużą zgodność wyników badań metalograficznych oraz pomiarów twardości. Metodą pomiaru twardości nie można było dokładniej wyznaczyć granicznej rozpuszczalności w temperaturze 1020°C, ponieważ była to najwyższa temperatura przesycania wszystkich badanych stopów.

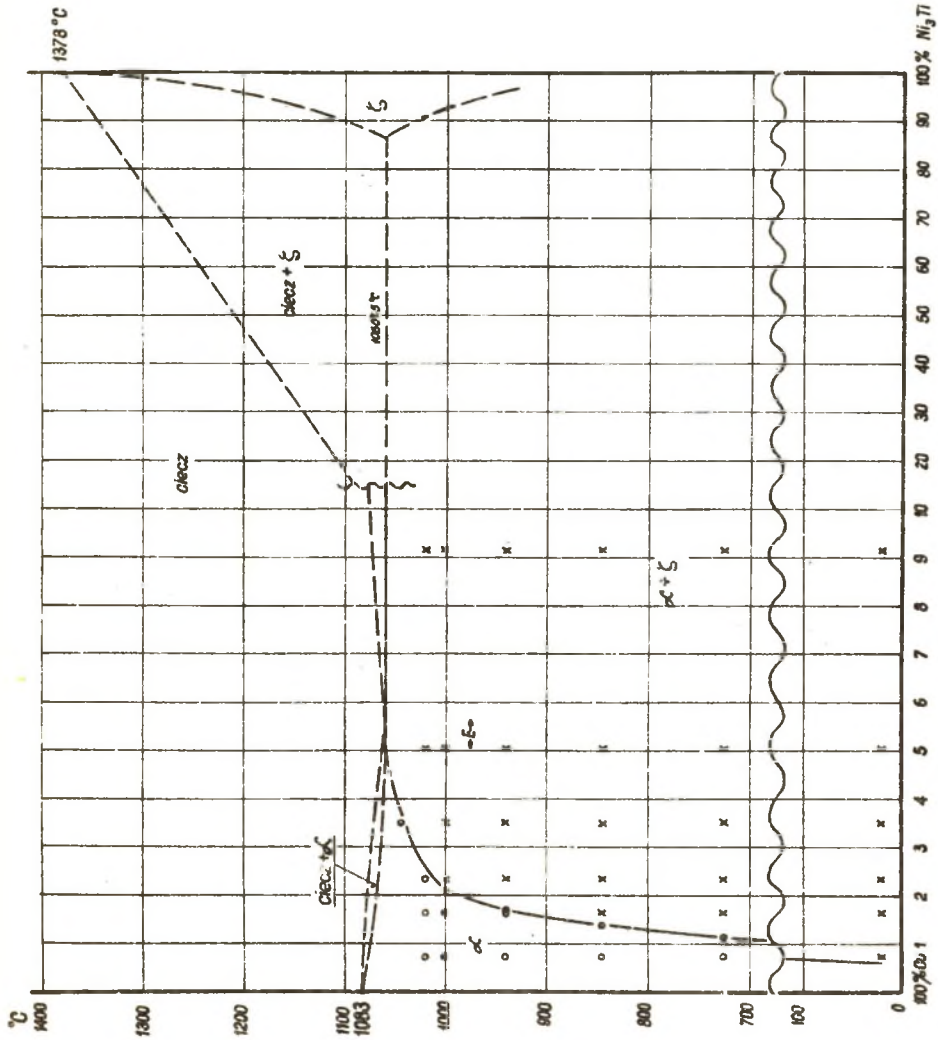
Po przesycaniu stopów z 725°C nie dało się jednoznacznie określić czy stop o zawartości 0,75% Ni_3Ti jest jedno - czy dwufazowy. Metodą pomiaru twardości wyznaczono graniczną rozpuszczalność w tej temperaturze jako równą 1,15% Ni_3Ti i tę wartość przyjęto przy wyznaczaniu wykresu układu.

Wyznaczenie maksymalnej granicznej rozpuszczalności w temperaturze eutektycznej było niemożliwe ze względu na brak próżniowego urządzenia do różnicowej analizy termicznej. Można jedynie stwierdzić, że jest ona większa od 3,51% Ni_3Ti, a mniejsza od eutektycznej zawartości Ni_3Ti wynoszącej $5,35 \pm 0,3\%$. Zestawienie omówionych wyników pozwoliło na opracowanie układu pseudodwuskładnikowego Cu-Ni_3Ti (rys. 21).

2.6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań stopów miedzi z dodatkiem niklu i tytanu w stosunku atomowym 3:1 odpowiednio, wynikają następujące stwierdzenia:

1. W pseudodwuskładnikowym układzie równowagi Cu-Ni_3Ti (rys. 21) po stronie miedzi występuje jednorodny obszar fazy α



Rys. 21. Wykres układu równania Cu-Ni_3Ti

Badania metalograficzne: o – stop jednofazowy, x – stop dwufazowy; pomiary twardości: o – graniczna rozpuszczalność Ni_3Ti w miedzi

- roztworu stałego granicznego niklu i tytanu w miedzi o zmniejszającej się z temperaturą rozpuszczalności. Poza linią granicznej rozpuszczalności, w kierunku Ni_3Ti, rozciąga się obszar mieszaniny faz $\alpha + \zeta$, zaś po stronie Ni_3Ti istnieje jednorodny obszar fazy ζ - roztworu wtórnego na osnowie Ni_3Ti, ograniczony od strony miedzi. Faza ζ powstaje wskutek substytucji atomów niklu atomami miedzi w związku Ni_3Ti, przy zachowaniu sieci tego związku - heksagonalnej gęsto upakowanej. Twardość fazy ζ wynosi ok. 440 HV.

