

Фазовые превращения в эквИАтомном сплаве TiZr при давлениях до 70 kbar

© И.О. Башкин, А.Ю. Пагнуев, А.Ф. Гуров, В.К. Федотов, Г.Е. Абросимова, Е.Г. Понятовский

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

E-mail: bashkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 1999 г.)

Методами ДТА и калориметрии изучено влияние давления на $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и $\omega \rightleftharpoons \beta$ превращения в эквИАтомном сплаве TiZr. Температура α - β равновесия при атмосферном давлении равна 579°C, теплота превращения $\Delta H = 40.9 \pm 2.0$ J/g. До 28 kbar температура α - β равновесия линейно понижается с давлением, $dT/dP = -2.2 \pm 0.3$ °C/kbar. В интервале от 28 до 48 kbar при охлаждении до комнатной температуры происходит переход β -фазы в двухфазное ($\alpha + \omega$) состояние. При давлениях выше тройной точки с координатами $P = 49 \pm 3$ kbar и $T = 460 \pm 30$ °C после охлаждения из β -области образуется только гексагональная ω -фаза с параметрами решетки при нормальных условиях $a = 4.843$ и $c = 2.988$ Å, $c/a = 0.617$. Наклон линии ω - β равновесия до 70 kbar положительный, $dT/dP \approx 0.46$ °C/kbar. Превращение $\omega \rightarrow \alpha$ при атмосферном давлении протекает в интервале $T = 425$ –470°C, энтальпия перехода $\Delta H = 2.8$ J/g.

Фазовые равновесия в чистых титане и цирконии довольно подробно изучены в T - P областях до точек тройного α - β - ω равновесия [1]. При атмосферном давлении низкотемпературная ГПУ α -фаза переходит в высокотемпературную ОЦК β -фазу при $T = 882$ °C для титана и $T = 863$ °C для циркония [1]. Под давлением температуры α - β переходов понижаются вплоть до тройных точек с координатами $T = 640$ °C, $P = 80$ kbar у титана [2] и $T = 700$ °C, $P = 55$ kbar у циркония [3]. Линии равновесия α -фазы с гексагональной фазой высокого давления ω имеют положительный наклон. Равновесные давления α - ω переходов при 20°C определяли в опытах со сдвигом под давлением, найденные величины равны 20 kbar для Ti и 22 kbar для Zr [4]. В квазигидростатических камерах полный переход в ω -фазу из-за гистерезиса достигается при давлениях существенно выше равновесного (40–80 kbar при комнатной температуре [1–4]). Линии β - ω равновесий выше тройных точек имеют небольшой положительный наклон [1]. Сверхперечисленных равновесий в чистом Zr под давлением 350 kbar обнаружен обратимый переход из ω - в β -фазу при комнатной температуре [5,6].

Система Ti-Zr характеризуется полной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии [7]. Температуры α - β превращения при взаимном легировании понижаются, достигая минимума у эквИАтомного сплава TiZr. Литературные сведения о температуре в минимуме заметно расходятся: от 525°C в обзоре ранних данных [7] до 610°C в более поздних работах [8,9].

Вопрос об α - ω превращениях в сплавах Ti-Zr оставался открытым, пока поведение этих сплавов не было изучено в диапазоне давлений до 80–100 kbar [10,11]. В работе [10] набор сплавов Ti_xZr_{1-x} подвергли воздействию давления 80 kbar при комнатной температуре, после чего в образцах методом электронной микроскопии наблюдали выделение ω -фазы, если содержание титана в сплаве либо не превышало 32.2 at.% Ti, либо

было не менее 97.5 at.% Ti. Из этого был сделан вывод, что давление α - ω перехода в системе Ti-Zr есть кривая с максимумом [10]. Позже [11] сплавы с содержанием от 50 до 74 at.% Ti были подвергнуты воздействию сдвиговой деформации под давлением до 90 kbar при температурах 300°C и 77 K (известно, что сдвиговая деформация ускоряет протекание фазовых переходов [4,12]). Последующее рентгеновское изучение образцов привело авторов [11] к заключению, что взаимное легирование Ti и Zr ведет к увеличению равновесного давления α - ω превращения и в эквИАтомном TiZr эта величина достигает 66 kbar. Расчет T - P - c диаграммы системы Ti-Zr в приближении регулярных растворов показал, что взаимное легирование Ti и Zr должно смещать точку трехфазного α - β - ω равновесия в сторону высоких давлений и низких температур по сравнению с чистыми металлами [11]. Вычисленные для эквИАтомного сплава TiZr параметры тройной точки были равны 85 kbar и 420°C [11].

