ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 5, с. 516–521

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'296'791:536.424

ВЛИЯНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛИМОРФНОГО И (МОНО) ЭВТЕКТОИДНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

© 2020 г. А. В. Добромыслов*

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

**e-mail: Dobromyslov@imp.uran.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2019 г.
После доработки 11.12.2019 г.
Принята к публикации 24.12.2019 г.

Проанализированы диаграммы состояния бинарных сплавов титана, циркония и гафния с переходными металлами. Показано, что стабилизирующий эффект *d*-металла на β-фазу зависит от его положения в периодической системы элементов. Увеличение стабилизирующего эффекта в титановых сплавах растет при увеличении номера группы легирующего металла, и его величина оказывается разной в зависимости от положения металла в периодической системе элементов. Проведена систематизация (моно) эвтектоидных температур для бинарных сплавов титана, циркония и гафния в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов. Обнаружено значительное сходство в закономерностях изменения (моно) эвтектоидных температур в бинарных системах титана, циркония и гафния с различными *d*-металлами.

Ключевые слова: эвтектоидные температуры, сплавы титана, циркония и гафния, температура β-транзуса, периодическая система элементов

DOI: 10.31857/S001532302005006X

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных вопросов при изучении фазовых превращений в титановых, циркониевых и гафниевых сплавах является выяснение степени влияния различных *d*-металлов на температуру их полиморфного превращения, на (моно) эвтектоидные температуры и на эвтектоидный состав. Все эти факторы являются важными для понимания природы фазовых превращений в этих сплавах, поскольку они определяют стабильность высокотемпературной β-фазы. Изучение этого вопроса имеет как практическое, так и фундаментальное значение.

Титан, как и близкие к нему металлы (цирконий и гафний) находятся в 4 группе периодической системы элементов. При легировании их *d*-металлами происходит постепенное закономерное заполнение *d*-оболочек [1]. Поэтому, например, в отличие от сплавов железа, такая особенность изменения электронной структуры этих сплавов приводит к тому, что в строении их диаграмм состояния наблюдаются более четкие общие закономерности. В частности, это проявляется в том, что практически во всех слаболегированных бинарных сплавах этих систем протекают монотектоидные или эвтектоидные реакции, а растворимость легирующих металлов в высокотемпературной β-фазы высокая, а в низкотемпературной α-фазе – очень низкая.

Хорошо известно, что легирование Ti, Zr и Hf *d*-металлами понижает их температуру β–α полиморфного превращения (температуру β-транзуса). Ранее было установлено влияние некоторых металлов на изменение температуры β-транзуса без углубления в понимание физического смысла такой связи [2–6]. Кроме того, до настоящего времени не обращали достаточного внимания на то, что между температурами (моно) эвтектоидного превращения титана, циркония и гафния и положением легирующих *d*-металлов в периодической системе элементов существует определенные закономерные связи. Поэтому изучение и установление таких закономерностей позволит получить более ясные критерии, необходимые для разработки новых промышленных сплавов.

Целью данной работы является установление воздействия 3*d*-, 4*d*-и 5*d*-переходных металлов на стабильность β-фазы в бинарных титановых, циркониевых и гафниевых сплавах, а также установление соотношения между (моно) эвтектоидными температурами и положениями переходных металлов в периодической системе элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были систематически проанализированы диаграммы состояния систем титана, циркония и гафния с переходными металлами 5–11 групп для выяснения степени влияния легирующего компонента на их температуры полиморфного превращения, величину (моно) эвтектоидной температуры и эвтектоидного состава. Для определения относительного положения границы β-транзуса для конкретной системы бралась величина растворимости легирующего *d*-металла в β-фазе при температуре монотектоидного или эвтектоидного превращения, а для сплавов, у которых такие превращения отсутствовали, величина максимальной растворимости легирующего компонента в β-фазе при температуре 600°C.

На рис. 1 схематически представлены относительные положения границ температуры β-транзуса для систем Ti–Me с переходными металлами 4, 5 и 6 периодов. Сравнение положения границ, показывает, что для бинарных сплавов титана с легирующими металлами каждого периода наблюдается закономерное изменение наклона границы β-транзуса при изменении номера группы. Во всех трех периодах при увеличении номера группы легирующего металла происходит непрерывное увеличение наклона β-транзуса. Разный наклон (β/α + β) границ указывает на неодинаковую степень стабилизации β-фазы при легировании титана разными *d*-металлами. Из рис. 1 видно, что β-стабилизирующее действие *d*-металлов повышается с увеличением степени заполнения *d*-оболочки электронами. Для переходных металлов всех трех периодов β-стабилизирующее действие закономерно растет при увеличении номера группы от 5 до 10. Из анализа относительного положения границ температуры β-транзуса можно сделать вывод, что наиболее слабыми β-стабилизаторами являются металлы 5 и 6 групп, имеющие ОЦК-структуру, а наиболее сильными – металлы, имеющие ГЦК-структуру.

