

Распад твердого раствора в ω -фазе системы Ti–Zr при высоких давлениях

© И.О. Башкин, В.В. Шестаков, М.К. Сахаров, В.К. Федотов, Е.Г. Понятовский

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: bashkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2007 г.)

В системе Ti–Zr обнаружено явление фазового расслоения гексагональной ω -модификации. Распад $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ эквиатомного сплава TiZr рентгенографически зафиксирован после длительной термобарической обработки при $P = 5.5 \pm 0.6$ GPa и $T = 440 \pm 30^\circ\text{C}$. Установлено, что концентрационная зависимость удельного объема ω -фазы сплавов Ti–Zr отклоняется от закона Вегарда в сторону увеличения. Показано, что изобарическое сечение равновесной T – P – x -фазовой диаграммы системы Ti–Zr при давлениях выше 8 GPa имеет форму эвтектоидной диаграммы.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 03-02-17005, и Программы Президиума РАН „Теплофизика и механика экстремальных воздействий“.

PACS: 64.75.+g, 62.50.+p

1. Введение

Титан и цирконий при атмосферном давлении имеют две полиморфные модификации: низкотемпературную α -фазу с ГПУ-структурой и высокотемпературную β -фазу с ОЦК-структурой. На T – x -диаграмме системы Ti–Zr при атмосферном давлении присутствуют области непрерывных твердых растворов на базе α - и β -модификаций, разделенные двухфазной областью с монотектической точкой при эквиатомном составе и температуре 579°C [1,2]. Под воздействием всестороннего давления α -фаза чистых элементов и их растворов переходит в гексагональную ω -фазу (пр. гр. $P6/mmm$) [2–7]. Устойчивость и закономерности образования ω -фазы в системе Ti–Zr под давлением относительно мало изучены.

Авторы работы [5] провели электронно-микроскопическое изучение выделений ω -фазы в образцах $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}$ с $x \geq 97.5$ либо $x \leq 32.2$ at.% Ti после обработки давлением 8 GPa при комнатной температуре и пришли к выводу, что давление α – ω -перехода в зависимости от концентрации есть кривая с максимумом. В полном интервале концентраций α – ω -переход был осуществлен в условиях сдвиговой деформации под давлением до 9 GPa при температурах 300 и 77 K [6]. Исходя из данных рентгеноструктурного исследования, авторы [6] заключили, что зависимость объема ω -фазы от концентрации следует закону Вегарда. Определенные ими T – P -параметры превращения были использованы для расчета T – P – x -диаграммы системы Ti–Zr в приближении регулярных растворов. Сравнивая расчетную фазовую диаграмму [6] с результатами расчета [8], ранее проведенного в рамках той же модели, но на основе критически анализируемых литературных данных о термодинамических параметрах переходов в Ti, Zr и сплаве TiZr, отметим, что в обоих расчетах получены положительные значения для энергии смешения при образовании твердого раствора в

ω -фазе, $W_m = 11.3$ kJ/mole [6] или $W_m = 6.7$ kJ/mole [8]. Оба расчета предсказывали понижение температур точек тройного α – β – ω -равновесия при взаимном легировании, но давления тройных точек в одном случае возрастали [6], а в другом уменьшались [8] к эквиатомному составу. Экспериментально T – P -диаграмма была изучена для эквиатомного сплава TiZr при давлениях до 7 GPa [2]. По данным, полученным методом дифференциального термического анализа (ДТА), были построены линии α – β - и β – ω -равновесий, и по их пересечению определены координаты тройной точки ($P = 4.9$ GPa и $T = 460^\circ\text{C}$), которая и по давлению, и по температуре оказалась ниже, чем у чистых компонентов. При атмосферном давлении ω -фаза возвращалась в α -фазу при нагревании выше 425°C . Параметры решетки ω -TiZr при нормальных условиях ($a = 4.843$ Å, $c = 2.988$ Å) соответствовали положительному отклонению удельного объема от закона Вегарда на 1.8% [2].

Существенно, что во всех перечисленных исследованиях рассматривались лишь изоконцентрационные равновесия между α -, β - и ω -фазами, поэтому на фазовых диаграммах [2,6,8] область ω -фазы указана как область непрерывных твердых растворов. Однако и положительное значение энергии смешения, и большое различие объемов ω -фазы чистых компонентов (23%), и положительное отклонение от закона Вегарда указывают на склонность твердых растворов в ω -фазе Ti–Zr-сплавов к распаду. Иными словами, на изобарическом сечении стабильной T – P – x -диаграммы при достаточно высоких давлениях должна присутствовать двухфазная область $\omega_1 + \omega_2$, где ω_1 и ω_2 — обогащенная и обедненная одним из компонентов фазы.

