

УДК 539.21:543.57:548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В α -ТИТАНЕ С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МИКРОПРИМЕСЯМИ

Лидия Ивановна Куксенова^{1,2}, Владислав Ильич Савенко², Рамиль Равильевич Хасбиуллин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
lkukc@mail.ru

Аннотация. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа исследованы структурные изменения в содержащем неметаллические микропримеси α -титане при повышенных температурах. Определены микроструктурные и энергетические характеристики структурных фазовых переходов.

Ключевые слова: титан, нестехиометрические фазы внедрения, структурные фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ.

STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AT INCREASED TEMPERATURES IN α -TITANIUM WITH NON-METALLIC TRACE IMPURITIES

L. I. Kuksenova^{1,2}, V. I. Savenko², R. R. Khasbiullin²

¹Mechanical Engineering Research Institute the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Physical Chemistry and Electrochemistry Research Institute the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
lkukc@mail.ru

Abstract. Structural changes in α -titanium containing non-metallic trace impurities at elevated temperatures have been studied by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analysis. The microstructural and energy characteristics of structural phase transitions have been determined.

Key words: titanium, nonstoichiometric interstitial phases, structural phase transitions, differential scanning calorimetry, X-ray structural analysis.

Введение. Титан промышленного производства содержит, как правило, сравнительно небольшое количество неметаллических микропримесей [1]. Такие примеси могут входить в ГПУ-решетку α -титана конгруэнтно - как внедренные атомы, образуя твердый раствор. Они также могут выделяться в титановой матрице в виде инородных фаз, например таких, как Ti_xA_y и $Ti_xB_yC_z$, которые имеют кристаллическую решетку, отличную от таковой для α -титана [2]. Очевидно, что наличие указанных структурных особенностей не может не влиять

на температурное поведение данного материала. В частности, в такой системе при температурных вариациях возможны структурные фазовые переходы, оставляющие неизменной кристаллическую решетку как α -титана, так и инородных фаз [3-6]. Учет упомянутых переходов особенно важен при разработке многочисленных технологий аэрокосмического и медицинского назначения, использующих титан в качестве исходного сырья [7-10]. Вместе с тем, в научной литературе имеются лишь публикации, посвященные исследованию структурных фазовых переходов ($\alpha \rightarrow \beta$), меняющих кристаллическую решетку α -титана при повышенных температурах, давлениях, или ударных нагрузках [11-15], а также $\alpha \rightarrow \omega$ переходов, происходящих при большом содержании кислородной примеси [16]. Насколько известно авторам, исследования влияния микропримесей на структурные фазовые переходы, оставляющие неизменной кристаллическую решетку α -титана до настоящего времени не проводились.

Данная работа посвящена обнаружению и анализу структурных фазовых переходов, возможных в содержащем неметаллические микропримеси α -титане при температурах, соответствующих области его стабильности.

Материалы и методики исследования. Анализировали титановый порошок промышленного производства марки ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92), полученный восстановлением оксидов металла гидридом кальция. Элементный состав порошка представлен в табл. 1.

Табл. 1.

Элементный состав порошковых частиц

Ti	Примеси внедрения, масс. %				Примеси замещения, масс. %				
	H	C	O	N	Ca	Fe	Ni	Si	Al
Основа	0,30	0,12	0,25	0,10	0,1	0,05	0,06	0,04	0,01

Температурное поведение образцов исследовали при помощи дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в проточной атмосфере очищенного и осушенного аргона (скорость потока 30-50 мл/мин). Скорость нагрева (и охлаждения) образцов варьировали в интервале 2,5-20 град/мин. Микроструктуру и фазовый состав порошковых частиц анализировали с применением рентгеновского дифрактометра Empyrean, опыты проводили в высокотемпературной вакуумной камере НТК-1200N в геометрии «на отражение» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, держатель образца - корундовая подложка). Температура образца в процессе нагрева и охлаждения порошковых проб при рентгеновских испытаниях изменялась ступенчато с шагом 20° , скорость изменения температуры между ступенями составляла 10 град/мин, экспозиция при съемке каждой дифрактограммы при фиксированной температуре - 30 мин. При расчетах дифрактограмм учитывали две длины волны 0.1540598 и 0.1544426 нм с соотношением интенсивностей линий в дублете 2:1. Измерения осуществляли в диапазоне углов отражения $2\theta = 25 \div 120^\circ$.

