

УДК 669.017

А. М. Сторчак^{1*}, Т. Я. Великанова¹, Л. В. Артюх¹, М. А. Турчанін²,
П. Г. Агравал², В. М. Петюх¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, відділ фізичної хімії неорганічних матеріалів, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

²Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра технологій та обладнання ливарного виробництва, вул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна

*e-mail: asyASF@bigmir.net

ПОВЕРХНЯ ЛІКВІДУСА І ДІАГРАМА ПЛАВКОСТІ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ni–Ti–Zr В БАГАТІЙ НА НІКЕЛЬ ОБЛАСТІ СКЛАДІВ

За результатами експериментального дослідження побудовано проєкцію поверхні ліквідуса і діаграму плавкості потрійної системи Ni–Ti–Zr в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Поверхня складається із чотирьох полів первинної кристалізації – твердих розчинів <Ni>, <Ni₃Ti>, <Ni₅Zr> і <Ni₇Zr₂>. Температура ліквідуса знижується від обмежуючих подвійних систем у потрійну до мінімальної 1182 °C у точці Ni_{84,5}Ti_{7,9}Zr_{7,6} складу потрійної евтектики L_{E1} ↔ <Ni> + <Ni₃Ti> + <Ni₅Zr>. Встановлено також координати інваріантних точок на поверхні ліквідуса у фазових рівновагах: L_{U1} + <Ni₇Zr₂> ↔ <Ni₅Zr> + <Ni₃Ti₂> – Ni_{83,0}Ti_{8,5}Zr_{8,5} – 1190 °C; l_{E3} ↔ Ni + Ni₅Zr – Ni_{87,4}Ti_{4,5}Zr_{8,1}, 1187 °C; l_{E2} ↔ Ni₃Ti + Ni₇Zr₂ – Ni_{76,3}Ti_{13,2}Zr_{10,5}, 1288 °C.

Ключові слова: система Ni–Ti–Zr, первинна кристалізація, евтектика, ліквідус.

Багатокомпонентні сплави на основі системи Ni–Ti відомі як корозійностійкі високотемпературні матеріали, які володіють привабливою комбінацією механічних, хімічних і фізичних властивостей і використовуються як конструкційні і функціональні матеріали різнобічного призначення. Потрійні сплави системи Ni–Ti–Zr привертають увагу, зокрема, у зв'язку зі здатністю до кристалізації в аморфному стані при відносно малих швидкостях охолодження, тобто вони володіють здатністю до утворення т. зв. об'ємних аморфних сплавів. Тому будова діаграми стану системи Ni–Ti–Zr в області плавлення / кристалізації становить особливий інтерес. Проте, до останнього часу для цієї температурної області фазові рівноваги залишаються недостатньо з'ясованими. Експериментальні результати, отримані у 90-і роки [1-6] стосуються лише концентраційної області від 0 до 50% (ат.) Ni. При більшому вмісті нікелю фазові рівноваги досліджені при температурах 800, 1000 і 1200 °C [7-8], відповідно, а також на поверхні солідуса [9]. Результати цих експериментальних робіт, а також термодинамічного розрахунку [10], в цілому задовільно узгоджуються між собою лише для підсистеми Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Авторами [9], виходячи із даних про будову поверхні солідуса, зроблено висновки про фазові рівноваги за участю рідкої фази в підсистемі Ni–NiTi–NiZr, представлені у вигляді реакційної схеми. Склад рідкої фази в інваріантних рівновагах, на відміну від твердих фаз, залишається невідомим. Поверхня ліквідуса експериментально не досліджена.

Метою цієї роботи є побудова проєкції поверхні ліквідуса і діаграми плавкості потрійної системи Ni–Ti–Zr в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ за експериментальними даними про структуру і температури фазових перетворень сплавів у литому і відпаленому станах.

Діаграми стану подвійних обмежуючих систем прийнято за [11, 12] для Ni–Ti і за [13] для Ni–Zr (рис. 1).

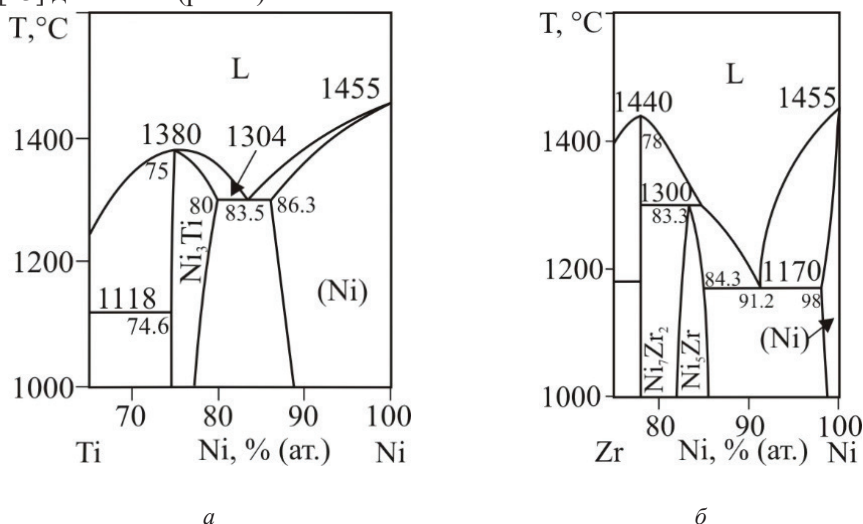


Рис. 1. Діаграми стану подвійних обмежуючих систем: а – Ni–Ti [11] і [12]; б – Ni–Zr [13] при вмісті нікелю понад 65 і 75% (ат.) відповідно.

Fig. 1. Binary phase diagrams: а) – Ni–Ti [11] and [12]; б) – Ni–Zr [13] at nickel content above 65 і 75% (at.) respectively.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сплави отримано дуговою плавкою в захисному середовищі аргону високої чистоти марки “А” із вихідних компонентів наступної чистоти: електролітичного нікелю (99,8% (мас.) Ni), додатково очищеного переплавом у дуговій печі, йодидних титану (99,94% (мас.) Ti) і цирконію (99,96% (мас.) Zr) із використанням безвитратного вольфрамового електроду. Для досягнення однорідності за хімічним складом зливки масою 10 г переплавляли кілька разів, перевертаючи. Оскільки втрати маси при плавці не перевищували 0.1%, склад сплавів прийнято за шихтою. Швидкість охолодження на поду дугової печі $\leq 10^2$ °C/хв. Структуру сплавів досліджено методами растрової (сканувальної) електронної мікроскопії і локального рентгеноспектрального аналізу (СЕМ/ЛРСА) на приладі Superprobe JXA–8200 фірми “JEOL”. Температуру фазових перетворень визначили методом диференційного термічного аналізу (ДТА) із використанням датчика зі струнною термопарою вольфрам/ВР-20 конструкції Ю. О. Кочержинського [14] на литих та відпалених зразках масою від 0.5 до 1.0 г у захисному середовищі гелію високої чистоти марки “А”. Тиглі із хімічно чистих Al₂O₃ або Sc₂O₃. Швидкість нагріву /

оохолодження 20 °С/хв. Зразки відпалені при температурах на 30-70 °С нижчих від температур солідуса впродовж 10 год у вакуумних електричних печах опору у захисному середовищі аргону та оохоложені з піччю зі швидкістю ~3°С/с [9].

