

УДК 538.911

ТРОЙНЫЕ ДИАГРАММЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА. АНАЛИЗ И ПОСТРОЕНИЕ

В.Д. Клопотов, А.И. Потекаев*, А.А. Клопотов**, В.В. Кулагина**, Е.А. Кнестяпин**, Т.Н. Маркова***, М.М. Морозов***

Томский политехнический университет

*Сибирский физико-технический институт, г. Томск

**Томский государственный архитектурно-строительный университет

***Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

На основе систематизации диаграмм состояния Ti-Al-Me (Me=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) установлено, что происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе β -Ti в ряду легирующих элементов V→Cr→Mn→Fe→Co→Ni→Cu с ростом числа интерметаллических соединений внутри изотермического треугольника. Обнаружено, что практически все «внутренние» соединения обладают кубической или гексагональной сингонией.

Ключевые слова:

Интерметаллические соединения, тройные фазовые диаграммы, алюминиды титана, температурный фактор, размерный фактор.

Key words:

Intermetallic compounds, triple phase diagrams, titanium aluminides, thermal factor, size factor.

Введение

Проблема систематизации и сравнительного анализа тройных диаграмм состояний титановых сплавов является достаточно сложной. В классических работах И.И. Корнилова проводилась систематизация двойных и тройных диаграмм путем разделения их на десять групп в зависимости от способности элементов образовывать твердые растворы и химические соединения с титаном и от характера фазовых превращений в твердом состоянии [1]. Этот подход не получил дальнейшего развития ввиду громоздкости и чрезмерной схоластики. Причина кроется в том, что единственным классификационным признаком считался только геометрический, без достаточного учета особенностей химического взаимодействия компонентов рассматриваемой системы. Не учитывалась определяющая роль алюминия в подавляющем большинстве титановых сплавов промышленного значения. Известен, параллельно с приведенным, другой более широко известный рациональный подход, в котором используется принцип систематизации тройных диаграмм состояния титановых сплавов на основе двух фундаментальных положений. Первый основан на том, что основная масса титановых сплавов, имеющих широкое практическое применение, использует системы с твердыми растворами замещения. В то же время как системы, имеющие твердые растворы внедрения, как правило, не представляют практического интереса, а образующие их элементы обычно относят к категории вредных примесей. Вторым основан на том, что алюминий является основным легирующим элементом для титана и оказывает влияние на свойства всех титановых сплавов. Очень важно, что алюминий является единственным широкодоступным элементом, стабилизирующим α -Ti. Необходимо отметить, что в настоящее время происходит ревизия первого положения. Это связано с тем, что сейчас находят широкое практическое применение так называемые металлокерамики, к которым относятся МАХ-фазы, например Ti₂AlN, Ti₂AlC и др. [2].

Наряду с вышесказанным принято деление всех тройных диаграмм на две основные группы: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения (а также смешанные твердые растворы замещения-внедрения). Каждая из этих основных групп подразделяется на две подгруппы: сплавы, содержащие алюминий, и сплавы без алюминия.

Цель излагаемого исследования – провести систематизацию и анализ строения тройных диаграмм состояния систем Al-Ti-Me.

Анализ тройных систем Al-Ti-X

При создании сплавов на основе алюминидов титана необходимо упорядочение знаний и установление общих закономерностей о влиянии третьего элемента на структурно-фазовые состояния в тройных системах Al-Ti-X.

Анализ влияния алюминия на тройные системы с титаном позволяет выделить следующие важные особенности. *Во-первых*, основной тройной системой, на которой базируются почти все промышленные титановые сплавы, является система типа Ti-Al-Me. При этом Me – это элемент, который является стабилизатором β -Ti. Как правило, это элементы типа V, Cr, Mo и Mn. *Во-вторых*, алюминий ограничивает область существования твердого раствора β -Ti. *В-третьих*, легирование алюминием сплавов с титаном повышает точку фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. *В-четвертых*, алюминий хорошо растворим в β -Ti, что и приводит к повышению стабильности этой кристаллической модификации титана. *В-пятых*, алюминий увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов в β -Ti [1].

