

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1970

УДК 669.52:539.2193

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМАХ Ti с V, Nb и Mo МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ

Для определения фазовых границ $\alpha/(\alpha+\beta)$ и $\beta/(\alpha+\beta)$ систем Ti—V, Ti—Nb и Ti—Mo применен метод диффузионных слоев с использованием рентгеновского микроанализа.

В большинстве работ последнего времени по изучению диаграмм состояния титана с β -изоморфными элементами, в частности V, Nb и Mo, исследователи приходили к выводу о существовании непрерывного ряда твердых растворов этих элементов с титаном при температурах выше $882,5^\circ\text{C}$ и широкой области β -твердых растворов ниже указанной температуры [1, 2]. Несмотря на относительную простоту диаграмм состояния Ti с перечисленными элементами, существуют некоторые разногласия относительно положения $(\alpha+\beta)/\beta$ -границы. Причина, по-видимому, заключается в том, что применяемые методы построения диаграмм равновесия основаны на изменении свойств сплавов при нагреве с конечной большой скоростью, которая не обеспечивает достижения равновесия в системе при каждой из температур проходимо-го интервала. Поэтому и появляются измеряемые эффекты при переходе $(\alpha+\beta)/\beta$ -границы. Исследования сплавов ниже 800°C затруднены из-за очень малой скорости протекания фазовых превращений, что ограничивает применение ряда методов физико-химического анализа.

Определение положения $\alpha/(\alpha+\beta)$ -границы из-за ее значительной крутизны возможно лишь металлографическим способом [3], который не отличается большой точностью.

Для разработки сплавов титана с однофазной α - или β -структурой требуется более точное знание границ $(\alpha+\beta)$ -области. β -сплавы с минимально возможным количеством β -стабилизаторов V, Nb и Mo, определяемым диаграммой состояния, характеризуются меньшим удельным весом и обладают другими преимуществами.

При применении сплавов с α -структурой необходима высокая прочность (за счет растворения β -элемента в α -Ti), кроме того, приходится избегать появления β -фазы, ибо гетерогенизация структуры отрицательно сказывается на антикоррозионных свойствах сплавов.

Делая вывод о существовании непрерывного ряда β -твердых растворов выше $t^\circ 882,5^\circ\text{C}$, авторы работ [4—9] отмечают аномальное из-

менение физических свойств и появление сверхструктурных линий на рентгенограммах сплавов Ti с большим содержанием V, Nb и Mo. Считая возможной причиной этого влияния примесей, содержащихся в значительном количестве в Ti, авторы не исключают возможности какого-либо превращения при низких температурах. Так, Кризement [6] нанес на диаграмму состояния системы Ti—V бинодальную кривую, свидетельствующую о расслоении β -твердого раствора и о практическом отсутствии широкой области β -фазы ниже 800°C. Кроме того, на той же диаграмме нанесена рассчитанная спинодаль, ограничивающая область лобильных состояний закаленного β -твердого раствора.

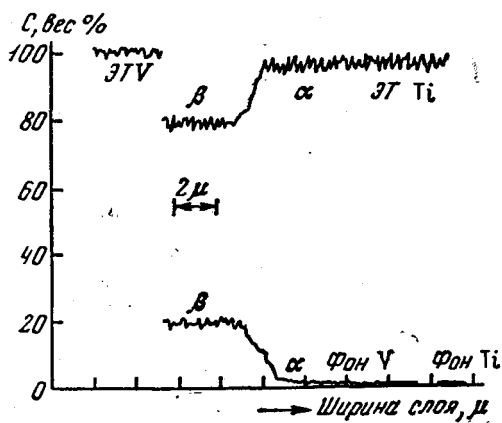


Рис. 1. Концентрационная кривая слоя Ti—Ti 44% V (t — диффузионного отжига 700°C, $\tau_{отж}$ = 600 час), записанная по k_{α_1} линии Ti и V

