

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.512

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА
ДИФРАКТОГРАММ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДИСПЕРСНОСТИ ВТОРИЧНОЙ
АЛЬФА-ФАЗЫ ТИТАНА В ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

© 2020 г. М. С. Калиенко^{1,2,*}, А. В. Волков¹, А. В. Желнина¹

¹ ПАО “Корпорация ВСППО-АВИСМА”, Верхняя Салда, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

* E-mail: katak@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 23.03.2019 г.

Принята к публикации 28.03.2019 г.

Проведено исследование титанового сплава VST3331 в трех структурных состояниях с различной дисперсностью вторичной α -фазы титана методом растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Оценена возможность использования полнопрофильного анализа дифрактограмм для определения размеров кристаллитов вторичной α -фазы титана. Установлено, что использованные в работе методы дают близкие результаты при оценке средней толщины пластин вторичной α -фазы титана.

DOI: 10.31857/S0023476120020125

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы обладают полиморфизмом, имеют нескольких аллотропных модификаций с различной симметрией кристаллической решетки. К стабильным фазам в титановых сплавах относятся α - и β -фазы твердых растворов титана. α -фаза чистого титана имеет гексагональную плотноупакованную решетку и существует при температуре до 882.5°C. Выше этой температуры устойчив β -титан, имеющий кубическую объемно-центрированную решетку. В легированных титановых сплавах могут образовываться мартенситная фаза α' с гексагональной решеткой, фаза α'' с орторомбической решеткой и ω -фаза, когерентная по отношению к β -матрице и имеющая гексагональную структуру [1–3].

Параметры структуры поликристаллических титановых сплавов, такие как объемная доля, морфология фаз, размер зерен, плотность дислокаций, протяженность границ, определяют их механические свойства. Хорошо известно, что при уменьшении размера зерна поликристаллов повышаются их прочностные свойства, данная зависимость подчиняется закону Холла–Петча [4, 5], что выполняется и для серийных двухфазных титановых сплавов, у которых размеры структурных составляющих более 15 нм [6–11]. Одним из эффективных методов повышения прочности легированных титановых сплавов является термическая обработка, обеспечивающая их дисперси-

онное упрочнение. Упрочняющий эффект зависит от дисперсности вторичной α -фазы титана и может учитываться для расчета прочности сплава в зависимости от морфологии структурных составляющих [9], поэтому для учета вклада дисперсионного упрочнения необходимо иметь информацию о размерах кристаллитов вторичной α -фазы титана. Одним из методов, позволяющих получать информацию о параметрах вторичной α -фазы титана, является рентгенофазовый анализ (РФА). Хорошо известно, что ширина дифракционных линий зависит от дефектности кристалла, микроискажений кристаллической решетки, аппаратных характеристик и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). В случае поликристаллов физически ОКР можно интерпретировать как область кристалла с идеальным строением, в которой происходит когерентное рассеяние, и в большинстве случаев это совсем не те размеры кристаллов или зерен, которые можно наблюдать при металлографическом анализе или при исследовании в растровом электронном микроскопе.

Размеры ОКР вносят существенный вклад в ширину дифракционных линий в случае масштабов менее 0.1 мкм [12–15]. В 1918 г. Пауль Шеррер описал взаимосвязь ширины дифракционных линий с размером ОКР [12]. Типичные размеры кристаллитов вторичной дисперсной α -фазы в сплавах титана после упрочняющей термообработки, как правило, менее 100 нм [8–11]. Следо-

вательно, методики РФА могут быть использованы для оценки размеров кристаллитов дисперсных фаз в титановых сплавах, таких как вторичная α - и ω -фаза. Однако для первичной интерпретации полученных методом РФА размеров кристаллитов в случае объектов с анизотропной морфологией необходимы предварительные исследования методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [14, 15]. Отметим характерные особенности данных методов. Так, при исследовании в просвечивающем электронном микроскопе существуют ограничения на локальность исследования [16, 17]. При исследовании микрошлифов титановых сплавов в растровом микроскопе на практике можно оценить дисперсность структурных составляющих размером более 15–20 нм, что не позволяет проводить исследование ω -фазы, у которой характерные размеры кристаллитов менее 10 нм [18]. К преимуществам РФА можно отнести возможность получения комплексной информации об исследуемом объекте [13] и меньшие трудозатраты, так как не требуется специальная подготовка образцов, необходимая для РЭМ и ПЭМ [16, 17].