На рис. 1 и 2 приведены изотермические сечения тройных систем Ti-Al-Me (Me=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) при 1000 °C и Ti-Al-Cu при 800 °C. Анализ этих систем показывает, что происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе β -Ti в ряду легирующих элементов V→Cr→Mn→Fe→Co→Ni→Cu. При этом наблюдается рост числа интерметаллических соединений внутри изотермических треугольников, кото-

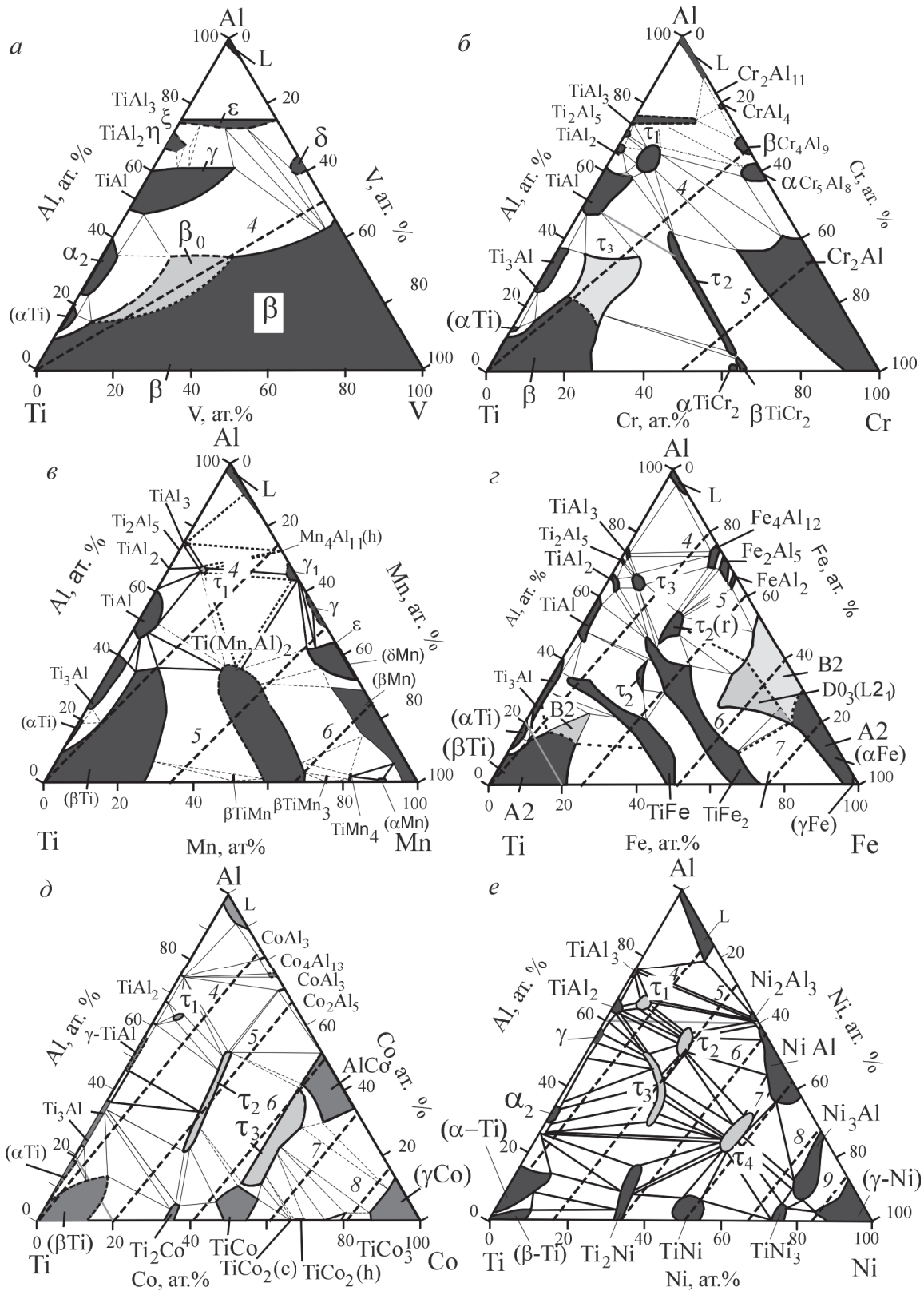


Рис. 1. Изотермические сечения при температурах от 900 до 1000 °С тройных фазовых диаграмм систем Ti-Al-Me по данным [3–8, 10, 12, 15–21, 24–26, 27, 28]. Штриховыми линиями и цифрами над ними показаны изолинии и значения средних групповых чисел