Результаты исследований и их обсуждение. На рис.1 в качестве типичного примера представлены результаты ДСК-термоанализа титанового порошка при его последовательном нагреве и охлаждении в интервале температур 50 – 500°C .

Обнаружено наличие взаимно смещенных по шкале температур благодаря гистерезису эндо- и экзотемпературных пиков, имеющих сложную структуру и соответствующих фазовым переходам 1 рода в системе. Во врезке к рис.1 представлено разложение эндопика на 4 элементарных составляющих в приближении Лоренца. Значения пиковых температур T_i этих составляющих, а также соответствующие им энтальпии ΔH_i (в расчете на единицу массы титана) приведены в таблице 2.

Как известно, примеси, внедрения в ГПУ решетке α -титана, могут располагаться в ее октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) междуузельных пустотах (O - и T -нанопорах), рис. 2.

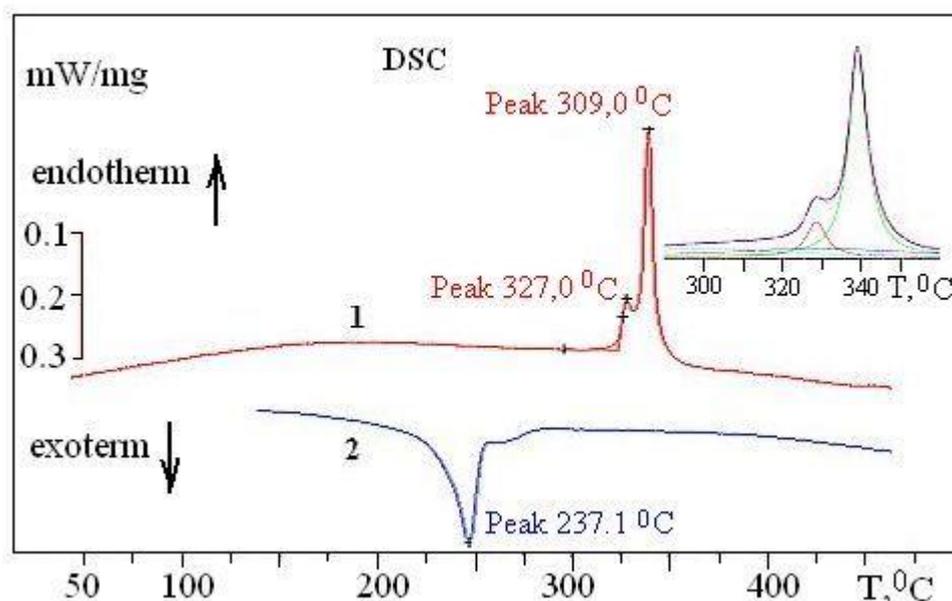
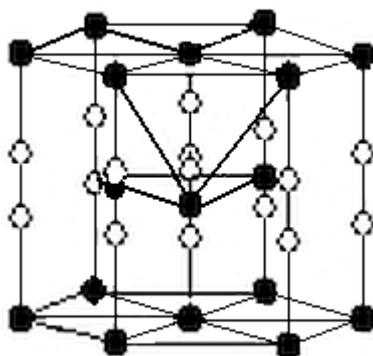


Рис. 1. ДСК – зависимости, полученные при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового титана

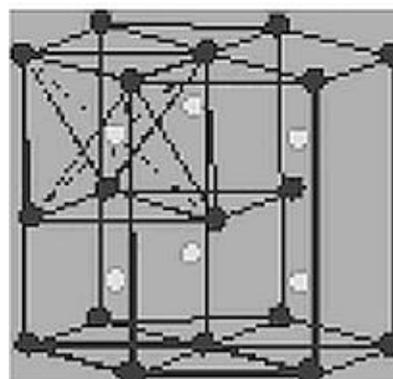
Табл.2.