В литературе представлено достаточно большое количество работ по исследованию эволюции структуры технически чистых титановых сплавов методами РФА [19–25]. Однако очень мало информации о возможностях применения методов рентгенофазового полнопрофильного анализа [13] для описания структурных параметров высокопрочных титановых сплавов. Поэтому целью настоящей работы была оценка применимости полно-профильного анализа для определения параметров вторичной α -фазы титана в титановом сплаве VST3331.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проведена на материале деформированной в (α + β) области заготовки из титанового сплава VST3331 химического состава $Ti_3Al_3V_3MoFe$ (мас. %) производства ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”. Проведена закалка заготовки в воду из (α + β) области. Далее образцы закаленной заготовки были состарены при температурах 450, 500 и 600 °С для получения в структуре вторичной α -фазы различной дисперсности.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye (CuK_α -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА). Дифрактограммы получены в диапазоне углов 2θ 34°–105°, шаг 0.02°, экспозиция 0.5 с в точке. Их обрабатывали с помощью программы TOPAS 3 [26]. Для подгонки профильной функции уточняли параметры модели, состоящей из трех фаз: две α -фазы

и β -фаза. Качество подгонки профиля оценивали по весовому фактору недостоверности R_{wp} , а также визуально по разностной кривой. Для подготовки образцов использовали стандартную методику РЭМ. Исследовали микрошлифы с зеркальной поверхностью после финишной полировки колодезным кремнием. Юстировку дифрактометра проводили, используя эталон корунда (NIST SRM 1976b).

Микроструктуру образцов изучали в РЭМ Quanta 3D FEG с использованием детектора обратно отраженных электронов (Z-контраст) и ПЭМ-детектора. Ширину пластин вторичной α -фазы титана оценивали с помощью программного пакета анализа изображений Analysiswork.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплава VST3331 после проведенных термических обработок представлена на рис. 1. Микроструктура исследованных образцов после старения характеризуется первичной α -фазой (αI) глобулярной морфологии (имеет наиболее темный контраст на снимках) и участками матричной β -фазы (светлый контраст на снимках) с мелкодисперсной вторичной α -фазой игольчатой морфологии (αII). По мере повышения температуры старения от 450 до 600 °С происходит укрупнение иголок (пластин) вторичной α -фазы (табл. 1), а также уменьшение их объемной доли, характерное для данной группы сплавов [10, 11].

Первичная и вторичная α -фазы титана имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с близкими параметрами ввиду небольшого различия их химического состава [27–29], поэтому дифракционные линии данных фаз на дифрактограмме накладываются друг на друга, и разделить их можно, только используя методики полнопрофильного анализа. После разделения и обработки линий, принадлежащих вторичной α -фазе титана, основной информацией, позволяющей получить данные о размерах ОКР, служит ширина дифракционных линий. На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов после старения, полученные после исследования микрошлифов в РЭМ. Как можно видеть, изменяется асимметрия и ширина линий α -фазы титана, а также изменяется интенсивность, ширина и положение дифракционных линий β -фазы титана. Изменение углового положения линий β -фазы связано с изменением ее объемной доли и содержания легирующих элементов [10, 11, 27–29]. Содержание стабилизаторов β -фазы V, Mo, Fe, которые являются элементами замещения в кристаллической решетке β -фазы титана [3], определяет параметр ее кристаллической решетки ввиду различия атомных радиусов титана и легирующих элементов. Увеличение содержания данных эле-