В данной работе мы исследовали высокотемпературную область T - P диаграммы эквИАтомного сплава TiZr, начиная с измерения зависимости температуры α - β превращения от давления. При относительно невысоких давлениях обнаружено наличие тройной точки на T - P диаграмме и установлено, что это точка α - β - ω равновесия, построены линии α - β и ω - β превращений и по их пересечению определили параметры тройной точки. Калориметрическим методом измерены характеристики α - β и ω - β превращений при атмосферном давлении, а также уточнены значения параметров решетки ω -фазы сплава TiZr.

1. Методика

ЭквИАтомный сплав TiZr изготовили из прутков иодидных титана и циркония, переплавленных методом вакуумной электронно-дуговой зонной плавки. Типич-

ная чистотаготавливаемых этим методом Ti и Zr выше 99.95%, включая примеси внедрения [13,14]. Затем стержень Zr расчетной массы коаксиально запрессовали в трубку, изготовленную из титана, и подвергли многократному вакуумному переплаву. Измерения химического состава в 9 точках, распределенных по длине и сечению выплавленного стержня, проведенные на локальном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5, показали, что в пределах ± 0.4 at.% сплав был однородным и содержал 49.6 at.% Ti и 50.4 at.% Zr. Параметры ГПУ решетки сплава были равны $a = 3.104$ и $c = 4.923$ Å. Образцы в форме таблеток диаметром 5–8 mm и высотой 1.5–2 mm либо вырезали из слитка, либо прессовали из стружки, нарезанной на токарном станке.

Измерения под давлением проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в интервале до 750°C в квазигидростатических камерах, калиброванных по переходам в Bi и Ti. Использовали две разновидности камер с рабочими диапазонами давлений от 2 до 30 kbar ("чечевицы") или от 20 до 70 kbar ("тороид"). Точность определения давления составляла $\pm 5\%$. Элементы сборки опыта размещали внутри втулки из отожженного до 900°C пиррофиллита, вставленной в канал катленитового контейнера. Образец и эталон (нержавеющая сталь) в пиррофиллитовых чашках располагали в рабочем канале симметрично относительно плоскости симметрии контейнера (подробнее сборка описана в [15]). Скорости нагрева и охлаждения составляли около 40°C/min. Сигналы дифференциальной и абсолютной термопар подавали на самописец Н-306. За точку фазового перехода условно принимали температуру, которая соответствует максимуму теплового пика на кривой ДТА. Границы интервала превращения определяли как точки пересечения двух касательных, из которых одна продолжает нормальную часть термограммы, а другая построена в точке перегиба восходящей или нисходящей ветви пика соответственно.

В рабочем канале существуют неучитываемые температурные градиенты [15], которые при высоких температурах могут приводить к систематическим ошибкам в абсолютных значениях температур, хотя для определения относительных изменений температур превращений они не столь существенны. Чтобы упростить определение положения кривых на $T-P$ диаграмме, температура $\alpha-\beta$ перехода в сплаве TiZr при атмосферном давлении была измерена калориметрическим методом и к полученному значению были привязаны кривые зависимости температур превращений от давления, построенные в отдельных опытах.

Для калориметрических измерений при атмосферном давлении использовали дифференциальный сканирующий калориметр Perkin-Elmer DSC7. Измерения осуществляли в интервале температур от комнатной до 700°C в токе аргона со скоростью нагрева и охлаждения 20°C/min. Калориметр перед каждым опытом калибровали по температуре и чувствительности с помощью In и Zn эталонов. Для обработки термограмм

использовали пакет программ, входящих в комплект калориметра.

Рентгенограммы снимали при нормальных условиях в геометрии на отражение на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4.07, используя MoK_{α} излучение. Для подгонки дифрактограмм применяли стандартную программу многофазного профилевого анализа DBWS-9411.

2. Результаты и обсуждение

Основная часть измерений методом ДТА под давлением проведена на массивных образцах, вырезанных из слитка исходного сплава. Эволюция тепловых аномалий на термограммах представлена на рис. 1 и 2. При самых низких давлениях на кривых как нагрева, так и охлаждения наблюдался один тепловой пик, по температуре соответствующий $\alpha-\beta$ превращению в сплаве. С

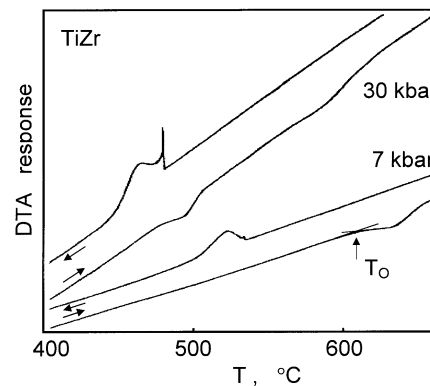


Рис. 1. Экспериментальные кривые ДТА сплава $Ti_{49.6}Zr_{50.4}$, измеренные в диапазоне от 2 до 30 kbar (камера типа "чечевица"). Нижняя пара кривых — давление 7 kbar, верхняя пара — давление 30 kbar. Нагрев и охлаждение указаны стрелками. На кривой нагрева при 7 kbar иллюстрируется определение начальной температуры интервала $\alpha \rightarrow \beta$ превращения.

