

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'296

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ
МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ω -ФАЗЫ В СПЛАВАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ© 2023 г. А. В. Добромыслов^а, *^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: Dobromyslov2011@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

С помощью рентгеноструктурного анализа проведены систематические исследования концентрационной границы образования ω -фазы в бинарных сплавах титана с d -металлами 4–11 групп 4–6 периодов. Установлено, что ω -фаза образуется во всех исследованных сплавах, за исключением сплавов Ti–Zr. Показано, что минимальная концентрационная граница образования ω -фазы определяется положением кривой конца мартенситного $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ -превращения (M_K). Для большинства изученных титановых сплавов определены концентрации, при которых точки M_n и M_K соответствуют температуре 20°C. Проведено сравнение условий образования ω -фазы в титановых сплавах с условиями ее образования в циркониевых сплавах.

Ключевые слова: сплавы титана с d -металлами, ω -фаза, минимальная концентрационная граница образования ω -фазы

DOI: 10.31857/S0015323022601775, EDN: YDAOOE

ВВЕДЕНИЕ

В сплавах титана и циркония с переходными металлами образуется метастабильная ω -фаза в виде частиц эллипсоидальной или кубической формы [1–10]. Она существует в ограниченной области концентраций. При содержании легирующего компонента, меньшем некоторого критического значения, образование ω -фазы не происходит. При закалке ее количество в сплавах с увеличением содержания легирующего компонента первоначально возрастает, а затем уменьшается. При старении при температурах выше 400–500°C ω -фаза полностью растворяется. Имеется большое количество работ, в которых рассматривается причина существования минимальной концентрационной границы образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах [3, 10–20]. В большинстве из них появление такой границы связывают с электронной природой ω -фазы. Считается, что образование ω -фазы в титановых сплавах происходит при достижении электронной концентрации (количество валентных электронов, приходящихся на один атом) $e/a = 4.12–4.21$ [1, 3, 10–13].

Широкое распространение получило представление, согласно которому для ω -фазы существует своя собственная метастабильная диаграмма состояния, линии которой определяют процесс ее образования [11, 21]. Согласно [11], образование ω -фазы при закалке происходит в узкой концен-

трационной области при достижении некоторой температуры T_ω . Положение границ области существования метастабильной ω -фазы и сосуществующей с ней в равновесии β -фазы авторы выводят из качественного рассмотрения кривых зависимости свободной энергии различных фаз от состава сплава. Согласно такому рассмотрению, эти границы находятся всегда между границами $\alpha/\alpha + \beta$ и $\alpha + \beta/\beta$, а в случае сплавов с эвтектидным распадом – между продолжением этих границ в метастабильной области. Однако экспериментальное определение положения границ ω -фазы при высоких температурах практически невозможно. Даже определение линии T_ω , как отмечают сами авторы этих представлений, зависит от применяемой методики [11]. Близкой точки зрения придерживаются также авторы работы [22], которые считают, что ω -фаза при закалке образуется в очень узкой концентрационной области, а при старении область ее существования сильно расширяется в сторону больших концентраций легирующего компонента. Приведенная ими метастабильная диаграмма состояния, в действительности, только показывает те области, в которых происходит образование атермической и изотермической ω -фазы при конкретных условиях термической обработки.

В отличие от предыдущих работ авторы [23] продлили границу существования ω -фазы до чи-

стого циркония, исходя из того, что ω -фаза является полиморфной модификацией циркония при высоких давлениях.

На образование ω -фазы в титановых сплавах существенное влияние оказывают содержание посторонних примесей, скорость охлаждения из β -области и температура закалочной среды [24, 25]. Поэтому проведение систематических исследований по изучению условий образования ω -фазы в большом количестве сплавов различных систем в идентичных условиях позволит более точно установить границы образования различных фаз, в том числе и ω -фазы в титановых сплавах, и установить природу их происхождения.

В настоящей работе проведено систематическое изучение фазового состава титановых сплавов с d -металлами 5–11 групп 4–6 периодов с целью установления условий и природы образования метастабильной ω -фазы.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были приготовлены бинарные титановые сплавы, содержащие различное количество V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt. Сплавы были приготовлены из иодидного Ti (99.93 мас. %), V (99.7 мас. %), Cr (99.95 мас. %), Mn (98.53 мас. %), Fe (99.84 мас. %), Co (99.98 мас. %), Ni (99.99 мас. %), Nb (99.6 мас. %), Mo (99.9 мас. %), Ru (99.9 мас. %), Rh (99.9 мас. %), Pd (99.9 мас. %), Ta (99.5 мас. %), W (99.95 мас. %), Re (99.9 мас. %), Os (99.99 мас. %), Ir (99.9 мас. %), Pt (99.9 мас. %). Все сплавы были выплавлены в печи с вольфрамовым не расходующимся анодом в атмосфере гелия.

Максимальное содержание легирующего компонента в сплавах каждой системы было таким, при котором сплавы после закалки содержали 100% β -фазы. Поэтому пределы исследованных концентраций для разных систем были разные. В зависимости от типа легирующего металла величина этих пределов изменялись от 3–4 ат. % до 35–40 ат. %. Так, например, 100% стабилизация метастабильной β -фазы в сплавах Ti–Os и Ti–Ir происходила при содержании легирующего компонента в количестве 3 ат. %, а в сплаве Ti–Ta – при содержании 35 ат. %. Поэтому и разница в составах исследованных сплавов была разной: минимальной для большинства сплавов – 0.25 ат. % и максимальной для системы Ti–Ta – 5 ат. %. Приготовленные навески легирующих металлов в большинстве случаев помещали в титановый контейнер.