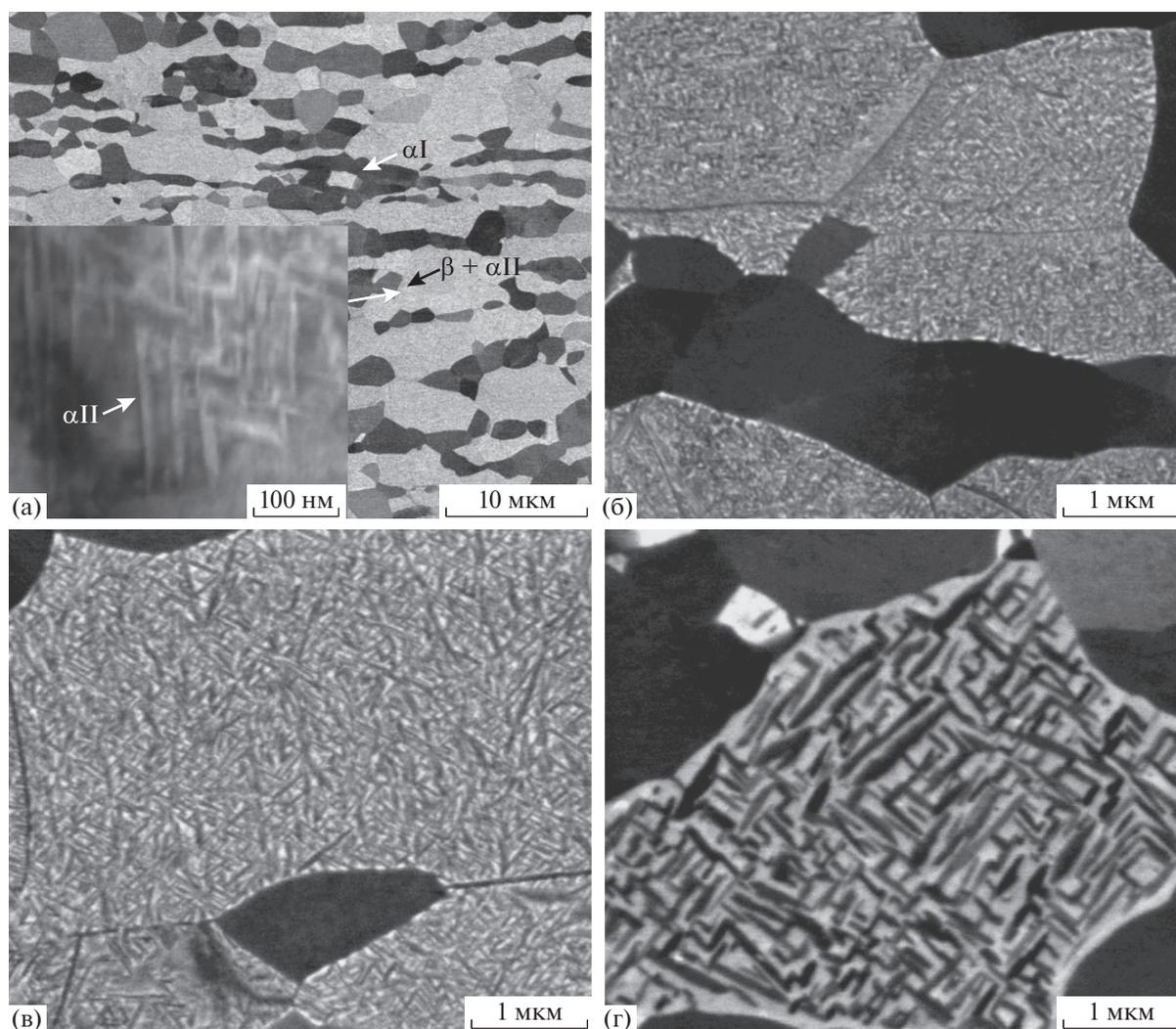


Рис. 1. РЭМ-изображение, полученное с использованием детектора обратно рассеянных электронов, микроstructures образцов сплава VST3331 после закалки и старения при температурах: а, б – 450, в – 500, г – 600°С. На вставке – ПЭМ-изображение микроstructures.

ментов в β -фазе титана уменьшает параметр ее кристаллической решетки [30]. При увеличении температуры старения дисперсность вторичной α -фазы титана уменьшается [9, 11], объемная доля β -фазы растет. Однако параметр ее кристаллической решетки увеличивается, что приводит к

смещению углового положения дифракционных линий β -фазы в область малых углов 2θ .