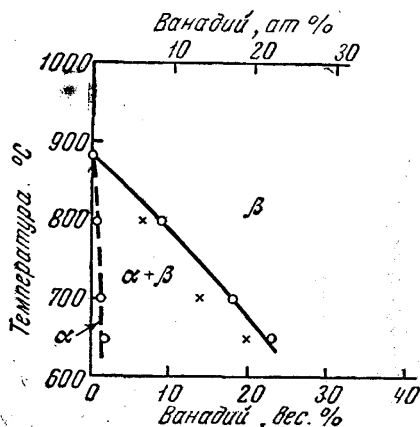


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ti—V. O — данные рентгеновского микроанализа, X — данные работы [11]

Все это указывает на необходимость дальнейших тщательных исследований фазовых диаграмм систем Ti с V, Nb и Mo различными методами физико-химического анализа.

Для определения фазовых границ нами применен метод диффузионных слоев с использованием рентгеновского микроанализа, позволяющий с достаточной точностью (1 вес. % Ti) установить пределы распространения фазовых областей диаграмм равновесий. Метод чувствителен к образованию упорядочения, которое фиксируется на концентрационной кривой в виде наклонной площадки [10].

При исследовании мы использовали иодидный Ti и переплавленные электронно-лучевым способом V, Nb и Mo. Выплавленные слитки входную проковывали в цилиндрические прутки, которые после оточки отжигали в вакуумной печи ТВВ-4 при температуре: Ti — при 1000°, V — при 1300° и Mo и Nb при 2000°C в течение 2—4 час. Отожженные прутки разрезали на шайбы, которые затем обрабатывали для достижения необходимой поверхности шлифа.

Плотность контакта достигали с помощью тепловой сварки под давлением. Диффузионные пары Ti—металл и Ti—сплав (44% V, 40% Mo, 46% Nb) отжигали под вакуумом при $t^\circ = 800^\circ$ в течение 500 час при 700° — 600 час, при 650° — 900 час.

Распределение элементов в диффузионной зоне исследовали на микроанализаторе MS-46. Для расчета истинных концентраций ввели поправки на поглощение и атомный номер для отношений изме-

ряемых интенсивностей какого-либо элемента от образца и эталона сравнения.

Одинаковые значения граничных концентраций независимо от способа приготовления диффузионного образца свидетельствуют о равновесности исследуемых фаз, так как диффузия в различных парах Ti—металл или Ti—сплав практически равносильна диффузии при различных временах отжига.

На рис. 1 представлена одна из усредненных концентрационных кривых слоя Ti—Ti 44% V (t диффузионного отжига 700°C, $\tau_{отж} =$

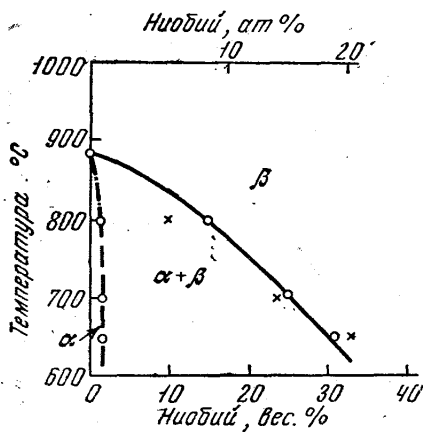


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ti—Nb. O — данные рентгеновского микроанализа, X — данные работы [12]

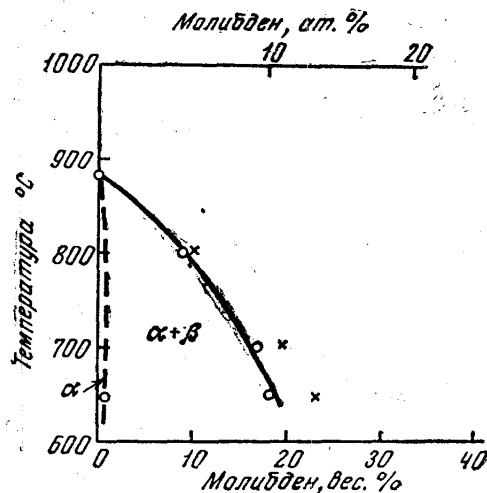


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Ti—Mo. O — данные рентгеновского микроанализа, X — данные работы [13]

