

УДК 669.295:54-116.2

МИКРОСТРУКТУРА И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВОГО ТИТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Лидия Ивановна Куксенова^{2,1}, Андрей Альбертович Ширяев¹,
Владислав Ильич Савенко¹, Александр Игоревич Малкин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

lkukc@mail.ru

Аннотация. Методом рентгеноструктурного анализа исследованы температурные изменения фазового состава, микроструктурных и термомеханических характеристик титанового порошка промышленного производства при его термоциклировании в интервале температур 25 – 700⁰С. Обнаружено, что термоциклирование приводит к изменению относительных объемов фаз, присутствующих в порошковых частицах: макрофазы гексагонального α -титана, и сопутствующих ей микрофаз нитридов, карбидов и оксидов титана. Показано, что изменения температуры стимулируют протекание процессов структурного упорядочения↔разупорядочения в твердом растворе азота, кислорода и углерода в α -титане, а также в соответствующих нестехиометрических фазах внедрения, образованных титаном с указанными элементами.

Ключевые слова: титан, твердые растворы, нестехиометрические фазы внедрения, рентгеноструктурный анализ, термоциклирование.

MICROSTRUCTURE AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES PROPERTIES OF POWDERED TITANIUM UNDER ELEVATED TEMPERATURES

L.I. Kuksenova^{2,1}, A.A. Shiryaev¹, V.I. Savenko¹, A.I. Malkin¹

¹Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences,
Moscow, Russia

²IMASH RAN, Moscow, Russia

lkukc@mail.ru

Abstract. X-ray diffraction is used to study temperature evolution of phase composition, microstructure and thermo-mechanical properties of industrial titanium powder during thermal cycling in the temperature region 25 – 700⁰С. It is found that the thermal cycling leads to change of volume ratio of the α -titanium and its nitrides, carbides and oxides present in the initial powder. It is shown that the temperature changes are accompanied by processes of ordering/disordering of nitrogen, carbon and oxygen interstitial atoms in the respective sublattices of the phases.

Keywords: titanium, nonstoichiometric interstitial phase, x-ray diffraction, thermal cycling.

Введение. Порошковый титан применяется в качестве исходного сырья в многочисленных технологиях при изготовлении авиационно-космической и медицинской техники [1-3]. Для оптимизации соответствующих производственных процессов необходимо знание физико-механических характеристик титанового полупродукта после термоциклирования при повышенных температурах. В свою очередь, физико-механические свойства такого полупродукта определяются микроструктурой и фазовым составом как исходного порошка, так и изменениями, происходящими в нем в процессе термоциклирования. Данная работа посвящена исследованию эволюции фазового состава, физико-механических и микроструктурных характеристик титанового порошка промышленного производства в процессе его однократного термоциклирования в диапазоне температур $T < 0,5T_{пл}$ в отсутствие процессов рекристаллизации в системе.

Материал и методика экспериментов. Анализировали титановый порошок промышленного производства марки ПТМ-1 (ГОСТ 14-22-57-92), полученный восстановлением оксидов металла гидридом кальция. Массово-процентное содержание примесей в титановом порошке данной партии представлено в табл. 1, морфология частиц показана на рис. 1, объемное распределение частиц по размерам приведено на рис. 2.

Таблица 1.

Элементный состав порошковых частиц.

Ti	Примеси, масс. %								
	C	O	N	S	Ca	Fe	Ni	Si	Al
основа	0,026	0,25	0,10	0,002	0,22	0,05	0,07	0,04	0,01

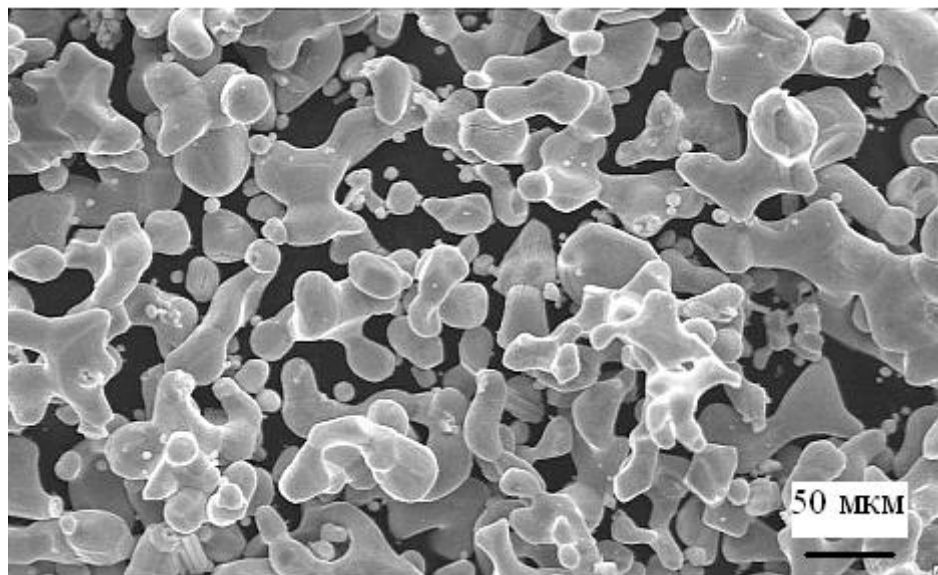


Рис. 1. Морфология частиц титанового порошка марки ПТМ-1 промышленного производства

Дисперсионный анализ порошковых микрочастиц проводили по стандартной методике объемного светорассеяния суспензии частиц [4] в растворе пропанола с применением лазерного анализатора размеров микрочастиц Microtrac Bluewave S3500. Морфологию и

элементный состав порошковых частиц фиксировали в электронно-микроскопических экспериментах [5] с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6460LA фирмы «JEOL», снабженного энергодисперсионным анализатором EDAX.

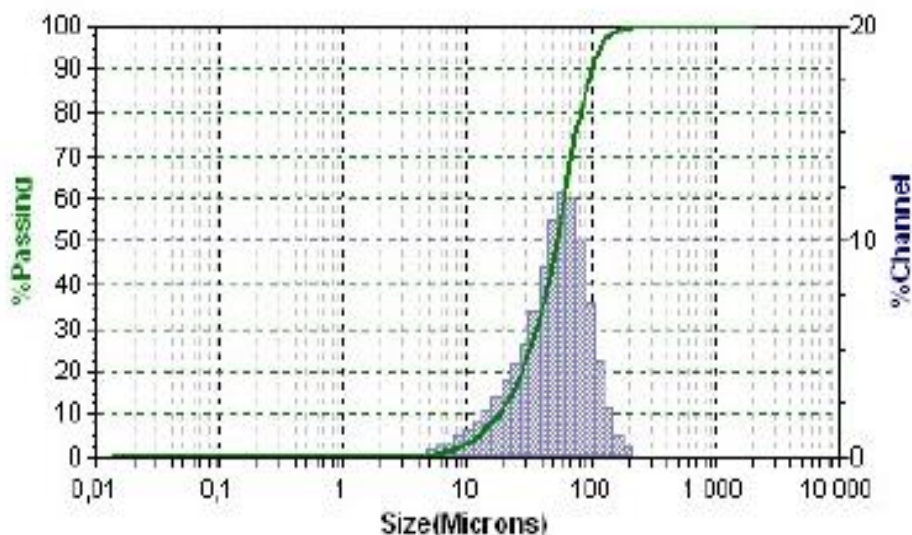


Рис. 2. Дифференциальное и интегральное распределения относительного объема частиц титанового порошка промышленного производства по их размерам

Функция объемного распределения порошковых частиц по размерам является нормально-логарифмической, среднеобъемный диаметр частиц составляет 58.8 мкм, стандартное отклонение распределения равняется 31.6 мкм.