Энергетические характеристики элементарных эндопиков

i - номер пика	1	2	3	4	Σ
$T_i, ^\circ\text{C}$	300.9	328.6	328.7	339.2	270-370
Энтальпия $\Delta H_i, \text{Дж/г}$	1,5	1,5	2,7	13,3	19



а



б

Рис. 2. Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) междуузельные пустоты в ГПУ – решетке α -титана

В элементарной ячейке титана на 6 атомов металла (радиусом R_m) приходится 6 октаэдрических ($r_o = 0.41R_m$) и 12 тетраэдрических ($r_t = 0.228R_m$) нанопор. Они образуют в кристаллической решетке титана две O - и T -подрешетки, заполненные атомами примесей лишь частично благодаря весьма незначительным их концентрациям, суммарно не превышающих нескольких процентов, табл.1. В таком случае подсистема «примесные атомы – вакансии» в подрешетках может рассматриваться в качестве твердого раствора замещения, в котором возможно установление дальнего порядка с образованием сверхструктурных фаз

[3-6]. Учитывая, что в данном порошковом материале имеется 4 вида примесей внедрения, табл.1, в O - и T -подрешетках при достаточно низких температурах образуется четыре типа сверхструктур [4], характеризующихся четырьмя параметрами дальнего порядка η_i , где $i = \{H;C;N;O\}$.

Поскольку внедренные атомы занимают в O - и T -подрешетках наборы геометрически и энергетически неэквивалентных положений, различающиеся для каждого сорта примесей, структурные фазовые переходы в них происходят при различных температурах, табл. 2. Однако благодаря относительной близости энергий взаимодействия U_{ii}^{OO} и U_{ii}^{TT} между внедренными в соответствующие подрешетки атомами разного сорта, а также между внедренными атомами и атомами титановой матрицы U_{Mi}^j (где $j = O$, или T), температуры этих переходов различаются незначительно. Это дает возможность использовать при оценке энергетических характеристик системы приближение среднего поля, не требующее конкретизации сорта внедренных атомов. Оценка энергии взаимодействия таких «усредненных» атомов между собой, полученная из данных о величине $\Sigma_i \Delta H_i$ в рамках указанного приближения, дает усредненное по сортам i этих атомов и по типам j междоузлий значение $|\overline{U_{ii}^{jj}}| \approx 0.5 \text{кВ}$, $\overline{T_{ii}} = 0.052 \text{эВ}$ (k_B – постоянная Больцмана).

Очевидно, что указанные фазовые переходы должны отражаться также и на температурном поведении параметров решетки α -фазы титана. На рис. 3 приведена зависимость параметров элементарной ячейки α -титана, полученная при непрерывно- ступенчатом нагреве порошка. Обнаружено существенно немонотонное изменение этих параметров в температурном интервале $\Delta T_{tr} = 300 - 400^\circ\text{C}$, покрывающем область температур, соответствующих вышеупомянутым фазовым переходам. В указанном температурном интервале базисный параметр $a[10\bar{1}0]$ решетки Браве α -титана с ростом температуры после кратковременного спада (что соответствует отрицательному значению соответствующей компоненты тензора коэффициентов термического расширения) продолжает увеличиваться, а призматический параметр $c[0001]$ претерпевает заметный монотонный спад. Отношение c/a при этом уменьшается от стандартного значения $c/a = 1.588$ [17] при 25°C до значения $c/a = 1,585$ в начале фазового перехода и принимает значение $c/a = 1,582$ к его концу. Это свидетельствует о появлении тетраэдрических искажений элементарной ячейки кристаллической решетки α -титана, вызванных перемещением части внедренных атомов, локализованных ранее преимущественно в более крупных октаэдрических нанопорах, принадлежащих призматическим плоскостям, в лежащие в базисных плоскостях малоразмерные тетраэдрические нанопоры.

Проведенный по методике [4] анализ уравнений термодинамического равновесия системы, построенных в приближении эффективного среднего поля для усредненного параметра порядка $\eta = \eta_i$ позволяет предположить, что распределение примесных атомов в решетке титана носит существенно неоднородный характер. При достаточно низких температурах в решетке α -титана имеются области субмикрометрических размеров, образующие в матрице α -титана ультрамикродисперсную фазу (микрофазу), значительно обогащенную примесными атомами. Эту микрофазу можно рассматривать в качестве совокупности выделений коллоидных размеров в матричной ГПУ решетке α -титана, которая служит для такой микрофазы дисперсионной средой. С металловедческой точки зрения эта микрофаза является аналогом наноразмерных зон Гинье-Престона, наблюдаемых в алюминиевых и некоторых других сплавах при их старении [18].