Приготовленные сплавы были разделены на две группы. Образцы сплавов первой группы (Ti–V, Ti–Nb, Ti–Ta, Ti–Mo, Ti–W, Ti–Mn, Ti–Re, Ti–Rh, Ti–Os, Ti–Co, Ti–Pd, Ti–Ir) с размерами $1 \times 0.5 \times 2$ см³ после пластической деформации прокат-

кой были гомогенизированы в области β -фазы при температуре 1000°C в течение 3 ч в условиях вакуума 1×10^{-3} Па и затем от этой температуры были закалены в ледяной воде ($t = 0^\circ\text{C}$). Образцы сплавов второй группы (Ti–Cr, Ti–Fe, Ti–Ru, Ti–Ni, Ti–Pt, Ti–Cu) с размерами $1 \times 0.5 \times 0.5$ см³ после деформации были гомогенизированы в области β -фазы при температуре 1100°C в течение 3 ч в условиях вакуума 1×10^{-3} и затем от этой температуры были закалены в ледяной соленой воде ($t = -5^\circ\text{C}$). Старение закаленных образцов проводили при 400°C в течение разного времени.

Изучение фазового состава закаленных и состаренных сплавов проводили методами рентгеновской дифрактометрии с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и графитового кристалл-монохроматора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование ω -фазы в большинстве сплавов исследованных систем происходит либо при нерезкой закалке, либо после дополнительного старения при повышенных температурах. При достаточно резкой закалке во всех бинарных титановых сплавах с переходными металлами в зависимости от состава фиксируется только α' (α'')-фаза, смесь α' (α'')- и β -фаз, или только одна метастабильная β -фаза [24]. На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы исследованных бинарных сплавов титана, в структуре которых фиксируется присутствие ω -фазы. Согласно литературным данным, образование ω -фазы было установлено в бинарных сплавах систем Ti–V, Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Nb, Ti–Mo, Ti–Ru, Ti–Pd, Ti–Ta, Ti–W, Ti–Re, Ti–Pt, Ti–Ir, Ti–Os, Ti–Rh, Ti–Cu.

В табл. 1 приведены условия, при которых наблюдается образование ω -фазы в бинарных титановых сплавах с различными d -металлами.

В табл. 2 кроме величины минимальных концентраций легирующего компонента, при которых в сплавах начинается образование ω -фазы, приведены также значения составов, соответствующих $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$, установленные по изучению фазового состава закаленных сплавов. Вычисленные по ним значения электронных концентраций e/a (количество $s + d$ электронов, приходящихся на один атом) приведены также в этой таблице.

Значение c_β для каждого сплава соответствует содержанию легирующего компонента, при котором при закалке происходит сохранение 100% β -фазы, а значение c_α соответствует максимальному содержанию легирующего компонента, при котором в закаленных сплавах присутствуют только α' - или α'' -фазы.