Микроструктуру и фазовый состав порошковых частиц анализировали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах Empyrean и Stoe Huber G670, позволявших проводить высокотемпературные испытания материалов в условиях вакуума при давлении не более 10^{-3} Па. Дифрактограммы порошковых образцов получали с применением высокотемпературной камеры НТК-1200N (Anton Paar), оборудованной турбомолекулярным насосом и автоматической подстройкой положения образца на оси гониометра в геометрии «на отражение» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, корундовая подложка-держатель образца). При расчетах учитывали две длины волны 0.1540598 и 0.1544426 нм с соотношением интенсивностей линий в дублете 2:1. Измерения осуществляли в диапазоне углов отражения $2\theta = 25 \div 120^\circ$, с шагом 0.0334° .

Навеска изучаемого порошка, находившегося в состоянии поставки, засыпалась без какой-либо дополнительной обработки в цилиндрическую выемку глубиной 0.6 мм и диаметром 15 мм, расположенную в стандартном держателе, выполненном из высокочистого поликристаллического корунда (Al_2O_3) и механически разравнивалась по толщине. Контроль положения образца на оси дифрактометра осуществляли по положению дифракционных максимумов титана. Автоматическая подстройка геометрии системы происходила с учетом коэффициентов теплового расширения держателя.

Цикл температурных испытаний включал ступенчатый подъем температуры порошкового образца в вакуумированной печи дифрактометра до заданной температуры, регистрацию дифрактограммы при этой температуре, последующий температурный подъем до следующей

выбранной температурной точки, очередное рентгенографическое исследование образца и т.д. Температурный шаг в термоцикле составлял 20° , скорость нагрева между ступенями - $20^{\circ}/\text{мин}$, время регистрации дифрактограммы при заданной температуре - 35 минут, границы термоцикла: $25-700^{\circ}\text{C}$. По достижении верхней границы термоцикла температуру образца ступенчато снижали с той же скоростью с температурными остановками для снятия дифрактограмм вплоть до $T = 250^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее снижение температуры образца проходило самопроизвольно вместе с печью.

По полученным в термоциклах дифрактограммам при помощи стандартных методик [6,7] были определены температурные зависимости объемного соотношения фаз, присутствующих в частицах титанового порошка и температурные изменения параметров элементарной ячейки этих фаз. Также на всех температурных ступенях рассчитывались средние размеры блоков D (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей - ОКР) и микроискажения второго рода $\varepsilon = \Delta d/d$ в кристаллической решетке α -титана.

Кроме этого, на основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны полные (статические и динамические) микроискажения в решетке титановой α -фазы при различных температурах, а также проведена оценка изменений рентгеновской дебаевской температуры α -фазы титана на разных стадиях термоциклирования.

Оценка относительного объемного содержания (объемной доли) V_i фаз в порошковой системе проводилась безэталонным методом с использованием вычислительного алгоритма, близкого по смыслу к изложенному в [7] (работа №18, стр. 100). Такая методика может применяться в том случае, когда структуры фаз известны и возможен теоретическая оценка интенсивности линий каждой из фаз. Для расчета величины V_i использовалось известное соотношение: $I_i = \mu^{-1} C V_i Q_i$, где I_i - интенсивность линии фазы i на порошковой дифрактограмме смеси фаз; $\mu = \sum_i \mu_i V_i$ - средний линейный коэффициент ослабления

интенсивности линий компонент смеси; $C = \text{const}$ - нормирующий множитель, учитывающий суммарную интенсивность всех фаз смеси; V_i - относительная объемная доля фазы i ; Q_i - теоретическая интенсивность выделенной линии чистой фазы i . При расчетах полагалось, что $\sum_i V_i = 1$ и значения Q_i для разных линий близки. В этом случае $V_i = I_i / \sum_i I_i$ и его

величина может достигать весьма малых значений, не фиксируемых при обычном фазовом анализе материала с применением эталона. Коэффициенты вариации рассчитанных в данной работе физических величин, определяющие точность их оценки, приведены на соответствующих графиках.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ состава частиц порошкового титана показал, что в исходном материале присутствует не только преобладающая гексагональная α -фаза металлического титана в виде твердого раствора кислорода, азота и, м.б углерода в α -титане (эта фаза упоминается в дальнейшем как макрофаза), а также нестехиометрические фазы внедрения TiX_z , TiX_mY_n , где $\{X, Y\} = \{O, C, N\}$. Последние присутствуют в порошковом материале в незначительных количествах в виде микро- и, возможно, в нанофаз, и терминологически обозначены далее как микро- и нанофазы. Относительные объемные доли V_i и составы этих фаз, обладающих широкой областью гомогенности [8-10], меняются в частицах с изменением температуры испытаний. На рис.3-5 представлены температурные зависимости относительной объемной доли V_{Ti} гексагональной α -фазы титана, а также зависимости $V_i = f(T)$ для некоторых из вышеуказанных фаз внедрения.

Полученные результаты свидетельствуют о заметных изменениях фазового состава порошка в процессе его термодуцирования.

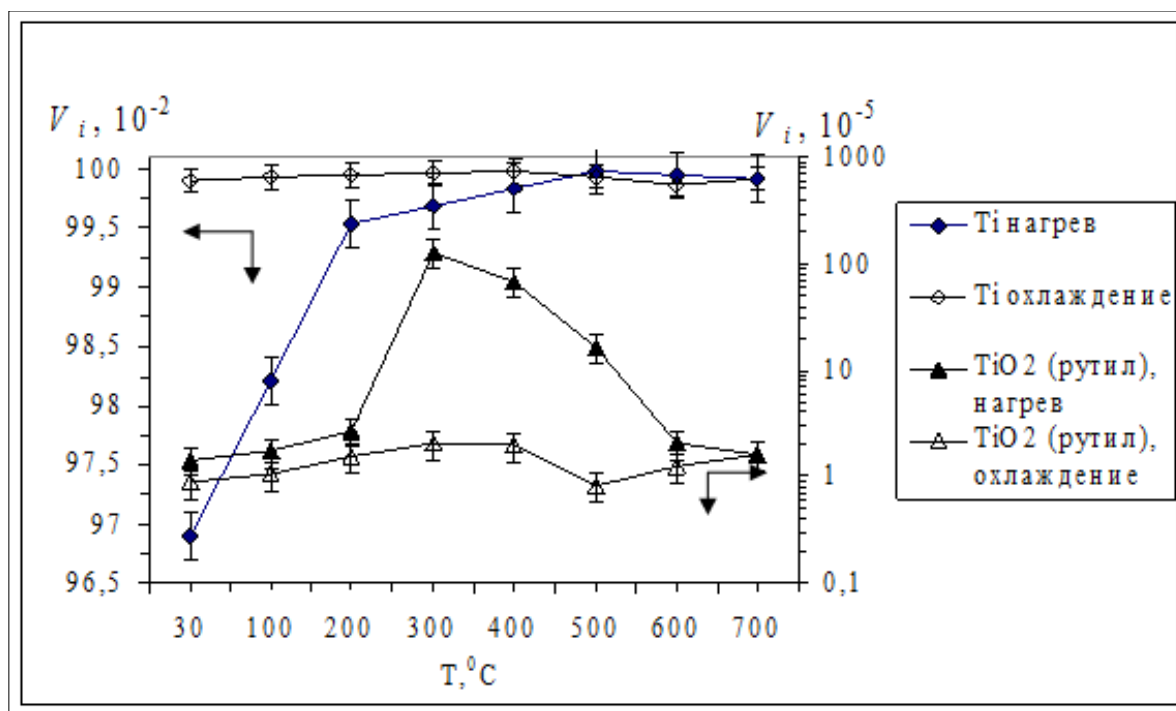


Рис. 3. Влияние температуры на относительное объемное содержание макрофазы гексагонального α -титана и микрофазы рутила (TiO_2) в титановом порошке промышленного производства