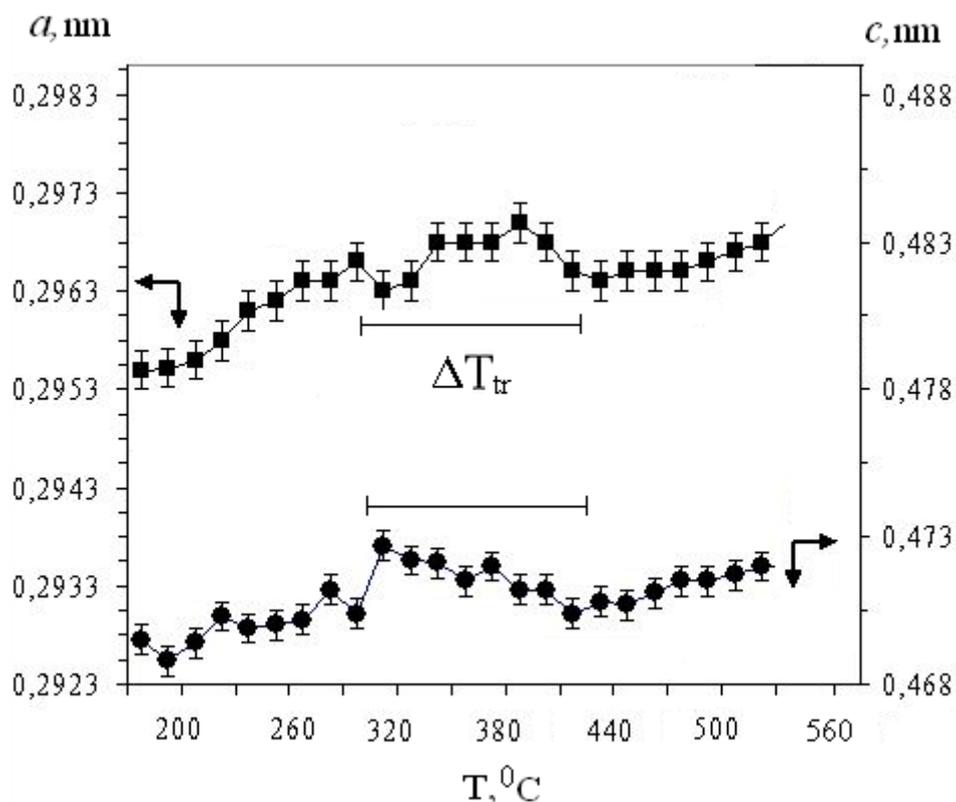


Рис.3. Температурная зависимость параметров решетки α -титана, полученная при нагреве порошкового образца. Горизонтальной линией отмечен температурный интервал ΔT_{tr} фазовых переходов

Концентрация примесных атомов n в междуузлиях N подрешеток в наночастичках этой коллоидно-дисперсной микрофазы со структурой ГПУ α -титана достигает величин $n/N = 0.3 - 0.4$. Именно в наночастичках этой микрофазы в соответствующих O - и T -подрешетках ГПУ структуры при нагреве и охлаждении материала происходят вышеупомянутые структурные фазовые переходы 1 рода. Переходы сопровождаются резким изменением величины η от положительных значений $\eta^O \approx +0.7 \div +0.8$, характеризующих распределение внедренных атомов и вакансий в O -подрешетке микрофазы, к отрицательным значениям $\eta^T \approx -0.7 \div -0.2$, описывающим распределение тех же структурных составляющих в T -подрешетке той же микрофазы. Расчеты показывают, что $|\eta^O| > |\eta^T|$, поэтому при таких переходах происходит заметное энергопоглощение в материале. Дальнейшее повышение температуры при $T \geq T_{tr}$ приводит к постепенному разупорядочению во взаимном расположении внедренных атомов, локализованных теперь преимущественно в T -подрешетке микрофазы, и вакансий в ней ($\eta^T \rightarrow 0$). При этом энергопоглощение в материале при росте температуры становится незначительным, или может вовсе отсутствовать.