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено сплави 10 складів (табл. 1) із області концентрацій Ni–Ni₃Ti–Ni₇Ti₂. Склад сплавів вибрано, виходячи із будови поверхні солідуса за [9], таким чином, щоб охопити області співіснування у рівновагах всіх стабільних на солідусі фаз (рис. 2).

Таблиця 1

Первинно кристалізовані фази, евтектична складова литих сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr за даними СЕМ/ЛРСА

Table 1

Primary phases, eutectic component of as-cast alloys in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr system according to SEM / EPMA data

Сплав		Склад структурної складової сплаву, % (ат.)							
№	Склад, % (ат.)	Первинно кристалізована фаза				Закристалізована рідина			
		фаза	Ni	Ti	Zr	евтектика	Ni	Ti	Zr
38	Ni ₈₂ Ti ₁₈	⟨Ni ₃ Ti⟩	77.7	22.3	-	e ₁	-	-	-
36	Ni ₇₆ Ti ₁₆ Zr ₈	⟨Ni ₃ Ti⟩	74.9	21.5	3.6	e ₂ (max)	75.9	12.8	11.3
27	Ni _{77.7} Ti ₁₅ Zr _{7.3}	⟨Ni ₃ Ti⟩	76.0	21.0	3.0	e ₂	76.8	11.0	12.2
28	Ni ₈₂ Ti ₁₅ Zr ₃	⟨Ni ₃ Ti⟩	77.2	22.1	0.7	E ₁	84.7	7.6	7.7
32	Ni _{86.5} Ti _{3.5} Zr ₁₀	⟨Ni ₅ Zr⟩	82.9	0.8	16.3	e ₃ (max)	86.9	4.6	8.5
29	Ni ₉₁ Zr ₉	-	-	-	-	e ₄	91.1	-	8.9
3	Ni _{77.2} Ti ₄ Zr _{18.8}	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.2	1.0	21.8	e ₂ (max)	75.5	14.2	10.3
4	Ni ₇₇ Ti ₇ Zr ₁₆	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.2	1.6	21.2	e ₂ (max)	75.5	13.7	10.8
6	Ni ₇₉ Ti ₄ Zr ₁₇	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.8	1.0	21.2	E ₁	84.6	8.3	7.0
5	Ni _{82.5} Ti ₆ Zr _{11.5}	⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	77.3	1.8	20.8	E ₁	84.1	8.7	7.2

Для побудови проєкції поверхні ліквідуса використано дані металографічного дослідження структури литих сплавів методами СЕМ / ЛРСА, а також дані про температури фазових рівноваг, отримані методом ДТА на зразках як у литому, так і у відпаленому станах (табл. 2–3). Характерні мікроструктури (у відбитих електронах) і криві диференційного термічного аналізу наведені на рис. 3–5.

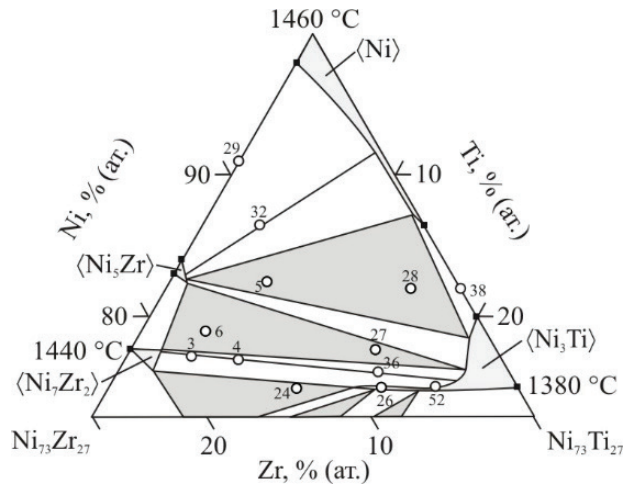


Рис. 2. Фазові рівноваги на поверхні солідуса підсистеми Ni–Ni₃Ti– Ni₇Zr₂ [9] і склад досліджених сплавів

Fig. 2. Phase equilibria on the solidus surface in the Ni–Ni₃Ti– Ni₇Zr₂ [9] subsystem and the composition of the investigated alloys

Таблиця 2

Температури початку і закінчення плавлення литих і відпалених при субсолідусних температурах сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr за даними ДТА

Table 2

Melting temperatures of as-cast and annealed at subsolidus temperatures alloys in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Zr subsystem according to DTA data

№	Сплав Склад, % (ат.)	T, °C			
		Литі		Після субсолідусного відпалу*	
		Початок плавлення	Точка повернення	Початок плавлення	Точка повернення
38	Ni ₈₂ Ti ₁₈	1309	1353	1307	1349
36	Ni ₇₆ Ti ₁₆ Zr ₈	1285	1338	1277	1325
27	Ni _{77.7} Ti ₁₅ Zr _{7.3}	1198	1318	1190	1312
28	Ni ₈₂ Ti ₁₅ Zr ₃	1180	1309	1180	1299
32	Ni _{86.5} Ti _{3.5} Zr ₁₀	1190	1245	1187	1259
29	Ni ₉₁ Zr ₉	1170	1212	1180	1209
3	Ni _{77.2} Ti ₄ Zr _{18.8}	1258	1416	1274	1409
4	Ni ₇₇ Ti ₇ Zr ₁₆	1273	1376	1288	1373
6	Ni ₇₉ Ti ₄ Zr ₁₇	1206	1413	1191	1379
5	Ni _{82.5} Ti ₆ Zr _{11.5}	1180	1295	1185	1289

*) Температуру ліквідуса прийнято за точкою повернення останнього термічного ефекту на термічній кривій нагріву (згідно з [9]).

*) Liquidus temperature is accepted by the return point on the thermal heating curve (according to [9]).

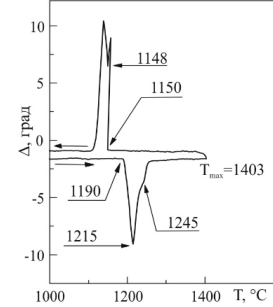
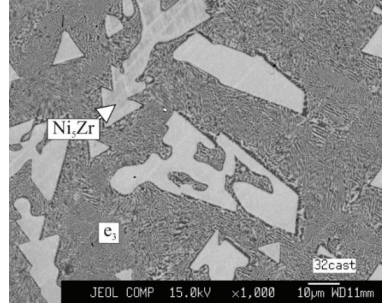
Таблиця 3

Склад рідкої фази у інваріантних трифазних і чотирифазних процесах плавлення / кристалізації сплавів системи Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti

