

И. И. КОРНИЛОВ

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 V 1953)

Титан относится к одному из элементов IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Он является металлом, который по своей распространенности в земной коре и по ряду физико-химических и механических свойств должен иметь большое техническое применение (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Полезные свойства металлического титана значительно повышаются при образовании титановых сплавов с другими элементами периодической системы.

Физико-химическая природа и свойства металлических сплавов, в том числе и на основе титана, определяются характером химического взаимодействия металлов с другими элементами — образованием твердых растворов и металлических соединений. Эти реакции взаимодействия находят отражение в диаграммах состояния равновесных систем.

Изучение общих закономерностей химического взаимодействия металлов друг с другом или металлов с металлоидами должно основываться на приложении периодического закона Д. И. Менделеева к познанию природы металлических сплавов (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Эти закономерности дают возможность предсказать основные типы диаграмм состояний этих систем.

Можно считать, что элементы-аналоги, близко расположенные в периодической системе элементов и имеющие небольшие различия атомных диаметров, способны давать с титаном диаграммы состояния, отвечающие твердым растворам. Непрерывные твердые растворы в этих случаях будут образовываться, когда кристаллическое строение титана и его аналогов будет изоморфным. По мере удаления элементов от местоположения титана в периодической системе и увеличения различия химических свойств постепенно будет уменьшаться растворимость этих элементов в титане.

В случаях образования ограниченных твердых растворов в системах возрастает способность к образованию металлических соединений титана с другими элементами. Есть металлы, значительно удаленные от титана в периодической системе и имеющие весьма большое различие атомных диаметров, с которыми титан не взаимодействует и не образует ни твердых растворов, ни металлических соединений. К ним относятся, повидимому, все металлы щелочной и щелочноземельной групп, за исключением бериллия.

На основе общего рассмотрения характера взаимодействия титана с другими элементами и исходя из двух его аллотропических модификаций:  $\alpha$  — с гексагональной и  $\beta$  — с объемноцентрированной кристаллической решеткой, можно представить следующие основные типы диаграмм состояния:

1. Системы с непрерывными твердыми растворами обеих модификаций ( $\alpha$  и  $\beta$ ) титана.

2. Системы с непрерывными твердыми растворами с  $\beta$ -модификацией титана и ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ -модификацией.

3. Системы с ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификацией титана и с эвтектоидным превращением.

4. Системы с ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями титана и с перитектоидным превращением.

В соответствии с этим можно изобразить четыре основных типа диаграмм состояния на основе титана. Эти типовые диаграммы состояния приведены на рис. 1.

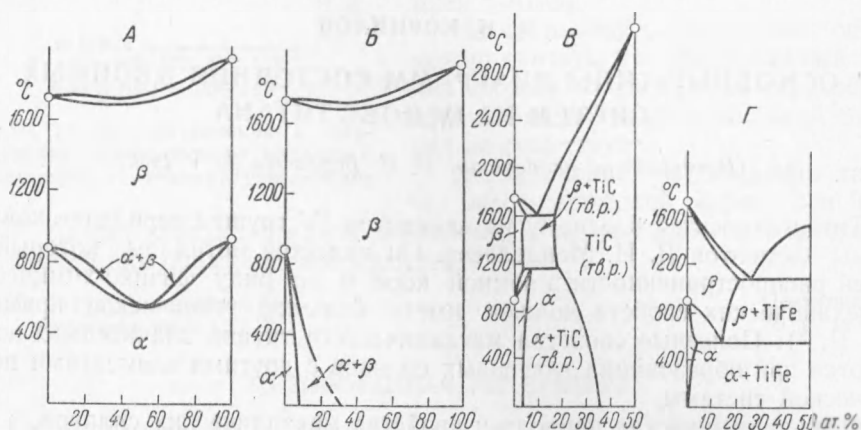
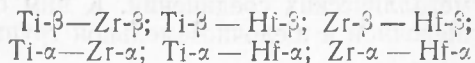


Рис. 1. Типы диаграмм состояния двойных систем на основе Ti. А — системы с непрерывными твердыми растворами обеих модификаций ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) титана; Б — системы с непрерывными твердыми растворами с  $\beta$ -модификацией титана и ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ -модификацией; В — системы с ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификацией титана и с эвтектоидным превращением; Г — системы с ограниченными твердыми растворами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификацией титана и с перитектоидным превращением

Диаграмма состояния (рис. 1, А) отвечает случаю взаимодействия титана с его ближайшими аналогами — цирконием и гафнием. Последние два металла относятся также к элементам IV группы, имеют небольшое различие атомных диаметров по отношению к титану и между собой. В ранее опубликованной работе (5) нами было высказано предположение об образовании в этих системах металлов-аналогов непрерывных твердых растворов. Впоследствии эти предположения нашли подтверждение на примерах систем титан — цирконий (6) и цирконий — гафний (7). Весьма интересно, что все эти три металла: Ti, Zr и Hf изоморфны друг с другом в обеих модификациях ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Различие атомных диаметров циркония и гафния по отношению к титану составляет 8,8 и 8,2%, а циркония и гафния — всего лишь 0,6%.

Все эти факторы благоприятствуют образованию непрерывных твердых растворов между этими тремя металлами, имеющими изоморфные аллотропические модификации  $\alpha$  и  $\beta$ . Тогда, очевидны, системы:



будут иметь диаграммы состояния, отвечающие типу диаграммы состояния, приведенному на рис. 1, А. Эта диаграмма показывает существование непрерывных твердых растворов в подобных системах в модификациях  $\alpha$  и  $\beta$  этих трех металлов.