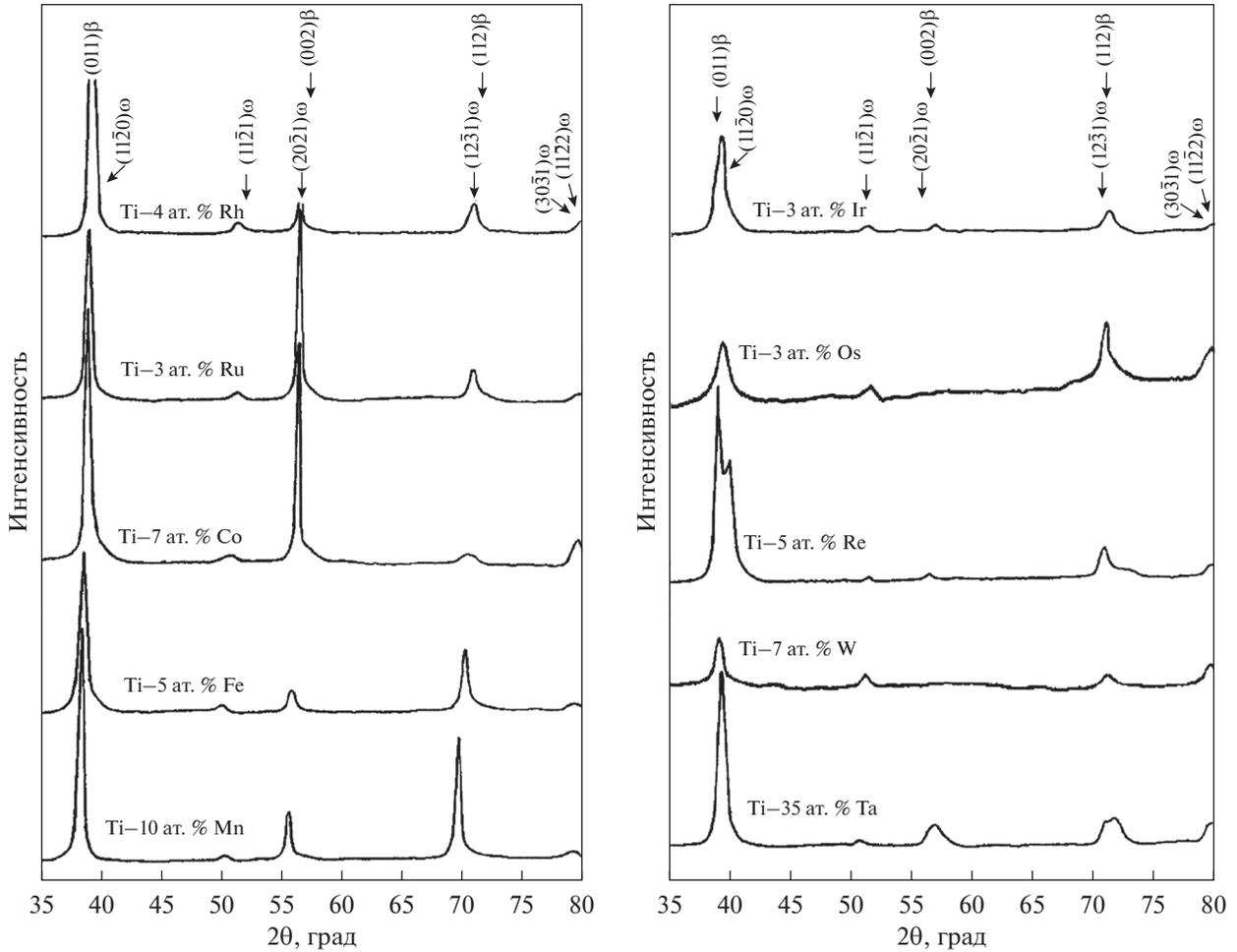


Рис. 1. Дифрактограммы закаленных сплавов титана с *d*-металлами со структурой ω -фазы.

Анализ полученных данных показывает, что концентрационная граница начала образования ω -фазы изменяется в широких пределах от минимального значения $e/a = 4.06$ в системе Ti–Cr до максимального значения $e/a = 4.39$ в системе Ti–Cu. Сравнение полученных значений концентрации валентных электронов, приходящихся на один атом, в зависимости от номера группы и номера периода легирующего *d*-металла, обнаружи-

вает определенную закономерность в их изменениях. После первоначального небольшого понижения при переходе от группы 5 к 6 группе величина e/a в дальнейшем возрастает, достигая наибольшего значения в сплавах с *d*-металлами 10-й и 11-й группы.

Кроме того, в каждой группе при увеличении номера периода наблюдается также возрастание значения электронной концентрации. Такой ха-

Таблица 1. Термические условия, при которых в бинарных титановых сплавах образуется метастабильная ω -фаза, ат. %

Ti	Ti–9.5V закалка [26]	Ti–3Cr закалка [27]	Ti–2.6Mn закалка [28]	Ti–3.45Fe закалка [29]	Ti–3.27Co закалка [29]	Ti–4.95 Ni скоростная закалка [30]	Ti–5.6Cu закалка из жид- кости [31]
Ti–Zr	Ti–20.7Nb 335°C – 4 мин [32]	Ti–6.4Mo 250°C < 1 мин [33]	Ti–Tc ?	Ti–3.8Ru закалка [34]	Ti–4Rh 400°C – 20 мин	Ti–5Pd 400°C – 20 мин	Ti–Ag ?
Ti–Hf	Ti–25Ta 400°C – 100 мин	Ti–10W 400°C – 10 мин	Ti–5Re 400°C – 10 мин	Ti–3Os 400°C – 10 мин	Ti–4Ir 400°C – 10 мин	Ti–6Pt 400°C – 10 мин	Ti–Au ?

Таблица 2. Концентрационные границы начала образования ω -фазы c_ω и значения c_β и c_α , при которых $M_H = 0^\circ\text{C}$ и $M_K = 0^\circ\text{C}$ соответственно для бинарных титановых сплавов с d -металлами, ат. %

Номер группы		5	6	7	8	9	10	11
4 период	d -металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	~10 [35] 9.5 [26]	3 [27]	2.6 [28]	3.45 [29]	3.27 [29]	4.95 [30]	5.6 [31]
	$c_\omega, e/a$	4.10	4.06	4.08	4.14	4.16	4.30	4.39
	$M_K = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	10	3	3	3	4	5	?
	$c_\alpha, e/a$	4.10	4.06	4.09	4.12	4.20	4.30	?
	$M_H = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	15	7	6 [12]	5	7	9 [12]	11
	$c_\beta, e/a$	4.15	4.14	4.18	4.20	4.35	4.54	4.77
5 период	d -металл	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	17	6 [3]		3	< 4	5	
	$c_\omega, e/a$	4.17	4.12		4.12	4.15	4.36	
	$M_K = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	15	5		2	3	6	
	$c_\alpha, e/a$	4.15	4.10		4.08	4.15	4.36	
	$M_H = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	23	10, 10 [3]		3	4	11	
	$c_\beta, e/a$	4.23	4.20		4.12	4.20	4.66	
6 период	d -металл	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	25	7	< 5	< 3	3	6	
	$c_\omega, e/a$	4.25	4.14	4.15	4.12	4.15	4.36	
	$M_K = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	25	5	4	2	2	5	
	$c_\alpha, e/a$	4.25	4.10	4.12	4.08	4.10	4.30	
	$M_H = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	35	10	5	3	3	7	
	$c_\beta, e/a$	4.35	4.20	4.15	4.12	4.15	4.42	

рактически изменение положения минимальной границы образования ω -фазы свидетельствует о том, что она изменяется в значительно более широком интервале значений e/a , чем это необходимо для подтверждения представления о том, что ω -фаза является фазой электронного типа.

В табл. 2 кроме значений e/a для границы образования ω -фазы приведены также значения e/a , соответствующие c_β и c_α , при которых M_H и M_K равны температуре 0°C соответственно для сплавов всех исследованных систем. Сопоставление значений e/a для границы образования ω -фазы с соответствующими значениями e/a для точек $M_H = 0^\circ\text{C}$ и $M_K = 0^\circ\text{C}$ для каждой системы обнаруживает следующее. Значение e/a для границы образования ω -фазы для сплавов большинства изученных систем оказываются меньше значения e/a для точки $M_H = 0^\circ\text{C}$ и во многих системах совпадает со значением e/a для точки $M_K = 0^\circ\text{C}$. Этот результат однозначно указывает на то, что причиной существования минимальной концентрационной

границы образования ω -фазы является наличие кривой температуры конца $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ мартенситного превращения, при достижении которой в структуре закаленного сплава полностью исчезает остаточная β -фаза.