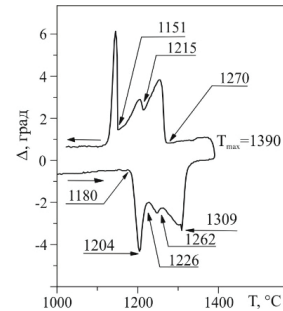
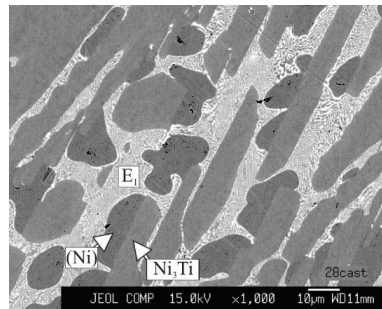
Table 3

Liquid phase composition in the invariant three- and four-phase melting / crystallization processes of alloys in the Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti system

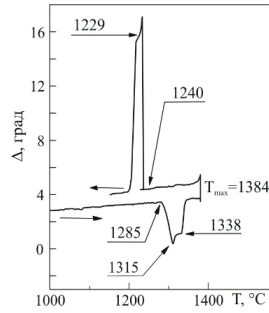
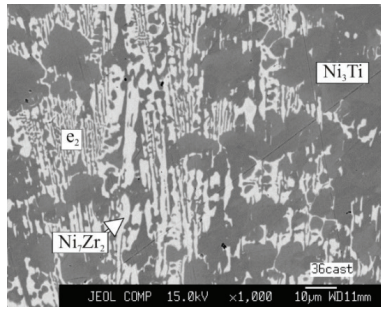
Інваріантний процес	Тип	T, °C	Склад рідкої фази, % (ат.)			Коментар
			Ni	Ti	Zr	
L ↔ ⟨Ni⟩ + ⟨Ni ₃ Ti⟩	e ₁	1307	-	-	-	(ц.р.)
		1304	83.5	16.5	-	[13]
L ↔ ⟨Ni ₃ Ti⟩ + ⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩	e ₂ (max)	1288	76.3	13.2	10.5	(ц.р.)
L ↔ ⟨Ni⟩ + ⟨Ni ₅ Zr⟩	e ₃ (max)	1187	87.4	4.5	8.1	(ц.р.)
L ↔ ⟨Ni⟩ + ⟨Ni ₅ Zr⟩	e ₄	1170	91.0	-	9.0	(ц.р.)
		1170	91.0	-	9.0	[13]
L + ⟨Ni ₇ Zr ₂ ⟩ ↔ ⟨Ni ₅ Zr⟩ + ⟨Ni ₃ Ti⟩	U ₁	1190	83.0	8.5	8.5	(ц.р.)
		1066	82.3	9.6	8.1	[10]
L ↔ ⟨Ni⟩ + ⟨Ni ₅ Zr⟩ + ⟨Ni ₃ Ti⟩	E ₁	1182±2	84.5	7.9	7.6	(ц.р.)
		1062	82.9	9.4	7.7	[10]



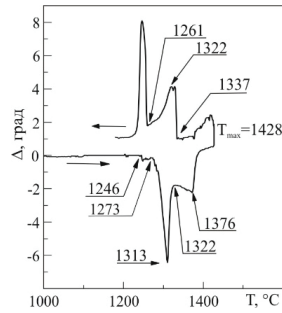
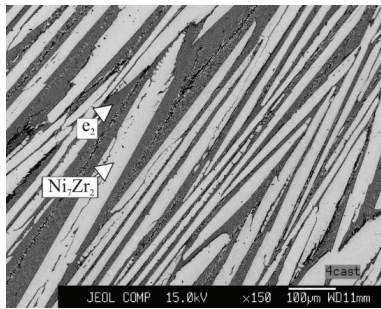
a



б



б



в

Рис. 3. Мікροструктура у відбитих електронах і криві диференційного термічного аналізу литих сплавів: а) $Ni_{86.5}Ti_{3.5}Zr_{10}$ (№ 32); б) $Ni_{82}Ti_{15}Zr_3$ (№ 28); в) $Ni_{76}Ti_{16}Zr_8$ (№ 36); г) $Ni_{77}Ti_7Zr_{16}$ (№ 4); E_1 – евтектика $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle + \langle Ni_3Ti \rangle$; e_2 – евтектика $\langle Ni_3Ti \rangle + \langle Ni_7Zr_2 \rangle$; e_3 – евтектика $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle$

Fig. 3. Microstructure in reflected electrons and curves of differential thermal analysis of as-cast alloys: а) $Ni_{86.5}Ti_{3.5}Zr_{10}$ (№ 32); б) $Ni_{82}Ti_{15}Zr_3$ (№ 28); в) $Ni_{76}Ti_{16}Zr_8$ (№ 36); г) $Ni_{77}Ti_7Zr_{16}$ (№ 4); E_1 – eutectic $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle + \langle Ni_3Ti \rangle$; e_2 – eutectic $\langle Ni_3Ti \rangle + \langle Ni_7Zr_2 \rangle$; e_3 – eutectic $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle$