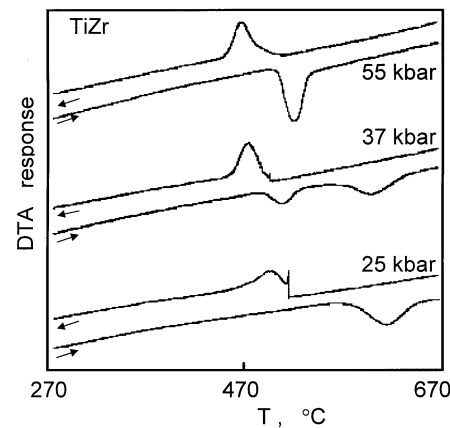


Рис. 2. Экспериментальные кривые ДТА сплава $Ti_{49.6}Zr_{50.4}$, измеренные в диапазоне от 24 до 70 kbar (камера типа "тороид") при давлениях 25 kbar (нижняя пара кривых), 37 kbar (средняя пара) и 55 kbar (вверху). Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

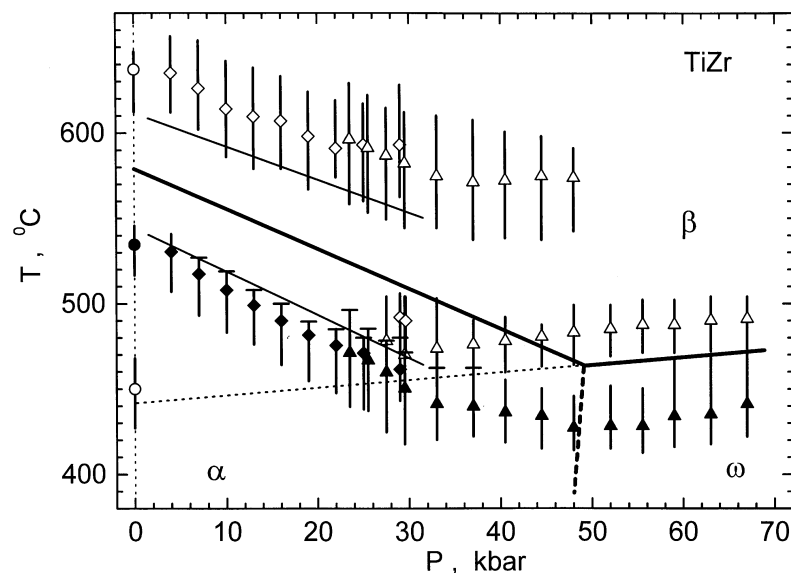


Рис. 3. Линии $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и $\omega \rightleftharpoons \beta$ превращений на T - P фазовой диаграмме сплава $\text{Ti}_{49.6}\text{Zr}_{50.4}$. Символами нанесены максимумы тепловых пиков, интервалы превращений изображены вертикальными отрезками, острые пики взрывного тепловыделения на кривых охлаждения обозначены горизонтальными штрихами. Светлые точки — нагрев, черные точки — охлаждение. Кружками обозначены калориметрические данные для $P = 1 \text{ atm}$, ромбы и треугольники показывают результаты измерений в двух диапазонах давления в разных камерах. Тонкие линии проведены методом наименьших квадратов через начальные точки $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений в камере типа "чечевицы", условные линии α - β и ω - β равновесий показаны жирными сплошными линиями, точечным пунктиром к атмосферному давлению экстраполирована линия ω - β равновесия. Штриховой линией условно обозначена граница между α - и ω -областями.

повышением давления температура α - β превращения понижалась. Начиная с давления около 7 kbar, тепловые эффекты на кривых охлаждения приобретали новую особенность: превращение начиналось острым пиком взрывообразного выделения тепла, после чего тепловыделение возвращалось к виду, характерному для термоактивируемых превращений с нормальной кинетикой. Высота острого пика взрывообразного тепловыделения определяется долей продукта, претерпевающего $\beta \rightarrow \alpha$ превращение скачком. В некотором интервале давлений эта доля нарастала, а затем вновь уменьшалась до полного исчезновения пика при давлениях выше 37 kbar (ср. рис. 1 и 2). Наличие этой особенности свидетельствует о возможности двух механизмов $\beta \rightarrow \alpha$ превращения: вследствие уменьшения подвижности металлических атомов при повышении давления и понижении температуры $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в возрастающей мере из термоактивируемого становится мартенситно взрывным. Подтверждение изменения механизма $\beta \rightarrow \alpha$ превращения можно найти и на термограммах охлаждения, снятых при давлениях ниже 7 kbar: восходящие ветви пиков на этих кривых не гладкие, а пилообразные, это означает, что начальная стадия превращения в этих циклах осуществлялась как последовательность мелких скачков.