Ранее в работе [24] было установлено, что температура M_H в титановых сплавах зависит от положения легирующего металла в периодической системе элементов. Для всех трех периодов легирование титана d -металлами первоначально приводит к закономерному смещению кривой начала мартенситного превращения M_H в сторону меньших концентраций, а затем при переходе к металлам 8–11 групп – в сторону высоких концентраций. Поскольку положение температуры M_K зависит от температуры M_H , то изменение M_K обнаруживает такую же закономерность (см. табл. 2). В работе [36] при изучении условий образования ω -фазы в системе Ti–Mo при содержании молибдена от 2 до 10 ат. % было установлено, что при закалке от 700°C образование ω -фазы не происходит в тех

случаях, когда состав сплава становится равным составу M_k при этой температуре. Все эти данные однозначно свидетельствуют о том, что кривая зависимости температуры конца мартенситного превращения от концентрации легирующего компонента является минимальной концентрационной границей образования ω -фазы во всех сплавах титана с переходными d -металлами.

Таким образом, между значением c_α для точки M_k и положением минимальной концентрационной границы образования ω -фазы c_ω существует определенное совпадение для многих изученных систем.

Основные особенности, которые характерны для образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах и которые требуют объяснения, являются следующими:

1) наличие минимальной концентрационной границы, при достижении которой происходит образование ω -фазы;

2) изменение положения этой границы в зависимости от типа легирующего металла;

3) образование вблизи минимальной концентрационной границы наименьшего количества ω -фазы и его рост с увеличением содержания легирующего компонента в сплаве, а после достижения максимума падение;

4) объяснение того факта, что в циркониевых сплавах с d -металлами минимальная концентрационная граница образования ω -фазы расположена при существенно меньших содержаниях d -металла;

5) отсутствие образования ω -фазы в сплавах системы Ti–Zr.

Следует отметить, что ни в одной из опубликованных ранее работах все эти экспериментальные факты не объяснялись с единых позиций.

В настоящее время широкое распространение получила точка зрения о том, что в титановых и циркониевых сплавах происходит образование двух типов ω -фазы: атермической и изотермической. Появление таких представлений частично было связано с работой [37], в которой отмечалось, что даже при закалке со скоростями 11000 град/с нельзя было подавить образование ω -фазы в сплаве Ti–6 мас. % Cr. Однако эти данные были неправильны, так как при используемых авторами размерах образцов необходимая скорость охлаждения для подавления образования ω -фазы не достигалась. Кроме того, позже было обнаружено, что для получения ω -фазы в сплавах многих систем необходимо было проводить дополнительное старение при температурах 300–50°C (см. табл. 1). Также в работе [24] было установлено, что при сравнительно небольших размерах образцов во всех сплавах титана с d -металлами образова-

ние ω -фазы может быть полностью подавлено, и образование атермической ω -фазы не происходит.

В работах [23, 38–40] отмечается, что область существования ω -фазы при температурах ниже β -транзуса может распространяться вплоть до чистого титана. При переходе на такую точку зрения и с учетом того, что минимальная концентрационная граница образования ω -фазы совпадает с кривой температуры конца мартенситного превращения можно очень просто объяснить все основные особенности образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах.

В сплавах с содержанием легирующего металла до c_α образование ω -фазы подавляется протеканием $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ -превращения. Структура таких закаленных сплавов состоит только из мартенситной $\alpha'(\alpha'')$ -фазы, и образование в них ω -фазы возможно только при воздействии высокого давления.

Структура закаленных сплавов с содержанием легирующего металла от c_α до c_β состоит из смеси мартенситных пластин и остаточной β -фазы, количество которой минимально вблизи c_α и максимально вблизи c_β . Из-за того, что образование ω -фазы происходит только из β -фазы, минимальное ее количество всегда будет находиться вблизи c_α . При меньших концентрациях легирующего металла β -фазы в структуре закаленных сплавов нет, и образование ω -фазы в них невозможно.

Поскольку положение температуры M_k зависит от типа легирующего металла, то и минимальная концентрационная граница образования ω -фазы (c_ω) также будет зависеть от типа легирующего металла и будет обнаруживать аналогичную закономерность ее изменения, как и M_k . Поэтому в сплавах разных систем положение этой границы может сильно различаться.

На количество образующейся ω -фазы влияют два фактора, а именно количество β -фазы в сплаве и скорость диффузии d -металлов в титане. Количество β -фазы минимально вблизи c_α и достигает 100% содержания вблизи c_β . Однако из-за того, что скорость реакции $\beta \rightarrow \beta_{\text{обог}} + \omega$ с увеличением содержания легирующего металла сильно уменьшается, количество образующейся ω -фазы после достижения некоторого максимума начинает уменьшаться. Поэтому в ряде титановых сплавах наблюдается область, находящаяся между c_α и c_β , в которой количество ω -фазы максимально. Ряд исследователей образующуюся в этом интервале концентраций ω -фазу обозначили как атермическую.

