

УДК 539.22.26.+539.37

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ Cu–Al И Ti–6Al–4V

© 2019 г. О. Б. Первалова¹*, Е. В. Коновалова², Н. А. Конева³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа Югры Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Томский государственный архитектурно-строительный университет”, Томск, Россия

*E-mail: perevalova52@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Установлено, что легирование алюминием меди приводит к увеличению параметра ГЦК-кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров a и c ГПУ-кристаллической решетки α -Ti. Данный эффект обусловлен размерным фактором радиусов элементов сплава. В образцах сплава Ti–6Al–4V после обработки электронным пучком наблюдается как увеличение параметра кристаллической решетки по сравнению с α -Ti в состоянии до обработки, так и его уменьшение. Показано, что наблюдаемое изменение параметра кристаллической решетки обусловлено перераспределением концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях образцов. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки в α -Ti и сплаве Ti–6Al–4V наблюдается прямопропорциональная зависимость.

DOI: 10.1134/S0367676519060231

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что изменение параметра кристаллической решетки в сплаве при легировании зависит от размерного фактора $\delta R = |R_A - R_B|/R_A$, R_A и R_B – атомные радиусы растворителя и растворенного элемента соответственно: чем больше размерный фактор δR , тем больше изменение параметра кристаллической решетки. Как правило, увеличение параметра кристаллической решетки сплава происходит в том случае, если атомный радиус растворенного элемента больше атомного радиуса растворителя [2]. Однако, например, в твердых растворах на основе никеля обнаружено [2], что изменение параметра решетки никеля при его легировании определяется несколькими факторами: размерным эффектом, электронным взаимодействием атомов легирующего и основного элементов, а также направлением магнитного момента атомов легирующего элемента относительно направления магнитного момента атомов никеля. Среднеквадратичное смещение атомов в кристаллической решетке сплавов возрастает при

увеличении концентрации легирующих элементов в твердых растворах как внедрения, так и замещения [3, 4]. Накануне фазовых переходов, например, порядок–беспорядок или мартенситного превращения, в кристаллической решетке сплавов возрастает среднеквадратичное смещение атомов [5, 6], после фазового перехода – уменьшается. Анализ таких параметров твердого раствора как параметр кристаллической решетки сплава и среднеквадратичное смещение атомов является весьма полезным для предсказания возможных фазовых переходов при различных видах обработки сплавов.

В настоящей работе поставлена задача провести сравнительное исследование зависимости между параметром кристаллической решетки и среднеквадратичным смещением атомов в твердых растворах Cu–Al, в которых атомный радиус растворенного алюминия (143 пм) больше атомного радиуса растворителя меди (128 пм) и в твердых растворах на основе Ti, а именно, технического титана и сплава Ti–6Al–4V, в котором атомный радиус одного растворенного элемента

(алюминия) меньше атомного радиуса растворителя титана (147 пм), а атомный радиус другого растворенного элемента (ванадия), равный 171 пм, больше атомного радиуса растворителя. А также выявить зависимость между параметром решетки и среднеквадратичным смещением в чистом иодированном титане, техническом титане и сплаве Ti–6Al–4V до и после обработки низкоэнергетическим импульсным электронным пучком поверхности этих сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–Al подвергали прокатке и последующему отжигу. Сплавы на основе титана, технический титан и сплав Ti–6Al–4V перед обработкой электронным пучком подвергали отжигу. Обработку импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком проводили на установке “SOLO” [7] с одной стороны образца тремя импульсами с длительностью 50 мкс и частотой следования импульсов 0.3 с^{-1} . Плотность энергии пучка составляла $W = 12\text{--}25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$. Обработка происходила в атмосфере инертного газа аргона при остаточном давлении 0.02 Па.

Исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии на аппарате ДРОН-7. Определялся параметр кристаллической решетки и полные среднеквадратичные смещения [3]. Для оценки смещений использовали формулу для простой кубической решетки, в которой на элементарную ячейку приходится один атом. Поскольку методом рентгеновской дифрактометрии смещение оценивается по изменению интенсивности пиков разных порядков одного отражения, то вклад в это изменение зависит от числа атомов на ячейку. Поэтому для оценки смещения одного атома значение корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения делилось на число атомов в элементарной ячейке, в сплавах Cu–Al с ГЦК-структурой – на 4, в сплавах на основе титана с ГПУ структурой – на 2. В сплавах Cu–Al смещение определяли для направления 111, в сплавах на основе титана – для направления 002. В твердых растворах, содержащих атомы разного сорта, смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки обусловлены тепловыми колебаниями, называемыми динамическими смещениями, и статическими смещениями, обусловленными разницей атомных радиусов элементов [3]. Изменение среднеквадратичного смещения атомов в сплавах при разной концентрации легирующего элемента и при одинаковой температуре рентгеновской съемки обусловлено изменением статической составляющей.

Локальная концентрация элементов в сплавах определялась методом энергодисперсионно-

го анализа как в сканирующем, так и в просвечивающем электронных микроскопах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены прямо-пропорциональные зависимости параметра кристаллической решетки (рис. 1а) и корня квадратного из среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ (рис. 1б) от атомной концентрации алюминия в сплаве Cu–Al. Оба параметра твердого раствора увеличиваются с ростом концентрации алюминия. Таким образом, выполняется правило увеличения параметра решетки металла растворителя при легировании элементом, атомный радиус которого больше атомного радиуса растворителя. Между параметром кристаллической решетки a и смещением $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ атомов наблюдается прямо-пропорциональная зависимость (рис. 1в), что обусловлено зависимостями $a-C_{Al}$ и $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}-C_{Al}$.

В иодированном титане и отожженном техническом титане также наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между параметрами кристаллической решетки α -Ti и смещением атомов, $c-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис. 2а) и $a-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис. 2б). В этом случае увеличение параметров решетки и смещения атомов определяется как содержанием элементов замещения, так и внедрения в общем количестве до 1.2 вес. % по сравнению с чистым йодированным титаном. Хотя отжиги технического титана проводили в вакууме, различие параметров решетки в разных образцах обусловлено разным содержанием кислорода, проникающим в металл из камеры.

Аналогичная зависимость между параметрами решетки α -Ti и смещением атомов наблюдается для сплава Ti–6Al–4V (рис. 2д, 2е). Из сравнения параметров кристаллической решетки α -Ti в техническом титане и сплаве Ti–6Al–4V (рис. 2а, 2б и 2д, 2е) видно, что параметр решетки c в сплаве Ti–6Al–4V на 0.002 нм меньше, чем в техническом титане. Уменьшение параметра решетки a в сплаве Ti–6Al–4V по сравнению с техническим титаном на порядок меньше, чем параметра c . В [8], наоборот, было обнаружено уменьшение параметра a решетки α -Ti в сплаве Ti–6Al–4V по сравнению с чистым титаном на 0.002 нм ($a = 0.2928 \text{ нм}$, $c = 0.4678 \text{ нм}$) и незначительное уменьшение параметра c . Очевидно, что определяющее влияние на параметры решетки α -Ti в сплаве Ti–6Al–4V оказывает алюминий, чей атомный радиус меньше атомного радиуса титана.

После обработки поверхности технического титана электронным пучком параметр c решетки α -Ti уменьшается по сравнению с отожженным состоянием (рис. 2в), а параметр решетки a прак-