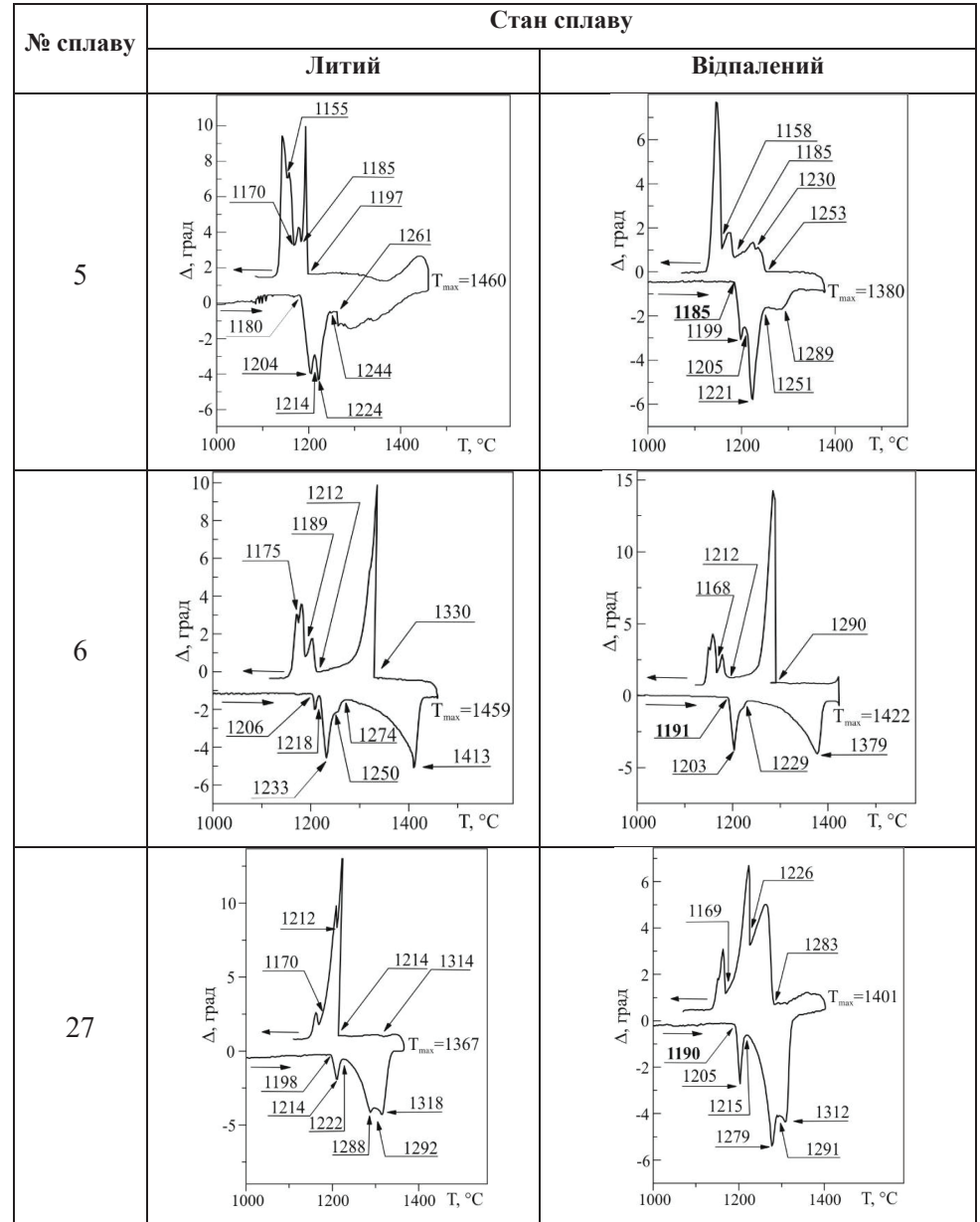


Рис. 4. Криві диференційного термічного аналізу литих і відпалених сплавів № 5, 6 та 27.

Fig. 4. Curves of differential thermal analysis of as-cast and annealed alloys № 5, 6 and 27.

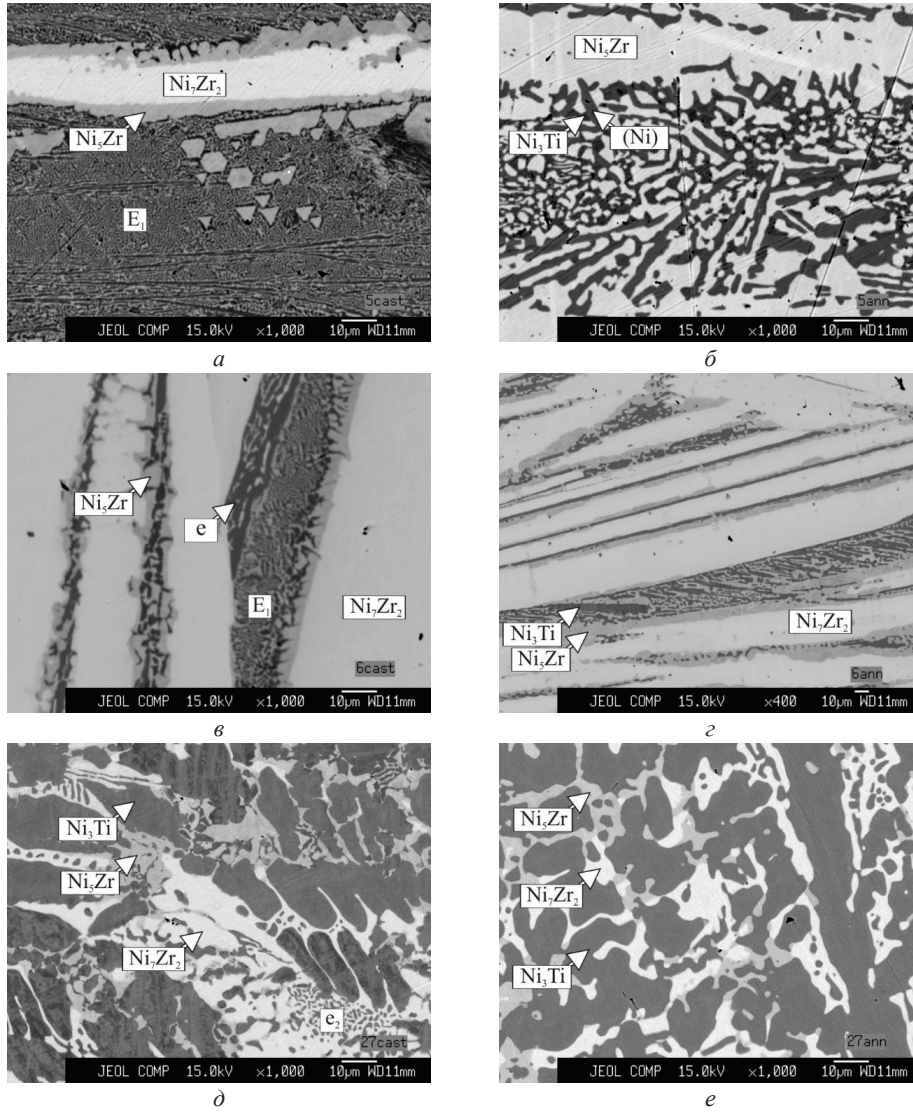


Рис. 5. Мікроструктура у відбитих електронах литих і відпалених сплавів:
 а) $Ni_{82.5}Ti_6Zr_{11.5}$ (№ 5) литий; б) $Ni_{82.5}Ti_6Zr_{11.5}$ (№ 5) 1150 °C / 8 год.;
 в) $Ni_{79}Ti_4Zr_{17}$ (№ 6) литий; г) $Ni_{79}Ti_4Zr_{17}$ (№ 6) 1130 °C / 10 год.;
 д) $Ni_{77.7}Ti_{15}Zr_{7.3}$ (№ 27) литий; е) $Ni_{77.7}Ti_{15}Zr_{7.3}$ (№ 27) 1160 °C / 10 год.;
 E_1 – евтектика $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle + \langle Ni_3Ti \rangle$; e, e_2 – евтектика $\langle Ni_3Ti \rangle + \langle Ni_7Zr_2 \rangle$.

Fig. 5. Microstructure in reflected electrons of as-cast and annealed alloys:
 а) $Ni_{82.5}Ti_6Zr_{11.5}$ (№ 5) as-cast; б) $Ni_{82.5}Ti_6Zr_{11.5}$ (№ 5) 1150 °C / 8 h;
 в) $Ni_{79}Ti_4Zr_{17}$ (№ 6) as-cast; г) $Ni_{79}Ti_4Zr_{17}$ (№ 6) 1130 °C / 10 h;
 д) $Ni_{77.7}Ti_{15}Zr_{7.3}$ (№ 27) as-cast; е) $Ni_{77.7}Ti_{15}Zr_{7.3}$ (№ 27) 1160 °C / 10 h;
 E_1 – eutectic $\langle Ni \rangle + \langle Ni_3Zr \rangle + \langle Ni_3Ti \rangle$; e, e_2 – eutectic $\langle Ni_3Ti \rangle + \langle Ni_7Zr_2 \rangle$.