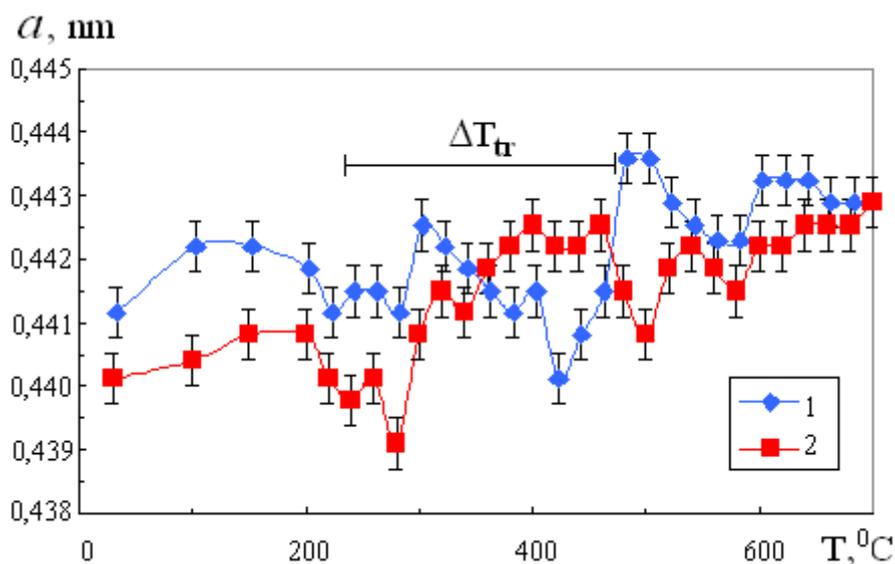
Оценки энергий \bar{U}_{ii}^{jj} в рамках локально-координационного приближения при учете энергетических вкладов межатомных связей, принадлежащих лишь первой координационной сфере при отсутствии деформационного взаимодействия и ближнего порядка в системе [4,5] в приближении среднего поля (для $\eta = \bar{\eta}_i$) и при выполнении условий

$$|\bar{U}_{Mi}^O - \bar{U}_{Mi}^T| \ll |\bar{U}_{ii}^{OT}| \ll |\bar{U}_{ii}^{OO}| \approx 0.5\bar{U}_{ii}^{TT} \approx 0.5k_B T_{tr}$$

дают величину $\bar{U}_{ii}^{OO} \approx 0.5\bar{U}_{ii}^{TT} \approx -0.02 \div -0.03$ eV. Поскольку $\bar{U}_{ii}^{jj} < 0$, внедренные атомы в O - и T -подрешетках микрофазы в состоянии упорядочения окружены преимущественно однотипными атомами, а фазовые переходы «порядок - беспорядок» сопровождаются процессами, формально аналогичными плавлению.

Противоположные изменения параметров решетки α -титана наблюдаются при охлаждении образца в диапазоне температур, соответствующих экзопику на рис.1. Очевидно, что при этом в O - и T -подрешетках микрофазы происходят обратные вышеописанным структурные переходы.

Кроме вышеуказанной коллоидно-дисперсной микрофазы, наноразмерные частички которой когерентно включены в кристаллическую решетку α -фазы титана, в порошковых частицах имеются микровключения состава Ti_xA_y и $Ti_xB_yC_z$, содержащие атомы внедрения $\{A;B;C\} = \{H;C;N;O\}$. В этих инородных по отношению к фазе α -титана микрофазах, имеющих кристаллическую решетку, отличную от ГПУ-решетки α -титана, в свою очередь могут происходить структурные фазовые переходы благодаря отклонениям состава фаз от стехиометрического; они также обусловлены недостаточной концентрацией внедренных атомов [3-5]. В качестве примера на рис.4 приведены температурные зависимости параметров решетки для обнаруженных в порошковых частицах микрофаз нестехиометрического состава: кубических моонитрида титана $TiN_{1-x}\square_x$ и карбонитрида титана $Ti_2C_{1-y}\square_yN_{1-x}\square_x$ (где \square_x, \square_y – концентрации структурных вакансий в подрешетках азота и углерода, соответственно).