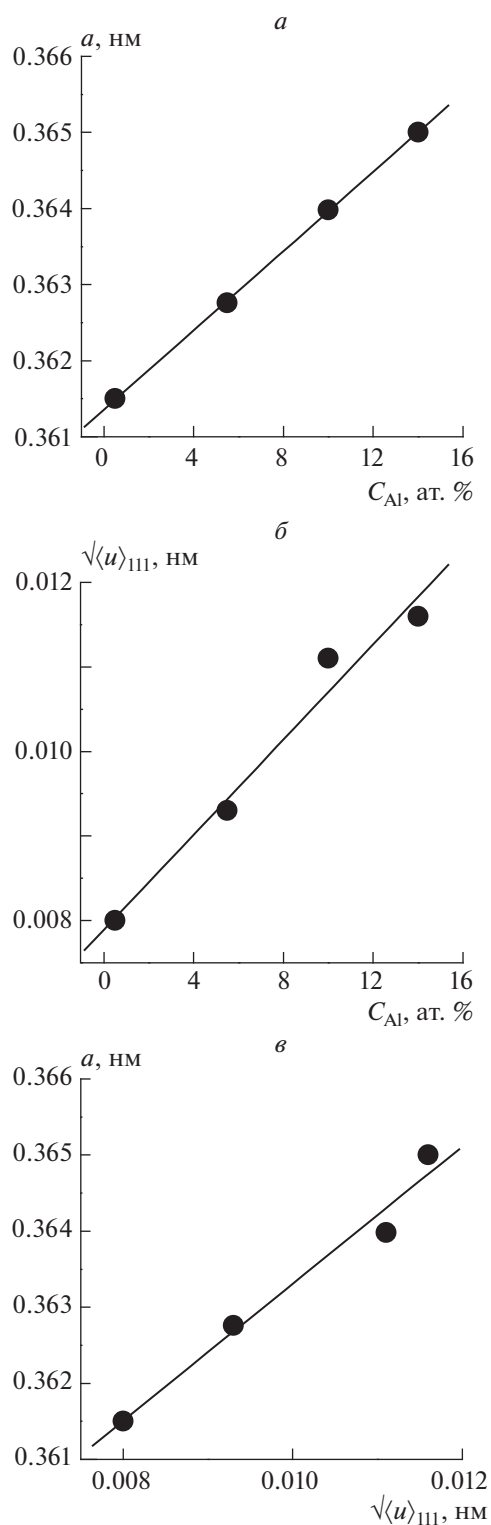


Рис. 1. Зависимости параметра кристаллической решетки (*a*) и корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ от концентрации атомов алюминия (*б*) и параметра решетки *a* от полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$ (*в*).

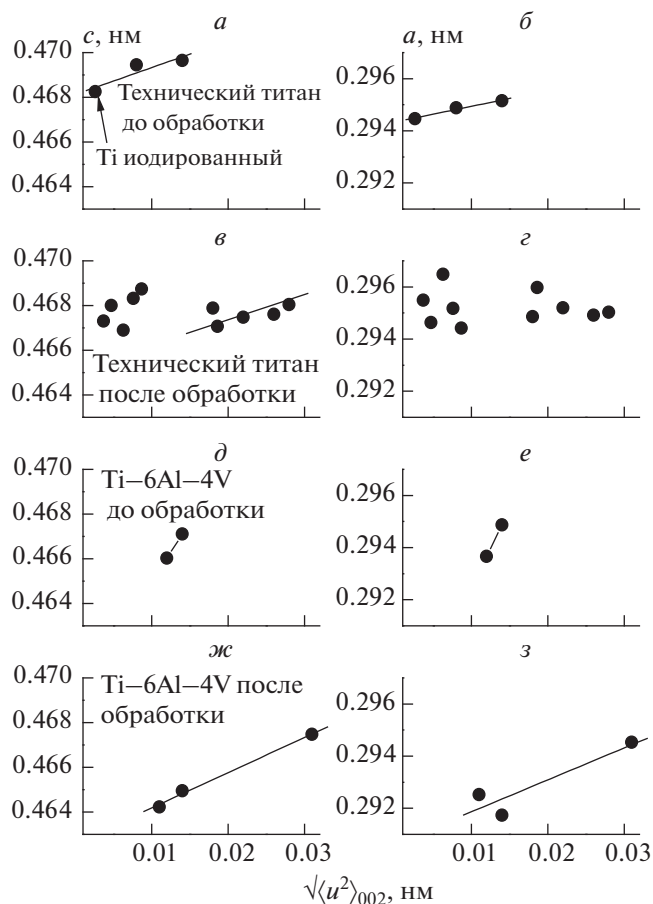


Рис. 2. Зависимости параметров кристаллической решетки α -Ti *c* (*a*, *в*, *д*, *ж*) и *a* (*б*, *з*, *е*, *з*) от корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ в йодированном титане и отожженных техническом титане (*a*, *б*) и сплаве Ti-6Al-4V (*д*, *е*), не подвергнутых обработке электронным пучком, и подвергнутых обработке пучком техническом титане (*в*, *з*) и сплаве Ti-6Al-4V (*ж*, *з*).