Начиная с давления 27.5 kbar, появилась дополнительная особенность и на кривых нагрева (рис. 1, 2). На $\sim 100^\circ$ ниже теплового пика α - β превращения на кривых нагрева возник второй пик, поначалу небольшой по площади. При дальнейшем повышении давления новый пик увеличивался по площади, в то время как площадь

первого пика уменьшалась вплоть до полного его исчезновения при давлениях свыше 48 kbar (рис. 2). На кривых охлаждения пики не раздваивались. Если образец охлаждали от температуры, лежащей между концом первого и началом второго превращения при нагреве, площадь пика на кривой охлаждения была меньше, чем при охлаждении от температуры, лежащей выше конца второго превращения. Это свидетельствует о том, что два превращения, протекающие при разных температурах в процессе нагрева, при охлаждении протекают в одном температурном интервале и вносят вклад в один пик на кривых ДТА. Описанные аномалии термограмм суммированы на T - P диаграмме сплава TiZr, приведенной на рис. 3, где символами обозначены максимумы пиков, а вертикальными отрезками — интервалы тепловых аномалий. Отчетливое изменение наклона линий превращения на рис. 3 и раздвоение тепловых аномалий на кривых нагрева указывали, что в области температур ниже измеряемых линий переходов имеет место переход α -фазы в фазу высокого давления.

Чтобы убедиться в существовании фазы высокого давления и установить ее структуру, мы провели серию циклов ДТА при давлениях до 60 kbar на спрессованном из стружки изотропном образце. Тепловые эффекты на кривых ДТА в этих циклах имели единственное отличие от тех, что показаны на рис. 1 и 2: ни на одной кривой охлаждения не наблюдалось взрывообразного начала $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Под давлением 60 kbar образец был охлажден и затем разгружен при комнатной температуре. Рентгенограмма этого образца приведена на рис. 4. Она

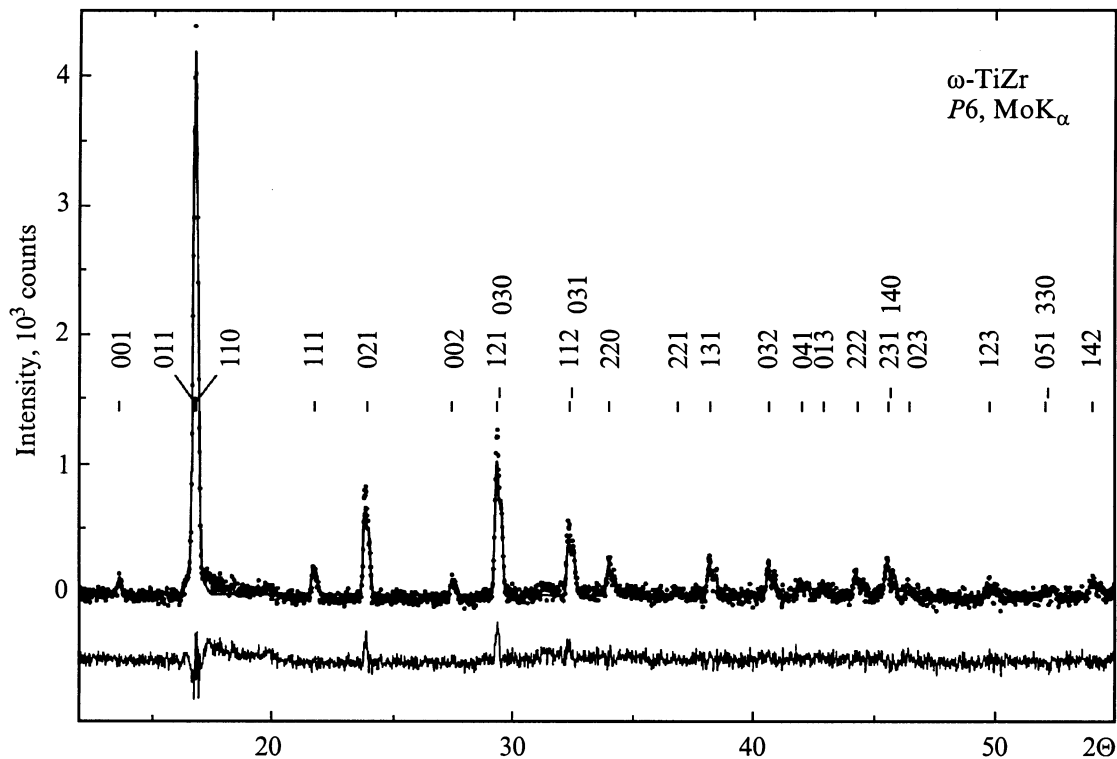


Рис. 4. Дифрактограмма фазы высокого давления сплава $Ti_{49.6}Zr_{50.4}$ (MoK_{α} излучение). Экспериментальные данные нанесены точками, линией изображена подгоночная кривая, внизу — разностный спектр. Штрихами отмечены расчетные положения рефлексов ($MoK_{\alpha 1}$; опущены 4 рефлекса с относительной интенсивностью < 0.015).