Кинетика $\beta \rightarrow \beta_{\text{обог}} + \omega$ -превращения существенно зависит от скорости диффузии d -металлов в титане или цирконии. Скорость диффузионных процессов в титановых сплавах разная: она мини-

Таблица 3. Концентрационные границы начала образования ω -фазы и положения c_α и c_β при $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$ для бинарных циркониевых сплавов с d -металлами, ат. %

Номер группы		5	6	7	8	9	10	11
4 период	d -металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	5 [55]	3.4 [57]	—	2.5 [59]	2 [59]	2.5 [59] 1.75 [60]	2.3 [61] 2.5 [59]
	$c_\omega, e/a$	4.05	4.08	—	4.10	4.10	4.15	4.16
	$M_k = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	3 [55]	3.3 [57]	—	2 [59]	1.5 [59]	2 [59]	2 [59]
	$c_\alpha, e/a$	4.10	4.06	—				
	$M_n = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	8 [56]	> 4 [58]	—				
5 период	d -металл	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	5.5 [7] 4 [62]	1.5 [64]	—	1.5 [67]	2 [68] 2.65 [69]	3.5 [70] 4 [71]	
	$c_\omega, e/a$	4.06	4.03	—	4.06	4.14	4.24	
	$M_k = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	4 [62] 5 [77]	1 [64–65]	—	1 [67]	2.2 [69]	4 [71]	
	$M_n = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	15 [78] 13 [63]	7 [66]	—	5 [67]	7 [68]	9 [71]	
6 период	d -металл	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	9 [72]	2.5 [7]	1.5 [73]	1.5 [74]	1.5 [75]	7 [76]	
	$c_\omega, e/a$	4.14	4.05	4.05	4.06	4.08	4.24	
	$M_k = 0^\circ\text{C}, c_\alpha$	7 [72]		1 [73]	1 [74]	1 [75]	—	
	$c_\alpha, e/a$	4.25	4.10	4.12	4.08	4.10	4.30	
	$M_n = 0^\circ\text{C}, c_\beta$	—	3.6 [77]	2 [73]	4 [74]	5 [75]	4 [76]	

мальна для сплавов титана с металлами 5–10 групп 6-го периода и максимальна для сплавов титана с металлами 5–11 групп 4-го периода [41]. Поэтому при одинаковой скорости закалки в системах Ti–Ta [42–44], Ti–Nb [45, 46], Ti–Mo [47, 48], Ti–W [24], Ti–Re [24], Ti–Os [49] ω -фаза не образуется, а в системах Ti–Cr [50], Ti–Co [29, 51], Ti–Ru [34] при закалке в воде комнатной температуры в большинстве случаев образуется. Для подавления образования ω -фазы в таких системах требуются более высокие скорости охлаждения [24].

Скорость диффузионных процессов в циркониевых сплавах существенно более высокая, чем в титановых сплавах, поэтому при использовании обычных скоростей охлаждения из β -области подавить образование ω -фазы не удается.

Для объяснения разницы в значениях минимальной концентрационной границы образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах обратимся к табл. 3. В этой таблице приведены минимальные концентрации c_ω , при которых на-

блюдается образование ω -фазы в сплавах циркония с d -металлами 5–11 групп всех трех периодов, а также значения c_α и c_β . Сравнение этих значений с данными, приведенными в табл. 2, показывает, что минимальная концентрационная граница c_ω для каждого циркониевого сплава меньше нижнего предела концентрации легирующего металла для соответствующего титанового сплава. Кроме того, как и в случае титановых сплавов, максимальное значение e/a достигается в сплаве с медью.

Выше, границу c_ω мы связали со значением c_α , которое соответствует положению точки M_k на кривой конца мартенситного превращения при температуре 0°C . В отличие от титановых сплавов, температура M_n экспериментально определена в меньшем числе циркониевых сплавов [52–54]. Однако по результатам изучения фазового состава закаленных сплавов, полученным в работах [55–76], можно с достаточной точностью определить положение c_α и c_β для $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$. При анализе этих значений, приведенных

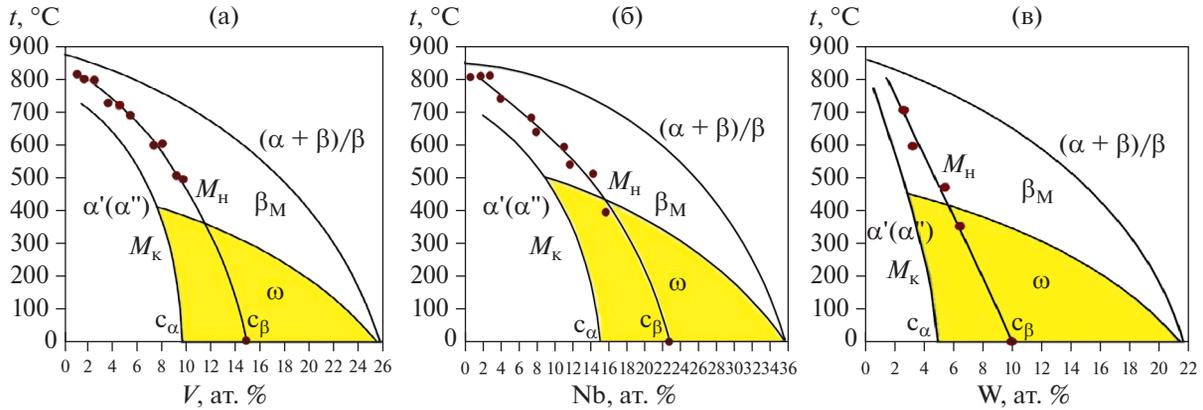


Рис. 2. Области образования метастабильной ω -фазы: а – Ti–V; б – Ti–Nb; в – Ti–W.

в табл. 3, обнаруживается, что, во-первых, c_α для циркониевых сплавов меньше соответствующих значений c_α для титановых сплавов, и, во-вторых, эти значения, как и в случае титановых сплавов, могут совпадать со значениями c_ω . Таким образом, характерным отличием циркониевых сплавов от титановых является смещение границ M_H , M_K , c_ω , а также границы начала образования α'' -фазы в область меньших концентраций легирующего компонента.