За даними структурних досліджень первинно кристалізовані фази у потрійних сплавах, як і очікувалось, виходячи із будови поверхні солідуса, представлені твердими розчинами на основі нікелю і подвійних сполук, які кристалізуються із розплаву за діаграмами стану систем Ni–Ti та Ni–Zr у згаданій області концентрацій, а саме $\langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$, $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$.

Кристалізація всіх досліджених зразків завершується утворенням евтектичної матриці. Однорідну – у межах металографічного шліфа – високодисперсну структуру евтектики $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$ (e_4 у табл. 1, 3 і на рис. 6 згідно позначень у реакційній схемі [9]), демонструє двокомпонентний литий сплав $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{18}$ (№ 29), підтверджуючи літературні дані про будову діаграми стану системи Ni–Zr [13].

Первинно-кристалізовані дендрити твердих розчинів $\langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$, $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ у зразках $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_{3.5}\text{Zr}_{10}$ (№ 32, рис. 3а), $\text{Ni}_{82}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_3$ (№ 28, рис. 3б), $\text{Ni}_{76}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_8$ (№ 36, рис. 3в), спостерігаються на тлі високодисперсних евтектик e_3 , E_1 і e_2 (табл. 1), відповідно, або розмежовані евтектичними прошарками, як, наприклад, у двофазних $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на солідусі сплавів $\text{Ni}_{77.2}\text{Ti}_4\text{Zr}_{18.8}$ (№ 3) та $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4, рис. 3г), що залежить від співвідношення вмісту структурних складових. Фазовий склад евтектик у литих сплавах №№ 29, 32, 28, 3, 4 і 36 відповідає положенню точок складу сплавів на поверхні солідуса (рис. 2). Десятигодинний відпал зразків при субсолідусних температурах викликає лише певне укрупнення евтектичної структури, не змінюючи фазового складу. Практично не відрізняється вигляд ДТА-кривих для зразків у литому (рис. 3) і відпаленому станах, також близькі температури початку і кінця плавлення литих і термооброблених зразків (табл. 2). Із цих фактів можна зробити висновок, що процес кристалізації відбувається за сценарієм, близьким до рівноважного, і, таким чином, склад евтектик у литих зразках (табл. 1) можна розглядати як такий, що відповідає твердо-рідким рівновагам у потрійній системі.

Координати інваріантних точок на поверхні ліквідуса у конгруентних процесах плавлення/кристалізації зведені у табл. 3. Склад потрійної евтектики E_1 ($L_E \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$) і її температуру 1182 °C прийнято за результатом усереднення значень, отриманих на литих зразках сплавів №№ 28, 5 і 6, у литій структурі яких вона спостерігається (рис. 3б, 5а, 5в), а температуру – за результатом усереднення температур солідуса сплавів № 28 і № 5, які трифазні $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ на поверхні солідуса (рис. 5б).

Евтектичний спосіб кристалізації двофазних $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ сплавів №№ 3, 4 і 36, як згадано вище, підтверджено даними металографічного дослідження литих зразків. Температура квазібінарної евтектики – $e_2(\text{max})$ ($L_e \leftrightarrow \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$) 1288 °C прийнята за даними для сплаву $\text{Ni}_{77}\text{Ti}_7\text{Zr}_{16}$ (№ 4), який серед досліджених сплавів двофазної області $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ має найвищу температуру солідуса (табл. 2).

Висновок про існування температурного максимуму на лінійчастій поверхні солідуса $\langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Zr} \rangle$ [9] було зроблено, виходячи із невеликого перевищення (на 5–10 °C) температури початку плавлення відпаленого зразка $\text{Ni}_{86.5}\text{Ti}_3\text{Zr}_{10}$ (№ 32) відносно евтектик e_4 у подвійному сплаві системи Ni–Zr, з одного боку, і E_1 у потрійних, з другого. Існування максимуму підтверджено при дослідженні литого зразка. Дані вимірів його температури початку плавлення не відрізняються від

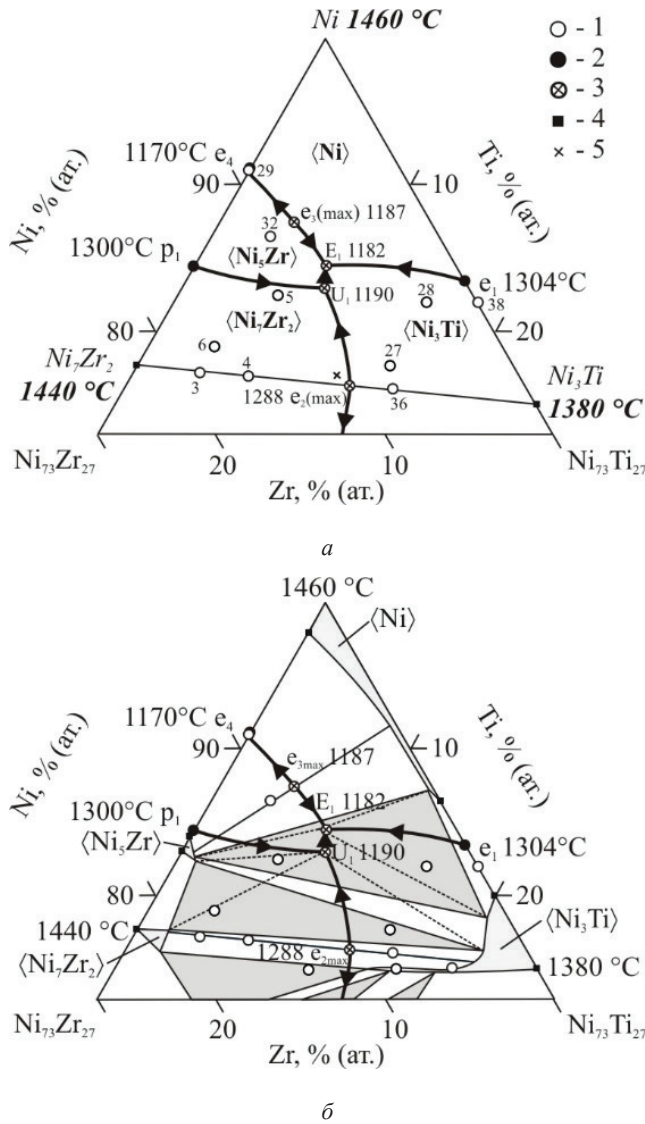


Рис. 6. Діаграма стану підсистеми Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂: а) проекція поверхні ліквідуса і б) діаграма плавкості: 1 – склад досліджених сплавів; інваріантні точки на поверхні ліквідуса: 2 – за літературними даними (див. рис. 1), 3 – за даними цієї роботи; 4 – точки конгруентного плавлення фаз та максимальної розчинності за літературними даними (див. рис. 1); 5 – метастабільна евтектика e₂ у сплаві №27.

Fig. 6. Alloy phase diagram of the Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ subsystem: а) liquidus surface projection and б) melting diagram: 1 – alloy composition; invariant points on the liquidus surface: 2 – after the literature data (see Fig. 1), 3 – after the present work data; 4 – points of congruent melting of the phases and the maximum solubility after the literature data (see Fig. 1); 5 – metastable eutectic e₂ in the alloy No. 27.