рые не соприкасаются со сторонами треугольника. Очень важно отметить, что практически все «внутренние» соединения обладают кубической или гексагональной сингонией (таблица).

Таблица. Составы и кристаллические структуры некоторых тройных интерметаллических соединений в системах Ti-Al-Me

Фаза	Состав	По Пир-сону	Пространств. гр.	Тип структуры	Прототип	Источник
Система Ti-Al-Cr						
τ_1	$(Ti_{1-x}Cr_x)Al_{3-y}$	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	AuCu ₃	[3]
τ_2	Ti(Cr, Al) ₂	hP12	P6 ₃ /mmc	C14	MgZn ₂	[4]
τ_3	Ti _{56,9} Cr _{7,6} Al _{35,5}	cP2	Pm $\bar{3}m$	B2	CsCl	[5]
Система Ti-Al-Mn						
τ_1	Ti ₂₅ Mn ₉ Al ₆₆	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	AuCu ₃	[6]
Система Ti-Al-Fe						
τ_1	TiFe ₂ Al	cF16	Fm $\bar{3}m$		Cu ₂ AlMn	[7]
τ_2	Ti _{50,9} Fe _{24,5} Al _{24,6}	cF	F $\bar{4}3m$	-		[8]
	Ti ₄₃ Fe ₂₄ Al ₃₃					[9]
$\tau_2(r)$	Ti _{30,8} Fe _{21,4} Al _{47,8}	cF116	Fm $\bar{3}m$	-	Th ₆ Mn ₂₃	[8]
	Ti _{38,48} Fe ₂₃ Al _{38,6}					[10]
	Ti _{42,2} Fe _{23,7} Al _{34,7}					[10]
	Ti _{20,3} Fe _{23,3} Al ₅₆					[11]
	Ti ₄₂ Fe _{23,3} Al _{34,7}					[11]
	Ti ₂₂ Fe ₂₃ Al ₅₅					[9, 10]
τ_3	Ti ₈ Fe ₃ Al ₂₂	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	AuCu ₃	[12]
	Ti ₂₂ Fe ₉ Al ₆₆					[13]
	Ti _{27,7} Fe _{9,7} Al _{62,6}					[14]
	Ti _{28,6} Fe _{7,5} Al _{63,9}					[8]
	Ti _{25,6} Fe _{7,6} Al _{66,6}					[8]
Ti ₂₈ Fe ₈ Al ₆₄	[15]					
Ti-Al-Co						
τ_1	Ti ₈ Co ₃ Al ₂₂	cF4	Fm $\bar{3}m$	L ₁₂	Cu ₃ Au	[16]
τ_2	Ti _{1+x} CoAl _{2-x}	cF116		Th ₆ Mn ₂₃		[17]
τ_3	TiCo ₂ Al	cF16		BiF ₃		[18]
Ti-Al-Ni						
τ_1	Ti(Ali-xNix) ₃ x=0,12	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	Cu ₃ Al	[19]
τ_2	Ni ₁ Ti ₁ Al ₂	cF116	Fm $\bar{3}m$	μ -фаза	Mn ₂₃ Th ₆	[20]
τ_3	Ni _{1-x} Ti _{1+y} Al _{1+x-y}	hP12	P6 ₃ /mmc	C14 (λ -фаза)	MgZn ₂	[20]
τ_4	Ni ₂ TiAl	cF16	Fm $\bar{3}m$	фаза Гейслера	MnCu ₂ Al	[20]
				L ₂₁	BiF ₃	
τ_2	Al ₂ NiTi	cF16	Fm $\bar{3}m$	-	Mn ₂₃ Th ₆	[20]
τ_3	AlNiTi	hP12	P6 ₃ /mmc	-	MgZn ₂	[20]
τ_4	AlNi ₂ Ti	cF16	Fm $\bar{3}m$	-	BiF ₃	[20]
τ_5	Al ₆₅ Ni ₂₀ Ti ₁₅					[21]
Ti-Al-Mn						
τ_1	Ti ₂₅ Mn ₈ Al ₆₇	cP4		-		[22]
	Ti ₂₃ Mn ₁₁ Al ₆₆	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	AuCu ₃	[23]
Ti-Al-Cu						
τ_1	TiCu ₂ Al	cF16	Fm $\bar{3}m$			
-	MnCu ₂ Al	[24]				
τ_2	TiCuAl	hP12	P6 ₃ /mmc	-	MgZn ₂	[25]
τ_3	Ti ₂ CuAl ₅	cP4	Pm $\bar{3}m$	L ₁₂	Cu ₃ Au	[25]

