

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.295.5:669.296.5

## ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СПЛАВАХ С МАРТЕНСИТНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ: СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ $\beta$ -ТИТАНА И $\beta$ -ЦИРКОНИЯ

А. Г. Хунджуа, Е. А. Рыкова

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: asi@phys.msu.su

**На основе обзора экспериментальных работ по фазовым превращениям в сплавах на основе титана и циркония обосновывается вывод о наличии корреляции между кристаллическими структурами мартенситных фаз, формирующихся по бездиффузионному сдвиговому механизму, и метастабильных фаз, выделяющихся в сплавах тех же систем по диффузионному механизму на ранних стадиях распада пересыщенных твердых растворов.**

Исследование взаимосвязи бездиффузионных и диффузионных фазовых превращений в твердых растворах с мартенситной неустойчивостью решетки предполагает решение двух самостоятельных вопросов: установление закономерностей мартенситных превращений в концентрационно неоднородных распадающихся твердых растворах и изучение особенностей процессов распада высокотемпературной фазы в сплавах, испытывающих мартенситные превращения. Решению второго вопроса посвящена настоящая работа, целью которой было показать наличие корреляции между кристаллическими структурами мартенситных фаз и метастабильных фаз, выделяющихся в тех же сплавах на ранних стадиях распада аустенитного твердого раствора. Возможность существования такой корреляции вытекает из близости значений термодинамических потенциалов аустенитной и мартенситной фаз в окрестности мартенситного превращения. Вследствие этого формирование в процессе распада аустенита фазы со структурой, изоморфной структуре мартенсита, не должно быть связано с преодолением существенных потенциальных барьеров.

В качестве объектов исследования были выбраны ОЦК  $\beta$ -твердые растворы на основе титана и циркония, в которых кристаллическая решетка может проявлять неустойчивость к сдвиговым волнам двух типов:  $\frac{1}{2}\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$  и  $\frac{1}{3}\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$ . Развитие этих неустойчивостей приводит к мартенситному превращению  $\beta \rightarrow \alpha'$  ( $\alpha''$ ) либо к бездиффузионному превращению  $\beta \rightarrow \omega$  [1, 2]. При этом в области высоких температур растворимость  $d$ -переходных элементов в  $\beta$ -модификациях титана и циркония велика (в системах Ti-V, Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Ta, Zr-Nb имеет место неограниченная растворимость); в области низких температур растворимость существенно меньше, что и определяет тенденцию к распаду метастабильных пересыщенных  $\beta$ -твердых растворов, полученных посредством закалки [3].

При закалке из  $\beta$ -области титановых и циркониевых сплавов с низкой концентрацией легирующего элемента возможно формирование мартенситных фаз двух типов:  $\alpha'$  и  $\alpha''$ . Оба мартенсита имеют сходную игольчатую микроструктуру и различимы только рентгенографически. Мартенсит  $\alpha'$  представляет собой пересыщенный твердый раствор легирующего элемента в  $\alpha$ -Ti (Zr), изоморфный структуре  $\alpha$ -титана. Кристаллическая структура мартенсита  $\alpha''$  - орторомбическая.

Поскольку образование мартенситов  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) имеет место во всех двойных системах титана и циркония с  $d$ -переходными металлами в области низких концентраций легирующего элемента, были сделаны попытки найти связь между положением границы области формирования мартенситов с электронной концентрацией твердого раствора. В монографии Е. Коллингза [2] на основании обобщения экспериментальных данных делается вывод о том, что граница области формирования мартенситов соответствует концентрация валентных электронов  $e/a = 4.15 \pm 0.03$ . Однако с этим выводом не согласуются приведенные в той же монографии данные по сплавам Ti-Ni и Ti-Co, для которых значение  $e/a$  составляет 4.24 и 4.30 соответственно. Повидимому, более правдоподобно можно объяснить положение границы области формирования мартенситов исходя из размерного фактора. На рис. 1 приведена зависимость минимальной концентрации  $d$ -переходного элемента, необходимая для предотвращения формирования  $\alpha'$ - и (или)  $\alpha''$ -мартенситов в бинарных системах от среднего атомного радиуса твердого раствора:

$$\langle r \rangle = C_{\text{Ti}} r_{\text{Ti}} + C_{\text{Me}} r_{\text{Me}},$$

