

УДК 669.017.12.+669.295+681.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. МОЛОКАНОВ, П. Б. БУДБЕРГ, С. П. АЛИСОВА

О ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН — ХРОМ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 24 IV 1975)

Применение расчетных методов в ряде случаев позволяет оценить различные экспериментальные данные по диаграммам состояния, а также предвидеть возможность и характер протекания фазовых превращений в интервале температур, где по ряду причин затруднено прямое экспериментальное исследование. С этой целью нами проведен расчет диаграммы Ti—Cr в приближении регулярных растворов с использованием параметров взаимодействия для жидкой, о.д.к. и г.п.у. фаз, полученных из имеющихся экспериментальных данных по этой системе. Диаграмма состояния титан — хром исследована во многих работах, однако имеются разногласия по положению границ фазовых равновесий, по температуре и положению эвтектидной горизонтали и точке эвтектоида, расположению и характеру областей, связанных с полиморфизмом фазы Лавеса TiCr₂.

Расчеты параметров взаимодействия и фазовых границ системы титан — хром проводили на ЭВМ «Минск-22М» согласно алгоритму, предложенному в работе (1), по формулам

$$\Delta G_{Ti}^{i-j} + RT \ln \left(\frac{1-x_j}{1-x_i} \right) + E_j x_j^2 - E_i x_i^2 = 0,$$

$$\Delta G_{Cr}^{i-j} + RT \ln \left(\frac{x_j}{x_i} \right) + E_j (1-x_j)^2 - E_i (1-x_i)^2 = 0,$$

где i и j — индексы, обозначающие рассматриваемое равновесие между о.д.к. (β) и жидкой ($ж$) фазой или г.п.у. (α) и о.д.к. фазой; E_i и E_j — параметры взаимодействия для соответствующих фаз, кал/г-атом; x_i и x_j — атомные доли хрома; T — температура, °К; ΔG^{i-j} — разность термодинамических потенциалов соответствующих модификаций для чистых металлов. Границы области несмешиваемости в о.д.к. фазе рассчитывали по формуле

$$E_\beta (1-2x) = RT \ln \left(\frac{1-x}{x} \right).$$

На первом этапе были рассмотрены опубликованные экспериментальные данные по положению фазовых границ $\alpha/\alpha+\beta$ и $\alpha+\beta/\beta$ в системе титан — хром. Сведения по положению границы растворимости хрома в α -титане ограничены (2-4), однако авторы дают довольно близкие значения предельной растворимости при температуре эвтектидной горизонтали — около 0,5 вес. % (0,46 ат. %) Cr. Эта величина использована нами в расчетах. Сопоставление параметров взаимодействия E_β , вычисленных по результатам различных экспериментальных исследований (3, 5-7) для положения эвтектидной точки и принятой предельной растворимости хрома в α -титане, показывает, что с увеличением чистоты применяемых материалов величина параметра уменьшается от 5110 кал/г-атом (7) до 2900 кал/г-атом (5); при этом параметр E_α также меняется от 8200 до 6300 кал/г-атом. Расчет, в основу которого были положены данные рабо-

ты⁽⁸⁾, в которой положение границ определяли по методу равновесного давления водорода, приводит к большим отрицательным значениям параметров взаимодействия: $E_\beta = -17\,600$ кал/г-атом, $E_\alpha = -10\,900$ кал/г-атом ($T=510^\circ\text{C}$, $x_\beta=0,1$, $x_\alpha=0,003$). Это характеризует склонность системы к упорядочению, однако последнее обстоятельство не соответствует диаграмме состояния, предложенной в этой работе. Значения рассчитанных параметров взаимодействия также в значительной степени зависят от применяемых методик исследования. В частности, при использовании обычных методов закалки значения параметра E_β получаются завышенными, особенно в области малых концентраций хрома. Самые стабильные значения параметров в о.ц.к. и г.п.у. фазах получены из работы⁽⁶⁾ при анализе фазовых границ $\alpha/\alpha+\beta$ и $\alpha+\beta/\beta$ во всем исследованном температурном интервале. Это наиболее тщательное экспериментальное исследование выполнено на высокочистых титане и хrome с использованием метода быстрых закалок, предложенного М. К. Маквиллэн⁽⁹⁾. Значения параметров $E_\alpha=7300$ кал/г-атом и $E_\beta=3900$ кал/г-атом, полученные из работы⁽⁶⁾, использованы нами для проведения дальнейших расчетов по этой системе. Проведенный расчет фазовых границ $\alpha/\alpha+\beta$ и $\alpha+\beta/\beta$ показал полное совпадение с экспериментальными данными⁽⁶⁾, что указывает на возможность описания системы титан—хром в приближении регулярных растворов.

Далее был проведен расчет параметров взаимодействия для жидкой фазы $E_{\text{ж}}$. Использование для расчета экспериментальных фазовых границ, определенных наиболее полно в работах^(10, 11), не дало однозначных результатов, так как разброс экспериментальных точек слишком велик, чтобы достоверно судить о величине и знаке параметра $E_{\text{ж}}$. Поэтому при расчете $E_{\text{ж}}$ нами использовано только положение точки минимума на кривых равновесия β —ж, совпадающее в указанных работах ($T=1400^\circ\text{C}$, $x=0,43$). При этом был получен параметр взаимодействия $E_{\text{ж}}=1000$ кал/г-атом. Следует отметить, что значения параметров для жидкой, о.ц.к. и г.п.у. фаз, вычисленных на основании экспериментальных данных^(6, 10, 11), близки к параметрам, определенным путем теоретического расчета в работе⁽¹⁾.

