

Динамический термоанализ структурных превращений в микропримесном α -титане

Л. И. КУКСЕНОВА^{1,2}, д-р техн. наук, Р. Р. ХАСБИУЛЛИН¹, канд. хим. наук, А. А. ШИРЯЕВ¹, д-р хим. наук, В. И. САВЕНКО¹, канд. физ.-мат. наук

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия (visavenko@rambler.ru)

² Институт машиноведения им. А. А. Благоднарова РАН, г. Москва, Россия

Исследованы структурно-фазовые превращения при повышенных температурах в α -титане, содержащем неметаллические микропримеси, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Определены микроструктурные и энергетические характеристики таких переходов.

Ключевые слова: титан; нестехиометрические фазы внедрения; структурно-фазовые превращения; дифференциальная сканирующая калориметрия; рентгеноструктурный анализ.

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 могут также выделяться в титановой матрице в виде инородных фаз, таких как Ti_xA_y и $Ti_xB_yC_z$, которые по структуре кристаллической решетки отличаются от α -титана [2]. Очевидно, что наличие указанных структурных особенностей не может не влиять на температурное поведение титана. В частности, в таком материале при температурных вариациях возможны структурно-фазовые превращения, оставляющие неизменной кристаллическую решетку как α -титана, так и инородных фаз [3–6]. Учет таких переходов особенно важен при разработке многочисленных технологий изготовления сплавов аэрокосмического и медицинского назначения, для которых титан используется в качестве исходного сырья [7–10]. Вместе с тем, в научной литературе имеются лишь публикации, посвященные исследованию структурно-фазовых превращений ($\alpha \rightarrow \beta$ или $\alpha \rightarrow \omega$), изменяющих кристаллическую решетку α -титана при повышенных температурах, давлениях или ударных нагрузках [11–16], а также анализу фазовых переходов $\alpha \rightarrow \omega$, происходящих при большом содержании кислородной примеси в титане [17]. Насколько известно авторам, исследования влияния микропримесей на структурно-фазовые превращения, происходящие без изменения кристаллической решетки α -титана, до настоящего времени не проводились.

Цель настоящей работы¹ — изучение структурно-фазовых превращений, которые могут развиваться в содержащем неметаллические микропримеси титане при температурах, соответствующих области стабильности его α -фазы.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

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

Вариации тепловых потоков в образцах при изменении их температуры 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 °С/мин. Микроструктуру и фазовый состав по-

¹ Авторы выражают благодарность А. И. Малкину за предложенную тему и ее финансирование.

Таблица 1. Элементный состав порошковых частиц титана

Примеси	Содержание элементов*, % (масс.)			
	H	C	O	N
Внедрения	0,30	0,12	0,25	0,10
Замещения	Ca	Fe	Ni	Si
	0,1	0,05	0,06	0,04

* Остальное титан.

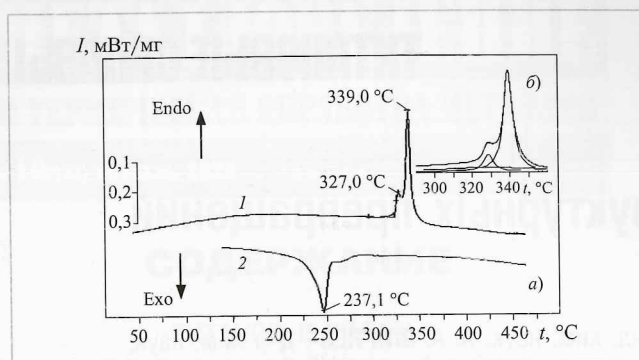


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового титана со скоростью 10 °С/мин (а), и четыре элементарных составляющих, полученные при разложении результирующего эндопика в приближении Лоренца (б). Каждая составляющая соответствует парциальному фазовому переходу в подрешетке α -титана, образованной атомами одного вида i

