

Д. Б. ЧЕРНОВ, А. Я. ШИНЯЕВ
член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ

О БИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ В СИСТЕМАХ ТИТАНА С β -ИЗОМОРФНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Распад твердых о.ц.к.-растворов в системах титана с β -изоморфными элементами являлся предметом ряда исследований. Однако большой экспериментальный материал содержит много противоречий, особенно в отношении характера превращений в сплавах, лежащих в средней области составов. Эти противоречия объясняются как трудоемкостью экспериментальных исследований, так и тем, что часто распад β -растворов рассматривают вне зависимости от фазовых равновесий в этих системах. В настоящей работе поставлена цель показать, какие дополнительные факторы необходимо учитывать при рассмотрении процессов распада в системах титана с V, Nb, Mo и W.

Ранее было показано, что фазовые равновесия в системах Ti—V, Ti—Nb и Ti—Mo с хорошим приближением описываются теорией регулярных растворов (^{1, 2}). Рассчитанные фазовые диаграммы в сопоставлении с экспериментальными данными показаны на рис. 1. Для всех трех систем параметры взаимодействия в о.ц.к.-фазе положительны, что и определяет тенденцию к бинодальному распаду в этих системах. Однако рассчитанные области бинодального распада лежат внутри двухфазных ($\alpha+\beta$)-областей и являются мнимыми. Наибольший параметр взаимодействия в о.ц.к.-фазе характеризует систему Ti—Nb, а наименьший Ti—Mo. Соответственно граница мнимой области бинодального распада лежит ближе к границам ($\alpha+\beta$)/ β для системы Ti—Nb. Близость этих границ свидетельствует о малой разности в движущей силе превращений $\beta \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $\beta \rightarrow (\beta_1+\beta_2)$, что при определенных условиях может привести к реализации бинодального типа распада. Это, например, возможно при охлаждении β -твердого раствора в средней области составов до температур 300–500°С, когда диффузионные процессы резко замедляются. В этом случае термодинамически может оказаться более выгодным бинодальный характер распада, причем возможно образование модулированных структур.

Рассмотрим влияние другого фактора — наличия примесей — на склонность к бинодальному распаду. Использование менее чистых сплавов приводит к расширению двухфазной ($\alpha+\beta$)-области и к снижению растворимости в α -фазе (³). В этом случае системы будут характеризовать параметры взаимодействия, большие по абсолютной величине. На рис. 2 для системы Ti—V показано влияние чистоты сплавов на положение фазовых границ. Граница ($\alpha+\beta$)/ β повышается, но одновременно и в большей степени повышается купол бинодальной области. При достаточно большом возрастании параметров взаимодействия купол бинодальной области перекрывает границу ($\alpha+\beta$)/ β и произойдет переход к монотектоидной реакции. Таким образом, увеличение содержания примесей будет все более увеличивать склонность к бинодальному распаду, пока этот процесс не приведет к появлению такого распада в явном виде.

Переход к диаграмме состояния с монотектоидным распадом под влиянием примесей для системы Ti—V экспериментально установлен (⁴). Такой же эффект возможен и для системы Ti—Nb. Система Ti—Mo характеризуется наименьшими параметрами взаимодействия в о.ц.к.-фазе и

наименьшей склонностью к бинальному распаду. Поэтому даже при значительном содержании примесей область бинального распада будет оставаться мнимой. Однако общая тенденция к распаду под влиянием примесей сохранится. Отметим также, что растворимость в α -фазе носит ретроградный характер и максимум растворимости достигается при температуре $\sim 550^\circ \text{C}$. При более низкой температуре распад β -раствора по реакции $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ протекает со все большим обеднением α -фазы легирующим компонентом. В присутствии примесей максимум растворимости достигается

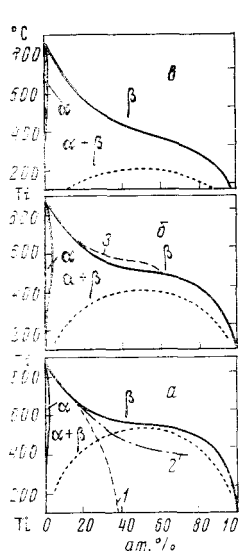


Рис. 1

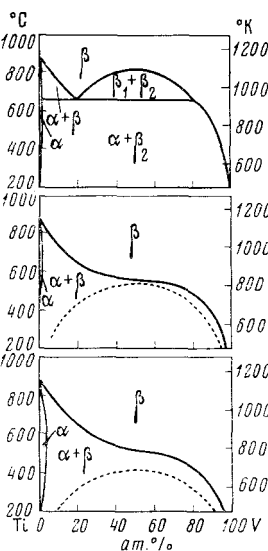


Рис. 2

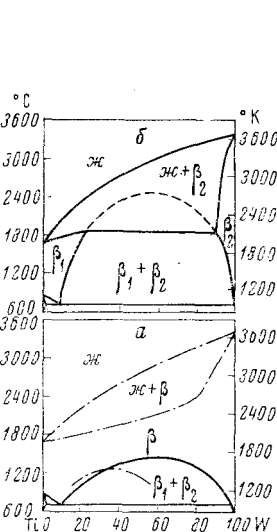


Рис. 3

Рис. 1. Рассчитанные диаграммы состояния систем: Ti - Nb, $B(\text{о.д.к.}) = 3200 \text{ кал/г-ат}$ (а); Ti - V, $B(\text{о.д.к.}) = 2700 \text{ кал/г-ат}$ (б); Ti - Mo, $B(\text{о.д.к.}) = 1900 \text{ кал/г-ат}$ (в). Метастабильные области бинального распада показаны точечными кривыми. Экспериментальные данные 1 - по (8), 2 - по (9), 3 - по (10)