хорошо описывается в рамках гексагональной ω -фазы с параметрами решетки $a = 4.843 \text{ \AA}$, $c = 2.988 \text{ \AA}$ и $c/a = 0.617$ (пространственная группа $P6$). Расчетный и ожидаемый факторы достоверности равны $R_p = 5.4$ и $R_e = 4.0\%$. Штрихами на рис. 4 отмечены положения рефлексов, имеющих заметную интенсивность (для $MoK_{\alpha 1}$ излучения). Расщепление линий на $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ дублеты демонстрирует качество и однофазность образца. Качество подгонки иллюстрируется разностной кривой, приведенной на рис. 4 ниже экспериментальной дифрактограммы. Полученные нами значения параметров решетки примерно на 0.01 \AA больше соответствующих значений для деформированных под давлением образцов [11].

Для того чтобы подтвердить, что присутствие двух тепловых пиков на термограммах нагрева между 27.5 и 48 kbar обусловлено образованием двух фаз, α и ω , в процессе охлаждения, еще один прессованный образец был циклирован аналогичным образом, но максимальное давление в этом опыте было 35 kbar. Как и ожидалось, дифрактограмма этого образца представляла собой наложение картин α - и ω -фаз.

Для корректного построения $T-P$ диаграммы требовалось осуществить привязку экспериментальных данных о фазовых превращениях в $TiZr$ под давлением к характеристикам $\alpha-\beta$ перехода при атмосферном давлении. Выше отмечалось, что имеется большой разброс в определении этих характеристик различными авторами.

Это неудивительно, поскольку механизм и кинетические характеристики $\alpha-\beta$ превращения могут зависеть от таких факторов, как состав примесей, наличие центров зарождения новой фазы, определяемых дефектной структурой сплава, скорости нагрева и охлаждения. Поэтому для более аккуратной привязки к атмосферному давлению данных, полученных под давлением, мы провели специальные измерения некоторых характеристик $\alpha-\beta$ превращения в сплаве $TiZr$ калориметрическим методом.

Чтобы оценить влияние предистории и дефектной структуры на параметры $\alpha-\beta$ перехода, для калориметрических измерений подготовили три типа образцов: массивные образцы, отожженные в вакууме 10^{-5} mm Hg при 750°C и охлажденные вместе с печью; образцы, спрессованные из стружки и не отжигавшиеся; а также образцы, полностью перешедшие в ω -фазу после опытов под давлением. На верхней части рис. 5 сравниваются тепловые аномалии в первых циклах нагрева и охлаждения трех указанных состояний сплава. Для наглядного представления характеристик тепловых эффектов превращений на рис. 5 из экспериментальных калориметрических кривых вычтены фоновые линии, которые строили для каждой кривой с помощью кубического сплайна по опорным точкам вне интервала тепловой аномалии. Интервал аномалии на калориметрической кривой выделяли по отклонению ее производной от значений, относительно слабо изменяющихся вне этого интервала.