Настоящая работа выполнена с целью экспериментального подтверждения распада $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ твердых растворов в Ti–Zr сплавах под давлением.

2. Методика

Два сплава для исследований были изготовлены из прутков циркония и титана чистотой 99.94–99.96%, включая примеси внедрения, методом электронно-дуговой зонной плавки в вакууме. Химический состав сплавов Ti_xZr_{1-x} определяли, пользуясь локальным рентгеноспектральным микроанализом JXA-5. На сплаве TiZr с содержанием титана 49.6 ± 0.4 at.% ранее изучали T – P -диаграмму методом ДТА [2]; на этом сплаве проведены основные исследования настоящей работы. Новый сплав $Ti_{30}Zr_{70}$, содержащий 29.9 at.% Ti и однородный в пределах ± 0.6 at.%, использовали лишь для более строгого определения зависимости объема ω -фазы от концентрации. Для уменьшения размера зерен и обеспечения изотропности образцов сплавы были насыщены водородом, размолены в порошок с характерным размером зерна 0.1 мкм, после чего водород был удален отжигом до 750°C в вакууме $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ Па. Образцы прессовали из приготовленных порошков в форме таблеток диаметром 5–6 мм и высотой 1.2–2 мм.

Для осуществления реакции распада ω -фазы проводили длительные выдержки образца при высоких давлениях и температурах. Для термобарических обработок использовали квазигидростатические камеры тороидального типа с рабочим диапазоном до 7 ГПа, снабженные внутренним нагревателем. Подробное описание экспериментальной сборки дано в работе [2]. Камеры калибровали по полиморфным переходам в Вi и Tl (фазовую диаграмму Вi, в частности линию перехода Вi IV–VI, см. в [7]). Точность определения давления составляла $\pm 5\%$, точность определения температуры — $\pm 10^\circ\text{C}$. Чтобы предотвратить химические реакции образцов с окружающими материалами при высоких давлениях и температурах, таблетки сплавов перед сборкой запрессовывали в капсулы из NaCl и сушили на воздухе при температуре 200°C . По окончании термобарической обработки температуру понижали до комнатной, снимали давление и на извлеченных образцах проводили рентгеноструктурный анализ.

Рентгенограммы измеряли при нормальных условиях на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, используя автоматизированный дифрактометр Siemens D500, оборудованный SiO_2 -монокроматором первичного пучка и позиционно-чувствительным детектором. Данные регистрировали с шагом 0.02° и скоростью $0.15^\circ/\text{min}$. Обработку дифрактограмм проводили с помощью программы многофазного профильного анализа DBWS-9411 [9].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Распад твердого раствора $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ должен происходить при давлениях и температурах, лежащих в области образования ω -фазы данного сплава Ti_xZr_{1-x} . Скорость процесса распада контролируется диффузией

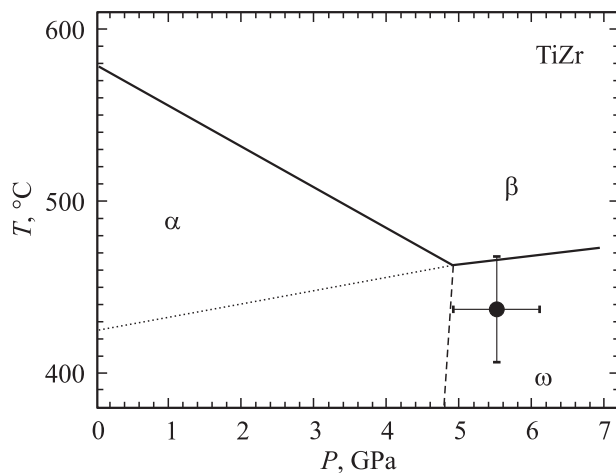


Рис. 1. T – P -диаграмма изоконцентрационных равновесий в сплаве $Ti_{49.6}Zr_{50.4}$ [2] и параметры термобарической обработки сплава в настоящей работе (кружок с отрезками, ограничивающими допустимые отклонения параметров). Сплошными прямыми представлены линии α – β - и β – ω -переходов, определенные методом ДТА; линия изоконцентрационного α – ω -равновесия изображена условно (штриховая) [2]. Пунктирной линией показан предел для возможного положения реальной линии α – ω -равновесия.