Такая разница в положениях c_α , c_ω и c_β в титановых и циркониевых сплавах связана с разным строением их равновесных и метастабильных диаграмм состояния. В циркониевых сплавах все равновесные и метастабильные $\alpha + \beta/\beta$ -фазовые границы по сравнению с титановыми сплавами смещены в сторону меньших концентраций легирующего металла, поэтому аналогичным образом смещены и температуры M_H и M_K в ту же сторону.

Верхняя температурная граница существования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах не является точно фиксированной, а зависит от условий охлаждения или старения. Обычно считается, что она находится в области 400–500°C. В некотором интервале температур α - и ω -фазы могут сосуществовать друг с другом. Это связано с тем, что при старении сплавов при температурах выше ~400°C начинается образование частиц равновесной α -фазы, что в конечном счете и подавляет развитие ω -фазы.

На рис. 2 приведены схематические метастабильные диаграммы систем Ti–V, Ti–Nb и Ti–W с областями существования ω -фазы, установленными на основе полученных в данной работе результатов (области ω -фазы в этих системах отмечены желтым цветом).

Отсутствие ω -фазы в сплавах системы Ti–Zr связано с тем фактом, что температуры начала и конца мартенситного превращения в них находятся выше комнатной температуры [79]. Поэто-

му в структуре закаленных сплавов отсутствует β -фаза, а образование ω -фазы не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие минимальной концентрационной границы, при достижении которой в титановых сплавах происходит образование ω -фазы является следствием того, что при меньших концентрациях легирующего металла образование ω -фазы при распаде β -фазы подавляется протеканием мартенситного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Поэтому минимальная концентрационная граница образования ω -фазы совпадает с M_K , зависящей как от температуры, так и от состава сплава.

Изменение положения границы c_ω в сплавах разных систем является следствием смещения температур M_H и M_K в зависимости от положения легирующего d -металла в периодической системе элементов.

В сплавах системы Ti–Zr ω -фаза не образуется, так как для всех составов температуры M_H и M_K находятся выше комнатной температуры. Поэтому в структуре закаленных сплавов присутствует только α -фаза, а образование ω -фазы не происходит.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” (№ 122021000032-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968. 180 с.
2. Цвиккер У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1979. 511 с.
3. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
4. Lutjering G., Williams J.C. Titanium. Berlin: Springer, 2003. 442 p.

5. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
6. Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R. Omega phase in materials // *Progr. Mater. Sci.* 1982. V. 27. P. 245–310.
7. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 228 с.
8. Dobromyslov A.V. General Regularities of Formation of the omega-phase in Binary Titanium-base Alloys with Metals of IV-VIII, I Groups of the Periodic Table // *Proceeding of the 12 th World conference on titanium.* V. I. 2012. P. 410–414.
9. Багаряцкий Ю.А., Тагунова Т.В., Носова Г.И. Метастабильные фазы в сплавах титана с переходными элементами / *Проблемы металловедения и физики металлов.* М.: Металлургиздат, 1958. С. 210–234.
10. Hickman B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: a review // *J. Mater. Sci.* 1969. V. 4. P. 554–563.
11. Williams J.C., de Fontaine D., Paton N.E. The ω -phase as an example of an unusual shear transformation // *Met. Trans.* 1973. V. 4. № 12. P. 2701–2708.
12. Luke C.A., Taggart R., Polonis D.H. The metastable constitution of quenched titanium and zirconium-base binary alloys // *Trans. ASM.* 1964. V. 57. P. 142–149.
13. Агеев Н.В., Петрова Л.А. Общие закономерности стабилизации твердого раствора в сплавах титана // *Доклады АН СССР.* 1961. Т. 138. С. 359–360.
14. Носова Г.И., Лясоцкий И.В., Дьяконова Н.Б. Метастабильные фазы электронного типа в титановых сплавах с 3d-металлами // *МиТОМ.* 2006. Т. 48. № 10. С. 3–9.
15. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И., Тагунова Т.В. О кристаллической структуре и природе ω -фазы в сплавах титана с хромом // *ДАН СССР.* 1955. Т. 105. № 6. С. 1225–1228.
16. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys / *Pergamon Materials series.* V. 12. Elsevier Science, 2007. 837 p.
17. Илларионов А.Г., Попов А.А., Гриб С.В., Елкина О.А. Особенности формирования омега фазы в сплавах титана при закалке // *МиТОМ.* 2010. № 10. С. 39–44.
18. Федотов С.Г. Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика их образования / *Исследования металлов в жидком и твердом состояниях.* М.: Наука, 1964. С. 207–238.
19. Tane M., Nishiyama H., Umeda A., Okamoto N., Inoue K., Luckabauer M., Nagai Y., Sekino T., Nakano T., Ichit-subo T. Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations // *Physical Review Materials.* 2019. V. 3. P. 043604.
20. Tong L., Kent D., Sha G., Stephenson L.T., Ceguerra A.V., Ringer S.P., Dargusch M.S., Cairney J.M. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 106. P. 353–366.
21. Hickman B.S. Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals // *Trans. AIME.* 1969. V. 245. P. 1329–1336.
22. Perkins A.J., Yaffe P.E., Hehemann R.F. The isothermal omega transformation in zirconium–niobium alloys // *Metallography.* 1971. V. 4. № 4. P. 303–323.
23. Vanderpuye N.A., Miedownic A.P. The stability of the omega phase in titanium and zirconium alloys / *The Science, Technology and Application of Titanium.* New York: Pergamon Press, 1970. P. 719–729.
24. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. Martensitic transformation and metastable beta-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods // *Scripta Met.* 1997. V. 44. № 6. P. 905–910.
25. Ageev N.V., Guseva L.N., Dolinskaya L.K. Metastable phases in quenched titanium–molybdenum and titanium–vanadium alloys and the effect of small oxygen admixtures on them // *Izv. Vuzov. Metall.* 1975. № 4. P. 151–156.
26. Menon E.S.K., Krishnan R. Phase transformations in Ti–V alloys: Part 2 α and ω formation // *J. Mat. Sci.* 1983. V. 18. № 2. P. 375–382.
27. Murray J.L. The Cr–Ti (Chromium-titanium) system // *Bulletin of alloys phase diagrams.* 1981. V. 2. P. 173–180.
28. Murray J.L. The Mn–Ti (Manganese-Titanium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1981. V. 2. P. 334–343.
29. Борок Б.А., Новикова Е.К., Голубева Л.С., Шеголева Р.П. и др. Дилатометрические исследования двойных титановых сплавов // *МиТОМ.* 1963. № 2. С. 32–36.
30. Barton J.W., Purdy G.R., Taggart R., Gordon J., Parr J.G. Structure and properties of titanium–nickel Ti–Ni alloys // *Trans. AIME.* 1960. V. 218. № 5. P. 844–849.
31. Bhaskaran T.A., Seshadri R., Krishnan R.V. Microstructural study of rapidly solidified titanium eutectoid alloys // *Mat. Sci. Engin.* 1988. V. 98. P. 251–255.
32. Hatt B.A., Rivlin V.G. Phase transformations in superconducting Ti–Nb alloys // *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D).* 1968. V. 1. № 9. P. 1145–1149.
33. Miyagi M., Shin Sh. Isothermal Transformation Characteristic of Metastable Beta-type Titanium Alloys // *J. Jap. Inst. Metals.* 1971. V. 35. P. 716–722.
34. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Ti–Ru // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 3. С. 285–295.
35. Aurelio G., Guillermet A.F., Cuello G.J., Campo J. Metastable phases in the Ti–V system: Part I. Neutron diffraction study and assessment of structural properties // *Metall. Mat. Trans. A.* 2002. V. 33A. P. 1307–1317.
36. Guseva L.N., Égiz L.V. Metastable diagram of high-purity Ti–Mo alloys // *Metals Science and Heat Treatment.* 1974. № 4. P. 71–72.
37. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ в титановых сплавах при закалке – мартенситное превращение особого рода // *ФММ.* 1962. Т. 13. Вып. 3. С. 415–425.