таких для відпаленого стану (табл. 2). Таким чином, точки складу сплаву і евтектики повинні належати до виродженого конодного трикутника інваріантної рівноваги $L_e \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle [e_3(\text{max})]$, який співпадає із лінією через ці точки. За даними ЛРСА для литого зразка склад квазібінарної евтектики $e_3(\text{max})$ становить $\text{Ni}_{87,4}\text{Ti}_{4,5}\text{Zr}_{8,1}$, а температура – 1187 °С (дані для гомогенізованого підсолідусним відпалом зразка (табл. 1 і 2).

Надійна інформація про склад рідкої фази в інваріантних процесах спільної кристалізації твердого розчину на основі нікелю із суміжними фазами $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (e_1 , E_1 , $e_3(\text{max})$ і e_4) дозволила окреслити межі існування поля первинної кристалізації цієї фази по моноваріантних лініях e_1E_1 і $E_1e_3(\text{max})e_4$, відповідно, як показано на рис. 6а. А із факту перетину цих кривих у точці E_1 впливає необхідність існування третьої моноваріантної рівноваги – конгруентної спільної кристалізації фаз $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (e), яка передуює кристалізації потрійної евтектики. Утворення останньої підтверджено даними металографічного дослідження структури литого сплаву $\text{Ni}_{79}\text{Ti}_4\text{Zr}_{17}$ (№ 6) (рис. 5е). На фото мікроструктури литого зразка ясно видно кайму, утворену двофазною сумішшю $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$, яка обволікає поверхню первинно виділених дендритів $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$, на межі із колоніями потрійної евтектики, або лежить у міжзеренному просторі. Як потрійна евтектика (за хімічним складом і температурою плавлення) кристалізуються залишки розплаву, перенасиченого нікелем (табл. 1). Мікроструктура відпаленого сплаву візуально подібна такій для литого стану (рис. 5з). Проте, за даними ЛРСА і ДТА в результаті відпалу зникає $\langle \text{Ni} \rangle$ ізоколоній E_1 і зразок набуває рівноважного фазового складу $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ (рис. 2). Після відпалу у сплаві зберігаються залишки первинних дендритів $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ і суміш $\langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$, в той час як колонії потрійної евтектики перетворюються на дисперсну двофазну суміш $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ (рис. 5з). Сплав досягає стану рівноваги – $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ – на поверхні солідуса при 1190 °С.

Протяжність моноваріантної кривої e обмежена точками складу рідкої фази у процесах чотирифазних інваріантних рівноваг – E_1 , відомого складу, і U_1 – інконгруентного перехідного типу $L_U + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$. Склад рідини U_1 , на відміну від евтектик, не може бути визначеним безпосередньо методом ЛРСА. Його оцінено за перетином моноваріантних кривих p_1U_1 і $e_2(\text{max})U_1$, які обмежують поле первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ (рис. 6). У першому випадку, який стосується розташування кривої p_1U_1 , враховано, що вміст нікелю у точці перетину не може виходити за межі значень від 77 (у фазі $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ для сплаву № 5) до 84,5 % (ат.) (у евтектиці E_1) (табл. 1, 3). У другому (стосовно кривої $e_2(\text{max})U_1$) – що співвідношення вмісту титану і цирконію у евтектиці e_2 незначно зменшується із підвищенням вмісту нікелю: від ~13/11 (при 75,5 % (ат.) Ni) у сплавах № 3, 4 і 36 до 11/12 при ~77,0 % (ат.) Ni у метастабільній евтектиці e_2 , невеликі вкраплення якої наявні у литому сплаві № 27 (табл. 1, рис. 5д).

Із отриманим таким способом складом рідкої фази $U_1 - \text{Ni}_{83,0}\text{Ti}_{8,5}\text{Zr}_{8,5}$ – добре узгоджуються висновки про характер і послідовність реакцій, що мають місце при кристалізації сплавів № 5 і № 6, які впливають із даних про мікроструктури останніх у литому стані і їх аналізу з точки зору будови діаграми плавкості, як показано на рис. 6б.

В процесі первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ при охолодженні розплаву сплаву № 6 фігуративна точка складу рідкої фази, скочуючись по поверхні первинної кристалізації цієї фази у напрямку зниження температури, досягає поверхні солідуса у точці U_1 (при 1190 °C), або близько до неї, оскільки склад сплаву лежить практично на коноді, спільній для трикутників $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + U_1 + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ і $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + U_1 + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (рис. 6б). За умов рівноважного процесу при цій температурі повинна розпочатись і завершитись реакція $L_{U_1} + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$. В результаті перенасичення рідини нікелем внаслідок незавершеності реакції U_1 фігуративна точка рідини котиться далі по кривій U_1E_1 і досягає нарешті складу евтектики E_1 , метастабільної у цьому литому сплаві.

За виглядом мікроструктури литого зразка сплаву № 5 (рис. 5а) при взаємодії розплаву із первинними зернами $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на їх поверхні утворюється фаза $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$. Остання випадає також із розплаву безпосередньо із утворенням добре огранених зерен. Тобто, фігуративна точка рідкої фази, досягаючи моноваріантної кривої $L + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle \leftrightarrow \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$ (p_1U_1), перетинає її і опиняється в полі первинної кристалізації фази $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$. При подальшому охолодженні склад рідкої фази досягає точки E_1 , у якій і закінчується кристалізація сплаву, який у литому стані містить чотири твердих фази – $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni} \rangle$. Відпал під солідусом призводить до зникнення фази $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ шляхом її повного «перетворення» у $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle$; сплав досягає стану рівноваги, $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ на поверхні солідуса (рис. 5б) при $1182 \pm 2^\circ\text{C}$.

Незважаючи на те, що у мікроструктурі литого зразка немає слідів інконгруентного процесу утворення суміші $\langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle$ за рахунок взаємодії розплаву із первинними зернами $\langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle$ (U_1) або спільної конгруентної кристалізації цих фаз (е), термічні ефекти на ДТА-кривих явно свідчать про протікання цих процесів і при нагріві, і при охолодженні як литих, так і відпалених зразків сплаву № 5 (рис. 4). Ефекти початку плавлення демонструють “подвоєння вершин” у точках повернення, відображаючи ефекти процесів E_1 і U_1 , які всього на 20 °C відрізняються за температурами.

Таким чином, мікроструктура литих сплавів і дані ДТА знаходять адекватну інтерпретацію з точки зору будови діаграми плавкості підсистеми Ni–Ni₇Zr₂–Ni₃Ti, підтверджуючи адекватність реакційної схеми [9]. Дані про структуру литих сплавів потрійної системи в області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ узгоджуються із реакційною схемою потрійної системи для дослідженої області складів, побудованою за даними про фазові рівноваги на поверхні солідуса [9]. Цікавим є те, що топологія проєкції поверхні ліквідуса, побудованої нами за експериментальними даними, є подібною до розрахованої у роботі [7]. Проте, розраховані температури інваріантних чотирифазних рівноваг є суттєво (на 100°C) нижчими від експериментально визначених (табл. 3). Можливо, що розбіжність пов’язана із завищеною стабільністю рідкої фази, прийнятою у термодинамічному описі системи. І в цьому може критися одна із можливих причин кардинальної відмінності трактовки будови діаграми стану Ni–Ti–Zr у центральній області складів підсистеми Ni₃Ni–Ni₇Zr₂–NiZr–NiTi в області рівноваг за участю рідкої фази, в прогнозній роботі [10], від отриманих пізніше експериментальних даних.