компонентов и увеличивается с повышением температуры; следовательно, требуются длительные выдержки при возможно более высокой температуре. Минимальное давление определяется координатами α – β – ω тройной точки, а максимальная температура — положением линии $\omega \rightarrow \beta$ -превращения на фазовой T – P -диаграмме. Эти условия ограничивают выбор параметров термобарических обработок.

T – P -параметры наших обработок на рис. 1 нанесены на фазовую диаграмму сплава TiZr [2]. Строго говоря, T – P -диаграмма на рис. 1 является диаграммой метастабильных равновесий, поскольку при фиксации фазовых переходов методом ДТА в интервале температур до 600 – 700°C характерные экспериментальные времена намного меньше времени установления диффузионного равновесия в сплаве. Кроме линий изоконцентрационных α – β - и β – ω -равновесий (сплошные), в работе [2] была условно нанесена линия α – ω -равновесия (штриховая), но реально эта линия может располагаться вплоть до пунктирной линии, которая соединяет α – β – ω тройную точку с температурой начала $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения в калориметрических измерениях при атмосферном давлении [2].

Чтобы контролировать изменение T – P -параметров в процессе обработки, в первичной серии опытов на сплаве TiZr в ячейку высокого давления вместе с образцом помещали эталон Вi. В этих опытах обнаружилось, что переход в двухфазное $\omega_1 + \omega_2$ -состояние протекает более полно, если образец исходно находится в состоянии ω -фазы, а не α -фазы. По этой причине исследуемые образцы вначале переводили в ω -фазу:

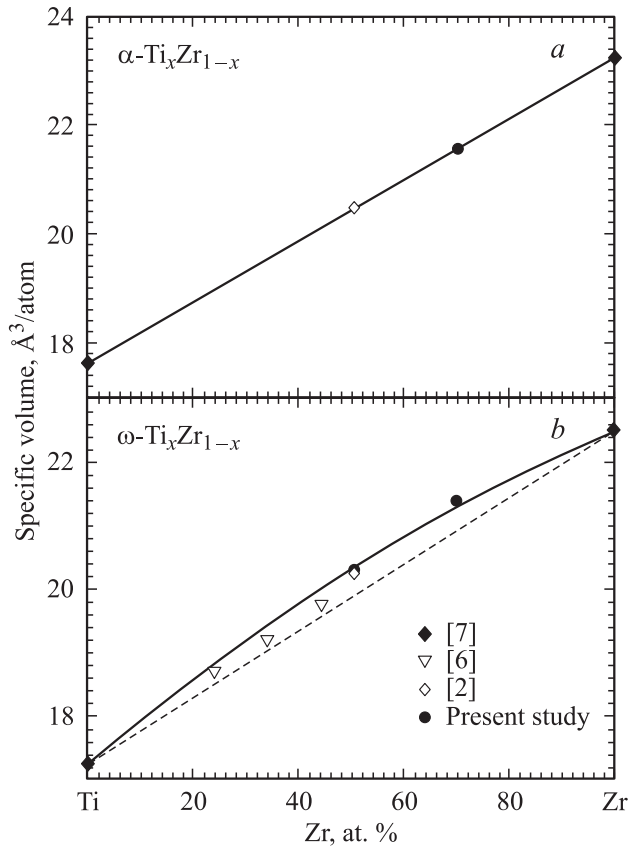


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельных объемов сплавов Ti_xZr_{1-x} в α -фазе (a) и ω -фазе (b).

сплав TiZr циклировали под давлением 6 GPa, с прохождением через линии переходов $\omega \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \omega$ в интервале температур между 400 и 550°C. Сплав $Ti_{30}Zr_{70}$ перешел в ω -фазу после нагрузки до 7 GPa при температуре 350°C, нагрева до 800°C и последующих охлаждения и разгрузки. Для ω -TiZr параметры решетки $a = 4.844 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 2.996 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 0.618$ хорошо согласуются с данными [2]. Сплав $Ti_{30}Zr_{70}$ в α -фазе имел параметры решетки $a = 3.154 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 5.019 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c/a = 1.591$, а в ω -фазе $a = 4.933 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 3.046 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c/a = 0.617$. На рис. 2 полученные рентгеновские данные представлены в виде зависимости объемов элементарных ячеек α - и ω -фаз от концентрации компонентов $V(x)$. Для α -фазы величины удельных объемов сплавов и литературные значения [2,7] для чистых компонентов действительно образуют линейную зависимость. Для ω -фазы зависимость, учитывающая данные [2,7] и наши, отклоняется от закона Вегарда и описывается квадратичным законом $V(x) = 22.49 - 3.49x - 1.76x^2$, где x — атомная доля Ti, а объем выражается в Å^3 . Данные работы [6] ложатся между квадратичной зависимостью и прямой линией, соединяющей объемы чистых компонентов.