2. W omawianym układzie powstaje eutektyka złożona z ziarn granicznego roztworu stałego niklu i tytanu w miedzi oraz kompleksowego związku międzymetalicznego $(Ni,Cu)_3Ti$. Skład chemiczny eutektyki wynosi 5,35± 0,3% Ni_3Ti, a temperatura topnienia 1060+ 5°.

3. Faza ζ wydziela się w badanych stopach w postaci pierwotnej z cieczy, składnika eutektyki oraz w postaci wtórnych wydzieleń z granicznego roztworu stałego niklu i tytanu w miedzi. Wydzielenia eutektyczne i wtórne mają kształt bądź to drobnych globulitów, bądź też płytek.

4. Przewiduje się zastosowanie stopów miedź - nikiel - tytan na elementy sprężyste lub przewodzące prąd elektryczny w przemyśle elektrycznym i elektronicznym.

LITERATURA

[1] Saarivirta M.J., Cannon H.S.: Metal Progress 76, 1959, 81.

[2] Hodge W.: Journal of Metals 9. 1957. 408.

[3] Burghardt W., Schubert K.: Zeitschrift für Metallkunde 50. 1959. 196.

[4] Voce E.; Metalurgia 57. 1958. 3.

[5] Voce E.: Metalurgia 61. 1960. 363.

[6] Laue O.: Abhandl. Inst. Metallhütt. Elektrochem. Techn. Hochsch. Aachen. 1. 1916. 21. wg 8.

[7] Hunter A.M., Bacon J.W.: Trans.Am.Electrochem. Soc. 37. 1920, 520.wg 8.

[8] Hansen M., Anderko K.: Constitution of binary alloys. New York 1958.

[9] Mariann V.: Ann. Phys. 7. 1937. 459. wg 10.

[10] Bozorth R.: Fierromagnetizm. Moskwa 1956.

[11] Vogel R., Wallbaum H.J.: Archiv f.Eisenhüttenwesen 12. 1938/39. 299.

[12] Laves F. Wallbaum H.J.: Zeitschrift f. Krystalographie A 101. 1939. 78.

[13] Laves F., Wallbaum H.J.: Naturwissenschaften 27, 1939. 674.

[14] Wallbaum H.J.: Archiv f. Eisenhüttenwesen 14. 1940/41. 521.

[15] Taylor A., Floyd R.W.: Acta Crystallographica 3. 1950. 285.

[16] Duwez P., Taylor J.I.: Transactions AIMME. 188. 1950. 1173.

[17] Long J.R., Hayes E.T., Root D.C., Armentront C.E.: U.S. Bur. Mines Rep. Invest. nr 4463. 1949. wg 8.

[18] Mc Quillan A.D.: Journal Instutute of Metals 80. 1952. 363.

[19] Taylor A. Floyd R.W.: Journal Institute of Metals 80. 1952. 577.

[20] Margolin H., Ence E., Nielsen J.P.: Transactions AIMME. 197.1953. 243.

[21] Poole D.M., Hume-Rothery W.: Journal Institute of Metals 83. 1954/55. 473.

[22] Prjachina Z.L.: Trudy Instituta Mietałłurgii im. A.A. Bajkowa Moskwa 1957. Str. 119.

[23] Trzebiatowski W.: Struktura metali, Warszawa 1953, str. 132.

[24] Wendorff Z.: Metaloznawstwo z obróbką cieplną. Łódź 1964, str. 144.

[25] Gorelik S.S., Rastorgujew Ł.N., Skakow Ju.A.: Rentgienograficzeskij i elektronograficzeskij analiz mietałłow - Moskwa 1963.

[26] Joszt K.: Układ pseudodwuskładnikowy Cu-Ni_3Ti. Rozprawa doktorska. Promotor prof. F. Staub, Biblioteka Katedry Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1965 (niepublikowana).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Cu-Ni_3Ti

Резюме

Проведены исследования фазового состава сплавов медь-никель-титан с переменным суммарным содержанием никеля и титана при постоянном атомном соотношении Ni/Ti = 3/I.

Изучена система Cu-Ni_3Ti, в частности установлена пограничная линия растворимости никеля и титана в меди и определены координаты эвтектики.

PSEUDOBINARY SYSTEM $Cu-Ni_3$ Ti

Summary

Phase composition of copper-nickel-titanium alloys was inwestigated. Alloys had a various summary contents of nickel and titanium, but a constant atomic relation between them e.g. Ni/Ti = 3/1. A pseudobinary system $Cu-Ni_3Ti$, in particular limit of nickel and titanium solubility in copper and autectic coordinates were determined.