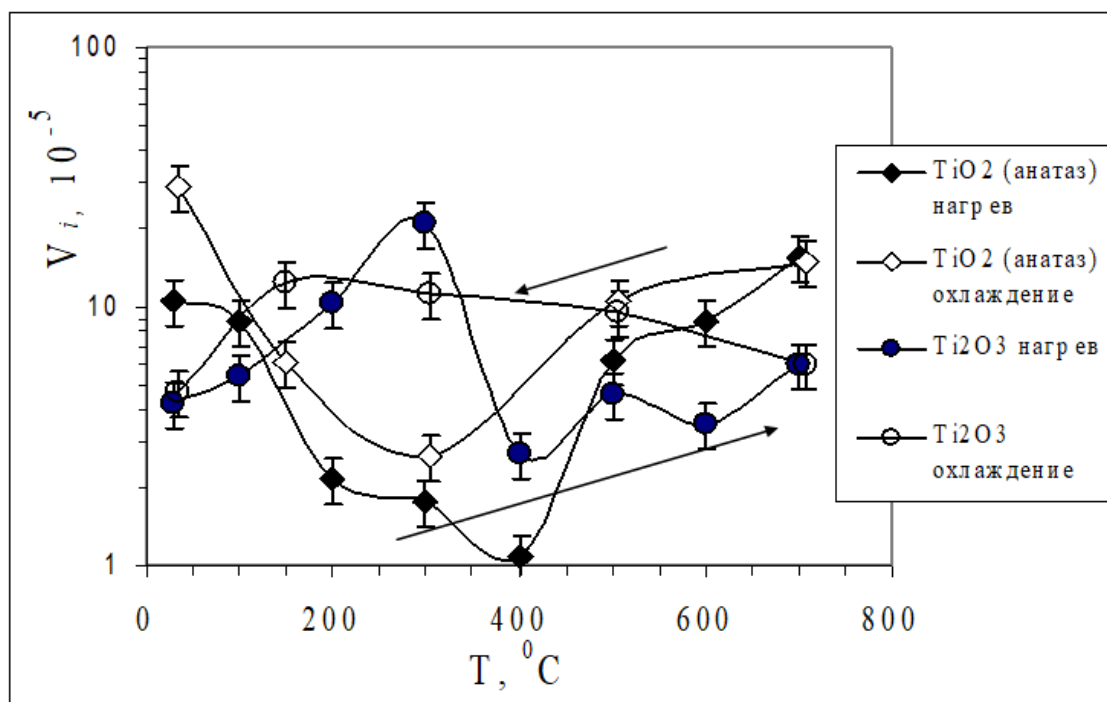


Рис. 4. Влияние температуры испытаний на относительное объемное содержание микрофаз TiO_2 (анатаза) и субоксида Ti_2O_3 в титановом порошке промышленного производства

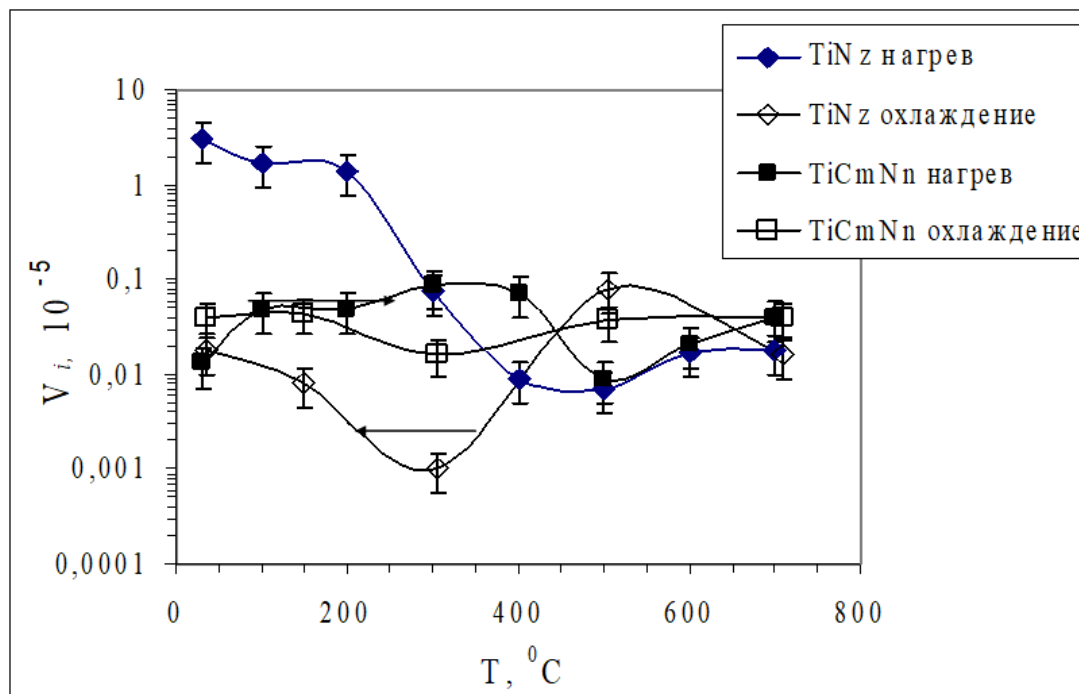


Рис. 5. Влияние температуры испытаний на относительное объемное содержание микрофаз нитридов TiN_z и карбонитридов TiC_mN_n титана в титановом порошке промышленного производства

Во всех рассмотренных случаях изменения относительных объемных долей V_i фазовых составляющих материала порошка носят нелинейный характер. При этом степень нелинейности в их температурном поведении различна. Так, объемная доля V_{Ti} гексагональной макрофазы α -титана, (содержащей, как будет показано далее, определенное количество внедренных атомов азота, кислорода и углерода т.е. являющейся твердым раствором внедрения этих элементов в α -титане) при нагреве образца немонотонно растет, достигая насыщения при $T > 500^\circ\text{C}$. В то же время, объемная доля оксида V_{TiO_2} и субоксида $V_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ в порошке достигает своего максимума (или, наоборот, минимума) при $T \approx 300^\circ\text{C}$, а для нитрида и карбонитрида титана - при $T \approx 400^\circ\text{C}$. При этом наиболее заметное изменение (почти на два порядка от исходной величины) показателей относительного объема V_i при нагреве образца претерпевают микрофазы рутила и нитрида титана (см. рис 3 и 5). В меньшей степени, но тоже достаточно заметно (почти на порядок) меняется относительное объемное содержание микрофаз анатаза, карбонитрида и субоксида Ti_2O_3 (см. рис. 4).

Понижение температуры испытаний также вызывает немонотонные изменения показателей относительного объемного содержания фазовых составляющих порошка, но в гораздо меньшей степени, нежели при нагреве. При этом характер таких изменений для разных фаз также различен. Так, относительное объемное содержание микрофаз рутила и субоксида Ti_2O_3 в материале после завершения термоцикла лишь незначительно отличается от

исходного (рис. 3 и 4). Для макрофазы α -титана она увеличивается на несколько процентов (рис.3), для микрофаз анатаза и карбонитрида TiC_mN_n - растет в несколько раз, а для нитрида TiN_z на два порядка уменьшается (рис. 4 и 5).