В большинстве бинарных сплавов титана, циркония и гафния со стороны основного компонента реализуется два типа диаграмм состояния – диаграммы с монотектоидным и эвтектоидным типом распада. Существование систем, в которых такие превращения отсутствуют (Ti–Nb, Ti–Re, Ti–Rh, Ti–Os), связано с недостаточной точностью построения таких диаграмм состояния в области низких температур. Это обусловлено тем, что в сплавах этих систем эвтектоидные реакции протекают очень медленно, и поэтому при низких температурах точное определение типа таких диаграмм состояния становится затруднительным.

До настоящего времени систематический анализ изменения эвтектоидных температур для бинарных сплавов титана с переходными металлами 4–6 периодов в зависимости от их положения в периодической системе элементов не проводился. Ранее только отмечалось, что между эвтектоидными температурами титановых сплавов с металлами 4 периода наблюдается некоторая корреляция с удалением легирующего металла от титана [5, 7–10]. Однако в действительности, как показывает анализ эвтектоидных температур, эта связь более сложная

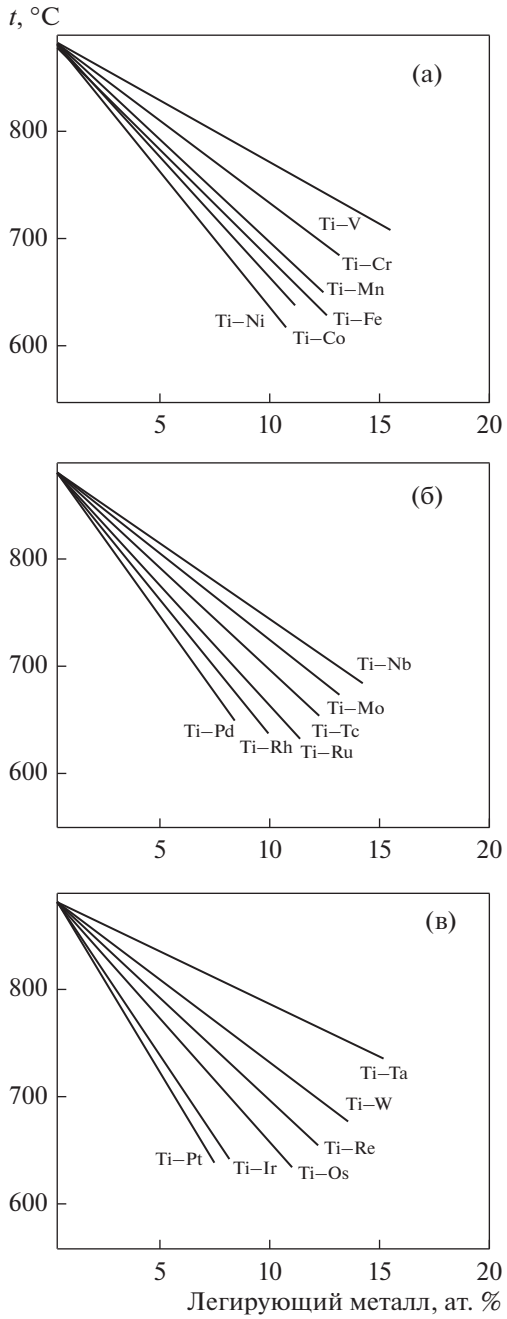

Рис. 1. Изменение положения температуры β-транзуса в бинарных титановых сплавах в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов: а – сплавы с металлами 4-го периода; б – сплавы с металлами 5-го периода; в – сплавы с металлами 6-го периода.