38. Bin Tang, Cui Y.-W., Hui Chang, Hongchao Kou, Jinshan Li, Lian Zhou. A phase-field approach to athermal $\beta \rightarrow \omega$ transformation // *Computational Materials Science*. 2012. V. 53. P. 187–193.
39. Fan Z., Miodownik A.P. Microstructural evolution in rapidly solidified Ti–7.5 Mn–0.5 B alloy // *Acta mater*. 1996. V. 44. № 1. P. 93–110.
40. Moffat D.L., Cattner U.R. The stable and metastable Ti–Nb phase diagrams // *Met. Trans. A*. 1988. V. 19A. № 7. P. 2389–2397.
41. Добромыслов А.В. Бейнитные превращения в титановых сплавах // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 3. С. 255–284.
42. Добромыслов А.В., Долгих Г.В., Дуткевич Я., Треногина Т.Л. Фазовые и структурные превращения в сплавах системы титан–тантал // *ФММ*. 2009. Т. 107. № 5. С. 539–548.
43. Bywater K.A., Christian J.W. Martensitic Transformations in Titanium–Tantalum Alloy // *Phil. Mag*. 1972. V. 25. № 6. P. 1249–1273.
44. Cotton J.D., Bingert J.F., Dunn P.S., Patterson R.A. Microstructure and mechanical properties of Ti–40 wt. pct Ta (Ti–15 at. pct Ta) // *Met. Mat. Trans. A*. 1994. V. 25. P. 461–472.
45. Moffat D.L., Larbalestier D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti–Nb alloys // *Met. Trans. A*. 1988. V. 19A. № 7. P. 1677–1686.
46. Bonisch M., Calin M., Waitz T., Panigrahi A., Zehetbauer M., Gebert A., Skrotzki W., Eckert J. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2013. V. 14. P. 055004.
47. Duwez P. Effect of rate of cooling on the alpha-beta transformation in titanium and titanium–molybdenum alloys // *JOM*. 1951. V. 3. P. 765–771.
48. Devaraj A., Williams R.E.A., Nag S., Srinivasan R., Fraser H.L., Banerjee R. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy // *Scripta Mat*. 2009. V. 61. P. 701–704.
49. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. $\beta \rightarrow \alpha''$ and $\beta \rightarrow \omega$ transformations in Ti–Os alloys // *Met. Trans*. 1999. V. 30A. P. 231–233.
50. Frost P.D., Parris W.M., Hirsh L.L., Diog J.R., Schwartz C.M. Isothermal transformation of titanium–chromium alloys // *Trans. Am. Soc. Met*. 1954. V. 46. P. 231–256.
51. Zhang X.F., Kim K.B., Yi S. Effect of martensitic ω -phase on mechanical properties of Ti_{100-x}Co_x alloys with $x = 5, 7$ and 9 // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 725–729.
52. Stewart D., Hatt B.A., Roberts J.A. High-speed thermal analysis of Zr–Nb alloys // *Brit. J. Appl. Phys*. 1965. V. 16. № 8. P. 1081–1088.
53. Higgins G.T., Banks E.E. The martensite start temperature in dilute zirconium–niobium alloys // *Brit. J. Appl. Phys*. 1966. V. 17. № 2. P. 283–284.
54. Дуглас Д. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1979. 360 с.
55. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Казанцева Н.В. Структура закаленных сплавов системы Zr–V // *ФММ*. 1992. № 9. С. 50–56.
56. Dobromyslov A.V., Taluts N.I., Kazantseva N.V. Metastable eutectoid decomposition in Zr–V alloys // *Scripta Met. at Mater*. 1995. V. 32. № 5. P. 719–724.
57. Arias D., Abriata J.P. The Cr–Zr (Chromium–Zirconium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. V. 7. № 3. P. 237–243.
58. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of omega-phase in Zr–4 at % Cr alloy // *Scripta Met*. 1996. V. 35. № 76. P. 811–815.
59. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of metastable ω -phase in Zr–Fe, Zr–Co, Zr–Ni, and Zr–Cu alloys // *Scripta Mater*. 1997. V. 37. № 5. P. 615–620.
60. Srivastava D., Mukhopadhyay P., Ramadasan E., Banerjee S. Unusual morphology of the omega phase in a Zr–1.75 at. pct Ni alloy // *Met. Trans. A*. 1993. V. 24A. № 2. P. 495–501.
61. Couterne A., Cizeron G., Lacombe P. Evolution structurale, au cours de trempes ou de revenus, d'alliages zirconium–cuivre a teneur en cuivre inferieure a 5% pds // *J. Nucl. Mater*. 1968. V. 27. P. 121–136.
62. Aurello G., Guillermet A.F., Cuella G.J., Campo J. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr–Nb System: Part I. Systematics of quenching and aging experiments // *Met. Mat. Trans. A*. 2001. V. 32A. P. 1903–1910.
63. Nishimura K., Hanada S., Izumi O. Tensile properties and plastic deformation modes of Zr–Nb alloys // *J. Mat. Sci*. 1990. V. 25. P. 384–390.
64. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Электронно-микроскопическое исследование структуры сплавов системы Zr–Mo // *ФММ*. 1990. № 12. С. 72–80.
65. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Образование α'' -фазы в системе Zr–Mo // *ФММ*. 1993. Т. 76. Вып. 5. С. 132–140.
66. Domagala R.F., Levinson D.W., McPherson D.J. Transformation kinetics and mechanical properties of Zr–Mo alloys // *Trans. AIME*. 1957. P. 1191–1196.
67. Taluts N.I., Dobromyslov A.V., Elkin V.A. Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Ru alloys // *J. of Alloys and Comp*. 1999. V. 282. P. 187–196.
68. Ziegler S.T. Superconductivity in zirconium–rhodium alloys // *J. Phys. Chem. Solids*. 1965. V. 26. № 8. P. 1347–1349.
69. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Zr–Rh // *ФММ*. 1997. Т. 83. Вып. 6. С. 73–82.
70. Anderko K. Konstitution von Zirkonium–Palladium–Legierungen // *Z. Metallkunde*. 1959. Bd. 50. H. 12. S. 681–686.
71. Талуц Н.И., Добромыслов А.В. Структура закаленных сплавов системы Zr–Pd и закономерности образования ω -фазы в циркониевых сплавах // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 6. С. 624–633.
72. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Егоров А.П. Образование орторомбической α'' -фазы в сплавах системы Zr–Ta // *ФММ*. 1996. Т. 82. Вып. 1. С. 128–133.

