

УДК 669.1:539.219.3

ХИМИЯ

С. Г. ФЕДОТОВ, Г. Н. РОНАМИ, К. М. КОНСТАНТИНОВ

ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ И ВЗАИМООТНОШЕНИЕ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 17 V 1971)

В одной из первых работ по титановым сплавам Гонзер (¹) отнес вольфрам, наряду с Mo, Nb, Ta, к элементам, образующим с титаном непрерывный ряд β -твердых растворов. Взаимоотношение титана с этими металлами он схематически выразил одинаковой диаграммой β -изоморфного типа. Корнилов (²) также указывал на возможность полного смешивания титана и вольфрама в β -области. Однако в результате экспериментального изучения Майкусом с сотрудниками (³) была построена диаграмма равновесия системы Ti—W эвтектоидного типа с ограниченной растворимостью вольфрама в β -Ti. Позднее эвтектоидный вариант был подтвержден Багаряцким с сотрудниками (⁴) и другими исследователями (⁵). По данным (³) при температуре эвтектоидного превращения $700\text{--}725^\circ$ в β -Ti растворяется около 9 ат. % (28 вес. %) W. Наибольшая растворимость в β -Ti, отвечающая температуре перитектической реакции (1880°), составляет ~ 21 ат. % (50 вес. %) W.

Диаграмма эвтектоидного типа вошла, как известно, во многие справочники по титановым сплавам и диаграммам состояния. Тем не менее, вопрос о взаимоотношении титана с вольфрамом, по-видимому, еще нельзя считать решенным. Обращалось внимание (¹³) на то, что упругие свойства закаленных сплавов титана с вольфрамом в зависимости от состава изменяются аналогично закономерностям, полученным ранее для сплавов β -изоморфных систем Ti—V, Ti—Nb, Ti—Ta, Ti—Mo и, наоборот, отличаются от закономерностей, характерных для титановых сплавов с эвтектоидообразующими элементами (^{6, 7}). Весьма показателен, по нашему мнению, факт образования в закаленных сплавах титана с вольфрамом так называемой α'' -фазы. Эта фаза образуется, как известно, в сплавах Ti всех изоморфных систем; в то же время ни в одной системе с эвтектоидообразующими элементами α'' -фаза не обнаружена. Поэтому система Ti—W, если и принадлежит к эвтектоидному типу, то в этом ряду ее следовало бы рассматривать в виде исключения.

В последнее время Руди и Виндиш (⁸) опубликовали новые экспериментальные данные, иллюстрирующие образование неограниченных β -твердых растворов в системе Ti—W и их биводальный распад ниже 1280° в некоторой области составов. Фазовое равновесие при температурах ниже 1000° они не изучали.

Таким образом, и прямые результаты исследования взаимодействия Ti с W (⁸) не согласуются с принятым вариантом диаграммы и указывают на необходимость дальнейшего изучения системы Ti—W.

В настоящей работе сделана попытка методом локального рентгено-спектрального анализа диффузионных слоев, полученных при отжиге Ti—W пар в интервале температур $1000\text{--}1600^\circ$, установить, во-первых, область распространения β -твердого раствора при высоких температурах и таким путем подойти, хотя бы частично, к решению обсуждаемого вопроса. Во-вторых, данные по распределению Ti и W позволяют рассчитать коэффициенты взаимной диффузии элементов.

Исследование концентрационной зависимости элементов в диффузионных слоях выполнено на установке MS-46. Локальность анализа составляет 1—2 μ , что дает возможность с точностью $\pm 1\%$ определять состав в каждой из точек зоны. При оценке точности определения значений $D_{вз}$ проводили учет случайных и систематических ошибок, принимая во внимание анализ необходимых условий диффузионных экспериментов, проделанный в работе (9). Полная ошибка определения $D_{вз}$ составляет 30—35%.

Диффузионные пары изготавливали путем сварки шайб металлов $d \approx 8$ мм и $h \approx 6$ мм, приведенных в плотный контакт полированными поверхностями и нагревавшихся в специальной вакуумной печи при температуре 1200—1300° в течение 3—5 мин. Шайбы приготавливали из прут-

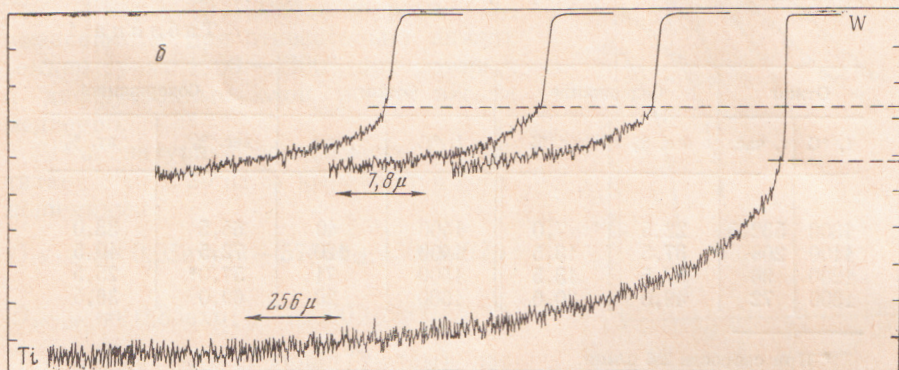


Рис. 1. Кривые характеристического $K_{\alpha 1}$ рентгеновского излучения титана в диффузионных Ti — W слоях после отжига пар при температуре 1400° в течение 120 час.