Второй тип диаграммы состояния (рис. 1, Б) отвечает системам на

основе титана с теми металлами, которые имеют изоморфную с  $\beta$ -Ti кристаллическую структуру и близкие атомные диаметры.

Таковыми металлами являются элементы, близко расположенные к титану в периодической системе, а именно — металлы V и VI групп: ванадий, ниобий и тантал; хром, молибден и вольфрам. Эти шесть металлов способны образовывать непрерывные твердые растворы с  $\beta$ -Ti, ограниченные твердые растворы с  $\alpha$ -Ti.

Из этих шести двойных систем только диаграмма состояния системы титан — хром<sup>(8)</sup> несколько отличается от диаграммы рис. 1, Б. Отличие в этом случае выражается в том, что хром, образуя с  $\beta$ -Ti непрерывные твердые растворы, дает с  $\alpha$ -Ti весьма ограниченные твердые растворы с эвтектоидным превращением.

В последней части диаграмма состояния системы титан — хром аналогична приведенной на рис. 1, В.

Диаграмма состояния, приведенная на рис. 1, Б, относится к остальным системам Ti — V<sup>(9)</sup>, Ti — Nb<sup>(10)</sup>, Ti — Ta<sup>(11)</sup>, Ti — Mo<sup>(12)</sup>. Эти диаграммы весьма напоминают некоторые диаграммы состояния систем на основе железа, таких, например, как Fe — Ni, Fe — Mn и некоторых других.

В случае образования ограниченных твердых растворов элементов с обеими модификациями титана, но вызывающих понижение температуры  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения, диаграмма состояния представляется в том виде, как это приведено на рис. 1, В. Она относится к третьему типу диаграммы состояния на основе титана.

В этом случае растворимость элементов в  $\beta$ -Ti больше, чем в  $\alpha$ -Ti, и превращение двух модификаций титана в системах протекает по эвтектоидной реакции. Подобные типы диаграмм состояния представлены равновесными системами: Ti — Fe<sup>(13)</sup>, Ti — Ni<sup>(14)</sup>, Ti — Co, возможно, Ti — Mn и некоторыми другими. Как отмечено выше, хром с  $\beta$ -модификацией титана при высоких температурах образует непрерывные твердые растворы. При медленном охлаждении сплавов этой системы в результате резкого уменьшения растворимости хрома в Ti- $\alpha$  происходит эвтектоидное превращение. Кроме ограниченных твердых растворов в подобных системах образуются металлические соединения типа MeX, MeX<sub>2</sub> и др.

Четвертый тип диаграммы состояния (рис. 1, Г) отвечает системам, образующим также ограниченные твердые растворы с титаном  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации и металлические соединения. Но в отличие от типа диаграммы состояния, приведенного на рис. 1, В, элементы, участвующие в образовании подобных систем, повышают температуру полиморфного превращения  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  титана. Они показывают перитектоидную реакцию перехода ограниченных  $\beta$ -твердых растворов в  $\alpha$ -твердые растворы титана. К такого рода системам относятся системы Ti — Al<sup>(15)</sup>, Ti — C<sup>(16)</sup>, возможно, Ti — N, Ti — O и др. Конкретные диаграммы состояния этих систем будут отличаться от типовой диаграммы состояния (рис. 1 Г) только областями ограниченных твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  и наличием тех или иных стехиометрических составов металлических соединений с их индивидуальными свойствами и структурой.

Таким образом, расположение в периодической системе титана и других элементов и вытекающее из этого сходство или различие химических свойств титана и других элементов определяют характер их взаимодействия. Это и находит отражение в основных типах диаграмм состояния металлических систем на основе титана, представленных на рис. 1.

Институт металлургии  
Академии наук СССР

Поступило  
25 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. П. Лучинский, Химия титана, 1941. <sup>2</sup> М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, 1952. <sup>3</sup> Н. В. Агеев, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, изд. АН СССР, 1952, стр. 38. <sup>4</sup> И. И. Корнилов,

там же, стр. 77. <sup>5</sup> И. И. Корнилов, ДАН 73, № 3, 495 (1950). <sup>6</sup> P. Duwez, J. Inst. of Met., May, 525 (1952). <sup>7</sup> J. D. Fast, J. Appl. Phys., 23, No. 3, 350 (1952). <sup>8</sup> F. B. Cuff, W. J. Grant, C. F. Floe, J. Met., 4, 848 (1952). <sup>9</sup> H. K. Andenstedt, J. R. Teguignot, J. M. Raymer, Trans. Am. Soc. M., 44, 990 (1952). <sup>10</sup> M. Hansen, E. Kamen, H. Kessler, D. McPherson, J. Met., 3, 881 (1951). <sup>11</sup> D. Summers-Smiths, J. Inst. of Met., Oct. (1952). <sup>12</sup> P. Duwez, J. Met., 3, 9, 765 (1951). <sup>13</sup> R. van Thyne, H. Kessler, M. Hansen, Trans. Am. Soc. M., 42, 974 (1952). <sup>14</sup> W. Köster, Z. Metallkunde, 41, 2, 63 (1950). <sup>15</sup> E. Bumps, H. Kessler, M. Hansen, J. Met., June, 610 (1952). <sup>16</sup> M. Ostwald, Métaux, Corrosion, 27, 77 (1952).