рошковых частиц определяли на рентгеновском дифрактометре Empruеan. Испытания проводили в высокотемпературной вакуумной камере НТК-1200N с использованием геометрической схемы "на отражение" (медное K_{α} -излучение, никелевый фильтр, держатель образца — корундовая подложка). Температуру образца в процессе нагрева и охлаждения порошковых проб при рентгеновском анализе изменяли ступенчато с шагом 20 °С. Скорость изменения температуры между ступенями составляла 10 °С/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 $2\theta = 25 - 120^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а в качестве примера представлены результаты ДСК-анализа титанового порошка при его последовательном нагреве и охлаждении в интервале температур 50 – 500 °С. На ДСК-кривых наблюдаются эндо- и экзотемпературные пики сложной формы,

Таблица 2. Энергетические характеристики элементарных эндопиков

Пик	T_i , °С	ΔH_i , Дж/г
1	300,9	1,5
2	328,6	1,5
3	328,7	2,7
4	339,2	13,3
Σ	270 – 370	19,0

Обозначения: T_i — температура пика; ΔH — энтальпия.

смещенные по шкале температур относительно друг друга вследствие гистерезиса. Пики соответствуют равновесным фазовым переходам первого рода, происходящим в структуре образцов при 300 – 400 °С (в процессе нагрева) и 300 – 200 °С (при охлаждении). На рис. 1, б показаны результаты разложения эндопика на четыре элементарных составляющих, выполненного 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 табл. 2.

Как известно, примеси внедрения в ГПУ-решетке α -титана могут располагаться в ее октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т) междоузельных пустотах (О- и Т-нанопорах) (рис. 2). 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 О- и Т-подрешетки, заполненные атомами примесей лишь частично вследствие их весьма незначительных концентраций, в сумме не превышающих несколько 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 исследуемом порошковом материале имеется четыре вида примесей внедрения (табл. 1), в О- и Т-подрешетках при достаточно низких температу-

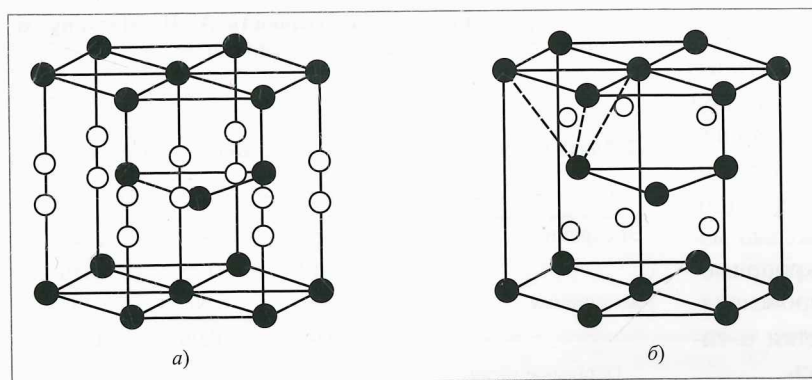


Рис. 2. Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) междоузельные пустоты (○) в ГПУ-решетке α -титана (●)

рах образуется четыре типа сверхструктур [4], характеризующихся четырьмя параметрами дальнего порядка η_i , где индекс i может принимать значения, соответствующие примесным атомам H; C; N; O.

Внедренные атомы i занимают в O - и T -подрешетках наборы геометрически и энергетически неэквивалентных положений, различающиеся для каждого вида примесей, поэтому структурно-фазовые превращения в них происходят при различных температурах (табл. 2). Однако благодаря относительной близости энергий взаимодействия u_{ii}^O и u_{ii}^T между атомами разного вида, внедренными в соответствующие подрешетки, а также между ними и атомами титановой матрицы U_{Mi}^j (где $j = O$ или T), температуры этих переходов различаются незначительно. Это позволяет использовать при оценке энергетических характеристик системы приближение среднего поля, не требующее конкретизации вида внедренных атомов. Оценка энергии взаимодействия таких "усредненных" атомов между собой, полученная по результатам расчета $\sum_i \Delta H_i$ в рамках указанного приближения,

дает усредненное по видам i примесных атомов и типам j междоузлий значение $\bar{U}_{ii}^{jj} \approx 0,5k_B = 0,052$ эВ (здесь k_B — постоянная Больцмана).