(a)

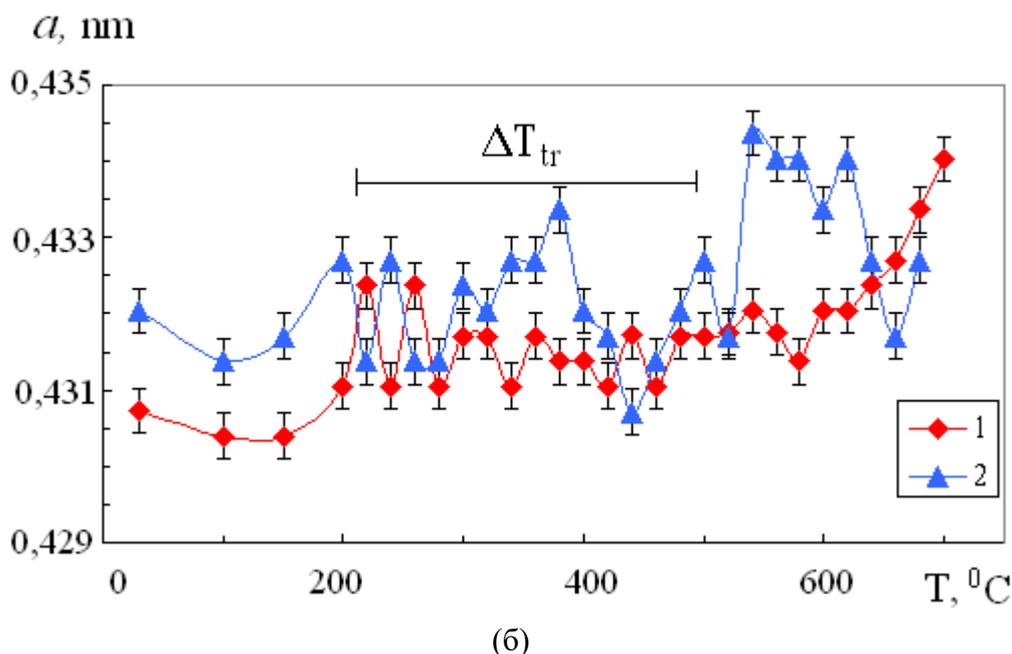


Рис.4. Изменение параметра решетки мононитрида $TiN_{1-x}\square_x$ (а) и карбонитрида титана $Ti_2C_{1-x}\square_xN_{1-y}\square_y$ (б) при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового образца. Горизонтальными линиями отмечены температурные интервалы ΔT_{tr} соответствующих фазовых переходов (\square -принятое обозначение вакансии)

Полученные результаты свидетельствуют об аномалиях изменения параметров решетки микровключений вышеуказанных инородных фаз в области интервала температур $\Delta T_{tr} = 200 - 500^\circ C$, которые также можно связать с обратимыми (и почти безгистерезисными) изменениями параметров дальнего порядка при структурных фазовых переходах в подрешетках соответствующих микрофаз.

Как следует из теоретического анализа [3-5] в нестехиометрическом кубическом нитриде титана при варьировании температуры должен наблюдаться лишь один тип сверхструктуры и один параметр дальнего порядка, соответствующий единственному структурному фазовому переходу в подрешетке азота. В то же время, нестехиометрический карбонитрид титана характеризуется двумя сверхструктурными типами, двумя параметрами дальнего порядка и двумя структурными переходами в подрешетках азота и углерода. Однако во всех случаях при таких переходах внедренные атомы перераспределяются между геометрически и энергетически *однотипными* октаэдрическими междоузлиями в элементарной ячейке ГЦК подрешетки титана. Поэтому можно полагать, что в этих и других ГЦК-микрофазах, обнаруженных в α -титане, структурные превращения указанного вида не будут вносить заметный вклад в энерговыделение на соответствующих ДСК-графиках, поскольку они являются размытыми фазовыми переходами, близкими к безгистерезисным переходам второго рода [4,19].