73. *Dobromyslov A.V., Taluts N.I.* The formation of α'' -phase in Zr–Re alloys // *Scripta Mater.* 1996. V. 35. № 5. P. 573–577.
74. *Taluts N.I., Dobromyslov A.V.* Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Os alloys // *J. of Alloys and Comp.* 2000. V. 298. P. 181–189.
75. *Taluts N.I., Dobromyslov A.V.* Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Ir alloys // *J. of Alloys and Comp.* 2000. V. 305. P. 194–201.
76. *Талуц Н.И., Добромислов А.В.* Структура закаленных сплавов системы Zr–Pt // *ФММ.* 2003. Т. 95. № 1. С. 55–62.
77. *Талуц Н.И.* Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII-групп периодической системы элементов. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2006. 306 с. (докторская диссертация).
78. *Stewart D., Hatt B.A., Roberts J.A.* The martensite start temperature in dilute zirconium–niobium alloys // *Brit. J. Appl. Phys.* 1966. V. 17. № 2. P. 284–285.
79. *Гриднев В.И., Трефилов В.И., Минаков В.Н.* Мартенситные превращения в системе титан–цирконий // *ДАН СССР.* 1960. Т. 134. С. 1334–1336.

Determination of the Boundaries of Region of Metastable ω -Phase in Titanium and Zirconium Alloys

A. V. Dobromyslov *

Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

**e-mail: Dobromyslov2011@mail.ru*

Abstract—The concentration boundary of the formation of the ω -phase in binary titanium alloys with *d*-metals of 4–11 groups of 4–6 periods were studied by X-ray diffraction analysis. It is established that the ω -phase is formed in all the alloys studied, with the exception of Ti–Zr alloys. It is shown that the minimum concentration limit of the formation of the ω -phase is determined by the position of the curve of the end of the martensitic $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ transformation (M_f). For most of the studied titanium alloys, concentrations were determined at which the M_s and M_f points correspond to a temperature of 20°C. The conditions for the formation of the ω -phase in titanium alloys were compared with the conditions for its formation in zirconium alloys.

Keywords: Zr alloys with *d*-metals, the minimum concentration limit of the formation of the ω -phase