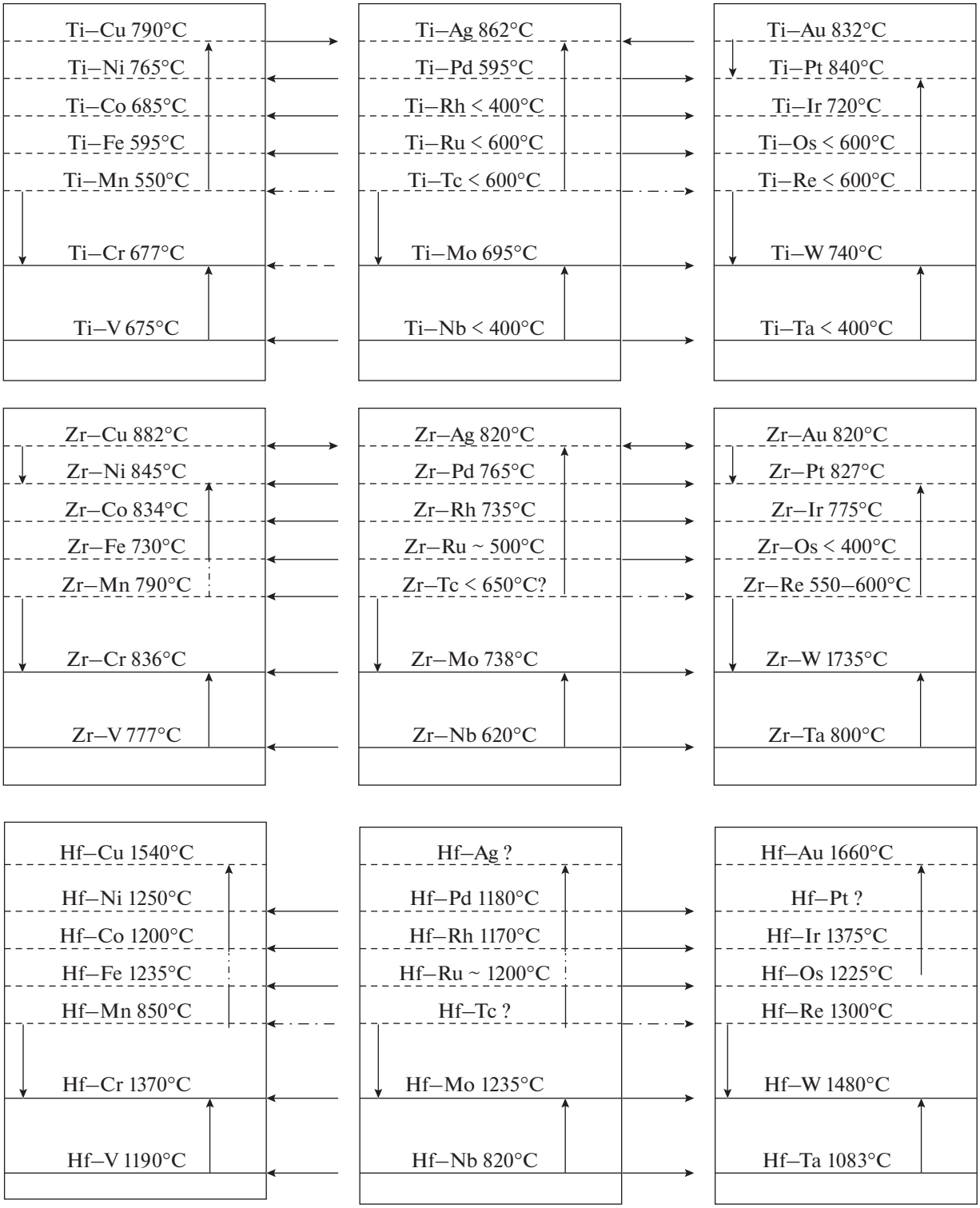

Рис. 2. Сравнение (моно) эвтектоидных температур для бинарных сплавов титана, циркония и гафния с переходными металлами 4–6 периодов.

и существенно зависит от положения *d*-металла в периодической системе элементов.

Полученные нами соотношения между (моно) эвтектоидными температурами для бинарных сплавов титана, циркония и гафния с переходными металлами можно представить с помощью схем, приведенных на рис. 2. Для дальнейшего удобства изложения и обсуждения полученных результатов все переходные металлы целесообразно разделить на два класса. К 1 классу отнесем

d-металлы 5 и 6 групп периодической системы элементов, все металлы которых имеют ОЦК-структуру. Ко 2 классу отнесем переходные металлы 7–11 групп, большая часть которых имеет ГПУ- или ГЦК-структуру.

Анализ приведенных схем показывает, что влияние легирующего металла на величину (моно) эвтектоидной температуры зависит от того, к какому классу сплавов принадлежит *d*-металл. Сравнение схем, приведенных на рис. 2, обнаруживает аналогичные закономерности в изменении эвтектоидных температур для всех систем Ti–Me, Zr–Me и Hf–Me в зависимости от номера группы и номера периода легирующего металла. Для *d*-металлов при переходе от 5 группы к 6 группе для всех систем происходит повышение эвтектоидной температуры. При переходе от 6 группы к 7 группе во всех системах первоначально наблюдается понижение эвтектоидной температуры, однако при дальнейшем увеличении номера группы для всех трех периодов также имеет место непрерывное повышение эвтектоидной температуры. Исключением из этого правила является только понижение эвтектоидной температуры при переходе от 10 группы к 11 группе в сплавах Ti–Au, Zr–Cu и Zr–Au.