Очевидно, что указанные фазовые превращения должны отражаться и на температурных зависимостях периодов решетки (a и c) α -фазы титана. На рис. 3 приведены кривые таких зависимостей, полученные при непрерывно-ступенчатом нагреве порошка α -титана. Наблюдается немонотонное изменение периодов решетки в интервале $\Delta T_{tr} = 300 - 400$ °C, который соответствует области температур рассмотренных выше фазовых превращений. С повышением температуры в этом интервале базисный параметр a [100] решетки Браве α -титана продолжает увеличиваться после кратковременного снижения (о чем свидетельствует отрицательное значение соответствующей компоненты тензора коэффициентов термического расширения). Призматический параметр c [0001] при повышении температуры в этом интервале монотонно снижается. Отношение c/a при этом уменьшается от стандартного значения $c/a = 1,588$ [18] при 25 °C до $c/a = 1,585$ в начале фазового превращения и до $c/a = 1,582$ к его концу. Это свидетельствует о появлении тетраэдрических искажений элементарной ячейки кристаллической решетки α -титана. Они вызваны перемещением части внедренных атомов, локализованных ранее преимущественно в более крупных октаэдрических нанопорах, принадлежащих призматическим плоскостям, в находящиеся в базисных плоскостях малоразмерные тетраэдрические нанопоры.

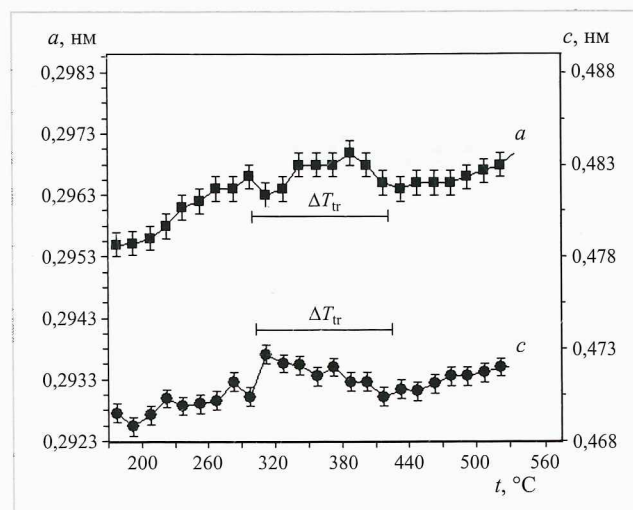


Рис. 3. Температурная зависимость параметров решетки (a и c) α -титана, полученная при нагреве порошкового образца:

ΔT_{tr} — температурный интервал фазовых переходов

По методике [4] был проведен анализ уравнений термодинамического равновесия системы, построенных в приближении эффективного среднего поля для усредненного параметра порядка $\eta = \bar{\eta}_i$. Анализ показал, что распределение примесных атомов в решетке титана должно иметь существенно неоднородный характер. При достаточно низких температурах в решетке α -титана имеются области субмикрометрических размеров, образующие в матрице ультрамикродисперсную фазу (микрофазу), значительно обогащенную примесными атомами. Эту микрофазу можно рассматривать в качестве совокупности выделений коллоидных размеров в матричной ГПУ-решетке α -титана, служащей для нее дисперсионной средой. С металловедческой точки зрения эта микрофаза является аналогом совокупности наноразмерных зон Гинье-Престона, наблюдаемых в алюминиевых и некоторых других сплавах при их старении [19].

Концентрация n примесных атомов в междоузлиях N подрешеток в нанобъемах коллоидно-дисперсной микрофазы с ГПУ-структурой α -титана достигает величин $n/N = 0,3 - 0,4$. Именно в нанобъемах микрофазы в соответствующих O - и T -подрешетках ГПУ-структуры при нагреве и охлаждении образцов происходят структурно-фазовые превращения первого 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 микрофазы. Расчеты показывают, что $|\eta_O| > |\eta_T|$, поэтому при таких