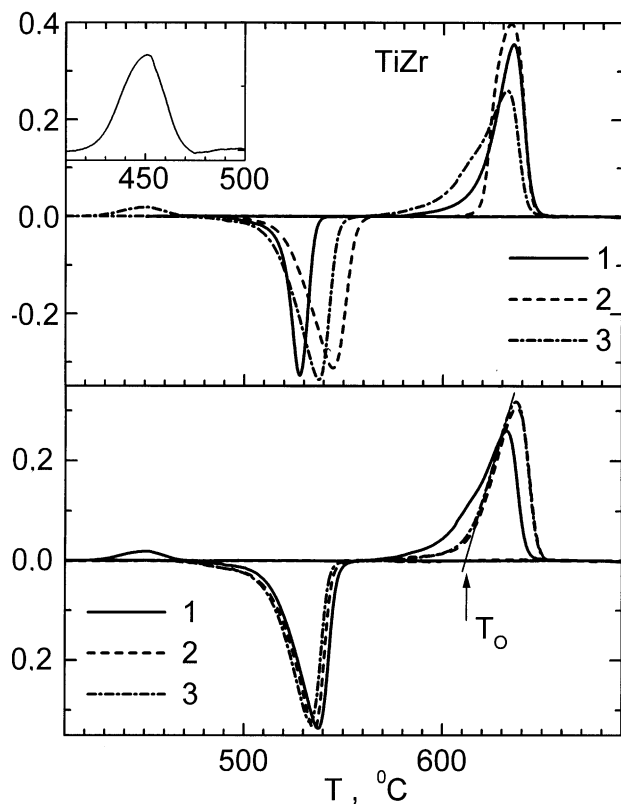


Рис. 5. Верхняя половина — калориметрические кривые первых циклов нагрева и охлаждения сплава $\text{Ti}_{49.6}\text{Zr}_{50.4}$ в трех исходных состояниях: 1 — массивный образец, отожженный в вакууме при 750°C , 2 — спрессованный из стружки образец (без отжига), 3 — образец ω -фазы после опыта ДТА под давлением. Сверху кривые нагрева, снизу кривые охлаждения со скоростью $dT/dt = 20^\circ\text{C}/\text{min}$. На вставке в увеличенном масштабе показан пик $\omega \rightarrow \alpha$ превращения в третьем образце. Нижняя половина — термограммы трех циклов нагрева и охлаждения образца $\text{Ti}_{49.6}\text{Zr}_{50.4}$ после опыта ДТА под давлением (начальное состояние — ω -фаза, номера циклов указаны в легенде). Кривые нагрева вверху, кривых охлаждения внизу, скорость $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Графическое построение для третьего цикла иллюстрирует определение температуры начала $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, T_0 .

На всех кривых присутствует тепловой пик $\alpha \rightarrow \beta$ превращения с приблизительно одинаковой площадью. Однако форма пиков заметно отличается. У сильно деформированного спрессованного образца пик имеет наиболее крутой передний фронт, ширина пика не превышает 30°C . Образец, переведенный под давлением в ω -фазу, при нагреве в калориметре вначале претерпевает необратимое $\omega \rightarrow \alpha$ превращение в интервале от 425 до 470°C (показано в увеличенном масштабе на вставке рис. 5). Тепловой пик $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в этом образце начинается ниже всех по температуре и нарастает наименее круто. Восходящая ветвь пика имеет более одного перегиба, что свидетельствует о многостадийности процесса. Полная ширина пика почти вдвое больше,

чем у спрессованного образца. Таким образом, различное состояние дефектной структуры в образцах, по-разному обработанных перед измерениями, действительно оказывает заметное влияние на начальную температуру и протекание превращения в сплаве.

Однако влияние предварительной обработки сплава проявляется столь сильно лишь в первом цикле. Начиная со второго цикла тепловые пики во всех образцах приобретали одинаковую форму, и температурные интервалы аномалий в разных опытах и разных циклах совпадали в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ (нижняя часть рис. 5). Как и в опытах ДТА, начало превращения мы определяли по пересечению двух касательных (см. рис. 5). Усредненные по всем опытам значения начальных температур составляли $T_0 = 612^\circ\text{C}$ для нагрева и 546°C для охлаждения. Обычно полагают, что температура фазового равновесия лежит посередине между значениями начальных температур при нагреве и при охлаждении, для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в сплаве TiZr это дает $T_{eq} = 579^\circ\text{C}$. Гистерезис превращения составляет 66°C . Усредненное по всем опытам значение энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ превращения равно $\Delta H = 40.9 \pm 2.0 \text{ J/g}$. Из рис. 5 видно, что аномалии несимметричны: как при нагреве, так и при охлаждении низкотемпературные ветви пиков имеют хвост, наличие которого трудно объяснить методическими причинами. Наиболее вероятно, что наличие низкотемпературного хвоста обусловлено фазовым наклепом при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении, который затормаживает окончание превращения при охлаждении, а в следующем цикле нагрева превращению предшествует релаксации напряжений. Альтернативное, но менее вероятное объяснение предполагает сильные изменения в α -фазе вблизи фазового перехода. В задачи работы не входило выяснение природы низкотемпературного хвоста, однако понятно, что если он обусловлен фазовым наклепом или предпереходной аномалией в α -фазе, истинное значение энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ превращения будет меньше определенного нами примерно на величину площади под этим участком калориметрической кривой.

Сравнивая наши данные с литературными, отметим хорошее (в пределах 3°C) согласие температур начала $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в сплаве TiZr, определенных нами и в работе [8] (скорость нагрева $300^\circ\text{C}/\text{min}$). Для температуры начала $\beta \rightarrow \alpha$ превращения обнаруживается сильное расхождение со значением 600°C , приведенным в [8]. Причины этого расхождения не вполне ясны, однако следует указать, что авторы [8] отмечали как влияние примесей на температуры и гистерезис $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений, так и возможность реакции сплава TiZr с материалом контейнера их измерительной ячейки. Невоспроизводимость формы пиков на последовательно снятых термограммах тоже свидетельствует о зависимости экспериментальных результатов [8] от посторонних факторов вроде загрязнений сплава при термоциклировании. Авторы [9] измерили температуры лишь $\alpha \rightarrow \beta$ превращений: $T_0 = 606^\circ\text{C}$ для сплава $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}$ и $T_0 = 591^\circ\text{C}$ для сплава $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}$, что заметно