ВИСНОВКИ

1. Вперше за результатами експериментального дослідження побудовано проєкцію поверхні ліквідуса потрійної системи Ni–Ti–Zr у концентраційній області Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂.

2. Встановлено склад рідкої фази в інваріантних рівновагах:

$E_1: L_{E1} \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle - \text{Ni}_{84.5}\text{Ti}_{7.9}\text{Zr}_{7.6}$ при 1182 °С;

$e_2(\text{max}): l_{e2} \leftrightarrow \langle \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \rangle + \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle - \text{Ni}_{76.3}\text{Ti}_{13.2}\text{Zr}_{10.5}$ при 1288 °С;

$e_3(\text{max}): l_{e3} \leftrightarrow \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle - \text{Ni}_{87.4}\text{Ti}_{4.5}\text{Zr}_{8.1}$ при 1187 °С;

$U_1: L_{U1} + \text{Ni}_7\text{Zr}_2 \leftrightarrow \langle \text{Ni}_3\text{Ti} \rangle + \langle \text{Ni}_5\text{Zr} \rangle - \text{Ni}_{83.0}\text{Ti}_{8.5}\text{Zr}_{8.5}$ при 1190 °С.

3. Побудовано діаграму плавкості. Отримані дані про структуру литих сплавів і температури початку їх плавлення узгоджуються із висновками щодо інваріантних рівноваг в області плавлення / кристалізації сплавів, таким чином, підтверджують реакційну схему за [9].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А.* Строение сплавов Ti-Zr-Ni в области 0-50 % Ni при 700 °С // Докл. Акад. Наук УССР. А. – 1988. – Т. 2. – С. 79-143.
2. *Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А., Доматырко З.Г.* Строение сплавов системы Ti-Zr-Ni по сечению TiNi-ZrNi // *Металловедение*. – 1989. – Т. 6. – С. 85-88.
3. *Молоканов В.В., Чеботников В.Н., Ковнеристый Ю.К.* Структура и свойства сплавов системы Ti-Zr-Ni по сечению Ti₂Ni-Zr₂Ni в аморфном и кристаллическом состоянии // *Изв. АН СССР, Неорг. матер.* – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 61-65.
4. *Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А.* Проекция поверхности солидуса системы Ti-Zr-Ni в области Ti-TiNi-ZrNi-Zr // *Металлы*. – 1990. – Т. 6. – С. 191-196.
5. *Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А.* Поверхность ликвидуса и схема кристаллизации сплавов системы Ti-Zr-Ni, содержащих до 50 % Ni // *Порошковая металлургия*. – 1991. – Т. 8. – С. 49-54.
6. *Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А.* Проекция поверхности солидуса и реакции при кристаллизации сплавов системы Ti-Zr-Ni в области Ti-TiNi-ZrNi-Zr // *Металлы*. – 1992. – Т. 6. – С. 138-143.
7. *Yeh M.-C., Li J.L., Lo P.J., Hsieh K.-C.* Phase equilibrium in the Ni-Ti-Zr system at 800 °C // *J. Phase Equilib.* – 2014. – Vol. 35, N 2. – P. 157-162. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MJ200742>
8. *Liu X.J., Huang L., Yang S.Y., Huang Y.X., Zhang J.B., Li J., Zhu J.H., Jiang H.X., Wang C.P.* Experimental investigation of isothermal sections (1000, 1200 °C) in the Ni-Ti-Zr system // *J. Phase Equilib.* – 2015. – Vol. 36, N 5. – P. 414-421. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0386-2>
9. *Сторчак А.М., Великанова Т.Я., Артюх Л.В., Грицив А.В., Турчанін М.А., Агравал П.Г., Петюх В.М.* Фазові рівноваги і фазові перетворення при високих температурах в сплавах потрійної системи Ni-Ti-Zr при вмісті нікелю 50–100% (ат.) // *Порошкова металлургия*. – 2019. – № 3/4. – С. 111-123.
10. *Tokunaga T., Matsumoto S., Ohtani H., Hasebe M.* Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System. // *Mater. Trans.* – 2007. – Vol. 48, N 2. – P. 89-96. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
11. *Murray J.L.* Ni-Ti (Nickel-Titanium) // *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* / Ed. P. Nash – ASM International, 1991. – P. 342-355.
12. *Bellen P., Kumar H., Wollants P.* Thermodynamic Assessment of the Ni-Ti Phase Diagram // *Z. Metallkd.* – 1996. – Vol. 87, N 12. – P. 972-978. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
13. *Binary Alloy Phase Diagrams: handbook in 3 vols., 2nd ed.* / Eds. T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak. – Ohio (USA): ASM International Materials Park. – 1990. – 3589 p.
14. *Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А., Василенко В.И.* Аппарат для ДТА с термодатчиком до 2200 °С // *Диаграммы состояния металлических систем* / Под ред. Н. В. Агеева, О. С. Иванова. – М.: Наука. – 1971. – С. 245-249.

Стаття надійшла до редакції 29.07.2019

**А. М. Сторчак^{1*}, Т. Я. Великанова¹, Л. В. Артюх¹, М. А. Турчанин²,
П. Г. Агравал², В. М. Петюх¹**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, відділ фізичної хімії неорганічних матеріалів, ул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна.

²Донбасська державна інженерно-технічна академія, кафедра технологій і обладнання литейного виробництва, ул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна, *e-mail: asyaf@bigmir.net

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА И ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ni–Ti–Zr В БОГАТОЙ НА НИКЕЛЬ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ

По результатам экспериментального исследования построена проекция поверхности ликвидуса и диаграмма плавкости трійной системы Ni–Ti–Zr в области Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂. Поверхность состоит из четырех полей первичной кристаллизации – твердых растворов (Ni), (Ni₃Ti), (Ni₅Zr) и (Ni₇Zr₂). Температура ликвидуса понижается от ограничивающих двойных систем в трійную до минимальной 1182 °C в точке Ni_{84.5}Ti_{7.9}Zr_{7.6} состава трійной эвтектики L_{E1} ↔ (Ni) + (Ni₃Ti) + (Ni₅Zr). Установлены также координаты инвариантных точек на поверхности ликвидуса в фазовых равновесиях: L_{U1} + (Ni₇Zr₂) ↔ (Ni₃Zr) + (Ni₃Ti₂) – Ni_{83.0}Ti_{8.5}Zr_{8.5}, 1190 °C; l_{e3} ↔ Ni + Ni₃Zr – Ni_{87.4}Ti_{4.5}Zr_{8.1}, 1187 °C; l_{e2} ↔ Ni₃Ti + Ni₇Zr₂ – Ni_{76.3}Ti_{13.2}Zr_{10.5}, 1288 °C.