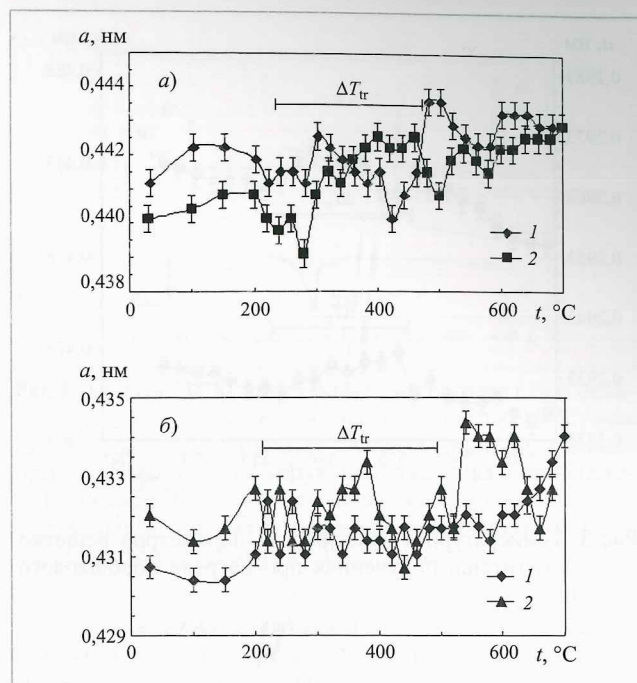


Рис. 4. Изменение параметра решетки моонитрида TiN_{1-x} (а) и карбонитрида титана $\text{Ti}_2\text{C}_{1-y}\text{N}_y\text{N}_{1-x}$ (б) при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового образца; $\square$ — стандартное обозначение вакансий;

ΔT_{tr} — температурный интервал фазовых переходов

переходах происходит заметное энергопоглощение в материале. Дальнейшее повышение температуры в области $T \geq T_{tr}$ приводит к постепенному разупорядочению взаимного расположения внедренных атомов, локализованных уже преимущественно в T -подрешетке микрофазы, и вакансий в ней ($\eta_T \rightarrow 0$). При этом энергопоглощение в материале при повышении температуры становится незначительным или может вовсе отсутствовать.

Оценки энергий 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 $\bar{U}_{ii}^{OO} \approx 0,5\bar{U}_{ii}^{TT} \approx -0,02 \div -0,03$ эВ. Так как $\bar{U}_{ii}^{jj} < 0$, внедренные атомы в O - и T -подрешетках микрофазы в состоянии упорядочения окружены преимущественно однотипными атомами, а фазовые превращения "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 структурные превращения, обратные описанным выше. Они заключаются в том, что в системе атомов и вакансий, находящихся в T -подрешетке α -титана при температурах $T \geq T_{tr}$ в неупорядоченном состоянии, при охлаждении образцов ниже T_{tr} возникает дальний порядок в их взаимном расположении. Затем при дальнейшем последовательном охлаждении системы происходит массовое перемещение внедренных атомов из T -подрешетки в O -подрешетку α -титана и постепенное установление в ней дальнего порядка по отношению к соответствующим вакансиям. Формально этот процесс аналогичен процессу конденсации примесных атомов в частицах коллоидно-дисперсной микрофазы — множественное зарождение упорядоченных микрозон Гинье-Престона в материнской решетке α -титана.

Кроме рассмотренной коллоидно-дисперсной микрофазы, наноразмерные объемы которой когерентно включены в кристаллическую решетку α -фазы титана, в порошковых частицах имеются микровключения фаз Ti_xA_y и $\text{Ti}_x\text{B}_y\text{C}_z$, содержащие атомы внедрения. Здесь символами A, B, C обозначены примесные атомы (H, C, N и O), а подстрочные индексы x, y, z являются их концентрациями в соответствующих микрофазах. В этих инородных по отношению к α -фазе титана микрофазах, имеющих ГЦК-кристаллическую решетку, отличную от ГПУ-решетки α -титана, в свою очередь могут происходить структурные фазовые переходы, возможные вследствие отклонения состава микрофаз от стехиометрического [3–5]. Такие переходы очевидно обусловлены недостаточной концентрацией внедренных атомов в микрофазах. В качестве примера на рис. 4 приведены температурные зависимости параметров решетки для обнаруженных в порошковых частицах микрофаз нестехиометрического состава: кубических моонитрида титана $\text{TiN}_{1-x}\square_x$ и карбонитрида титана $\text{Ti}_2\text{C}_{1-y}\square_y\text{N}_{1-x}\eta_x$, где $\square_x$ и $\square_y$ — концентрации структурных вакансий $\square$ в подрешетках азота и углерода соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют об аномалиях в температурном изменении параметров решетки микровключений рассматриваемых инородных фаз в области интервала температур $\Delta T_{tr} = 200 - 500$ °С, которые также можно связать с обратимыми (и почти безгистерезисными) изменениями параметров дальнего порядка при структурно-фазовых превращениях в подрешетках соответствующих микрофаз.