Влияние номера периода на эвтектоидные температуры несколько иное. Во всех системах с *d*-металлами 5 периода эвтектоидные температуры в каждой группе имеют более низкие значения, чем системы с *d*-металлами 4 и 6 периодов. Исключением из этого правила являются только сплавы с *d*-металлами 11 группы. Здесь для сплавов титана эвтектоидная температура растет как при переходе от меди к серебру, так и при переходе от золота к серебру.

В отличие от этого для сплавов циркония с *d*-металлами 11 группы изменение номера периода практически не оказывает никакого влияния на величину эвтектоидной температуры. Во всех трех сплавах Zr–Cu, Zr–Ag и Zr–Au эвтектоидные температуры имеют близкие значения в пределах – 820–822°C. Установить соответствующее соотношение для сплавов гафния с *d*-металлами 11 группы трудно, так как до настоящего времени не установлена величина эвтектоидной температуры в системе Hf–Ag. Однако ее значение можно оценить следующим путем. Разница между эвтектоидными температурами в сплавах Hf–Cu и Hf–Ni составляет 290°C. Если допустить, что при переходе от сплава Hf–Pd к сплаву Hf–Ag изменение происходит примерно на такую же величину, то предполагаемая эвтектоидная температура 1470°C будет меньше, чем эвтектоидные температуры в сплавах системах Hf–Cu и Hf–Au. В этом случае можно считать, что в гафниевых сплавах с металлами 11-ой группы эвтектоидная температура повышается как при переходе от 5 периода к 4 периоду, так и при переходе от 5 к 6 периоду.

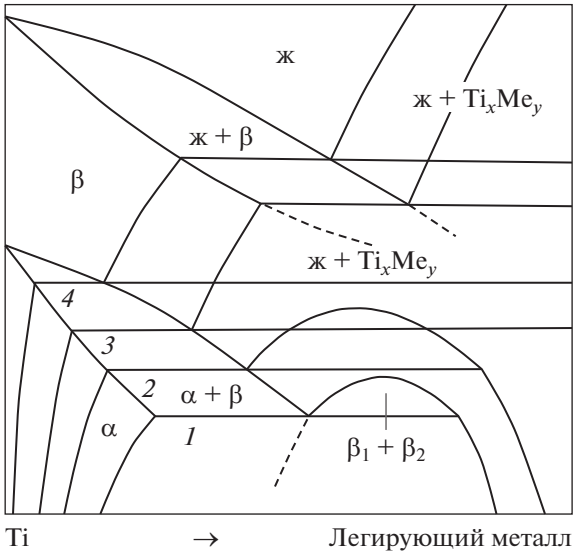

Рис. 3. Схема изменения диаграмм состояния в бинарных титановых сплавах с *d*-металлами при изменении номера группы: *1*, *2* – диаграммы состояния с монотектоидным типом превращения; *3*, *4* – диаграммы состояния с эвтектоидным типом превращения.

В предложенных схемах есть четыре исключения, когда при увеличении номера группы происходит не рост эвтектоидной температуры, а ее понижение. Они касаются одного циркониевого сплава Zr–Mn и трех гафниевых сплавов Hf–Fe, Hf–Ru и Hf–Re. Возможно, эти исключения связаны только с неточностью определения эвтектоидных температур в этих системах.

С термодинамической точки зрения образование диаграмм состояния с монотектоидным типом превращения происходит в результате расслоения β-фазы на обедненный $β_1$ и обогащенный $β_2$ твердые растворы и последующего поднятия купола расслоения в область более высоких температур. При соприкосновении купола расслоения ($β_1 + β_2$) с границами двухфазной (α + β)-области первоначально происходит формирование диаграммы состояния монотектоидного типа, а при дальнейшем соприкосновении купола расслоения с линиями солидуса и ликвидуса – диаграммы состояния эвтектоидного типа (рис. 3).