Наличие в твердом растворе α -фазы титана и в его нестехиометрических соединениях с углеродом, азотом и кислородом структурных вакансий, незаполненных атомами внедрения, может привести при известных условиях к их структурному упорядочению в соответствующих кристаллических подрешетках [8-10]. Однако из-за существенного различия в значениях амплитуд атомного рассеяния рентгеновских лучей электронными оболочками атомов углерода, азота, и кислорода с одной стороны и титана с другой [11], регистрация возникающих при таком упорядочении сверхструктурных отражений требует очень больших экспозиций, или применения синхротронного излучения [12]. При таких обстоятельствах единственной характеристикой структурного состояния содержащихся в порошковом материале фаз и индикатором образования в них сверхструктур при вариациях температуры являются значения параметров кристаллической решетки этих фаз. Как показали расчеты, значения параметров $a = 0,29510(1)$ нм и $c = 0,46880(3)$ нм решетки гексагональной α -фазы титана в исходном порошке превышают табличные: $a = 0,29504$ нм и $c = 0,468232$ нм [11,13] на 0,02% и 0,12% соответственно. Учитывая то обстоятельство, что базисный параметр a кристаллической решетки α -фазы титана в исходном порошке благодаря его достаточной близости к табличному значению в данном случае может служить внутренним стандартом измерений, можно полагать, что наблюдаемое превышение численного значения ортогонального параметра c в исходном порошке связано с наличием в α -фазе гексагонального титана определенного количества азотных и кислородных примесей, образующих твердый раствор внедрения в октаэдрических пустотах гексагональной решетки α -титана. Приближенная количественная оценка суммарной концентрации этих примесей по известной концентрационной зависимости для соответствующего твердого раствора кислорода/азота в α -титане: $c/a = f(C_{TiO_xN_y})$ [14,15] (в предположении приблизительно одинакового влияния атомов кислорода и азота на указанную зависимость) дает следующий интервал значений величины $x + y \approx 0.08 - 0.10$.

О справедливости сформулированной ранее гипотезы свидетельствуют особенности температурного изменения указанных параметров решетки α -фазы гексагонального титана в сопоставлении с температурными вариациями аналогичных характеристик оксидов и нитридов при термоциклировании образцов. Рассмотрим их более подробно.

На рис. 6 показаны температурные зависимости параметров кристаллической решетки гексагональной α -фазы титана, полученные в процессе однократного термоциклирования порошковых образцов.

Приведенные графики свидетельствуют о том, что значения базисного (a) и ортогонального (c) параметров кристаллической решетки α -фазы титана как при нагреве, так и при охлаждении материала меняются нелинейно, причем уровень этой нелинейности заметно превышает ошибки эксперимента. Вместе с тем, характер нелинейного поведения указанных параметров в полциклах нагрева и охлаждения материала качественно различен.

Так, в полцикле нагрева образцов на графиках температурной зависимости обоих решеточных параметров α -фазы титана можно в первом, очень грубом приближении, выделить четыре температурные области, соответствующие существенно различному характеру поведения этих параметров.

В интервале температур $30 < T < 300^\circ\text{C}$ происходит постепенный рост значений обоих параметров решетки материала. В температурной области $320 < T < 500^\circ\text{C}$ их значения колеблются, временами даже заметно уменьшаясь. В температурном интервале $500 < T <$

600⁰С наблюдается их монотонный рост. Наконец, при нагреве системы от 620 до 700⁰С наблюдается существенное увеличение темпа роста их значений.

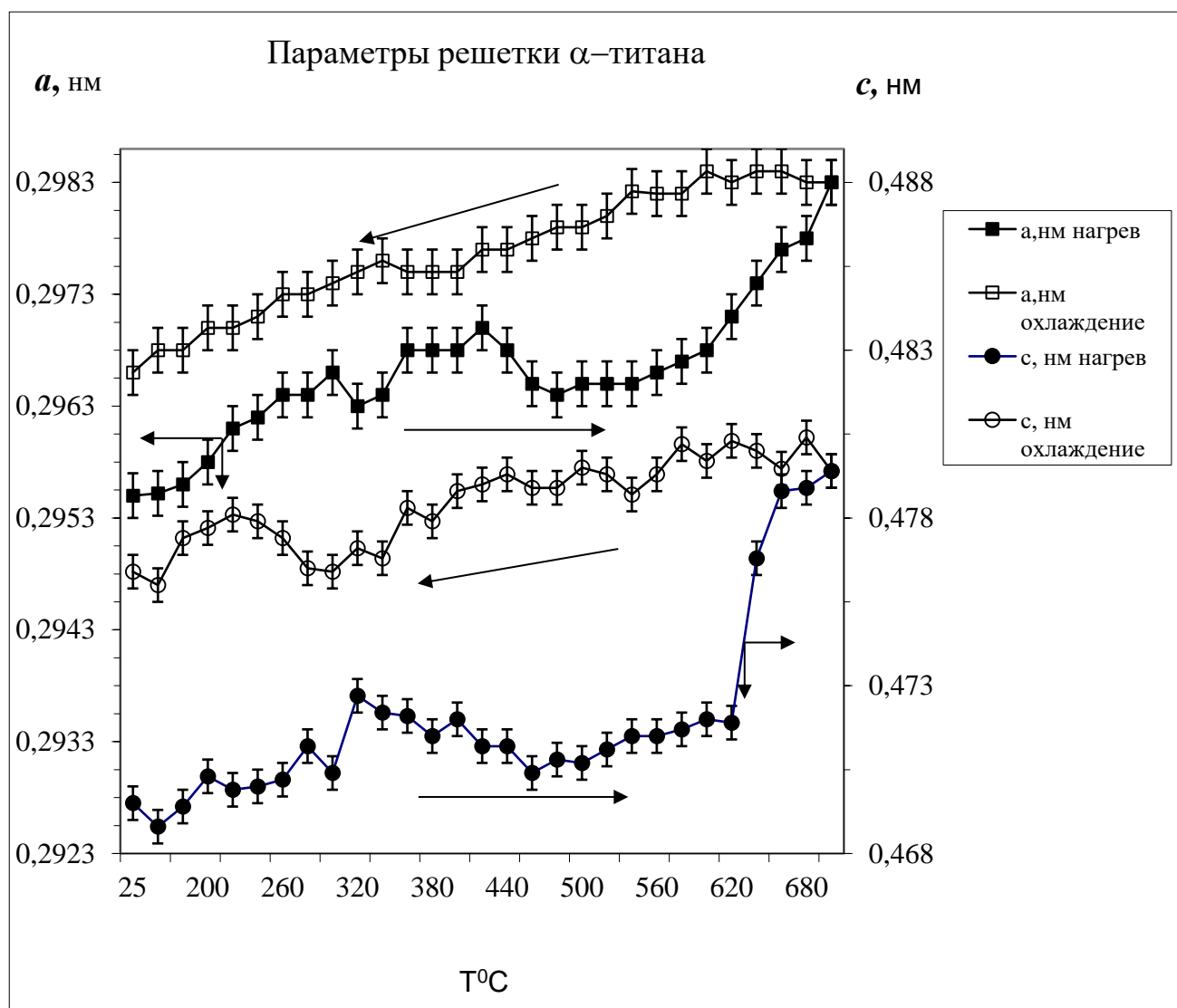


Рис. 6. Влияние температуры испытаний на параметры кристаллической решетки гексагональной макрофазы α-титана в титановом порошке промышленного производства

В полуцикле охлаждения образцов температурное поведение параметров a и c α-фазы титана иное. В этом полуцикле наблюдаются участки квазилинейного уменьшения параметра a , за исключением, разве что, небольшого интервала температур $580^0 > T > 520$ и $400^0 > T > 340^0$ С, в которых значение этого параметра практически не меняется.

Для параметра c в первом осредненном приближении имеет место общее квазилинейное уменьшение его величины при $700^0 > T > 280^0$ С, но со значительными осцилляциями в этой температурной области, которые превосходят ошибку эксперимента в указанном температурном интервале. В интервале температур $280^0 > T > 100^0$ С в температурной зависимости этого параметра наблюдается существенная нелинейность с экстремумом при $T \approx 210^0$ С.