ниже, чем у нас и в работе [8]. Величина энтальпии $\alpha-\beta$ превращения, полученная нами, лежит между значениями 35.4–36.7 J/g для сплава TiZr с наименьшим количеством исходных примесей в [8] и 45.8–51.2 J/g для сплавов с 40 и 60 at.% Ti [9]. С учетом того, что мы не выясняли происхождение низкотемпературного хвоста тепловых пиков на рис. 5, истинное значение энтальпии $\alpha-\beta$ превращения в нашем сплаве TiZr может оказаться совпадающим со значением [8] в пределах экспериментального разброса. Таким образом, за исключением температур $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, имеется неплохое согласие наших calorиметрических данных с результатами [8].

Энтальпия $\omega \rightarrow \alpha$ превращения в сплаве ω -TiZr после опыта ДТА под давлением была равна 2.8 J/g. Заметим, что небольшой тепловой пик вблизи 450°С мы наблюдали также в образце, который после отжига в вакууме охладили до комнатной температуры, просто сняв печь внешнего нагрева с откачиваемой кварцевой ампулы с образцом. Это свидетельствует о том, что ω -фаза образуется в сплаве TiZr даже при относительно небольших скоростях закалки. Образование метастабильной фазы в этих условиях указывает на существование высокого барьера на пути перехода $\beta \rightarrow \alpha$ и согласуется с большим гистерезисом $\alpha-\beta$ превращения.

Характеристики $\alpha-\beta$ превращений, измеренные calorиметрическим методом, послужили опорными точками для построения линий $T-P$ диаграммы на рис. 3. Линии $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходов, построенные в диапазоне давлений до 30 kbar (камера типа "чечевицы"), и calorиметрические точки находились в полном согласии. Наклон прямых, проведенных методом наименьших квадратов через начальные точки превращений, был $dT/dP = -1.9^\circ\text{C}/\text{kbar}$ при нагреве и $dT/dP = -2.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$ при охлаждении. Проводя линию $\alpha-\beta$ равновесия как среднюю между линиями прямого и обратного превращений, находим, что ее наклон равен $dT/dP = -2.2 \pm 0.3^\circ\text{C}/\text{kbar}$. Это немного меньше по абсолютной величине, чем наклоны линий $\alpha-\beta$ равновесия в чистых Ti и Zr (около $-3^\circ\text{C}/\text{kbar}$ [1–3]). Гистерезис $\alpha-\beta$ превращения в TiZr с повышением давления и понижением температуры увеличивался, что можно объяснить возрастающей при понижении температуры трудностью преодоления потенциального барьера на пути превращения.

Экспериментальные точки, полученные в диапазоне 24–70 kbar (камера типа "тороид"), на рис. 3, в интервале до 30 kbar образуют гладкое продолжение построенных линий $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходов. От 30 до 50 kbar линия $\beta \rightarrow \alpha$ превращения при охлаждении плавным изменением наклона трансформируется в линию $\beta \rightarrow \omega$ превращения, а точки $\omega \rightarrow \beta$ переходов при нагреве располагаются вдоль прямой линии с наклоном $dT/dP = 0.46 \text{ K}/\text{kbar}$. Линейная экстраполяция линии $\omega \rightarrow \beta$ превращения к атмосферному давлению пересекает ось температур в интервале $\omega \rightarrow \alpha$ превращения. Гистерезис $\beta-\omega$ превращения мал по сравнению

с гистерезисом $\alpha-\beta$ превращения, что свидетельствует о меньшем потенциальном барьере на пути $\beta \rightleftharpoons \omega$ превращений.

Обсудим теперь природу двухфазного состояния, образующегося после ДТА цикла охлаждения в интервале промежуточных давлений 28–48 kbar. Мы полагаем, что ω -фаза в этих циклах образуется как метастабильная. Это предположение основано на изложенных выше данных о том, что $\beta \rightarrow \alpha$ превращение с повышением давления и понижением температуры заметно затрудняется из-за уменьшения диффузионной подвижности металлических компонентов. В то же время локальный минимум термодинамического потенциала, отвечающий ω -фазе, с повышением давления приближается по глубине к абсолютному минимуму, отвечающему α -фазе. Задолго до того как минимумы сравняются по глубине, а именно начиная с давления $\sim 28 \text{ kbar}$, барьер на пути перехода из β -фазы в метастабильную при этих давлениях ω -фазу становится ниже, чем барьер на пути перехода в α -фазу. Поэтому в интервале давлений 28–48 kbar β -фаза, становясь при охлаждении неустойчивой, превращается с образованием как стабильной α -, так и метастабильной ω -фаз, чем и обусловлено наличие двух превращений при следующем нагреве. В области давлений, где стабильной становится ω -фаза, $\alpha \rightarrow \beta$ переход на кривых нагрева больше не наблюдается.