где Me = Fe, Ni, Cr, V, W, Nb, Ta. Из этой зависимости видно, что если  $\langle r \rangle$  превышает критическое значение  $r_{kp} = 1.46$ , мартенситы  $\alpha'$  и  $\alpha''$  при закалке не формируются. Зависимость на рис. 1 получена

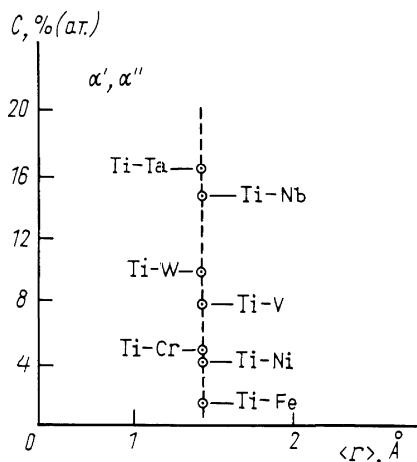


Рис. 1. Зависимость минимальной концентрации  $d$ -переходного элемента, необходимой для предотвращения формирования  $\alpha'$ - и (или)  $\alpha''$ -мартенситов в бинарных системах, от среднего атомного радиуса твердого раствора

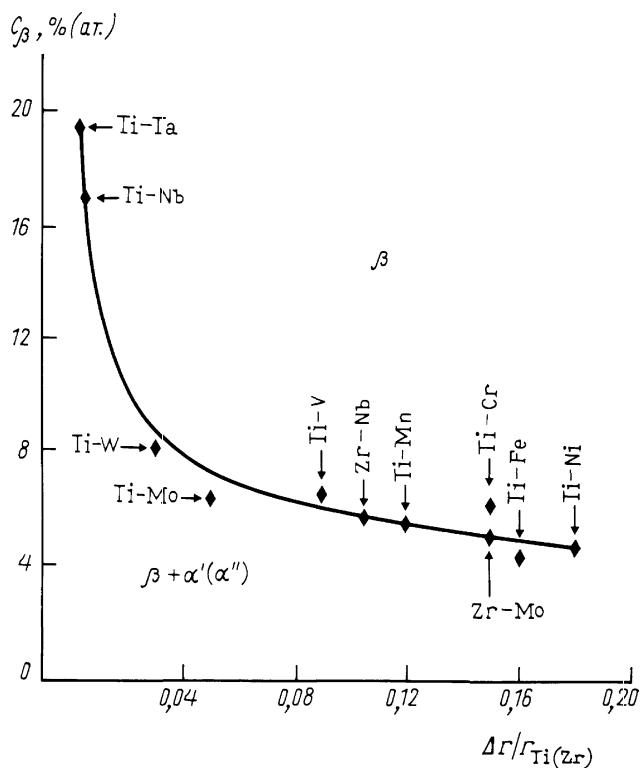


Рис. 2. Зависимость минимальной концентрации легирующего элемента, необходимой для предотвращения формирования мартенситов, от размерного фактора

исходя из данных той же монографии Е. Коллинга [2] и дополнена данными монографии Г.И. Носовой [1].

Замена среднего атомного радиуса на размерный фактор позволяет совместно рассматривать данные по титановым и циркониевым сплавам, приведенным, например, в работах [3, 4]. Отметим, что данные из более поздней работы [5] по вопросам об области формирования мартенситов в циркониевых сплавах в целом согласуются с данными, вошедшими в работы [3, 4]. Зависимость минимальной концентрации легирующего элемента, необходимой для предотвра-

щения формирования мартенситов, от размерного фактора приведена на рис. 2. Точки, относящиеся к твердым растворам на основе циркония и твердым растворам на основе титана, лежат на одной достаточно гладкой кривой. Поскольку предельные электронные концентрации для сплавов  $Zr-Nb$  и  $Zr-Mo$  равны 4.09 и 4.12 соответственно и меньше значений Е. Коллинга для титановых сплавов, можно утверждать, что влияние размерного фактора на формирование мартенситов  $\alpha'$  и  $\alpha''$  по крайней мере не менее существенно, чем влияние электронного фактора.