Зная температурное изменение параметров кристаллической решетки соответствующих фаз, при помощи численного дифференцирования нетрудно рассчитать значения коэффициента линейного термического расширения $\beta(T)$ (далее - КЛТР), согласно его физическому определению, учитывающему тензорный характер указанной величины: $\beta_{[ijkl]}(T) = [1/l_{[ijkl]}(T)]\partial l_{[ijkl]}(T)/\partial T$, где $l_{[ijkl]} = \{a; c\}$. Значения $\beta_{[ijkl]}$ для α -фазы титана, усредненные для соответствующих температурных интервалов, приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Коэффициенты линейного термического расширения β_{ijkl} гексагональной α -фазы титана, наблюдаемые в однократном цикле «нагрев-охлаждение» порошковых образцов

Нагрев	Температурный интервал T, °C	25-310	320-420	440-480	480-580	600-700	
	$\beta_{[2\bar{1}\bar{1}0]}, 10^{-5}$ град ⁻¹	1.28	2.36	-2.24	1.01	5.39	
	$\beta_{[0001]}, 10^{-6}$ град ⁻¹	8.08	-4.05	42.5	19.1	136	
Охлаждение	Температурный интервал T, °C	700-540	540-410	400-350	340-200	200-25	
	$\beta_{[2\bar{1}\bar{1}0]}, 10^{-6}$ град ⁻¹	1.68	14.5	-0.049	14.4	7.5	
	Температурный интервал T, °C	700-540	540-420	400-350	340-280	280-220	220-25
	$\beta_{[0001]}, 10^{-6}$ град ⁻¹	9.12	-5.22	69.6	10.5	-5.94	17.8

Примечания: 1. Среднее значение КЛТР образцов поликристаллического титана $\beta_p = (8,3 - 10,08) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в температурном интервале 300 - 1000°K [16].

2. Коэффициенты вариации рассчитанных значений β_{ijkl} не превышают 10 - 15%

Необходимо подчеркнуть важнейшую особенность температурного поведения параметров решетки гексагональной α -фазы титана в данных опытах. А именно, в результате термоциклирования оба параметра существенно увеличиваются до значений $a = 0,2966(2)$ нм (на 0.51%) и $c = 0,4764(4)$ нм (на 1.62%). Их отношение $c/a = 1,61$ позволяет по данным [14,15] оценить суммарную концентрацию атомов кислорода и азота в твердом растворе α -титана, соответствующую значению показателя $x + y \approx 0.33 - 0.35$.

На рис.7 показаны температурные зависимости параметра кристаллической решетки кубической микрофазы нестехиометрического нитрида титана TiN_z , полученные в однократном термоцикле «нагрев-охлаждение» порошкового материала. Ход графиков нагрева и охлаждения этой фазы также заметно различается.

При нагреве порошка в области температур 25–300°С параметр кристаллической решетки нитрида титана уменьшается, коэффициент линейного термического расширения $\beta_{\langle 100 \rangle}$ отрицателен. В интервале температур 280-480°С его значение резко возрастает, однако

внутри этого интервала при температурах 360–480⁰С величина a дает осциллирующие выбросы с заметной амплитудой. При 480–600⁰С параметр кристаллической решетки нитрида титана продолжает увеличиваться, но темп его роста заметно уменьшается. Наконец при температурах полуцикла 600-700⁰С значение параметра a сильно уменьшается, коэффициент линейного термического расширения $\beta_{<100>}$ в этой температурной области вновь отрицателен.

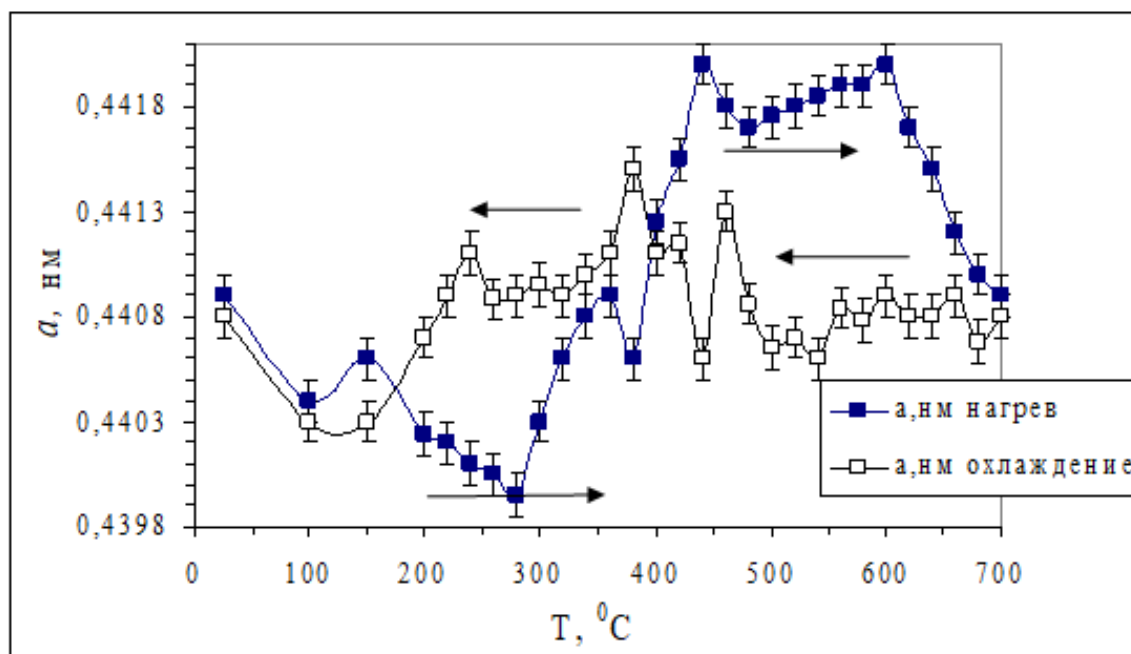


Рис. 7. Влияние температуры испытаний на параметр a кристаллической решетки кубической микрофазы TiN_z , содержащейся в частицах титанового порошка промышленного производства

График охлаждения материала показывает очень медленное уменьшение параметра кристаллической решетки TiN_z при снижении температуры в интервале 700⁰С → 500⁰С и минимальные значения КЛТР в этой температурной области. В температурном интервале 100⁰С → 20⁰С значение КЛТР отрицательно. Привлекают особое внимание заметные колебания параметра решетки в области температур 350–500⁰С, наблюдающиеся как при нагреве, так и при охлаждении порошковых образцов и намного превосходящие ошибку определения данной характеристики. Такое поведение параметра кристаллической решетки материала обычно наблюдается при фазовых переходах 1-ого рода в температурной области термодинамической неустойчивости системы [9,10,17]. Значение КЛТР в этом случае определено условно путем усреднения значений этой характеристики в соответствующем температурном диапазоне.

Результаты расчета $\beta_{<100>}$ нитрида титана для указанных температурных интервалов приведены в табл. 3.

На рис.8 показаны температурные зависимости микроструктурных характеристик макрофазы α -титана при однократном термоциклировании одной из порошковых проб в вышеописанном режиме. Они свидетельствуют об экстремальном характере изменения этих характеристик в температурном интервале 250 - 500⁰С. При этом температурные изменения средних размеров ОКР происходят обратимо, их значения в начале и в конце термоцикла

совпадают. Следует также отметить, что процесс охлаждения практически не влияет на размеры ОКР в данной фазе. В противоположность этому, охлаждение системы вызывает повторное скачкообразное (почти на порядок) увеличение уровня микроискажений ε в кристаллической решетке α -фазы титана, который сохраняется в системе вплоть до комнатной температуры. Такое поведение указанных микроструктурных характеристик может служить дополнительным косвенным подтверждением наличия фазовых переходов 1-ого рода при термоциклировании в соответствующих температурных областях термоцикла.

Таблица 3.