Как следует из теоретического анализа [3–5], в нестехиометрическом кубическом нитриде титана $\text{TiN}_{1-x}\square_x$ при варьировании температуры должен наблюдаться лишь один тип сверхструктуры и один па-

раметр дальнего порядка, соответствующий единственному структурно-фазовому превращению в подрешетке азота. В отличие от этого, нестехиометрический карбонитрид титана $Ti_2C_{1-y}N_{1-x}$ 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. Вследствие этого можно полагать, что в 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 превращениями, близкими к безгистерезисным переходам второго рода [4, 20].

Следует отметить, что результаты рентгеноструктурного анализа в данном случае не могут содержать сведения о наличии сверхструктурных линий на соответствующих рентгенограммах системы вследствие весьма малой концентрации указанных микрофаз в α -титане, а также из-за существенного различия значений рентгеновских атомных факторов титана и примесных атомов (см., например, [21]). В связи с этим выводы о существовании сверхструктурных переходов в α -титане и сопутствующих микроструктурных включениях инородных фаз в данном случае базируются на косвенных доказательствах. Для прямого и надежного обнаружения структурно-фазовых превращений в содержащем микропримеси α -титане и рассмотренных инородных микрофазных включениях в нем необходимо проведение температурных нейтронографических исследований.

ВЫВОДЫ

1. По результатам термоаналитических и рентгеноструктурных исследований микропримесного α -титана установлены температурные интервалы $\Delta T_{\alpha} = 200 - 500$ °C сверхструктурных фазовых превращений "порядок $\leftrightarrow$ беспорядок", наблюдающихся в микрофазах, содержащихся в α -титане при его термоциклировании.

2. Определены параметры дальнего порядка, характеризующие распределение внедренных атомов и вакансий в O - и T -подрешетках соответствующих микрофаз.

3. Рассчитаны оценочные значения энергий межатомного взаимодействия примесных атомов, внедренных в O - и T -подрешетках: $\overline{U}_{ii}^{OO} \approx 0,5U_{ii}^{TT} \approx -0,02 \div -0,03$ эВ.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Металлические порошки и порошковые материалы*: Справочник / Под ред. М. И. Алымова, Ю. В. Левинского. М.: Научный мир, 2018. 610 с.
2. *Захаров А. М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
3. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Нестехиометрия в твердом теле. М.: Физматлит, 2018. 604 с.
4. *Смирнов А. А.* Теория фазовых превращений и размещения атомов в сплавах внедрения. Киев: Наукова думка, 1992. 280 с.
5. *Бугаев В. Н., Тамаренко В. А.* Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 184 с.
6. *Fudjimoto M.* The Physics of Structural Phase Transitions. 2nd ed. N.Y.: Springer Sci. Pub., 2005. 283 p.
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.* и др. 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.* и др. 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. *Lutjering G., William J. C.* Titanium. Berlin: Springer-Verlag, 2007. 431 p.
13. *Гадеев Д. В., Илларионов А. Г., Попов А. А.* и др. Использование метода термического анализа для определения температуры полного полиморфного превращения двухфазного титанового сплава // Титан. 2010. № 1. С. 24 – 30.
14. *Greiff C. W., Trinkle D. R., Albers R. C.* Shock-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium // J. Appl. Phys. 2001. V. 90, No. 5. P. 2221 – 2226.
15. *Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M.* Pressure induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress // Physica B. 2005. V. 355. P. 116 – 125.
16. *Bezruchko G. S., Razorenov S. V., Kanel G. I., Fortov V. E.* 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.
17. *Correta E., Gray III G. T., Lawson A. C.* The influence of oxygen content on the α to ω phase transformation and shock hardening of titanium // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 013530 – 013539.
18. *Черняева Т. П., Грицина В. М.* Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном воздействии // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. С. 15 – 27.
19. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
20. *Ролов Б. Н., Юркевич В. Э.* Физика размытых фазовых переходов. Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1983. 320 с.
21. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.