Напротив, если бы в этом интервале давлений при низких температурах термодинамически стабильным было двухфазное ($\alpha + \omega$) состояние, это означало бы, что на $T-c$ сечениях пространственной $T-P-c$ диаграммы точки равных концентраций для $\alpha-\beta$ и $\omega-\beta$ равновесий различаются по концентрации. Для эквивалентного сплава TiZr следствием из этого была бы необходимость пересечения двухфазной ($\omega + \beta$)-области в процессе $\beta \rightarrow \omega$ превращения при охлаждении под давлением $P > 48 \text{ kbar}$. Пересечение ($\omega + \beta$)-области приводило бы к дисперсии концентраций в ω -фазе и размытию ее дифракционной картины. Последнего не наблюдается.

Отсюда с большой долей уверенности можно сделать вывод о том, что точка трехфазного равновесия α -, β - и ω -фаз в эквиатомном сплаве TiZr расположена при $P = 49 \pm 3 \text{ kbar}$ и $T = 460 \pm 30^\circ\text{C}$, что существенно ниже по давлению, чем предсказано ранее [11] на основе расчета.

При атмосферном давлении $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения в эквиатомном сплаве TiZr протекают с довольно большим, до 66°C , гистерезисом и теплотой превращения $\Delta H = 40.9 \pm 2 \text{ J/g}$. Температура $\alpha-\beta$ равновесия, определяемая как средняя между точками превращения при нагреве и охлаждении, равна $579 \pm 5^\circ\text{C}$. В интервале давлений до 28 kbar температура $\alpha-\beta$ равновесия понижается с наклоном линии равновесия на $T-P$ диаграмме $-2.2 \pm 0.3^\circ\text{C}/\text{kbar}$. Между 28 и 48 kbar β -фаза при охлаждении превращается с образованием двухфазной смеси стабильной α - и метастабильной ω -фаз, которая в следующем цикле нагрева возвращается в β -фазу путем двух отдельных фазовых превращений. При давлениях

выше тройной точки с координатами $P = 49 \pm 3$ kbar и $T = 460 \pm 30^\circ\text{C}$ стабильной низкотемпературной фазой является ω -фаза. Гистерезис $\omega \rightleftharpoons \beta$ превращения близок к нулю, наклон линии ω - β равновесия положительный, $dT/dP = 0.46^\circ\text{C/kbar}$. Параметры решетки ω -фазы при нормальных условиях равны $a = 4.843$ и $c = 2.988$ Å, $c/a = 0.617$. При атмосферном давлении ω -фаза в сплаве TiZr переходит в α -фазу в интервале от 425 до 470°C с теплотой превращения $\Delta H = 2.8$ J/g.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов № 97-02-17614 и № 96-15-96806.

Авторы благодарят В.Г. Глебовского и его сотрудников (ИФТТ РАН) за изготовление слитка высокочистого сплава TiZr.

Список литературы

- [1] E.Yu. Tonkov. High Pressure Phase Transformations. Vol. 2. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (1992). P. 682, 691.
- [2] F.P. Bundy. В сб.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. Металлургия, М. (1966). С. 230.
- [3] A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy. Phys. Rev. **131**, 2, 644 (1963).
- [4] В.А. Зильберштейн, Н.П. Чистотина, А.А. Жаров, Н.С. Гришина, Э.И. Эстрин. ФММ **39**, 2, 445 (1975).
- [5] H. Xia, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. Phys. Rev. **B44**, 18, 10 374 (1991).
- [6] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Japan **60**, 10, 3211 (1991).
- [7] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 2. Металлургиздат, М. (1962). С. 1316.
- [8] J.P. Auffredic, E. Etchessahar, J. Debuigne. J. Less-Common Metals **84**, 49 (1982).
- [9] J. Blacktop, J. Crangle, B.B. Argent. J. Less-Common Metals **109**, 375 (1985).
- [10] А.В. Добромислов, Н.И. Талуц, К.М. Демчук, А.Н. Мартыянов. ФММ **65**, 3, 588 (1988).
- [11] В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Б.А. Кульницкий, Э.И. Эстрин. ФММ **69**, 5, 154 (1990).
- [12] Д.К. Булычев, И.Я. Георгиева, О.П. Максимова, Г.А. Пегушина, Е.Г. Понятовский, К.П. Родионов. ФММ **32**, 6, 1260 (1971).
- [13] И.О. Башкин, А.Ф. Гуров, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **34**, 4, 1276 (1992).
- [14] И.О. Башкин, А.И. Латынин, В.Ю. Малышев. ФТТ **37**, 7, 2108 (1995).
- [15] Т.Е. Антонова, И.Т. Белаш, С.А. Ивахненко. Физика и техника высоких давлений **5**, 85 (1981).