Коэффициенты линейного термического расширения $\beta_{<100>}$ кубического нитрида титана в однократном цикле «нагрев-охлаждение» порошковых образцов

Нагрев	Температурный интервал T, °C	25-300	300-450	450-600	600-700	
	$\beta_{<100>}, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	7.2	18.6	3.0	-24.9	
Охлаждение	Температурный интервал T, °C	20-100	100-250	260-360	360-500	500-700
	$\beta_{<100>}, 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	-11.3	18.2	5.0	<-73>	1.7

Примечания: 1. Среднее значение КЛТР кубического нитрида титана $\beta_{<100>} = 9.35 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в температурном интервале (25 - 1100°C) [18].

2. Коэффициенты вариации рассчитанных значений β_{ijk} не превышают в среднем 20-25%

На рис. 9 показаны графики температурных зависимостей суммарных $\langle U^2 \rangle_{\Sigma}$ (статических и динамических) микроструктурных искажений кристаллической решетки макрофазы α -титана при однократном термоциклировании образцов в вышеописанном режиме. Там же приведены графики изменения рентгеновской температуры Дебая θ_D в цикле «нагрев-охлаждение» для этой фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что термоциклирование порошка не приводит к заметному перераспределению вкладов, вносимых в суммарные искажения $\langle U^2 \rangle_{\Sigma}$ со стороны статических и динамических искажений кристаллической решетки. Иными словами, взаимной аннигиляцией линейных и точечных дефектов в процессе одноразового термоциклирования порошка можно пренебречь. Вместе с тем, расчеты показывают, что изменение температуры Дебая в ходе термоциклирования происходит нелинейно. В интервале температур $250^0 < T < 500^0$ при нагреве и $600^0 > T > 300^0$ при охлаждении на плавное изменение значений θ_D , происходящее в термоцикле, накладываются температурные пики. Их появление очевидно связано со структурными перестройками, происходящими при этих температурах в многокомпонентной системе α -фазы титана. Следует отметить, что согласно литературным данным [13] температура Дебая α -фазы беспримесного металлического титана $\theta_D = 380 \text{ K}$.

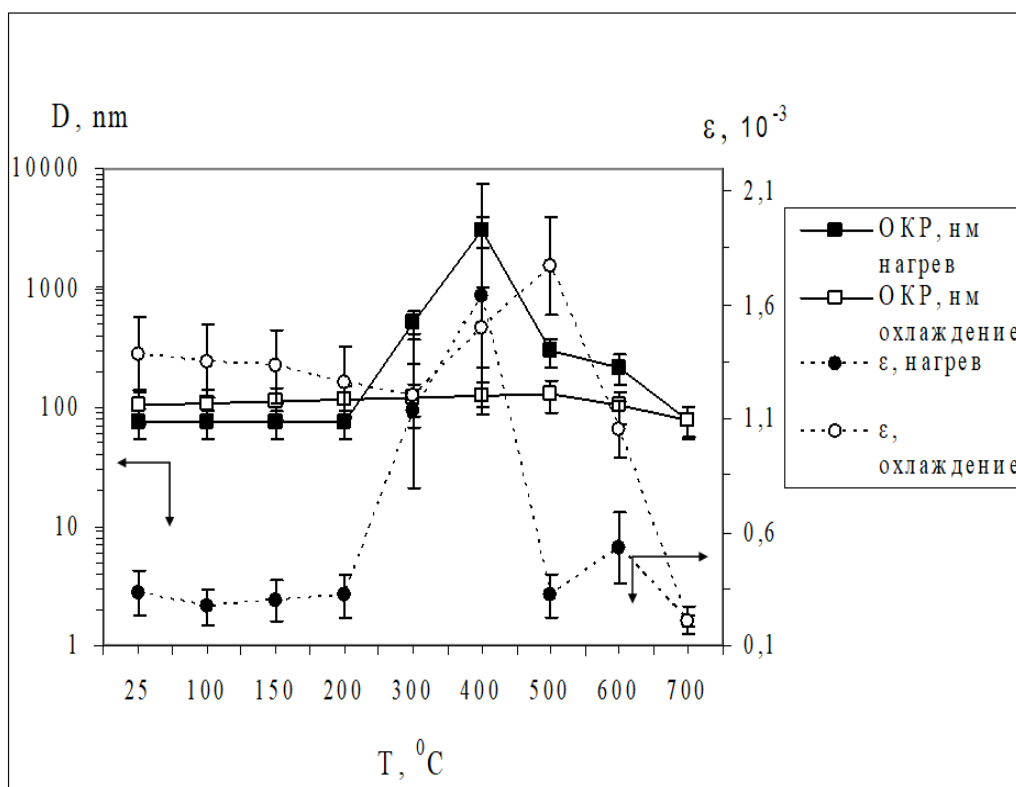


Рис. 8. Влияние температуры испытаний на размеры ОКР (D) и уровень микроискажений 2-ого рода (ϵ) в кристаллической решетке гексагональной α -фазы титана в порошковых частицах

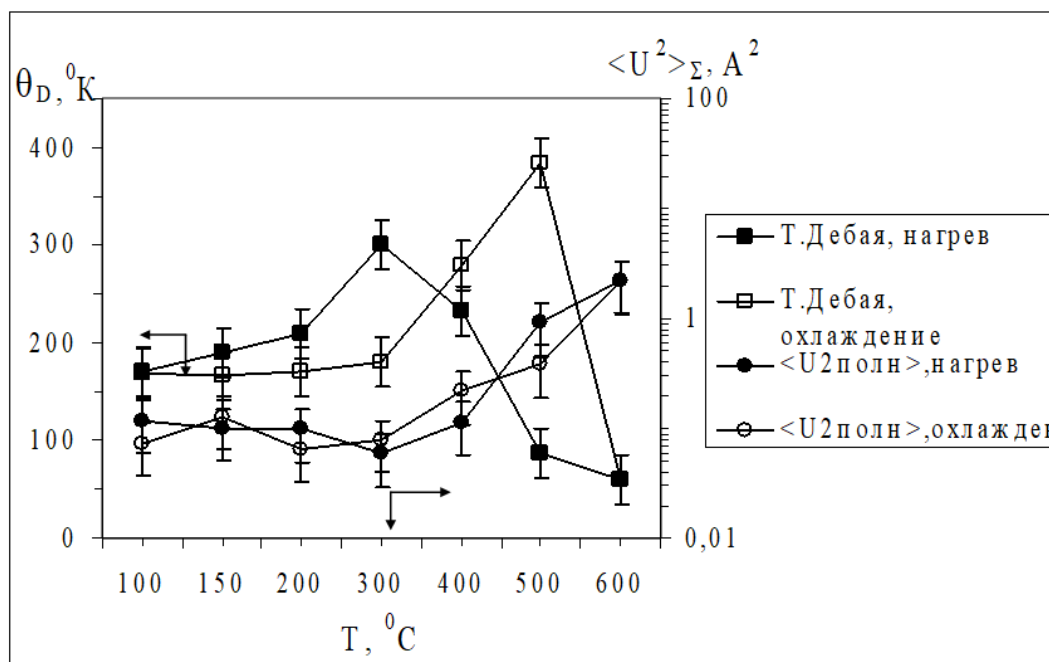


Рис. 9. Влияние термоциклирования на температуру Дебая θ_D и уровень статических и динамических микроискажений $\langle U^2 \rangle_\Sigma$ в кристаллической решетке гексагональной макрофазы α -титана в порошковых частицах

Обсуждение результатов экспериментов. Сопоставительный анализ совокупности полученных данных показывает, что существенно нелинейное температурное поведение почти всех исследованных микроструктурных характеристик данного порошкового материала с достаточной степенью правдоподобия может быть связано с диффузионными процессами и структурными фазовыми переходами, происходящими при термоциклировании в многофазной системе, которую представляют собой частицы титанового порошка промышленного производства.

