

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.295.5:669.296.5

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАСПАДА β -ТВЕРДОГО РАСТВОРА В РЯДЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Е. А. Рыкова, А. Г. Хунджуа

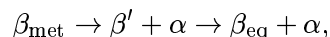
(кафедра физики твердого тела)

E-mail: elena@solst.phys.msu.ru; khundjua@phys.msu.ru

Показана возможность проведения количественного фазового анализа для сплавов на основе титана и циркония, распадающихся по схеме $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \beta + \alpha$, в случае если распад протекает по непрерывному типу. Проведена оценка точности определения концентрации β -твердого раствора и количества выделяющейся при распаде равновесной α -фазы.

В большинстве металлических сплавов характер температурной зависимости растворимости в твердом состоянии допускает возможность создания пересыщенных метастабильных твердых растворов посредством закалки. Исследованиям процессов распада этих метастабильных твердых растворов посвящены тысячи работ, в большинстве из которых фазовый анализ проводится на качественном уровне [1, 2]. Для изучения механизма и кинетики распада не менее важны количественные характеристики, однако проведение количественного фазового анализа всегда сопряжено с экспериментальными и методическими трудностями.

В настоящей работе обращается внимание на возможность проведения количественного фазового анализа в некотором классе бинарных систем. Так, в случае *непрерывного типа* распада твердого раствора, протекающего с выделением избыточной фазы α по схеме:

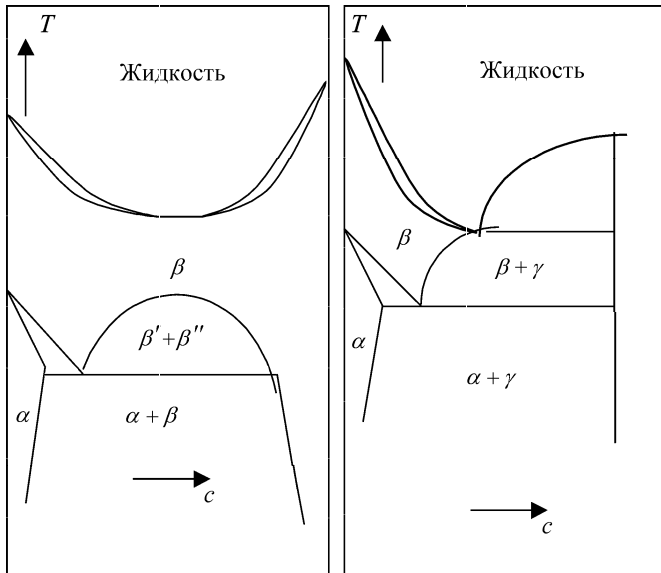


($\beta_{\text{мет}}$ - и β_{eq} -фазы представляют собой изоморфные твердые растворы с метастабильной пересыщенной и равновесной концентрацией элементов) на промежуточных стадиях распада вплоть до достижения равновесия состав β -фазы будет непрерывно меняться от исходного пересыщенного до конечного равновесного (эта фаза обозначена на схеме β'). Для проведения количественного фазового анализа необходимо знать концентрации элементов в твердом растворе в исходном состоянии и на изучаемой стадии распада, а также состав фазы выделения α . Наибольшие трудности возникают с определением состава β' -твердого раствора, непрерывно меняющегося в процессе распада. Для некоторых систем состав β' -твердого раствора можно найти из рентгенографических исследований, если заранее известна зависимость параметров кристаллической решетки твердого раствора от концентрации. Такую зависимость можно получить из эксперимента или путем аппроксимации — правило Вегарда позволяет

рассчитать параметры решетки твердого раствора по параметрам решетки его компонентов (фактически по атомным радиусам) и коэффициентам изотермической сжимаемости.

Правило Вегарда $a = (1 - c)a_A + ca_B + \gamma c(1 - c)$ (здесь c — концентрация; a, a_A, a_B — параметры решеток твердого раствора и его компонентов), имеющее больше исключений, чем соответствий, допускает простое линейное приближение, возможность применения которого легко проверить для каждой конкретной системы. Ограничение первыми двумя слагаемыми (коэффициент $\gamma = 0$) правомерно, если для исследуемого твердого раствора отношение параметра решетки к среднему атомному радиусу $\langle r \rangle = C_A r_A + C_B r_B$ (C_A, C_B — концентрация компонентов A и B соответственно, r_A, r_B — атомные радиусы чистых компонентов), близко к отношению параметра решетки к атомному радиусу для чистого металла со структурой, изоморфной структуре сплава. В частности, для металлов с ОЦК решеткой, таких как Ti, Zr, Nb, это отношение равно 2.26. Кроме того, точность расчетов определяется наклоном этой линейной зависимости, так как именно величина производной параметра решетки по концентрации $\frac{da}{dc}$ или $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ определяет точность определения состава твердого раствора по рентгенографическим данным.