ков иодидного титана после зонной электроннолучевой очистки и монокристаллического прутка вольфрама.

Диффузионные пары получали кроме того путем расплавления Ti в стаканчиках из монокристаллического W. Стаканчики разрезали на шайбы, которые и подвергали диффузионным отжигам. Расплавляли титан в печи ТВВ-4 при 1700° с выдержкой при этой температуре 10 мин. при разряжении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Перед диффузионным отжигом во избежание возгонки титана все пары плотно запрессовывали в танталовую фольгу.

При 1000° пары отжигали в вакуумированных до 10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах, которые помещали в гнезда, выточенные в специальном массивном блоке из жароупорного сплава. Заданную температуру в печи с блоком поддерживали с точностью $\pm 10^\circ$ с помощью электронного потенциометра. Диффузионный отжиг при 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1600° проводили в печи ТВВ-4. По окончании отжига при 1000° ампулы с образцами разбивали в воде; охлаждение образцов с более высоких температур производили быстрым отключением подводимой к нагревателю мощности.

На прошедших отжиг парах приготавливали металлографический шлиф вдоль направления диффузии. Анализ концентрации титана в диффузионном слое проводили путем регистрации $K_{\alpha 1}$ -излучения, а вольфрама — $L_{\alpha 1}$. Ускоряющее напряжение составляло 20 кв. Скорость передвижения образца относительно электронного зонда варьировали от 7,8 до 510 μ в 1 мин. в зависимости от ширины диффузионной зоны. При построении концентрационных $C - x$ кривых, по данным относительная интенсивность излучения — расстояние, вводили поправки на атомный номер и поглощение характеристического излучения элементами сплава способом, предложенным в работе (10). Вклад флуоресцентного возбуждения в наблюдаемую интенсивность оценивали с учетом данных работы (11).

При взаимной диффузии двух элементов в диффузионной зоне образуются, как известно, только гомогенные фазы. Если эта зона отвечает образованию неограниченных твердых растворов, то изменение состава в ней от одного элемента к другому в зависимости от расстояния описывается непрерывной кривой. В случае двухфазной области межфазовый переход на концентрационной кривой выражается скачком. Его начало и конец соответствуют пределам растворимости элементов в каждой из фаз при данной температуре. Иначе, скачок, выражающий перепад концентрации, отвечает на диаграмме состояния ширине двухфазной области.

В качестве примера на рис. 1 приведена кривая интенсивности характеристического излучения Ti и W в диффузионных слоях настоящего исследования после отжига пар при 1400°. Такой ход кривых выявляется

Таблица 1

Отжиг		Содержание		Отжиг		Содержание	
t, °C	τ, час.	вес. %	ат. %	t, °C	τ, час.	вес. %	ат. %
1000	532,5	22,5	7,0	1400	40	65,5	33,0
1100	208	37,5	13,5	1400	120	72,5	40,5
1200	96	37,5	13,5	1500	71	57,0*	25,5
1300	72	49,0	20,0	1600	20	69,0	36,5

* При скорости 256 м/мин.

также на образцах, отжигавшихся при других температурах независимо от способа приготовления пар. Они свидетельствуют о непрерывном изменении содержания Ti и W в слоях широкой по составу области, что характерно для однофазных β-твердых растворов. Затем в очень узкой части диффузионной зоны, прилегающей к чистому вольфраму, наблюдается довольно резкий излом кривых.

Для указанных ниже условий проведения отжига пар излом отвечает содержанию вольфрама, приведенному в табл. 1. Анализ проводили при относительном движении зонда со скоростью 7,8 м/мин.

Установленные составы, как можно видеть из сопоставления их с диаграммой состояния, значительно превосходят пределы распространения однофазного β-твердого раствора, например для 1300° 49 вес.% W вместо 39% по диаграмме или 72,5 вес.% W вместо 40% для 1400°.

Кроме того, сам излом на кривой в данном исследовании, по-видимому, нельзя еще относить за счет образования новой более богатой вольфрамом фазы, во-первых, потому что при минимальной скорости передвижения образца относительно зонда 7,8 м/мин. выявляется большая протяженность существования (см. рис. 1) исходных однофазных β-твердых растворов. Во-вторых, с увеличением длительности отжига пар, при котором расширяется диффузионная зона, начало излома также смещается в сторону вольфрама. В-третьих, сам излом приходится прямо на чистый вольфрам без каких-либо признаков образования твердого раствора на его основе.