На рис. 3 сравниваются дифракционные картины ω -фазы сплава TiZr (a) и фазового состояния, полученного после отжига ω -фазы при $T = 440 \pm 30^\circ\text{C}$ под давлением $P = 5.5 \pm 0.6 \text{ GPa}$ в течение 100 h, охлаждения и разгрузки до нормальных условий (b). Сравнение показывает, что дифрактограмма, измеренная на образце TiZr после термобарообработки, представляет собой суперпозицию двух наборов дифракционных пиков, причем внутри каждого набора соотношение интенсивностей пиков примерно то же, что и на дифракционной картине ω -фазы. В начальном интервале углов 33–40° в дополнение к сильным пикам заметны еще две особенности: слабый пик удвоенной ширины около 34° и плечо на правой ветви пика 38.5°. Их положения близки к положениям рефлексов (100) и (101) α -фазы. Поэтому расчет интенсивностей дифракционной картины сплава TiZr после термобарообработки осуществляли в предположении трехфазного состояния $\omega_1 + \omega_2 + \alpha$. Для трех фаз в результате расчета получены следующие значения параметров решетки: для ω_1 -фазы $a = 4.921 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 3.060 \pm 0.005 \text{ \AA}$ и $c/a = 0.622$;

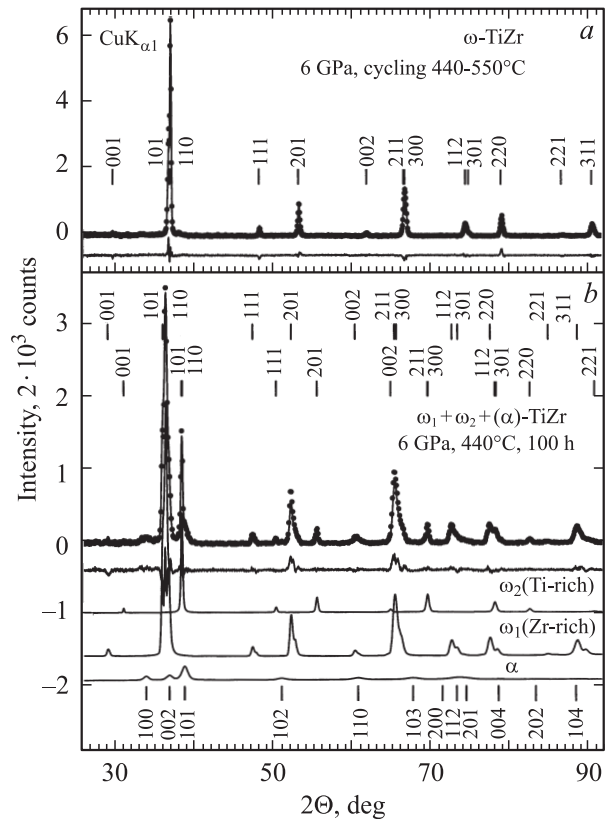


Рис. 3. Дифракционная картина ω -фазы сплава TiZr (a) и фазового состояния того же сплава после длительного отжига под давлением (b). Экспериментальные данные представлены точками, через которые проведены подгоночные кривые. Разностные кривые приведены под экспериментальными спектрами. Кривые внизу показывают рассчитанные вклады ω_1 -, ω_2 - и α -фаз. Штрих-диаграммы ω_1 - и ω_2 -фаз приведены над экспериментальным спектром $\omega_1 + \omega_2 + (\alpha)$ -состояния, штрих-диаграмма для α -фазы помещена внизу.

для ω_2 -фазы $a = 4.680 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 2.864 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и $c/a = 0.612$ и для α -фазы $a = 3.049 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $c = 4.873 \pm 0.008 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.598$. С использованием зависимостей объемов от концентрации $V(x)$, приведенных на рис. 2, химические составы этих фаз определены как $\omega_1\text{-Ti}_{27.4}\text{Zr}_{72.6}$, $\omega_2\text{-Ti}_{87.6}\text{Zr}_{12.4}$ и $\alpha\text{-Ti}_{65.3}\text{Zr}_{34.7}$. Количества фаз в сплаве после термобарообработки, выраженные в атомных процентах, соотносятся как $\omega_1 : \omega_2 : \alpha = 55.5 : 33.6 : 10.9$.