При закалке твердых растворов на основе титана и циркония возможен и атермический  $\beta \rightarrow \omega$  переход, также протекающий по сдвиговому бездиффузионному механизму, но формально не относящийся к мартенситным превращениям. Атермическое  $\beta \rightarrow \omega$  превращение начинается при определенной температуре  $T_\omega$ , зависящей от состава. Температура начала превращения при охлаждении  $T_\omega$  понижается с увеличением содержания  $\beta$ -стабилизирующих элементов в твердом растворе. Атермическая  $\omega$ -фаза формируется в ограниченном интервале концентраций, прилегающем к области существования мартенситов  $\alpha'$  и  $\alpha''$  или частично перекрывающем ее. Граница этого интервала со стороны высоких концентраций легирующего элемента определяется числом валентных  $(s+d)$ -электронов, приходящихся на один атом твердого раствора: отношение  $e/a$  не должно превышать 4.17 [2].

При достаточно высокой концентрации  $\beta$ -стабилизирующих элементов в бинарных системах на основе титана и циркония мартенситы  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и атермическая  $\omega$ -фаза не формируются. В большинстве систем закалка фиксирует однофазный метастабильный ОЦК  $\beta$ -твердый раствор, последующий изотермический отпуск которого приводит к распаду с выделением равновесных и метастабильных фаз. Так, в твердых растворах с электронной концентрацией  $e/a > 4.17$  выделение атермической  $\omega$ -фазы не происходит, но в них можно наблюдать формирование другой разновидности  $\omega$ -фазы — изотермической, которое имеет место в процессе старения в области температур 200–500°C. Изотермическая  $\omega$ -фаза выделяется во всех бинарных и многокомпонентных твердых растворах  $d$ -переходных элементов в титане (цирконии) при старении закаленных сплавов; единственным условием является ограничение на электронную концентрацию, которая, по многочисленным литературным данным, не должна превышать значения приблизительно 4.30.

Выделение изотермической  $\omega$ -фазы сопровождается изменением параметров решетки  $\beta$ -твердого раствора, указывающим на его обеднение титаном (цирконием). Было показано, что состав изотермической  $\omega$ -фазы отличается от состава  $\beta$ -матрицы и достигает в процессе старения псевдоравновесной композиции, не зависящей от первоначального со-

стала сплава и температуры старения [6] (термин *псевдоравновесный* употреблен ввиду того, что изотермическая  $\omega$ -фаза, как и атермическая, является метастабильной и при увеличении времени старения исчезает). Следовательно, выделению изотермической  $\omega$ -фазы сопутствует объемная диффузия, в результате чего возникают области  $\beta$ -матрицы, обедненные и обогащенные стабилизирующими элементами. Одновременно в обедненных областях происходит зарождение  $\omega$ -фазы по сдвиговому механизму Де Фонтэйна–Уильямса [7].

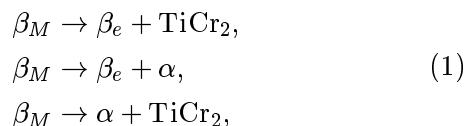
Таким образом, в твердых растворах на основе титана и циркония с  $\beta$ -стабилизирующими элементами неустойчивость ОЦК кристаллической решетки к сдвиговым волнам типа  $\frac{1}{3}\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$  проявляется следующим образом. В твердых растворах с электронной концентрацией  $e/a < 4.17$  развитие неустойчивости в процессе закалки приводит к формированию атермической  $\omega$ -фазы по сдвиговому бездиффузионному механизму. В более широкой композиционной области  $e/a < 4.30$  неустойчивость решетки проявляется посредством выделения в процессе старения изотермической  $\omega$ -фазы. При этом атермическая и изотермическая  $\omega$ -фазы изоструктурны и зарождаются по единому механизму, а также имеют схожие морфологические характеристики: равноосную форму частиц и их равномерное пространственное распределение в объеме зерна  $\beta$ -матрицы.