На рис. 3 представлены результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм. Как можно видеть, при изменении температуры старения ширина линий вторичной α -фазы изменяется.

Таблица 1. Результаты оценки размеров ОКР вторичной α -фазы титана

		Температура старения, °С		
		450	500	600
Размер ОКР, нм	Ширина на полувысоте ($K = 0.89$)	14	25	65
	R_{wp}	6.41	6.25	6.31
Средняя ширина иголок, нм (РЭМ)		16 ± 4	26 ± 5	57 ± 9

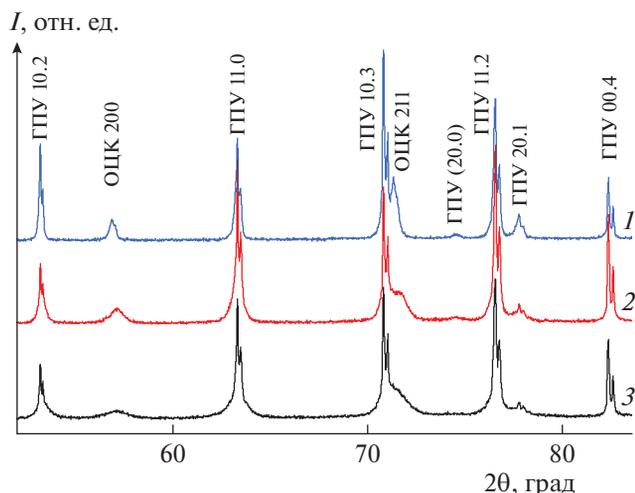


Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов сплава VST3331 после старения при температурах: 600 (1), 500 (2), 450°C (3).

После старения при 600°C дифракционные линии α -фазы разделяются на дублет $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$, что свидетельствует о приближении к верхнему пороговому уровню размера кристаллитов, при котором размерный фактор перестает вносить существенный вклад в уширение линий.

Наличие дублета $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$ в случае первичной α -фазы титана свидетельствует о минимальной плотности дислокаций [21, 31]. Увеличение плотности дислокаций в кристаллической решетке при деформации металла приводит к уширению дифракционных линий. На первой ступени термической обработки сплава VST3331 (при нагреве для закалки) происходит сфероидизация первичной горячедеформированной α -фазы, при которой плотность образовавшихся в ходе деформации дислокаций в зернах уменьшается, и дифрак-