Масспектрометрический анализ газового состава паров над порошковой пробой в процессе термоциклирования образцов показал, что газовыделение из материала в этом случае отсутствует. Вместе с тем, известно, что имеющиеся в порошковых частицах титана твердые растворы и фазы внедрения переменного состава обладают широкими областями гомогенности [8-10,19,20]. Следовательно, можно полагать, что изменения относительных объемов V_i обнаруженных в порошковых частицах макро- и микрофаз при термоциклировании обусловлены диффузионными процессами, приводящими к перераспределению атомов внедрения между ними. Но это не единственный возможный механизм изменения микроструктуры порошковых частиц при температурном воздействии.

В настоящее время надежно установлено, что при не слишком высоких гомологических температурах в указанных соединениях имеют место сверхструктурные переходы [8-10]. Содержанием этих переходов является процессы упорядочения/разупорядочения атомов внедрения по октаэдрическим пустотам кристаллической решетки α -титана и его соединений с кислородом, азотом и углеродом, концентрации которых далеки от стехеометрических составов этих соединений.

Учитывая, что кристаллические структуры всех фаз в исследованном температурном интервале сохраняются неизменными, можно полагать, что наблюдаемые явления связаны в равной степени как с изменениями относительных концентраций V_i и элементного состава имеющихся фаз, так и с процессами «упорядочения/разупорядочения» в твердых растворах внедрения азота, кислорода и углерода в решетке макрофазы α -титана, а также в сопутствующих микрофазах – оксидах Ti_xO_y , нитридах Ti_xN_y , карбидах Ti_xC_y и карбонитридах $Ti_xC_yN_z$ нестехиометрического состава, импрегнированных в частицы порошкового титана при его промышленном производстве. Такие сверхструктурные переходы могут происходить не только в подрешетках внедренных атомов соответствующих фаз [8-10,21], но и в подрешетке титана, как это происходит, например, в высших субоксидах [22,23].

Теоретические расчеты показывают, что такие переходы могут быть локализованы в достаточно узких температурных интервалах 300-500⁰С и 650-700⁰С [8,9]. В наших экспериментах при изменении температуры в указанных температурных областях существенно меняются не только относительное объемное содержание фаз, но и параметры решетки фазовых составляющих порошковых частиц. Кроме того, при термоциклировании наблюдается температурный гистерезис изменения этих параметров. Поэтому указанные переходы можно считать размытыми фазовыми переходами 1 рода [8-10,17,24].

Рассмотрим коротко, с какими концентрационными и сверхструктурными переходами в фазах внедрения могут быть связаны наблюдаемые в данной работе микроструктурные изменения в порошковых частицах.

А). Макрофаза α -титана. Сопоставление данных, приведенных в табл.1, а также результатов экспериментов, приведенных на рис. 3 и 6 показывает, что α -фаза титана в частицах исходного порошка в действительности является твердым раствором, включающим

кислородные и азотные атомы внедрения и, весьма возможно, содержит двумерные пластинчатые включения оксидов и нитридов наноразмерной толщины. Об этом свидетельствует повышенное значение гексагональных параметров a и c по сравнению с таковыми для чистого металлического титана как в начале, так и, в особенности, в конце термоцикла (см. рис. 6). В процессе термоциклирования растворенный в решетке α -титана и в указанных гипотетических нанофазах кислород вытесняется азотом [25,26], поступающим из микрофазы нитрида TiN_z , и относительное объемное содержание последней в порошке уменьшается (рис. 5). В результате концентрация азота в макрофазе α -титана возрастает, превышая первоначальную концентрацию в ней кислорода, а относительное объемное содержание этой макрофазы в частицах порошка после термоцикла увеличивается (рис.3). Одновременно выделяющийся из α -фазы титана кислород способствует дополнительному окислению подповерхностного слоя частиц, уже содержащих TiO_2 (анатаз) в виде пленки на их поверхности. Это приводит к увеличению относительной объемной доли этого оксида в порошковом материале на заключительной стадии полуцикла охлаждения (рис. 4).

Анализ температурного хода зависимостей параметров решетки макрофазы α -титана показывает, что в частицах исходного порошка атомы внедрения находятся в упорядоченном (равновесном для комнатной температуры) состоянии. Относительно быстрый нагрев порошка приводит в интервале температур 320 - 450⁰С к размытому фазовому переходу «порядок-беспорядок» в азотно-кислородной (а, может быть, и в титановой [8,9,20,21]) подрешетках макрофазы α -титана, сопровождающемуся постепенным уменьшением параметра порядка в этих подсистемах, которые тем самым переходят в термодинамически равновесное состояние, соответствующее указанной области температур. Доказательством этому может служить существенное замедление температурного роста параметра кристаллической решетки c и отрицательное значение КЛТР для параметра a макрофазы гексагонального α -титана в этой температурной области полуцикла нагрева (рис. 6 и табл. 2). Напомним здесь, что в неупорядоченном состоянии параметры гексагональной решетки α -фазы титана, также как трансляционные характеристики нестехиометрических карбидов, оксидов и нитридов принимают более низкие значения, нежели в упорядоченных фазах [8,9]. При дальнейшем нагреве порошка в температурном интервале 620 - 700⁰С происходит достаточно быстрое дальнейшее диффузионное обогащение подрешеток макрофазы α -титана примесями внедрения (азота и, меньшей степени, кислорода), что приводит к значительному ускоренному росту соответствующих параметров решетки этой фазы и весьма высоким значениям КЛТР при сохранении неупорядоченного состояния в подрешетках системы (рис. 6 и табл. 2).

Это неупорядоченное состояние сохраняется затем в системе на протяжении почти всего полуцикла ее охлаждения вплоть до температур 500-350⁰С, при которых протекают обратные термодинамически равновесные переходы к упорядоченным состояниям с различной, зависящей от температуры, степенью порядка в соответствующих подрешетках макрофазы α -титана. (здесь уместно напомнить, что при снижении температуры системы эти упорядоченные состояния могут характеризоваться разными значениями параметра порядка в различных подрешетках, образованных разнотипными атомами внедрения).

В соответствии с вышесказанным, при охлаждении системы попеременно наблюдается не только тенденция к замедлению в темпе снижения значений трансляционных параметров гексагональной решетки, но и некоторое возрастание параметров a и c при уменьшении температуры (отрицательное значение КЛТР для параметра a в интервале $\Delta T = 430-350^0C$ и $280-200^0C$, а также для параметра c в интервале $\Delta T = 540 - 420^0C$ – см. табл. 2).

Сопоставление температурных интервалов обратимых фазовых переходов упорядочение-разупорядочение в полуциклах «нагрев – охлаждение» свидетельствует о температурном

гистерезисе наблюдаемого фазового перехода, что является типичным для размытых фазовых переходов такого рода [17,24].

По завершении термоцикла обогащенная внедренными азотом и углеродом макрофаза α -титана с повышенным благодаря этому обстоятельству решеточными параметрами оказывается при комнатной температуре в термодинамически равновесном и стабильном состоянии, но на новом его уровне (рис.6).

Б) Нитрид титана. Кроме анализа поведения макрофазы α -титана наибольший интерес представляет температурное поведение нестехиометрической микрофазы кубического нитрида титана TiN_z . Ограничимся здесь рассмотрением лишь ее температурного поведения. В исходном состоянии данная микрофаза имеет компонентный состав, довольно близкий к стехиометрическому. Однако она находится в существенно метастабильном состоянии, что, по-видимому, связано с избытком азота в ее кристаллической решетке. Об этом свидетельствует сильно завышенное (на 3,9%, по сравнению со стехиометрическим), значение параметра решетки этой фазы при комнатной температуре (рис. 7). Действительно, для фазы TiN стехиометрического состава равновесное значение параметра $a = 0,42350$ нм при комнатной температуре заметно ниже [16,27].