Расчитанная таким образом подгоночная кривая хорошо описывала гауссианами рефлекссы обогащенной титаном ω_2 -фазы, однако качество описания богатой цирконием ω_1 -фазы было довольно низким. Это связано с сильной асимметрией пиков, соответствующих ω_1 -фазе, и отсутствием таковой для ω_2 -фазы. Для улучшения качества описания ω_1 -фаза была представлена как сумма двух фаз $\omega'_1 + \omega''_1$. Дополнительные вычисления показали, что в случае такого представления с параметрами решетки $a = 4.929 \text{ \AA}$, $c = 3.067 \text{ \AA}$, $c/a = 0.622$ для $\omega'_1\text{-Ti}_{24.7}\text{Zr}_{75.3}$ и $a = 4.881 \text{ \AA}$, $c = 3.045 \text{ \AA}$, $c/a = 0.624$ для $\omega''_1\text{-Ti}_{37.3}\text{Zr}_{62.7}$ можно получить удовлетворительную величину фактора достоверности $R_p = 7.6\%$ (для сравнения $R_p = 5.4\%$ в случае $\omega\text{-TiZr}$). Следует оговориться, что представление ω_1 -фазы суммой фаз $\omega'_1 + \omega''_1$ является лишь формальным математическим приемом; в физическом смысле асимметрия пиков ω_1 -фазы указывает на неоднородность ее состава, обусловленную незавершенностью процесса формирования ω_1 фазы. Накопление незначительного количества α -фазы в сплаве вследствие термобарообработки, по-видимому, также связано с кинетическими факторами.

Достигнутое качество расчета дифракционных картин демонстрируется разностными кривыми, показанными на рис. 3 сплошными линиями непосредственно под экспериментальными рентгенограммами. Полученный результат однозначно свидетельствует от том, что в процессе термобарической обработки в сплаве произошел распад твердого раствора $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$.

Факт распада $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ подтверждает наше исходное предположение о том, что фазовые T - P - x -диаграммы системы Ti-Zr, учитывающие только изоконцентрационные равновесия между α -, β - и ω -фазами, являются диаграммами метастабильных равновесий. На равновесной диаграмме в низкотемпературной области имеется купол распада, ограничивающий двухфазную область $\omega_1 + \omega_2$. Критическая температура, соответствующая вершине купола, возрастает с повышением давления. Выше 8 GPa, что соответствует давлению тройной точки чистого титана, α -фазу можно исключить из рассмотрения, и в некотором интервале давлений изобарическое T - x -сечение будет иметь форму диаграммы эвтектоидного типа. На рис. 4 изображено эмпирически построенное изобарическое T - x -сечение равновесной T - P - x -диаграммы системы Ti-Zr при давлении 8 GPa.

Опорными точками для построения сечения являются температура тройной точки Ti, $T = 640^\circ\text{C}$ [4], темпера-

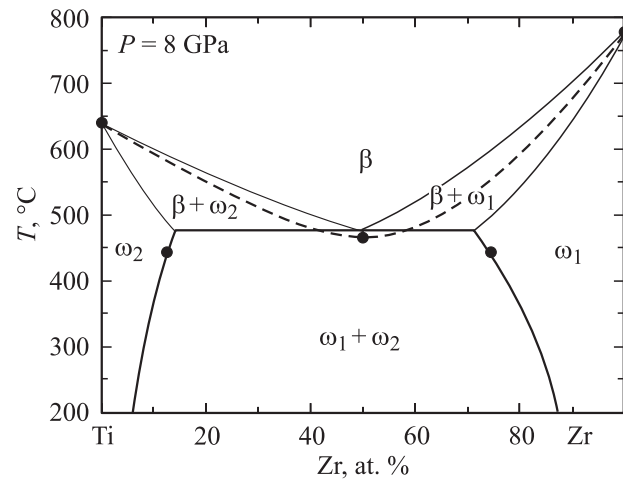


Рис. 4. Эмпирическая фазовая T - x -диаграмма системы Ti-Zr при давлении 8 GPa. Равновесные границы распада твердого раствора $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$ проведены через определенные нами экспериментальные точки. Линия равенства термодинамических потенциалов β - и ω -фаз (штриховая) проведена по точкам изоконцентрационных β - ω -переходов в Ti [4], Zr [3] и сплаве TiZr [2]. Выбор эвтектоидной температуры и положений границ двухфазных областей $\beta + \omega_1$ и $\beta + \omega_2$ (тонкие линии) произволен.