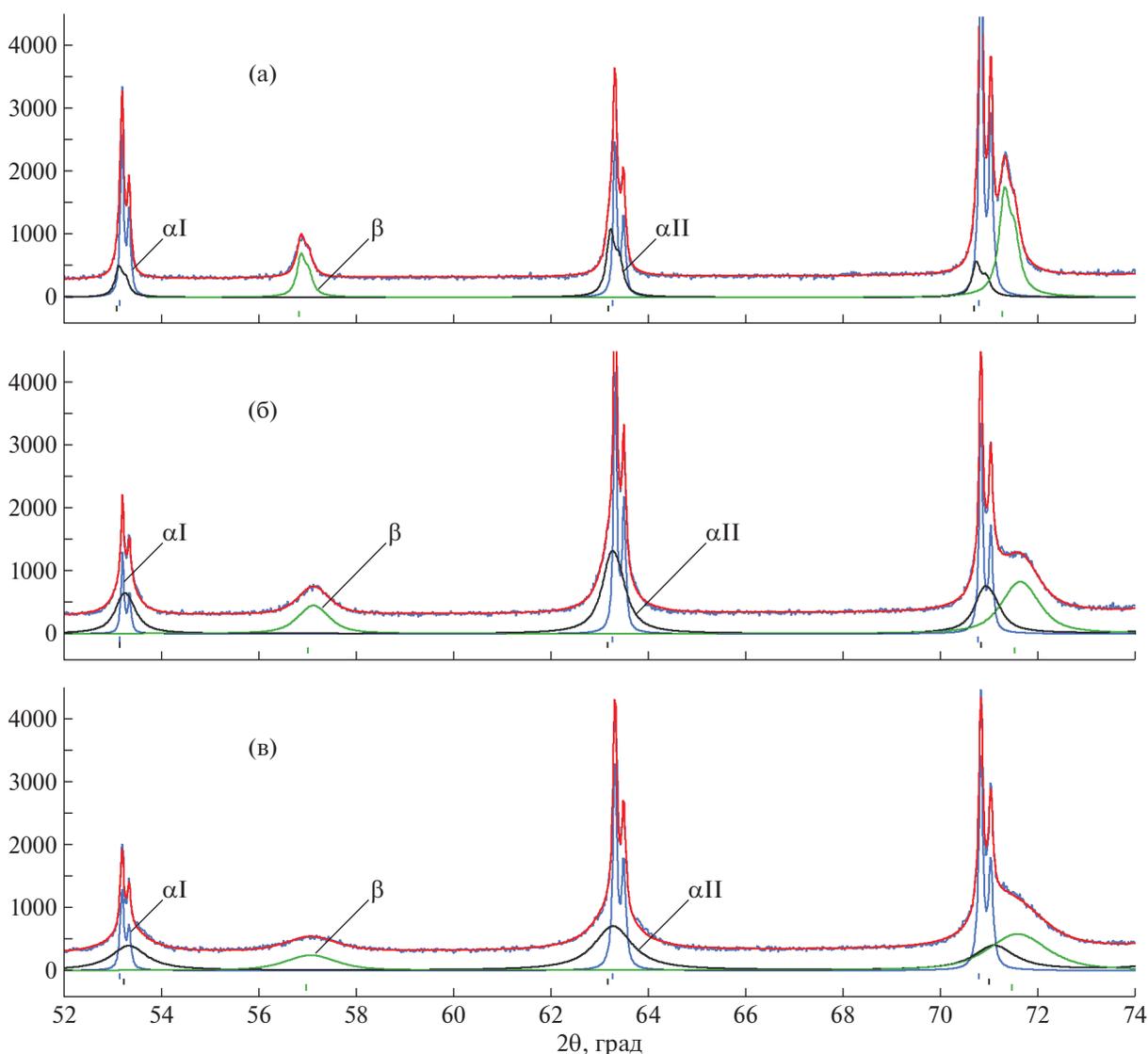


Рис. 3. Дифрактограммы и профиль подгонки дифракционных линий отдельных фаз образцов сплава VST3331 после старения при температуре: а – 600, б – 500, в – 450°C.

сионные линии первичной α -фазы разделяются на дублет $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$.

Вторичная α -фаза титана имеет строение, близкое по форме к диску [32, 33]. Сечение диска плоскостью шлифа на РЭМ-изображениях имеет вид иголок, размеры которых можно характеризовать двумя геометрическими параметрами: шириной и длиной. В табл. 1 представлены результаты оценки ширины иголок (толщины пластин α -фазы) по данным РЭМ и среднего размера ОКР по данным полнопрофильного анализа дифрактограмм вторичной α -фазы титана. Размеры ОКР близки к ширине иголок вторичной α -фазы, наблюдаемых в РЭМ. Отметим, что данные РЭМ о средней ширине иголок получены по небольшой выборке – 100 измерений на одном образце, три поля зрения, т.е. метод имеет ограничения на локальность исследования. В данном свете достоинством метода РФА является то, что он характеризует структуру существенно большего объема, чем РЭМ.