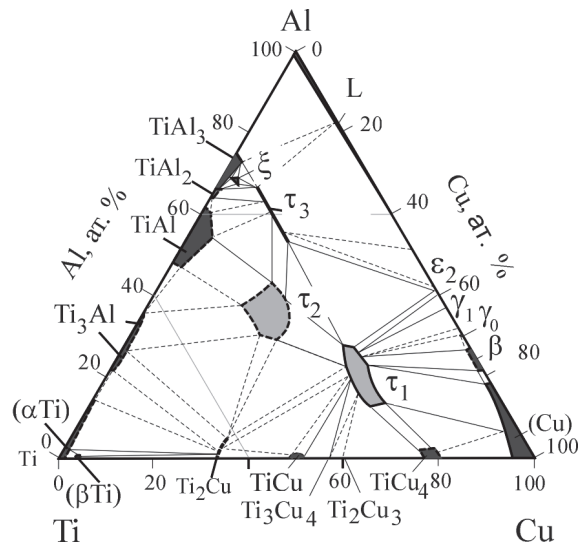


Рис. 2. Изотермическое сечение при температуре 800 °C тройной фазовой диаграммы системы Ti-Al-Cu по данным [24, 25]

Электронный и температурный факторы

На приведенных диаграммах изотермического сечения прослеживается эволюция заполнения их тройными фазами с ростом средних групповых чисел (СГЧ). Среднегрупповым числом элементов будем считать число электронов за пределами оболочки соответствующего инертного газа, т. е. для нашего случая число s, d и p-электронов. Видно, чем больше СГЧ, тем разнообразнее как наличие тройных фаз, так и морфология их расположения на изотермических сечениях. На тройных диаграммах рост плотности изолиний с одинаковыми значениями СГЧ отражает увеличение различия электронной структуры образующих сплав элементов.

На изотермических сечениях тройных диаграмм с третьим элементом из V периода таблицы Д.И. Менделеева систем Ti-Al-Me (Me=V, Nb, Ta) видно, что практически не образуется тройных соединений внутри изотермического треугольника (рис. 1 и 3). Все тройные фазы образуются на основе бинарных соединений из систем Al-Ti, Al-V и Al-Nb. При этом область гомогенности соединений на основе твердого раствора (b?Ti) заметно «съезжается» в ряду третьих элементов V→Nb→Ta, входящих в рассматриваемые системы. Необходимо отметить, что все третьи элементы V, Nb и Ta в системах Ti-Al-Me имеют одинаковое значение СГЧ, равное 5, а различие СГЧ между всеми тремя образующими сплав элементами минимальное (СГЧ_{Al}=3, СГЧ_{Ti}=4 и СГЧ_{Me}=5).