На основании полученных параметров взаимодействия проведен расчет границ областей существования жидкой и о.ц.к. фаз, показавший хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, полученных в работе⁽¹¹⁾. Далее были рассчитаны границы области $\alpha+\beta$ до 200°C , а также проведен расчет области несмешиваемости, имеющей критическую температуру расслоения $T_{\text{кр}}=708^\circ\text{C}$. Наложение рассчитанных фазовых областей и области, ограничивающей существование фазы Лавеса TiCr_2 (эта область наиболее тщательно определена экспериментально в работе⁽¹²⁾), позволило представить полную диаграмму состояния системы титан—хром (рис. 1). Наличие трех полиморфных модификаций у

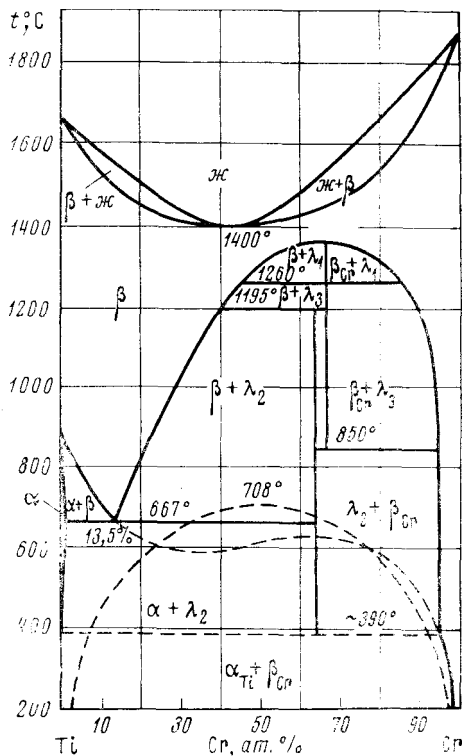


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан—хром

соединения $\text{TiCr}_2 - \lambda_1$ (С14), λ_2 (С15) и λ_3 (С36), установленных в работах (¹³, ¹⁴) и вносящих определенное усложнение в расположение известных фазовых областей, учтено нами при построении диаграммы. Такое рассмотрение в совокупности представленных расчетных и экспериментальных данных позволяет расширить существующие представления о диаграмме состояния системы титан—хром. Пересечение граничных кривых $\alpha-\beta$ и $\beta/\beta+\lambda$ приводит к появлению двух эвтектоидных реакций в сплавах системы; превращение $\beta_{\text{Ti}} \rightleftharpoons \alpha_{\text{Ti}} + \lambda_2$ отражено на всех опубликованных вариантах диаграммы состояния, превращение $\lambda_2 \rightleftharpoons \alpha_{\text{Ti}} + \beta_{\text{Cr}}$ протекает при относительно низких температурах ($\sim 390^\circ$) и поэтому до сих пор не обнаружено экспериментально. Наличие области несмешиваемости, нестабильной в двойной системе титан—хром, необходимо учитывать при исследовании тройных и более сложных систем, включающих указанную двойную, в которых область расслоения может стать стабильной.

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

Поступило
16 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Кауфман, Х. Бернштейн, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, М., «Мир», 1972.
- ² Л. П. Лужников, В. М. Новикова, А. П. Мареев, Металловед. и термич. обработка металлов, № 2, 13 (1963).
- ³ F. B. Cuff, N. I. Grant, C. F. Floe, Trans. AIME, v. 194, 848 (1952).
- ⁴ В. С. Михеев, Т. С. Чернова, Сб.: Титан и его сплавы, № 7, 1962, стр. 68.
- ⁵ P. Duwez, I. L. Taylor, Trans. ASM, v. 44, 495 (1952).
- ⁶ F. Ermanis, P. A. Farrar, H. Margolin, Trans. Met. Soc. AIME, v. 221, № 5, 904 (1961).
- ⁷ R. I. Van Thyne, H. D. Kessler, M. Hansen, Trans. ASM, v. 44, 973 (1952).
- ⁸ А. Д. Маквиллан, М. К. Маквиллан, Титан, Металлургияиздат, 1958.
- ⁹ M. K. McQuillan, J. Inst. of Metals, v. 82, N 9, 433 (1954).
- ¹⁰ В. Н. Свечников, Ю. А. Кочержинский, В. И. Латышева, Сб.: Вопросы физики металлов и металловедения, № 16, 1962, стр. 131.
- ¹¹ С. А. Минаева, П. Б. Будберг, А. Л. Гавзе, Изв. АН СССР, Металлы, № 4, 205 (1971).
- ¹² P. A. Farrar, H. Margolin, Trans. AIME, v. 227, № 6, 1342 (1963).
- ¹³ В. Н. Свечников, М. Ю. Теслюк и др., Докл. АН УССР, сер. А, № 9, 837 (1970).
- ¹⁴ В. Н. Свечников, Ю. А. Кочержинский и др., Сб.: Металлофизика, № 52, 1974, стр. 3.