=600 час) на которой отчетливо фиксируется состав $(\alpha + \beta)/\beta$ -границы при этой температуре. Изменение состава чистого Ti свидетельствует о наличии α -твердого раствора. Но ввиду его малой ширины состав $\alpha/(\beta + \beta)$ -границы может быть оценен лишь приблизительно (1÷2 вес. % V).

Граничные концентрации фазовых областей систем Ti—V, Ti—Nb, Ti—Mo

Системы	Диффузия отжига °C	Граничные концентрации, вес. % V, Nb, Mo ±1 вес. %	
		α	β
Ti—V	800	~1	9
	700	~2	18
	650	2÷3	23
Ti—Nb	800	~2	15
	700	~2	25
	650	2÷3	31
Ti—Mo	800	—	9
	700	—	17
	650	~1	18

Полученные подобным образом граничные концентрации фазовых полей систем Ti с V, Nb и Mo приведены в таблице. Границы $(\alpha + \beta)/\beta$, по этим данным, имеют вид, представленный на рис. 2—4. Там же приведены результаты исследований другими методами физико-химического анализа. Как видим, есть некоторые различия в положении $(\alpha + \beta)/\beta$ -границы.

Равновесность образующихся в результате реактивной диффузии фаз и достаточно высокая точность определения состава диффузионной зоны (~1 вес. %) дают право считать результаты настоящей работы наиболее точными.

О наличии растворимости V, Nb, Mo в α -Ti при различных температурах качественно можно судить по виду концентрационных кривых. Так как области α -твердых растворов в слоях очень узкие ($4\div 10$ мк), значения растворимости даны приблизительно и нанесены на рис. 2—4 пунктиром.

Анализ диффузионных слоев в области β -твердых растворов (ширина которых в слоях значительна и составляет $200\div 300$ мк) показал монотонное убывание концентрации Ti до чистых V, Nb и Mo без какого-либо видимого отклонения, что свидетельствует об отсутствии образования интерметаллидов или сверхструктур в этой области диаграммы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов И. И., Будберг П. Б. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М., Изд-во ВИНТИ, 1961.
2. Макквиллэн А. Д., Макквиллэн М. К. Титан. М., Metallurgizdat, 1958.
3. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, М., 1947.
4. Грум-Гржимайло Н. В. и др. «Журн. неорганич. химии», 2, вып. 10, 2424, 1961.
5. Dupouy J. M. a. o. Acta Metallurgica, 9, No. 9, 755, 1961.
6. Kriszent O. Z. Metallkunde, 52, Nr. 8, 695, 1961.
7. Грум-Гржимайло Н. В. «Изв. АН СССР», 24, № 7, 1957.
8. Грум-Гржимайло Н. В. «Журн. неорганич. химии», 3, вып. 7, 1715, 1958.
9. Rudman P. S. Acta metallurgica, 12, No. 12, 1381, 1964.
10. Ронами Г. Н., Кузнецова С. М. Теоретические и экспериментальные методы построения диаграмм состояний металлических систем. М., «Наука». 1969.
11. Носова Г. И. В сб. «Фазовые превращения в сплавах титана». М., Metallurgizdat, 1968, стр. 57.
12. Шахова К. И. и др. «Изв. АН СССР», металлургия и топливо, № 4, 56, 1961.
13. Hansen N. a. o. J. Metals, 3, No. 10, 881, 1951.

Поступила в редакцию
26.3 1969 г.

Кафедра
физики твердого тела