тически не изменяется (рис. 2з). В половине исследованных образцов технического титана после обработки происходит уменьшение смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$, в другой половине образцов — увеличение по сравнению с отожженным состоянием (рис. 2а, 2в). Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом в части образцов было обнаружено увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое, который испытывает плавление в процессе обработки пучком [9]. Поскольку атомы кислорода находятся в междоузлиях, то их присутствие должно приводить прежде всего к увеличению параметра *c*. Таким образом, в процессе обработки пучком возможны два процесса: первый — очищение твердого раствора от примесей внедрения, в частности, кислорода, второй — увеличение

концентрации как кислорода так и примесей замещения в твердом растворе на основе α -Ti.

В сплаве Ti–6Al–4V после обработки электронным пучком наблюдается прямо-пропорциональная зависимости $c-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис. 2ж) и $a-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ (рис. 2з). В образцах, в которых после обработки смещение атомов значительно не изменяется по сравнению с отожженным состоянием ($\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ составляет 0.010–0.015 нм), параметры решетки a и c уменьшаются. Методом энергодисперсионного анализа в этих образцах было обнаружено увеличение концентрации алюминия в поверхностном слое до 14 ат. %, тогда как средний уровень концентрации алюминия вдали от поверхности колеблется вблизи концентрации 10 ат. % (рис. 3а, кривая 1). Увеличение концентрации ванадия в поверхностных слоях обработанных пучком образцах не происходит (рис. 3, кривая 2). Уменьшение параметров a и c решетки α -Ti, вероятно, обусловлено увеличением концентрации алюминия в поверхностных слоях. В обработанном пучком образце Ti–6Al–4V, в котором смещение $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ увеличилось по сравнению с отожженным состоянием и достигло значений, равных 0.03 нм, параметры c и a кристаллической решетки не изменились. В этом образце локальная концентрация алюминия в поверхностном слое больше, чем в образцах с меньшим смещением атомов, и достигает 16 ат. % (рис. 3б). Кроме того, локально до 6 ат. % повышена концентрация атомов кремния, причем кремний в решетке занимает позиции ванадия. Увеличение его концентрации сопровождается уменьшением концентрации атомов ванадия (рис. 3б, кривая 3). Атомный радиус кремния (111 пм), как и алюминия меньше атомного радиуса титана. Поэтому можно ожидать, что увеличение его концентрации как и алюминия, будет приводить к уменьшению параметров решетки титана.

Сравнение зависимостей $c-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ и $a-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ в техническом титане и сплаве Ti–6Al–4V, обработанных электронным пучком (рис. 2в, 2г, 2ж, 2з), выявило, что в части образцов этих сплавов параметры c решетки α -Ti достигают значений, равных 0.468 нм, параметры a значений, равных 0.294 нм, смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ значений, равных 0.03 нм. Поскольку состав этих сплавов по содержанию элементов замещения (алюминия, ванадия и кремния) значительно различается, то становится очевидным, что близкие значения параметров решетки и смещений атомов в поверхностных слоях определяются повышенным содержанием кислорода по сравнению с состоянием до обработки. Значения атомных смещений