Мы полагаем, что и та малая по ширине неразрешенная нами часть диффузионной зоны, непосредственно примыкающая к чистому вольфраму, представляет собой слои тех же однофазных β-твердых растворов с очень резким изменением в них содержания вольфрама вплоть до чистого металла. Поэтому зондом локальностью в 1—2 м не удастся разрешить состав этой части зоны. Заметим, что аналогичный излом на кривых состав—расстояние при подходе к тугоплавкому компоненту наблюдается при анализе диффузионных слоев всех β-изоморфных систем: Ti—V, Ti—Nb, Ti—Ta и Ti—Mo (12).

Резкое увеличение градиента концентрации в диффузионной зоне этих систем при подходе к тугоплавкому компоненту обусловлено сильным падением коэффициента взаимной диффузии $D_{вз}$ по мере увеличения содержания V, Ni, Ta и Mo в слоях. $D_{вз}$ уменьшается в них на три порядка и более, причем интенсивность понижения $D_{вз}$ в системах находится в близкой связи с уровнем упругих свойств этих элементов.

В этом ряду вольфрам не является исключением, о чем свидетельствуют результаты расчета $D_{вз}$ для системы Ti — W (рис. 2). Особенно резко $D_{вз}$ уменьшается при относительно низких температурах 1000—1200°, при которых и диффузионные слои растут весьма медленно.

Температурная зависимость $D_{вз}$ для титана с 10 и 20 ат. % выражается соотношениями

$$D_{10\%W} = 0,05 \exp((-57500 \pm 4500)/RT);$$

$$D_{20\%W} = 0,85 \exp((-75000 \pm 6000)/RT).$$

Параметры D_0 и Q (ккал/г-атом) рассчитывали методом наименьших квадратов.

В заключение отметим, что в ходе выполнения данной работы иногда в отдельных местах диффузионной зоны микроскопически мы наблюдали новую фазу. Ее отличает более светлый тон и повышенная твердость и хрупкость. Область гомогенности фазы при 1500° простирается примерно от 55 до 60 ат. % W. Ширина двухфазных областей составляет от 40 до 55 ат. % W и от 60 ат. % до почти чистого вольфрама. Эта фаза обнаружилась преимущественно на диффузионных парах, приготовленных расплавлением, т. е. менее чистых условиях проведения опыта.

Результаты локального анализа слоев с плавленным титаном трудно было использовать для расчета $D_{вз}$, поскольку при плавлении наблюдается сквозная диффузия W в Ti.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 V 1971

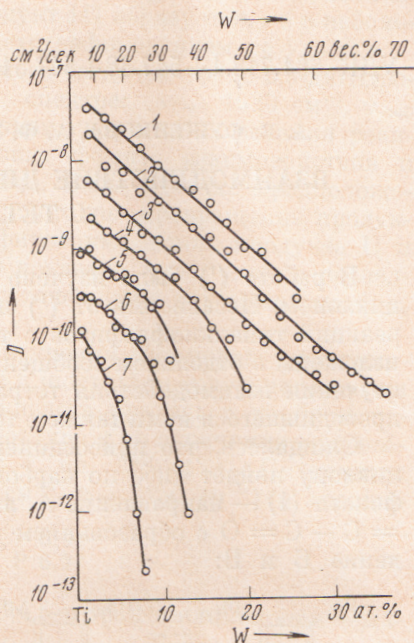


Рис. 2. Коэффициенты взаимной диффузии Ti и W при температурах: 1 — 1600, 2 — 1500, 3 — 1400, 4 — 1300, 5 — 1200, 6 — 1100 и 7 — 1000°

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. W. Gonser, Titanium Alloys, Ind. and Eng. Chem., 42, № 2, 222 (1950).
- ² И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 392. ³ D. J. Maukuth, H. R. Ogden, R. I. Jaffee, Trans. AIME, 197, 231 (1953).
- ⁴ Ю. А. Багаряцкий, Г. И. Носова, Т. В. Тагунова, ЖНХ, 3, в. 3, 777 (1958).
- ⁵ Н. Novotny, E. Parthe et al., Metallkunde, 45, 97 (1954).
- ⁶ С. Г. Федотов, Сборн. Исследования металлов в жидком и твердом состояниях, «Наука», 1964, стр. 207.
- ⁷ С. Г. Федотов, Неорганические материалы, 1, № 10, 1737 (1965).
- ⁸ E. Rudy, St. Win-dish, Trans. AIME, 242, № 5, 953 (1968).
- ⁹ Ю. Э. Угасте, Кандидатская диссертация, М., 1967.
- ¹⁰ И. Б. Боровский, В. И. Рыдник, Зав. лаб., № 10, 1234 (1967).
- ¹¹ J. W. Colby, The Electron Microprobe, N. Y., 1966, p. 95.
- ¹² С. Г. Федотов, М. Г. Чудинов, К. М. Константинов, Физ. мет. и металловед., 27, в. 5, 873 (1969).
- ¹³ С. Г. Федотов, О. К. Белоусов, Е. П. Синодов, Фазовые превращения в сплавах титана с вольфрамом, Докл. на Совещ. по титановым сплавам, М., 1966.