Такое изменение изотермических сечений в ряду систем Ti-Al-Me (Me=V, Nb, Ta) позволяет утверждать, что необходимо учитывать другие факторы (размерные, температурные, направленные межатомные связи и т. п.), которые в кристаллических решетках соединений или твердых растворов ха-

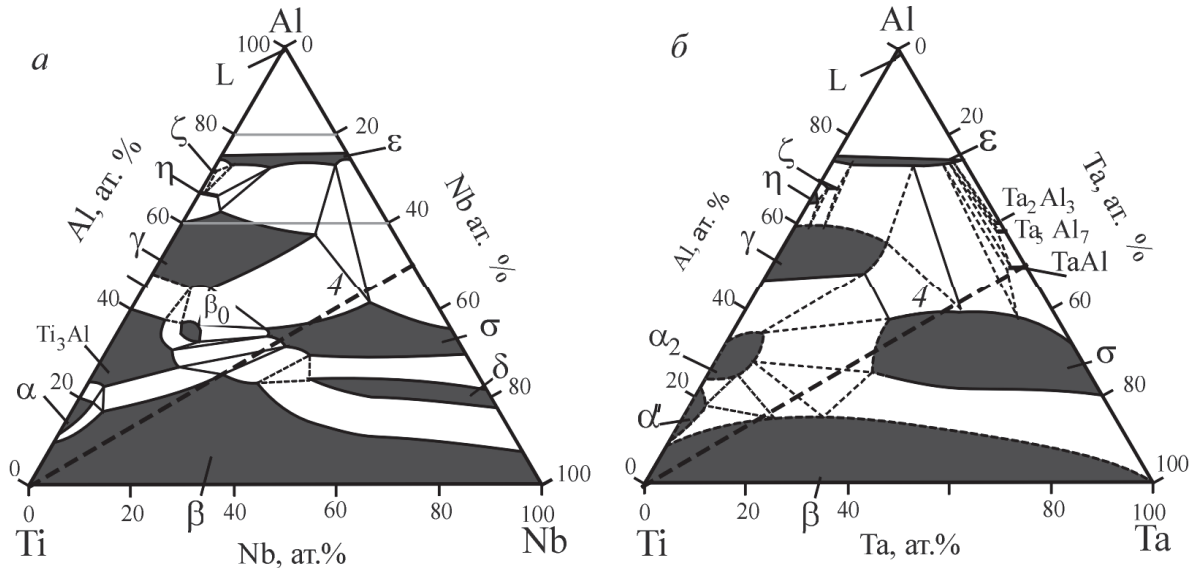


Рис. 3. Изотермические сечения при температуре от 1000 °С тройных фазовых диаграмм систем Ti-Al-Nb (а) и Ti-Al-Ta (б) по данным из работ [29, 30]. Штриховыми линиями и цифрами показаны изолинии и значения средних групповых чисел

рактически характеризуют величину и тип межатомной связи и проявляются в образовании интерметаллических соединений различного стехиометрического состава. Так, в [31] для анализа двух- и трехкомпонентных диаграмм состояния используют температурный фактор, который для рассматриваемых тройных диаграмм состояний Ti-Al-Me используем в виде:

$$n_T = 1 - \frac{T_{Al}^{пл}}{T_{Me}^{пл}},$$

где $T_{Al}^{пл}$ и $T_{Me}^{пл}$ – температуры плавления Al и третьего элемента.

На рис. 4 приведены диаграммы распределения температурного фактора в тройных системах Ti-Al-Me (а), размеров атомов (б) в зависимости от положения в Периодической системе (I–X). Видно, что температурный фактор в ряду V→Nb→Ta тройных диаграмм Ti-Al-Me отличается значительно. Это коррелирует с наличием и изменением размеров и формы областей гомогенности соединений в этих тройных системах. Следует отметить, что размеры атомов между образующими сплав элементами отличаются незначительно (рис. 4, б).