Как следует из рис. 5, при термоциклировании в интервале температур $200 - 500^{\circ}C$ азот интенсивно покидает указанную микрофазу. При этом как в процессе нагрева, так и при охлаждении материала в указанной температурной области концентрация нитридной микрофазы в порошке падает с одинаковой скоростью. Это обстоятельство указывает на сходство процессов, протекающих в данной фазе в обоих полуциклах в указанном температурном интервале. Сходство обусловлено уменьшением относительного содержания нитрида титана в порошке благодаря прогрессирующему уходу атомов азота из данной фазы в обоих полуциклах. Более детально о процессах, происходящих в этой фазе можно судить по температурному ходу параметра решетки (см. рис.7). При нагреве порошка в температурном интервале $150 - 300^{\circ}C$ параметр решетки нитрида TiN_z уменьшается из-за выхода избыточных атомов азота и перехода системы в термодинамически равновесное состояние. При дальнейшем увеличении температуры в интервале $300 - 450^{\circ}C$ количество азота в нитриде титана продолжает уменьшаться, состав фазы становится нестехиометрическим с недостатком по азоту, но зато в системе включается процесс сверхструктурного упорядочения - растет дальний порядок в первоначально неупорядоченной азотной подрешетке. Благодаря этому процессу значение параметра решетки нитрида титана заметно увеличивается. При последующем нагреве порошка в интервале температур $500 - 700^{\circ}C$ относительное объемное содержание микрофазы TiN_z в порошке несколько стабилизируется и даже немного возрастает за счет азота, диффундирующего в нитрид из микрофазы карбонитрида. Однако при столь высоких температурах начинается процесс энтропийного размывания сверхструктуры в упорядоченной азотной подрешетке нитрида титана. Одновременное действие указанных процессов приводит сначала к температурной стабилизации значения параметра решетки нитридной фазы, а затем к его резкому уменьшению благодаря преобладанию процесса разупорядочения в этой температурной области.

Охлаждение порошка до $T = 500^{\circ}C$ сопровождается некоторым увеличением, а ниже этой температуры - дальнейшим уменьшением относительной концентрации микрофазы TiN_z из-за продолжающегося ухода из него азота вплоть до температуры $300^{\circ}C$. При охлаждении материала ниже этой температуры до комнатной относительная концентрация нитрида титана в порошке вновь увеличивается из-за перераспределения азота между всеми

имеющимися микро- и макрофазами. Накладывающееся на этот колебательный процесс естественное линейное по температуре уменьшение параметра кристаллической решетки TiN_z обуславливает чередование температурных участков относительного постоянства параметра решетки и участков его плавного изменения. Резкие колебания значения параметра решетки TiN_z в температурном интервале $500 \rightarrow 350^{\circ}C$ свидетельствуют о размытом фазовом переходе 1 рода в материале, который происходит при постепенном повышении параметра порядка внедренных атомов и вакансий в азотной подрешетке данной фазы [8-10,14].

Качественно аналогичным образом ведут себя относительные концентрации и параметры кристаллической решетки присутствующих в системе микрофаз оксидов и карбонитридов.

Не останавливаясь на детальном обсуждении температурного поведения микроструктурных характеристик рассматриваемых фаз, таких как области когерентного рассеяния (D), микроискажения 2 (ϵ) и 3 рода $\langle U^2 \rangle_{\Sigma}$, а также температура Дебая θ_D , можно лишь сделать заключение об их нелинейных изменениях в термоцикле с характерными особенностями, локализованными в тех же температурных областях, что и особенности поведения параметров решетки рассмотренных фаз. Этот очевидный вывод обусловлен тем обстоятельством, что в основе температурного поведения всех микроструктурных характеристик вышерассмотренных фаз лежат в равной степени как диффузионно-концентрационные переходы, так и процессы упорядочения (сверхструктуризации), протекающие в кристаллических подрешетках соответствующих фаз внедрения, которые являются неотъемлемыми структурными составляющими частиц титанового порошка промышленного производства.

Заключение. Результаты данного исследования показывают, что титановый порошок промышленного производства марки ПТМ-1, удовлетворяющий условиям ГОСТ 14-22-57-92, является достаточно сложной многофазной и многокомпонентной иерархически организованной системой, содержащей, наряду с макрофазой гексагонального α -титана (точнее - твердого раствора внедрения атомов C, N и O в α -Ti), также заметное количество микро- (а, м.б. и нано-) фаз внедрения переменного состава, имеющих широкие области гомогенности: оксидов, карбидов, нитридов, карбонитридов и оксинитридов титана. Под влиянием термоциклического воздействия при не слишком высоких температурах, оставляющих неизменным качественный состав фаз и компонент в системе, микроструктурные характеристики частицах порошка существенно изменяются. В макро-, микро- (и вероятно, наноструктурных) фазовых составляющих материала частиц происходит термодиффузионный обмен атомами внедрения, приводящий к изменению количественных соотношений между всеми фазами. Существенным фактором влияния режима термоциклирования на состояние этих фаз являются происходящие в них процессы структурного упорядочения в подрешетках, образованных вакансиями и атомами внедрения - азотом, кислородом и углеродом. Для более подробного анализа процессов структурного упорядочения и разупорядочения в таких системах необходимо проведение дополнительных нейтронографических температурных исследований данного материала.

Полученные результаты могут использоваться при разработке прецизионных технологий создания нового поколения материалов медицинской и аэрокосмической техники.

Рентгенодифракционные исследования проведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2008. - № 3. - С.2-14.
2. 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.
3. 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.
4. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. - М.: Мир, 1986. - 664с.
5. Гаврилова Н.Н., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 52с.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронографический анализ. - М.: Металлургия, 1994. - 328с.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. - М.: Атомиздат, 1977. - 480с.
8. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные и фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. - М.: Наука, 1988. - 308с.
9. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. - М.: Физматлит, 2007. - 856с.
10. Гусев А.И. Нестехиометрия и сверхструктуры// УФН. -2014. - Т. 184, № 9. - С.905–945.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1961. - 863с.
12. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. - М.: Физматлит, 2007. - 672с.
13. Физический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия. Т 5, 1966. - 576с. с
14. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Гусев А.И., Губанов В.А., Курмаев Э.З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. - 294с.
15. Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. - М.: Наука, 1967. - 256с.
16. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. - М.: Наука, 1974. - 294с.
17. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. - М.: Наука. 1976. - 584с.
18. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). - М.: Металлургия, 1976. - 560с.
19. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. - М.: Мир, 1971. - 296с.
20. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. - М.: Наука, 1977. - 240с.
21. Липатников В.Н., Гусев А.И. Упорядочение в карбидах титана и ванадия. - Екатеринбург: Уро РАН, 2000. - 267с.
22. Костенко М.Г., Ремпель А.А. Термодинамическая модель упорядочения нестехиометрического монооксида титана TiO_y в кислородной и титановой подрешетках // ФТТ. - 2011. - Т. 53, № 11. - С.1808-1814.

23. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. Структура и теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана TiO_y // Журнал структурной химии. - 2003. - Т. 44, № 2. - С.269-276.
24. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. - М.: Наука, 1982. - 304 с.
25. Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю. Шашкеев К.А., Шворнев Л.И., Солнцев К.А. Исследование фазовых изменений массивных титановых прессформ в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. - 2011. - № 6. - С.59-64.
26. Виноградов Д.Н. Структура и свойства массивных композитных изделий на основе титана, полученных с применением подхода окислительного конструирования. Автореферат ... канд. тех. наук. - М.: ИМЕТ РАН, 2012. - 25с.
27. Самсонов Г. В. Нитриды. - Киев: Наукова думка, 1969. - 380с.

Дата поступления: 30 сентября 2019 г.