Ключевые слова: система Ni–Ti–Zr, первичная кристаллизация, эвтектика, ликвидус.

**A. M. Storchak^{1*}, T. Ya. Velikanova¹, L. V. Artyukh¹, M. A. Turchanin²,
P. G. Agraval², V. M. Petyukh¹**

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Department of Physical Chemistry of Inorganic Materials, 3 Krzhizhanovsky Str. 03680 Kyiv, Ukraine,

²Donbass State Engineering Academy, welding technology department, 72 Akademichna Str., 84313 Kramatorsk, Donetsk region, Ukraine, *e-mail: asyaf@bigmir.net

LIQUIDUS SURFACE AND MELTING DIAGRAM OF THE TERNARY Ni–Ti–Zr SYSTEM IN RICH IN NICKEL AREA OF CONTENTS

Multicomponent alloys based on Ni–Ti system known as high-temperature corrosion-resistant materials that have an attractive combination of mechanical, chemical and physical properties and are used as structural materials and functional diversification purposes. The ternary alloys of the Ni–Ti–Zr system attract attention, in particular, due to their ability to crystallize in an amorphous state at relatively low cooling rates, that is, they have the ability to form so-called bulk amorphous alloys. Literature data concern phase equilibria in the ternary system are rather limited. The system was studied in temperature interval from 700 °C to the liquidus surface in the concentration range from 0 to 50% (at.) Ni by Eremenko with co-authors (1988-1992). There is the only work in the solid / liquid equilibria region with a nickel content of more than 50% (at.) – Liu X.J. et al (2015) – isothermal sections at 1000 and 1200 °C, that does not give an idea about crystallization processes. Besides in our previous work the solidus surface projection was constructed. In present work we present the results about the phase equilibria in the melting / crystallization region in the concentration range from 75 to 100% (at.) Ni.

The arc-melting alloys were studied by scanning electron microscopy with electron probe microanalysis (SEM / EPMA) and differential thermal analysis (DTA).

Based on the results of the experimental study the liquidus surface projection and the melting diagram of the ternary one Ni–Ti–Zr system in the region Ni–Ni₃Ti–Ni₇Zr₂ are constructed. The liquidus surface consists of four fields of primary crystallization – solid solutions of ⟨Ni⟩, ⟨Ni₃Ti⟩, ⟨Ni₅Zr⟩ and ⟨Ni₇Zr₂⟩. The liquidus temperature decreases from the bounding binary systems to the ternary one to a minimum at 1182 °C at the point Ni_{84.5}Ti_{7.9}Zr_{7.6} of the ternary eutectics composition L_{e1} ↔ ⟨Ni⟩ + ⟨Ni₃Ti⟩ + ⟨Ni₅Zr⟩. The invariant point coordinates on liquidus surface were established: L_{U1} + ⟨Ni₇Zr₂⟩ ↔ ⟨Ni₅Zr⟩ + ⟨Ni₃Ti⟩ – Ni_{83.0}Ti_{8.5}Zr_{8.5}, 1190 °C; l_{c3} ↔ Ni + Ni₅Zr – Ni_{87.4}Ti_{4.5}Zr_{8.1}, 1187 °C; l_{c2} ↔ Ni₃Ti + Ni₇Zr₂ – Ni_{76.3}Ti_{13.2}Zr_{10.5}, 1288 °C.

Keywords: Ni–Ti–Zr system, primary crystallization, eutectics, liquidus.

REFERENCES

1. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *The Structure of Ni-Zr-Ti Alloys in the Region of 0–50% Ni at 700 °C*. *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, Fiz. Met. Tekh.*, 1988, vol. 2, pp. 79–143. (in Russian).
2. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A., Domatyрко Z.G. *Constitution of the Ternary Ni-Zr-Ti Alloys along the TiNi-ZrNi Section*. *Izv. V.U.Z. Tsvetn. Metall.*, 1989, vol. 6, pp. 85–88. (in Russian).
3. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N., Kovneristy Yu.K. *The Structure and Properties of Alloys of the Cross Section Ti₂Ni-Zr₂Ni of the System Ti-Ni-Zr in the Amorphous and Crystalline State*. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorganic. Mater.*, 1989, vol 25, no 1, pp. 61–65. (in Russian).
4. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Projection of the Solidus Surface of the Ternary System Ti-Ni-Zr in the Region Ti-TiNi-ZrNi-Zr*. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Metall.* 1990, vol. 6, pp. 191–196. (in Russian).
5. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Liquidus Surface and Solidification Scheme for Alloys of the System Ti-Ni-Zr Containing up to 50% Ni*. *Poroshk. Metall.*, 1991, vol. 8, p 49–54.
6. Eremenko V.N., Semenova E.L., Tretyachenko L.A. *Projection of the Solidus Surface and Reactions During Solidification of Ti-Ni-Zr Alloys in the Ti-TiNi-ZrNi-Zr Region*. *Russ. Akad. Nauk Metall.*, 1992, vol. 6, pp. 138–143. (in Russian).
7. Yeh M.-C., Li J.L., Lo P.J., Hsieh K.-C. *Phase equilibrium in the Ni-Ti-Zr system at 800 °C*. *J. Phase Equilib.*, 2014, vol. 35, no 2, pp. 157–162. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MJ200742>
8. Liu X.J., Huang L., Yang S.Y., Huang Y.X., Zhang J.B., Li J., Zhu J.H., Jiang H.X., Wang C.P. *Experimental investigation of isothermal sections (1000, 1200 °C) in the Ni-Ti-Zr system*. *J. Phase Equilib.*, 2015, vol. 36, no 5, pp. 414–421. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0386-2>
9. Storčak A.M., Velikanova T.Ya., Artyukh L.V., Grytsiv A.V., Turchanin M.A., Agraval P.G., Petyukh V.M. *Phase Equilibria and Phase Transformations at High Temperature in the alloys of ternary Ni–Ti–Zr system with a Nickel Content of 50–100% (at.)* *Poroshkova Metalurgiya*, 2019, no 3/4, pp. 111–123. (in Ukrainian).
10. Tokunaga T., Matsumoto S., Ohtani H., Hasebe M. *Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System*. *Mater. Trans.*, 2007, vol. 48, no 2, pp. 89–96. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
11. Murray J.L. *Ni-Ti (Nickel-Titanium)*. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* / Ed. P. Nash. ASM International, 1991, pp. 342–355.
12. Bellen P., Kumar H., Wollants P. *Thermodynamic Assessment of the Ni-Ti Phase Diagram*. *Z. Metallkd.*, 1996, vol. 87, no 12, pp. 972–978. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.89>
13. *Binary Alloy Phase Diagrams*: handbook in 3 vols., 2nd ed. Eds. T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak. Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1990, 3589 p.
14. Kocherzhinsky Yu.A., Shishkin E.A., Vasilenko V.I. *Equipment for DTA with the thermocouple sensor to 2200 °C*. Ed. by N.V. Ageeva, O.S. Ivanov. Moscow, Nauka, 1971, pp. 245–249 (in Russian).