Эти условия выполняются для некоторых сплавов на основе титана и циркония с d -переходными элементами. В большинстве систем при достаточно высоком содержании в сплаве легирующего элемента высокотемпературная β -фаза сохраняется в метастабильном однофазном состоянии при комнатной температуре посредством закалки [1, 3]. Последующее изотермическое старение в низкотемпературной области приводит к распаду метастабильной $\beta_{\text{мет}}$ -фазы и переходу к равновесному двухфазному состоянию: $\beta_e + \alpha$ или $\alpha + \gamma$ (γ -фаза — интерметаллическое соединение или твердый раствор на его основе) в зависимости от типа диаграммы состояний. Для предложенной методики подходит лишь первый



из перечисленных типов распада, который может протекать в системах с диаграммами состояний двух типов — они представлены на рисунке. Такие типы диаграмм состояний реализуются в большинстве бинарных систем на основе Ti и Zr: Ti–V, Ti–Nb, Ti–Ta, Ti–Cr, Ti–Mo, Ti–W, Ti–U, Ti–Th, Zr–Nb, Zr–Ta, Zr–W, Zr–U, Zr–Th, Ti–Re, Zr–V, Zr–Cr, Zr–Mo, Ti–Mn, Zr–Mn, Ti–Cu, Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Zr–Fe, Zr–Co, Zr–Ni и многих других [4]. Состав выделяющейся при распаде α -фазы известен, так как большинство легирующих элементов (в том числе наиболее важные с точки зрения применения *d*-переходные элементы V–VIII групп) в ней практически нерастворимы. Остается решить вопрос о правомерности линейной аппроксимации параметра решетки как функции концентрации. Анализ литературных данных, представленных в таблице, показывает, что для многих систем, в частности для системы Zr–Nb, зависимость параметра решетки a_β от концентрации Nb c_{Nb} является линейной функцией: $a_\beta = a_0 - kc_{Nb}$. Здесь $a_0 = 3.61 \text{ \AA}$ — параметр решетки β -Zr, коэффициент $k = \frac{\Delta a}{\Delta c} = 0.31 \text{ \AA}$ (рассчитан по приведенным в таблице данным в интервале концентраций Nb от 10 до 100 ат.%). При коэффициенте $k = 0.31 \text{ \AA}$ изменению состава твердого раствора на 1 ат.% отвечает изменение параметра его решетки на 0.003 \AA . Зафиксировать такие изменения параметра решетки возможно в простом эксперименте, не связанном с применением прецизионной техники.

Для оценки возможностей предложенной методики можно воспользоваться, например, следующими соображениями. Пусть в сплаве Zr–Nb β -твердый раствор (фаза β_{met}), распадающийся по схеме $\beta_{met} \rightarrow \beta' + \alpha$, в исходном состоянии имеет концентрацию Nb c_0 и содержит