Следует отметить, что результаты рентгеноструктурного анализа в данном случае не могут содержать сведения о наличии сверхструктурных линий в системе из-за весьма малой концентрации соответствующих микрофаз в α -титане и из-за существенного различия в значениях атомных факторов титана и примесных атомов [20]. Поэтому заключения о существовании сверхструктурных переходов в α -титане и сопутствующих инофазных микроструктурных включениях в данном случае базируются на косвенных доказательствах. Для прямого и надежного обнаружения структурных фазовых переходов в содержащем

микропримеси α -титане и в вышеупомянутых инофазных включениях в нем необходимо проведение температурных нейтронографических исследований.

Выводы

1. По результатам термоаналитических и рентгеноструктурных исследований микропримесного α -титана установлены температурные интервалы $\Delta T_{tr} = 200 - 500^\circ\text{C}$ сверхструктурных фазовых переходов «порядок \leftrightarrow беспорядок», наблюдающихся в присутствующих в материале микрофазах при его термоциклировании.
2. Определены параметры дальнего порядка, характеризующие распределение внедренных атомов и вакансий в O - и T -подрешетках соответствующих микрофаз.
3. Получены оценки энергий межатомного взаимодействия примесных атомов, внедренных в O - и T -подрешетках: $\bar{U}_{ii}^{OO} \approx 0.5\bar{U}_{ii}^{TT} \approx -0.02 \div -0.03 \text{ eV}$.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

- [1] Металлические порошки и порошковые материалы. Справочник. / Ред. Алымов М.И., Левинский Ю.В. - М.: Научный мир, 2018. - 610 с.
- [2] А.М. Захаров. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. - М.: Metallurgia, 1990. - 240 с.
- [3] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Нестехиометрия в твердом теле.- М.: Физматлит, 2018.-604 с.
- [4] А.А. Смирнов. Теория фазовых превращений и размещения атомов в сплавах внедрения. - Киев: Наук. Думка, 1992. - 280 с.
- [5] В.Н. Бугаев, В.А. Татаренко. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. - Киев: Наук. думка, 1989. - 184 с.
- [6] M. Fudjimoto. The physics of structural phase transitions. 2nd ed. N.Y.: Springer Sci. Pub., 2005. - 283 с.
- [7] Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники// Вестник Российской академии наук. – 2012. - т. 82, №6. - С. 520–530.
- [8] Ночовная Н.А. Перспективы и проблемы применения титановых сплавов// Авиационные материалы и технологии. – 2007. - №1. - С. 4–8.
- [9] Колеров М.Ю., Спектор В.С., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Гусев Д.Е, Гуртова Г.В. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине. Титан. – 2015. - №2 (48). - С. 42-53.
- [10] Мамонов А.М., Чернышова Ю.В., Сафарян А.И., Карпов В.Н., Сарычев С.М. Исследование влияния инновационных технологий обработки на структуру и физико-химические свойства циркониевого и титанового сплавов для имплантируемых медицинских изделий. Титан. – 2015. - №4 (50). - С. 4-11.
- [11] Donachie, M. J., Jr. Titanium: A technical guide (Second ed.). Materials park, Ohio: ASM International, 2004. - 369 p.
- [12] G. Lutjering, J.C. William. Titanium. - Berlin: Springer-Verlag, 2007. - 431 p.
- [13] D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu. Pressure induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress// Physica B. – 2005. - vol. 355. - P.116-125.
- [14] C.W. Greff, D.R. Trinkle, R.C. Albers. Shock-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium// J.Appl. Phys. – 2001. - vol. 90, No. 5. - P. 2221-2226.

- [15] G.S. Bezruchko, S.V. Razorenov, G.I. Kanel, V.E. Fortov. Influence of temperature upon $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium. In: Shock compression of condensed matter. M. Furnish (Ed.). N.Y.: Mellville, 2006. - P. 92-105.
- [16] E. Correta, G.T. Gray III, A.C. Lawson. The influence of oxygen content on the α to ω phase transformation and shock hardening of titanium// J. Appl. Phys. – 2006. - vol. 100, P. 013530-013530-9.
- [17] Т.П. Черняева, В.М. Грицина. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном воздействии// Вопросы атомной науки и техники. – 2008. - №2. - С.15-27.
- [18] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. - М.: Наука, 1974. - 384 с.
- [19] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. - Ростов: Изд-во: Ростовского университета, 1983. - 320 с.
- [20] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1961. - 863 с.

Дата поступления: 29 апреля 2021 г.