Выводы

1. Происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе β-Ti в ряду легирующих элементов V→Cr→Mn→Fe→Co→Ni→Cu. При этом наблюдается рост числа интерметаллических соединений внутри изотермических треугольников.
2. С ростом средних групповых чисел (число s, d и p-электронов) становится разнообразнее как

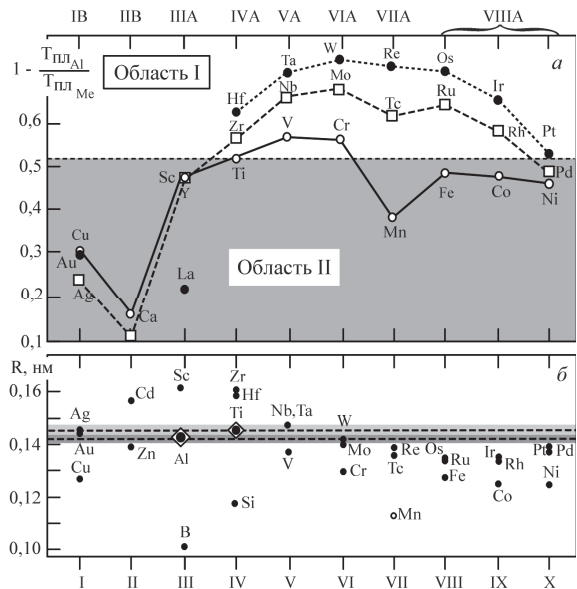


Рис. 4. Диаграммы распределения температурного фактора в тройных системах Ti-Al-Me (а), размеров атомов (б) в зависимости от положения в Периодической системе (I–X). В область I входят элементы, у которых температура плавления выше температуры плавления Ti, а в область II – металлы с $T_{пл}$ ниже температуры плавления Ti