$$N_{Nb} = c_0 N \text{ атомов Nb и } N_{Zr} = (1 - c_0) N \text{ атомов Zr.}$$

Структурные характеристики сплавов на основе Ti и Zr

№	Состав сплава, ат.%	$a_\beta, \text{ \AA}$	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$	$\frac{a_\beta}{\langle r \rangle}$
1	Zr ₃₀ Nb ₇₀	3.26	0.339	2.26
2	Zr ₅₀ Nb ₅₀	3.26	0.339	2.26
3	Zr ₇₂ Nb ₂₈	3.28	0.339	2.26
4	Zr ₈₀ Nb ₂₀	3.53	0.339	2.26
5	Ti ₄₀ Nb ₆₀	3.27	0.068	2.27
6	Ti ₆₀ Nb ₄₀	3.29	0.068	2.27
7	Ti ₇₀ Nb ₃₀	3.29	0.068	2.26
8	Ti ₇₅ Nb ₂₅	3.29	0.068	2.26
9	Ti ₈₅ Nb ₁₅	3.29	0.068	2.25
10	Ti _{86.7} V _{13.3}	3.26	0.315	2.25
11	Ti ₉₂ Mo ₈	3.27	0.225	2.25
12	Ti ₈₀ Ta ₂₀	3.31	0.068	2.27
13	Ti ₆₃ Nb ₃₁ Ta ₆	3.27		2.26
14	Ti ₇₅ Nb ₁₅ V ₁₀	3.27		2.27
15	Ti ₈₅ Nb ₁₀ V ₅	3.28		2.26
16	Ti ₈₅ Cr ₁₀ Mo ₅	3.24		2.26
17	Ti _{94.4} V _{1.1} Cr _{4.5}	3.31		2.27
18	Ti _{94.4} V _{2.6} Cr _{3.0}	3.31		2.27
19	Ti _{94.4} V _{3.4} Cr _{2.2}	3.31		2.27
20	Ti ₈₂ V ₁₀ Ni ₈	3.24		2.27
21	Ti ₈₁ V ₁₅ Ni ₄	3.24		2.26
22	Ti ₈₀ V ₁₄ Ni ₁₆	3.24		2.27
23	Ti ₇₈ V ₁₇ Ni ₅	3.24		2.27
24	Ti ₄₀ Nb ₅₀ Ta ₁₀	3.25		2.25
25	Ti ₄₀ Nb ₄₀ Ta ₂₀	3.25		2.25
26	Ti ₄₀ Nb ₂₀ Ta ₄₀	3.25		2.25
27	Zr ₈₀ Nb ₁₂ Cr ₈	3.51		2.27
28	Zr _{80.5} Nb ₁₂ V ₄ Al _{3.5}	3.50		2.26
29	Zr _{80.5} Nb ₁₂ V ₄ Al _{3.5}	3.50		2.26
30	Zr _{79.2} Nb _{15.8} Mo ₅	3.51		2.27
31	Ti _{81.2} Mo _{15.8} Zr _{2.4} Ni _{0.6}	3.28		2.27
32	Ti _{83.5} Mo ₁₂ Zr _{4.3} Ni _{0.2}	3.28		2.26
33	Ti ₃₀ Zr ₂₀ Nb ₅₀	3.36		2.28
34	Ti ₄₀ Zr ₁₀ Nb ₅₀	3.35		2.29

В двухфазном состоянии $\beta' + \alpha$ концентрация Nb в фазе β' увеличивается до значения

$$c_{Nb} = c_0 + \Delta c,$$

а концентрация Zr снижается до значения

$$c_{Zr} = 1 - (c_0 + \Delta c),$$

при этом фаза α представляет собой чистый Zr. Тогда число атомов ниобия в сплаве можно выразить как

$$N_{Nb} = (c_0 + \Delta c)N',$$

число атомов циркония

$$N_{Zr} = (1 - c_0 - \Delta c)N' + N_\alpha.$$

Так как при распаде числа N_{Nb} и N_{Zr} атомов каждого компонента неизменны, легко выразить относительное количество вещества в фазе α . Решая систему уравнений

$$\begin{cases} c_0 N = (c_0 + \Delta c) N', \\ (1 - c_0) N = (1 - c_0 - \Delta c) N' + N_\alpha, \end{cases}$$

находим:

$$N' = \frac{c_0}{c_0 + \Delta c} N, \quad N_\alpha = \frac{\Delta c}{c_0 + \Delta c} N, \quad \frac{N_\alpha}{N} = \frac{\Delta c}{c_0 + \Delta c}.$$

По изменению параметра решетки легко зафиксировать изменения в составе ОЦК фазы, составляющие ~ 2 ат.%. Тогда $\Delta c = 0.02$ и при исходном составе $\text{Zr}_{50}\text{Nb}_{50}$ $\frac{N_\alpha}{N} = 3.8\%$. Приведенные значения дают реальные представления о точности и применимости предложенной методики.

Следует отметить, что препятствием в реализации предложенной методики может быть прерывистый тип распада (иногда к нему применяются термин «ячеистый», а также «двухфазный» распад), приводящий на промежуточных стадиях к трехфазному состоянию:



Для трехфазного состояния характерна неизменность состава всех трех фаз в процессе изотерми-

ческого отжига (изменяется лишь их относительное количество). При этом конечное равновесное состояние $\beta_{\text{eq}} + \alpha$ не зависит от типа распада, поэтому тип распада не определяется однозначно из диаграмм равновесных состояний. Известно, что в одних и тех же сплавах тип распада может меняться в зависимости от температуры отжига: изменение типа распада от прерывистого к непрерывному при понижении температуры изотермического старения имеет место во многих металлических сплавах [5].

Литература

1. Коллингз Е. Физическое металловедение титановых сплавов. М., 1988.
2. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М., 1994.
3. Хунджуа А.Г., Рыкова Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2002. № 5. С. 42
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М., 2000.
5. Лариков Л.Н., Шматко О.А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. Киев, 1976.

Поступила в редакцию
28.01.04