Перейдем к рассмотрению вопроса о формировании в процессе распада пересыщенного  $\beta$ -твёрдого раствора фаз, изоструктурных мартенситам  $\alpha'$  и  $\alpha''$ . Поскольку мартенсит  $\alpha'$  представляет собой пересыщенный твердый раствор на основе  $\alpha$ -титана (циркония) и имеет ту же ГПУ структуру, что и равновесная  $\alpha$ -фаза, выделяющаяся в большинстве сплавов на основе титана (циркония) при распаде  $\beta$ -твёрдого раствора, проявление мартенситной неустойчивости и ее влияние на формирование фаз при распаде в данном случае очевидны. Отметим лишь, что мартенсит  $\alpha'$  и равновесная  $\alpha$ -фаза, выделяющаяся по диффузионному механизму в процессе распада метастабильного закаленного  $\beta$ -твёрдого раствора, имеют не только изоморфные кристаллические структуры, но и другие подобные характеристики. В первую очередь подчеркнем, что частицы равновесной  $\alpha$ -фазы имеют характерную форму мартенситных пластин, близкие значения габитусной плоскости с мартенситом  $\alpha'$ , общее ориентационное соотношение Бургера. Более того, частицы  $\alpha$ -фазы достаточно большого размера всегда сдвойникованы по той же системе  $\{102\}\langle101\rangle$ , что и кристаллы мартенсита  $\alpha'$ . В этом легко убедиться сравнением микроэлектронограмм, снятых с участков фольги с двухфазной структурой  $\alpha + \beta$  и  $\alpha' + \beta$ . Такие микроэлектронограммы можно найти, например, в работе [8].

Формирование метастабильной фазы со структурой, изоморфной структуре мартенсита  $\alpha''$ , также возможно при распаде закаленных твердых растворов на основе титана и циркония. Так, при низкотемпературном старении сплава Ti-Al-Mo-Fe на дифрактограммах появляется дополнительная система линий с набором межплоскостных расстояний, характерных для мартенсита  $\alpha''$ . Одновременно имеет место смещение линий  $\beta$ -матрицы и ослабление их интенсивности, что указывает на образование  $\alpha''$ -фазы по диффузионному механизму [9].

Перейдем к рассмотрению выделения фаз с упорядоченными структурами, изоморфными структурам  $\omega$ -фазы и мартенситов  $\alpha'$  и  $\alpha''$ . Особый интерес представляют метастабильные фазы с упорядоченной структурой, так как изоморфизм структур мартенсита  $\alpha'$  и некоторых равновесных интерметаллидов обусловлен распространенностью соединений с ГПУ решеткой. Например, металлы III и IVB подгрупп хорошо растворяются в титане и цирконии и образуют соединения, представляющие собой, по существу, упорядоченную  $\alpha$ -фазу, что не продиктовано особенностями процессов распада в мартенситных системах. По-другому следует трактовать выделение метастабильных фаз с упорядоченной кристаллической структурой, например такой, как фаза  $\omega_2$ . Вероятно, причина ее формирования связана с наличием мартенситной неустойчивости ОЦК решетки  $\beta$ -твёрдого раствора. Развитие этой неустойчивости приводит к локальному фазовому переходу в областях с подходящей флуктуацией состава. При этом диффузионные процессы, протекающие при старении, ответственны за возникновение локальных областей, отличающихся от  $\beta$ -матрицы концентрацией или типом упорядочения.

Упорядоченная  $\omega_2$ -фаза выделяется при распаде метастабильного  $\beta$ -твёрдого раствора по крайней мере в двух системах на основе титана и циркония: Zr-Nb-Al и Ti-Cr [10, 11]. В области высоких температур сплавы системы Ti-Cr, диаграмма состояния которой приведена на рис. 3, представляют собой однофазные  $\beta$ -твёрдые растворы с неупорядоченной ОЦК решеткой. Закалка из однофазной области позволяет зафиксировать  $\beta$ -твёрдый раствор в метастабильном состоянии, если содержание хрома в сплаве превышает 8 ат.%. Последующий распад пересыщенного  $\beta$ -твёрдого раствора в зависимости от состава сплава и температуры отжига может проходить по разным схемам и приводить к следующим равновесным состояниям:



где  $\beta_e$  — равновесная  $\beta$ -фаза; интерметаллическое соединение  $\text{TiCr}_2$  является полиморфным и имеет ГПУ структуру типа  $\text{MgZn}_2$  при высоких темпе-

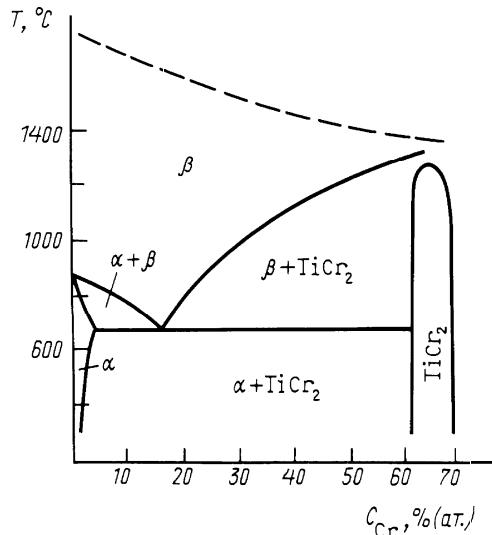


Рис. 3. Диаграмма равновесных состояний системы Ti-Cr

турах и ГЦК структуру типа MgCu<sub>2</sub> при низких температурах.