В табл. 1 приведены данные об изменении типа диаграмм состояния Ti–Me, Zr–Me и Hf–Me при переходе легирующего металла от 5 к 6 группе. Из этой таблицы следует, что купол расслоения β-фазы ниже всего находится в системах Ti–Ta и Ti–Nb, так как у них отсутствуют монотектоидные превращения. При уменьшении номера периода купол расслоения β-фазы поднимается, и в

Таблица 1. Изменение типа распада β-фазы в бинарных титановых, циркониевых и гафниевых сплавах в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов

Номер группы	4 период	5 период	6 период
6	Ti–Cr Эвтектоидный распад	Ti–Mo Монотектоидный распад	Ti–W Монотектоидный распад
5	Ti–V Монотектоидный распад	Ti–Nb Нет превращения	Ti–Ta Нет превращения
6	Zr–Cr Эвтектоидный распад	Zr–Mo Эвтектоидный распад	Zr–W Эвтектоидный распад
5	Zr–V Эвтектоидный распад	Zr–Nb Монотектоидный распад	Zr–Ta Монотектоидный распад
6	Hf–Cr Эвтектоидный распад	Hf–Mo Эвтектоидный распад	Hf–W Эвтектоидный распад
5	Hf–V Эвтектоидный распад	Hf–Nb Монотектоидный распад	Hf–Ta Монтектоидный распад

системе Ti–V появляется монотектоидное превращение. С увеличением номера группы легирующего *d*-металла происходит дальнейшее поднятие купола расслоения β-фазы, и в системах Ti–Mo и Ti–W происходит переход от β-изоморфного превращения к монотектоидному, а для легирующих металлов 4 периода от монотектоидного превращения к эвтектоидному превращению в системе Ti–Cr.

В отличие от титановых сплавов в циркониевых сплавах для легирующих металлов 5 группы купол расслоения β-фазы находится выше β-транзуса, поэтому в системах Zr–Ta и Zr–Nb уже есть монотектоидное превращение, а в системе Zr–V купол расслоения достигает линии ликвидуса. Поэтому в системе Zr–V протекает эвтектоидное превращение. При переходе к легирующим металлам 6 группы во всех системах купол расслоения β-фазы поднимается выше линии ликвидуса, поэтому во всех этих системах существует эвтектоидное превращение. Такая же ситуация обнаруживается и в системах Hf–Me при изменении номера группы и периода легирующего металла

Выше было показано, что с увеличением номера группы происходит увеличение наклона β-транзуса и одновременное повышение эвтектоидной температуры. Из этого однозначно следует, что для бинарных сплавов титана с *d*-металлами всех трех периодов с увеличением номера группы, то есть с увеличением концентрации электронов на атом должно происходить непрерывное уменьшение величины эвтектоидного состава сплава (состава, соответствующего эвтектоидной точке). Анализ данных о величинах эвтектоидных составов для титановых сплавов показывает, что в каждом периоде при увеличении номера группы происходит непрерывное закономерное уменьшение величины эвтектоидного состава. Из этого правила выпадают только сплавы 5 и 6 группы, что особенно хорошо видно для системы Ti–Cr, в которой эвтектоидный состав (14 ат. %) имеет меньшее значение, чем в системе Ti–Mn (18 ат. %). Такая особенность связана с тем, что согласно рис. 2 при переходе от системы Ti–Cr к системе Ti–Mn происходит понижение эвтектоидной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности изменения положения температуры β-транзуса для бинарных сплавов титана, циркония и гафния в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов.

Установлены закономерности изменения эвтектоидных температур для бинарных сплавов титана циркония и гафния в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” №АААА-А18-118020190104-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вульф Б.К.* Термическая обработка титановых сплавов. М.: Металлургия, 1969. 376 с.
2. *Цвиккер У.* Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 512 с.
3. *Kolachev B.A., Egorova Yu.B., Belova S.B.* Relation between the temperature of the $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ transformation of commercial titanium alloys and their chemical composition // Metal Science and Heat treatment. 2008. V. 50. № 7–8. P.367–372.
4. *Белов С.П., Брун М.Я., Глазунов С.Г., Ильин А.А.* Металловедение титана и его сплавов. М. Металлургия, 1992. 352 с.
5. *Корнилов И.И.* Некоторые закономерности жаропрочности титановых сплавов // МИТОМ. 1963. № 2. С. 7–12.
6. *Колингз Е.В.* Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 224с.
7. *Sakhanova G.V., Brun M.Ya., Soldatenko I.V., Nikolaev L.P.* Evalution of the temperature of polymorphic transformation in biphase titanium alloys // Metallovedenie I termicheskaya obrabotka metallov. 1993. № 6. P. 364–366.
8. *Qing Wang, Chuang Dong, Liaw Peter K.* Structural stabilities of β-Ti alloys studies using a new Mo equivalent derived from $[\beta/(\alpha + \beta)]$ phase- boundary slopes // Met. and Mat. Transactions A. 2015. V. 46A. P. 3440–3447.
9. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 228 с.
10. *Кириченко В.Г., Азаренков Н.А.* Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония. Харьков, 2012. 405 с.