тура β - ω -перехода в Zr, $T = 775^\circ\text{C}$, определяемая из графических данных [3], температура изоконцентрационного β - ω -перехода в сплаве TiZr, $T = 464^\circ\text{C}$, определяемая экстраполяцией данных [2], а также найденные выше составы ω_1 - и ω_2 -фаз при температуре $T = 440^\circ\text{C}$. Выбор эвтектоидной температуры довольно произволен, но она должна быть несколько выше температуры метастабильного изоконцентрационного β - ω -равновесия в сплаве TiZr. Эвтектоидный состав близок к монотектоидному составу $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ на T - x -диаграмме системы при атмосферном давлении [1]. Границы двухфазных областей $\beta + \omega_1$ и $\beta + \omega_2$ на рис. 4 (тонкие линии) нанесены произвольно, но по форме уподоблены границам фазовых областей на T - x -диаграмме при атмосферном давлении [1].

Обнаружение распада твердого раствора ω -фазы предлагает альтернативное объяснение данным, полученным в структурном исследовании сплава TiZr до 60 GPa с использованием алмазных наковален и синхротронного излучения [10]. В работе [10] наблюдалось сосуществование двух ω -фаз при давлениях выше 10 GPa и температурах выше 350°C , которые при изменении внешних условий одновременно переходили в β -фазу. Авторы [10] объяснили наблюдаемые явления изоморфным бездиффузионным превращением, обусловленным изменением электронной структуры сплава, подобно изоморфизму церия [11,12]. Результаты настоящей работы свидетельствуют в пользу образования и в структурных измерениях [10] двухфазных состояний вследствие распада твердого раствора ω -TiZr на две ω -фазы различного состава.

4. Заключение

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что равновесная T – P – x -фазовая диаграмма системы Ti–Zr включает двухфазную область $\omega_1 + \omega_2$, ограничиваемую куполом распада. Ранее возможность существования двухфазной области $\omega_1 + \omega_2$ на равновесной фазовой диаграмме системы Ti–Zr не рассматривалась. В широком интервале концентраций при давлении выше точки тройного равновесия сплава Ti_xZr_{1-x} ω -фаза может существовать только как метастабильная, сохраняющаяся вследствие низкой диффузионной подвижности компонентов. Если обеспечивается достаточная диффузионная подвижность компонентов, в сплаве происходит фазовый распад $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$. При давлениях выше точки тройного равновесия в титане изобарическое сечение равновесной T – P – x -фазовой диаграммы системы Ti–Zr приобретает вид эвтектичной диаграммы.

Список литературы

- [1] Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. ASM, Metal Park, Ohio (1986). V. 2. P. 2142.
- [2] И.О. Башкин, А.Ю. Пагнуев, А.Ф. Гуров, В.К. Федотов, Г.Е. Абросимова, Е.Г. Понятовский. ФТТ **42**, 163 (2000).
- [3] A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy, Phys. Rev. **131**, 644 (1963).
- [4] Ф. Банди. В сб.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. Металлургия, М. (1966). С. 230.
- [5] А.В. Добромислов, Н.И. Талуц, К.М. Демчук, А.Н. Мартыянов. ФММ **65**, 588 (1988).
- [6] В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Б.А. Кульничский, Э.И. Эстрин. ФММ **69**, 154 (1990).
- [7] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky. Phase transformations of elements under high pressure. CRC Press, London–N.Y.–Washington (2004). P. 223.
- [8] И.А. Корсунская, А.Р. Кутсар. ЖФХ **60**, 563 (1986).
- [9] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos. DBWS9411 User's Guide. Georgia Institute of Technology, Atlanta (1995). 60 p.
- [10] V.P. Dmitriev, L. Dubrovinsky, T. Le Bihan, A. Kuznetsov, H.-P. Weber, E.G. Ponyatovsky. Phys. Rev. B **73**, 094 114 (2006).
- [11] Е.Г. Понятовский. ДАН СССР **120**, 1021 (1958).
- [12] Е.Г. Понятовский, И.Л. Аптекарь. ФММ **25**, 777 (1958).