В низкотемпературной области распад  $\beta$ -фазы протекает по схеме (1) с возможным выделением метастабильных фаз на ранних стадиях распада. Например, в сплавах с электронной концентрацией  $e/a < 4.30$  (для системы Ti-Cr соответствует критическому составу Ti<sub>85</sub>Cr<sub>15</sub>) при старении формируется атермическая  $\omega$ -фаза [1, 2]. Два сплава системы Ti-Cr с электронной концентрацией выше критической были исследованы в работе [11]. В сплаве Ti<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> распад протекает по схеме (1) и не сопровождается выделением метастабильной атермической  $\omega$ -фазы при температурах отжига 350 и 550°C.

В сплаве Ti<sub>76.5</sub>Cr<sub>23.5</sub> старение при 250 и 350°C приводит к выделению метастабильной фазы с  $\omega$ -подобной структурой и упорядоченным расположением атомов ( $\omega_2$ -фаза). Упорядоченная  $\omega_2$ -фаза отличается от неупорядоченной  $\omega$ -фазы удвоенным значением параметра  $c$  и имеет 6 атомов на элементарную ячейку. Ориентационное соотношение между кристаллическими решетками  $\beta$ - и  $\omega_2$ -фазы совпадает с соотношением для решеток  $\beta$ - и  $\omega$ -фазы. Следовательно, структурные переходы  $\beta \rightarrow \omega$  и  $\beta \rightarrow \omega_2$  могут быть описаны посредством одной и той же поперечной сдвиговой волны  $\frac{1}{3}\{112\}(11\bar{1})$ , которая при модуляции неупорядоченной и упорядоченной по типу CsCl ОЦК структур формирует  $\omega$ - и  $\omega_2$ -фазы соответственно.

Из других сплавов на основе титана и циркония, в которых отмечалось формирование упорядоченной  $\omega_2$ -фазы, следует упомянуть сплавы циркония с  $d$ -переходными металлами и алюминием [11]. Однако в этих сплавах причина выделения упорядоченной  $\omega$ -подобной фазы связана скорее не с проявлением неустойчивости ОЦК решетки  $\beta$ -фазы, а с зарождением частиц интерметаллического соединения Zr<sub>2</sub>Al со структурой, изоморфной структуре  $\omega$ -фазы [4].

Таким образом, представленный обзор экспериментальных работ по структурным превращениям в сплавах на основе титана и циркония позволяет выявить следующую закономерность распада ОЦК твердых растворов с мартенситной неустойчивостью решетки: в процессе распада имеет место выделение метастабильных фаз, изоморфных мартенситам  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , и атермической  $\omega$ -фазы. Метастабильные фазы выделяются при распаде в более широком диапазоне концентраций, чем диапазон формирования мартенситов и атермической  $\omega$ -фазы.

#### Литература

- Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургиздат, 1968.
- Коллинз Е. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000.
- Хансен М., Адерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
- Добромыслов А.В., Талуц Н.И. // ФММ. 1991. **72**, № 8. С. 163.
- Hickman B.S. // J. Mater. Sci. 1969. **40**, No. 6. P. 554.
- De Fontain D., Paton N.E., Williams J.C. // Acta Metallurg. 1971. **19**, No. 11. P. 1153.
- Zakharova M.I., Khundzhua A.G., Kertesz L., Szasz A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. **65**, No. 1. P. 265.
- Васильева В.Б., Захарова М.И. // ФММ. 1984. **58**, № 6. С. 1188.
- Захарова М.И., Аминов А.А., Хунджуа А.Г. // Металлы. 1982. № 3. С. 71.
- Kertesz L., Szasz A., Zakharova M.I., Khundzhua A.G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. **98**, No. 1. P. 107.

Поступила в редакцию  
28.12.01