Рис. 2. Система Ti - V. Переход от фазовых равновесий с метастабильной областью бинального распада к монотектоидной реакции под воздействием примесей. Параметр взаимодействия в о.д.к.-фазе последовательно возрастает: 2700, 3200 и 4340 кал/г-ат

Рис. 3. Система Ti - W. Фазовые равновесия в чистых сплавах, $B(\text{о.д.к.}) = 5500 \text{ кал/г-ат}$, $B1(\text{о.д.к.}) = 2000 \text{ кал/г-ат}$ (а) и при высоком содержании примесей (б). Экспериментальные данные по (11)

уже при $\sim 700^\circ$, а при температуре ниже 500° распад β -твердого раствора будет проходить с выделением практически чистого титана.

Система Ti-W отличается от выше рассмотренных систем наличием распада на два о.д.к.-твердых раствора уже для чистых сплавов. Кроме того, из-за значительного различия в величинах сил связи компонентов для описания фазовых границ необходимо использовать модель, учитывающую зависимость параметров взаимодействия от концентрации. Вполне удовлетворительные результаты получены при использовании модели субрегулярных растворов с выражением избыточной свободной энергии в виде $F_{\text{изб}} = X(1-X)(B + XB_1)$. В этом случае о.д.к.-твердый раствор характеризуют два параметра B и B_1 . Их величины найдены расчетным путем при использовании экспериментальных данных (5, 6). Область бинального распада имеет асимметричный вид с куполом распада, смещенным в сторону вольфрама (рис. 3). Как и для систем, рассмотренных выше, при использовании менее чистых сплавов будет наблюдаться тенденция к расширению $(\alpha + \beta)$ -области, а также к сужению β -области со стороны тита-

на. Если для вычисления параметров взаимодействия использовать экспериментальные данные для менее чистых сплавов, то полученные параметры будут иметь значительно большие положительные значения. В этом случае область ($\beta_1 + \beta_2$) расширяется по температуре и концентрации, купол области распада перекрывается с линией солидуса и диаграмма приобретет перитектический вид. Такой вид диаграммы состояния и был получен в ранних работах при использовании недостаточно чистых материалов (⁷).

Таким образом, для всех рассмотренных систем характерна тенденция к бинодальному распаду. Эта тенденция возрастает в последовательности титан — молибден, титан — ванадий, титан — ниобий, а в системе титан — вольфрам приводит к явному проявлению монотектоидного характера фазовых равновесий. При определенных условиях, в частности при наличии примесей, бинодальный распад может проявиться в системах титан — ванадий и титан — ниобий. В системе титан — вольфрам в этом случае произойдет переход от монотектоидной реакции к перитектической.

Необходимо отметить, что для рассмотренных систем приложение высокого давления способствует расширению области стабильности β -твердых растворов и подавлению бинодального распада, поэтому при исследовании системы титан — вольфрам в условиях высоких давлений будет реализовываться диаграмма состояния монотектоидного типа даже при наличии повышенного количества примесей в сплавах.

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

Поступило
15 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Кауфман, Н. Борстейн, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М., «Мир», 1972.
- ² Д. Б. Чернов, А. Я. Шиняев, ЖФХ, т. 49, в. 3, 762, 1975.
- ³ Г. И. Носова, Фазовые превращения в сплавах титана, М., «Металлургия», 1968.
- ⁴ Ю. В. Ефимов, В. В. Барон, Е. М. Савицкий, Сб.: Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников, М., «Наука», 1967, стр. 64.
- ⁵ Ф. А. Шанк, Структура двойных сплавов, М., «Металлургия», 1973.
- ⁶ С. В. Олейникова, Т. Т. Нартова, И. И. Корнилов, Металлы, № 3, 192 (1973).
- ⁷ М. Хансен, К. Андерко, Строение двойных сплавов, М., «Металлургия», 1962.
- ⁸ Л. С. Гузей, Е. М. Соколовская, А. Т. Григорьев, Вест. МГУ, сер. Химия, № 5, 79 (1966).
- ⁹ Н. К. Хезай, Исследование сплавов системы титан — цирконий — ниобий и титан — ниобий — ZrMo₂. Автореф. канд. дисс., Фрунзе, 1970.
- ¹⁰ П. Б. Будберг, В. С. Молосканов, ДАН, т. 215, № 5, 1125 (1974).
- ¹¹ E. Rudy, St. Windisch, Trans. Met. Soc. AIME, v. 242, № 5, 963 (1968).