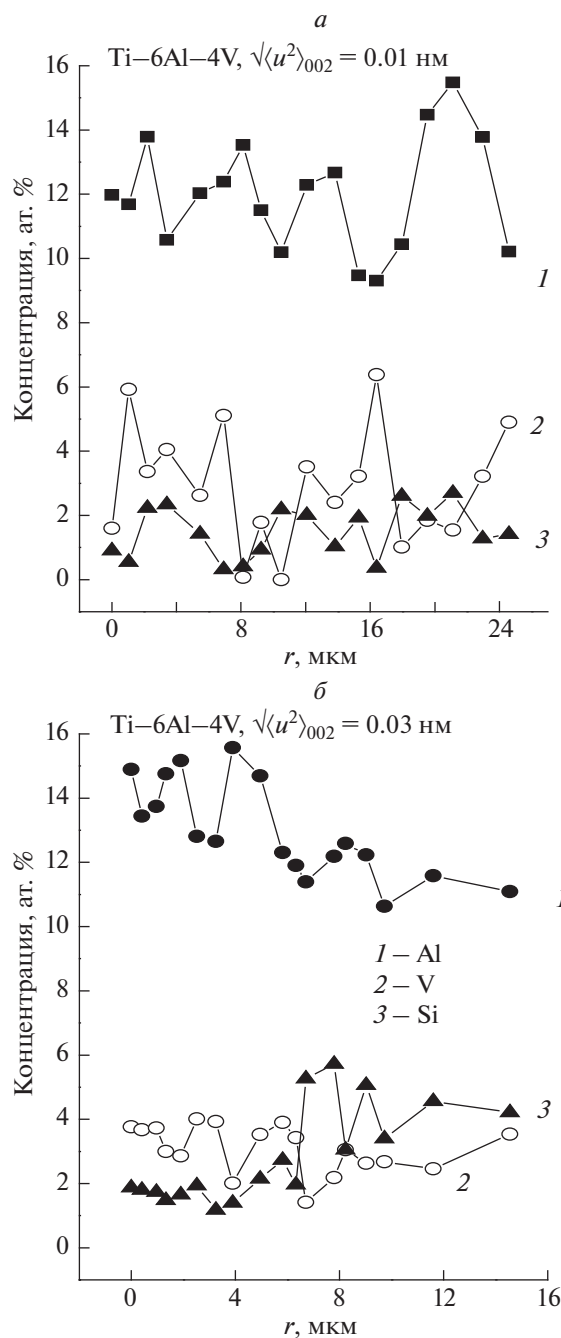


Рис. 3. Зависимости концентрации алюминия (кривая 1), ванадия (кривая 2) и кремния (кривая 3) от расстояния от поверхности обработки электронным пучком в сплавах Ti–6Al–4V с разным значением смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$, равных 0.01 (а) и 0.03 нм (б).

$\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}} \approx 0.03$ нм в титановых сплавах предшествуют образованию мартенситной фазы α'' -Ti [10].

Таким образом, в сплавах Cu–Al легирование алюминием меди, чей атомный радиус больше атомного радиуса меди, приводит к увеличению

параметра кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между среднеквадратичным смещением атомов и параметром решетки. Совместное легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров a и c кристаллической решетки α -Ti. Вероятно, определяющее влияние на параметры решетки в сплаве Ti–6Al–4V имеет алюминий в соответствии с правилом уменьшения параметра решетки при легировании металлом, чем атомный радиус меньше атомного радиуса растворителя. После обработки поверхности сплава Ti–6Al–4V электронным пучком в части образцов происходит уменьшение параметров кристаллической решетки α -Ti по сравнению с состоянием до обработки, возможно за счет увеличения концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях. В другой части образцов происходит увеличение параметров решетки α -Ti и атомных смещений предположительно за счет увеличения в поверхностных слоях концентрации кислорода. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки, как и в сплавах Cu–Al, наблюдается прямопропорциональная зависимость. После обработки пучком в поверхностных слоях образцов происходит увеличение концентрации алюминия и кремния, что обусловлено их перераспределением в процессе расплавления поверхностного слоя при обработке пучком.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондар А.А., Великанова Т.Я., Даниленко В.М. и др. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. Киев: Наукова Думка, 1991. 200 с.
2. Tao Wang, Long-Qing Chen, Zi-Kui Liu // Metallurgical Mater. Transact. A. 2007. V. 38A. P. 562.
3. Горелик О.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
4. Баранов М.А., Дубов Е.А. // Фундам. проблемы совр. материаловед. 2006. Т. 3. № 3. С. 48.
5. Козлов Э.В., Мейснер Л.Л., Клопотов А.А., Тайлашев А.С. // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 118.
6. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 296 с.
7. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E. et al. // J. Vac. Sci Technol. 1998. V. A16. № 4. P. 2480.
8. Tangkui Zhu, Miaoquan Li // Mater. Charact. 2011. V. 62. P. 724.
9. Перевалова О.Б., Панин А.В., Иванов Ю.Ф. // Физ. и хим. обр. материалов. 2016. № 5. С. 36.
10. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 11. С. 42.