- наличие тройных фаз, так и морфология их расположения на изотермических сечениях.
3. Температурный фактор в ряду V→Nb→Ta тройных диаграмм Ti-Al-Me меняется значительно. Это коррелирует с различием в размерах и формах областей гомогенности в соединениях таких тройных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И.И., Будберг П.Б. Химическое взаимодействие титана с другими элементами // Успехи химии. – 1955. – Т. 25. – Вып. 1. – С. 1474–1501.
2. Sum Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // International mater. Rev. – 2011. – V. 56. – № 33. – P. 143–166.
3. Nic J.P., Klansky J.L., Mikkola D.E. Structure/property observations for Al-Ti-Cr alloys near the cubic (Al,Cr)₃ Ti phase // Mater. Sci. Eng. A. – 1992. – V. 152. – № 1/2. – P. 132–137.
4. Jewett T., Dahm M. Stability of the Ti(Cr,Al)₂ phase // Zeitschrift für Metallkunde. – 1996. – V. 87. – № 4. – P. 254–261.
5. Jewett T.J., Ahrens B., Dahms M. Stability of TiAl in the Ti-Al-Cr system // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V. 225. – P. 29–37.
6. Nic J.P., Zhang S., Mikkola D.E. Alloying of Al₃Ti with Mn and Cr to form cubic L1₂ phases // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.: High-Temp. Ordered intermetallic alloys IV. – 1991. – V. 213. – P. 697–702.
7. Buschow K.H.J., van Engen P.G., et al. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials // J. Magn. Mater. – 1983. – V. 38. – P. 1–22.
8. Palm M., Inden G., Thomas N. The Fe-Al-Ti system // J. Phase equilib. – 1995. – V. 6. – № 3. – P. 209–222.
9. Gorzel A., Palm M., Sauthoff G. Constitution-based alloy selection for the screening of intermetallic Ti-Fe-Al alloys // Zeitschrift für Metallkunde. – 1999. – Bd. 90. – № 1. – S. 64–70.
10. Grytsiv A., Ding J.J., Rogl P., Weill F., Chevalier B., Etourneau J., Andre G., Bouree F., Noel H., Hundegger P., Wiesinger G. // Crystal chemistry of the G-phases in the systems Ti-(Fe, Co, Ni)-Al with a novel filled variant of the Th₆Mn₂₃-type // Intermetallics. – 2003. – V. 11. – P. 351–359.
11. Kogachi M., Minamigawa S., Kakahigashi K. Long Range Order in L1₂ ternary intermetallic compound Al₃Ti-X (X=Fe, Ni, Cu, Ag) // Scripta metall. mater. – 1992. – V. 27. – P. 407–412.
12. Nic J.P., Zhang S., Mikkola D.E. Observations on the systematic alloying of Al₃Ti with fourth period elements to yield cubic phases // Scripta Metall. Mater. – 1990. – V. 24. – P. 1099–1104.
13. Winnicka M.B., Varin R.A. Microstructure and ordering of L1₂ titanium trialuminides // Metall. Trans. A. – 1992. – V. 23A. – № 11. – P. 2963–2972.
14. Nic J.P., Zhang S., Mikkola D.E. Alloying of Al₃Ti with Mn and Cr to form cubic L1₂ phases // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.: High-Temp. Ordered intermetallic alloys IV. – Cambridge: Cambridge University Press, 1991. – V. 213. – P. 697–702.
15. Mabuchi H., Nagayama H., Tsuda H., Matsui T., Mori K. Formation of ternary L1₂ intermetallic compound and phase relation in the Al-Ti-Fe system // Mater. Trans. JIM. – 2000. – V. 41. – № 6. – P. 733–738.
16. Диаграммы состояния металлических систем / под ред. Н.В. Агеева. – М.: ВИНТИ, 1966. – Вып. 12. – 352 с.
17. Markiv V.Ya., Teslyuk M.Y. Crystal structure of ternary compounds TiCo₂Al, MgNi₂Zn, TiNi₂Zn and TiCu₂Zn // Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR. – 1962. – № 12. – P. 1607–1609.
18. Grytsiv A., Chen X-Q., Witusiewicz V.T., Rogl P., Podloucky R., Pomjakushim V., et al. Atom order and thermodynamic properties of the ternary Laves phase Ti (Ti_γNi_χAl_{1-γ-χ})₂ // Zeitschrift für Kristallographie. – 2006. – V. 221. – P. 334–348.
19. Schuster J.C. Critical data evaluation of the aluminium-nickel-titanium system // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1304–1311.
20. Schuster J.C., Pan Z., Liu S., Weitzer F., Du Y. On the constitution of the ternary system Al-Ni-Ti. Intermetallics. – 2007. – V. 15. – P. 1257–1267.
21. Milman Yu.V., Miracle D.B., Chugunova S.I., et al. Mechanical behaviour of Al₃Ti intermetallic and L1₂ phases on its basis // Intermetallics. – 2001. – V. 9. – P. 839–845.
22. Nakayama Y., Mabuchi H. Formation of Ternary L1₂ compounds in Al₃Ti-base alloys // Intermetallics. – 1993. – V. 1. – P. 41–48.
23. Raman A., Schubert K. On the crystal structure of some alloy phases related to TiAl₃, III, investigations in several T-Ni-Al and T-Cu-Al alloy systems // Zeitschrift für Metallkunde. – 1965. – V. 56. – P. 99–104.
24. Крыпакевич П.И., Маркив В.Я., Троян А.А. Crystal structures of the ternary compounds TiCuAl and TiNiAl // Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, A, Fiz.-Mat. Tekh. Nauki. – 1964. – № 7. – P. 922–924.
25. Markiv V.Ya., Kripyakevich P.I. Compounds of the type R(X',X'')₂ in the systems with R=Ti, Zr, Hf; X'=Fe, Co, Ni, Cu and X''=Al, Ga and their crystals structures // Sov. Phys. Crystallogr. – 1967. – V. 11. – P. 733–738.
26. Chen Z., Jones I.P., Small C.J. Laves phase in Ti-42Al-10Mn alloy // Scr. Mater. – 1996. – V. 35. – № 1. – P. 23–27.
27. Kainuma R., Fujita Y., Mitsui H., Ishida K. Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ-L1₀ phases in Ti-Al base ternary alloys // Intermetallics. – 2000. – V. 8. – P. 855–867.
28. Hellwig A., Palm M., Inden G. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures // Intermetallics. – 1998. – V. 6. – P. 79–94.
29. Raman A. X-Ray Studies of Some T-T'-Al-Systems // Zeitschrift für Metallkunde. – 1966. – V. 57. – P. 535–540.
30. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.
31. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Федорищева М.В., Никоненко Е.Л., Клопотов В.Д. Особенности строения тройных диаграмм состояния систем на основе Ni-Al // Известия РАН. Сер. Физ. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1161–1164.

Поступила 26.03.2013 г.