Различие между данными РФА и РЭМ для структуры, полученной после старения при температуре 600°C, может быть связано с погрешностью определения ширины иголок методом РЭМ, небольшой статистической выборкой и разной локальностью методов исследования. В программе TOPAS по умолчанию для расчета ОКР по ширине дифракционных линий используется изменяемый K -фактор (фактор формы), по умолчанию равен 0.89 [12, 26]. При наличии большего количества статистических данных можно уточнить K -фактор для структуры определенной морфологии и оценить размеры ОКР, которые характеризуют толщину пластин вторичной α -фазы титана.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о применимости предложенного подхода и могут быть использованы на практике для подбора режима термической обработки и исследования структурно-фазовых превращений, происходящих в высокопрочных титановых сплавах при термической обработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм является достаточно эффективным инструментом получения комплексной информации о структуре материала. С его помощью можно оценить толщину пластин вторичной α -фазы титана в двухфазных титановых сплавах. Преимущество данного метода в том, что он позволяет разделить профиль дифракционных линий на составляющие, в частности учесть вклад первичной и вторичной α -фаз титана, имеющих близкие параметры кристаллической решетки, после чего можно оценить размер кристаллитов

вторичной α -фазы по ширине дифракционных линий. В работе был исследован высокопрочный титановый сплав VST3331 в трех структурных состояниях, различающихся размерами кристаллитов вторичной α -фазы титана. Проведена оценка размеров ОКР вторичной α -фазы методом РЭМ и РФА. Полученные в результате полнопрофильного анализа дифрактограмм средние размеры ОКР вторичной α -фазы титана характеризуют размерный параметр структуры, близкий к толщине пластин вторичной α -фазы, наблюдаемых в РЭМ. Таким образом, полнопрофильный анализ дифрактограмм является эффективным методом, который позволяет оценить среднюю толщину пластин вторичной α -фазы титана в двухфазных титановых сплавах после упрочняющей термической обработки и может быть использован на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hull A.W. // Phys. Rev. 1921. V. 18. P. 88.
2. Burgers W.G., Jacobs F.M. // Cryst. Mater. 1936. V. 94. P. 299.
3. Макквиллэн М.К. Фазовые превращения в титане и его сплавах. М.: Металлургия, 1967. 75 с.
4. Petch N.J. // J. Iron. Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25.
5. Hall E.O. // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. P. 747.
6. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103.
7. Langdon T.G. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 7035.
8. Ivasishin O.M., Markovsky P. E., Matviychuk Y.V. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 457. P. 296.
9. Kalienko M.S., Volkov A.V., Kropotov V.A. et al. Proc. 12th Int. Conf. "Titanium'2011: Science and Technology". Beijing, China, 2011. P. 1303.
10. Kar S.K., Ghosh A., Fulzele N., Bhattacharjee A. // Mater. Charact. 2013. V. 81. P. 37.
11. Du Z., Xiao S., Xu L. et al. // Mater. Des. 2014. V. 55. P. 183.
12. Scherrer P. // Nach. Ges. Wiss. Gottingen. 1918. V. 26. P. 98.
13. Mittemeijer E.J., Scardi P. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. 553 p.
14. Uvarov V., Popov I. // Mater. Charact. 2013. V. 85. P. 111.
15. Uvarov V., Popov I. // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 8300.
16. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: Spectrometry. IV. New York: Plenum Press, 1996. 610 p.
17. Matthew M.N., Witt R.A., True B.W. // Microscopy Today. 2005. V. 13. P. 44.
18. Prima F., Vermaut P., Texier G. et al. // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 645.
19. Savaloni H., Gholipour-Shahraki M., Player M.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2231.

20. Ungár T., Ribárik G., Balogh L. et al. // Scr. Mater. 2010. V. 63. P. 69.
21. Dragomir I.C., Li D.S., Castello-Branco G.A. et al. // Mater. Charact. 2005. V. 55. P. 66.
22. Ungár T., Glavicic M.G., Balogh L. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 493. P. 79.
23. Glavicic M.G., Salem A.A., Semiatin S.L. // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 647.
24. Simm T.H., Withers P.J., da Fonseca J.Q. // Mater. Des. 2016. V. 111. P. 331.
25. Ghosh J., Chattopadhyay S.K., Meikap A.K. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 453. P. 131.
26. TOPAS. v3, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2005.
27. Li T., Ahmed M., Sha G. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 643. P. 212.
28. Barriobero-Vila P., Requena G., Buslaps T. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 626. P. 330.
29. Chen F.W., Xu G., Zhang X.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 702. P. 352.
30. Bruneseaux F., Aeby-Gautier E., Geandier G. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 476. P. 60.
31. Cullity B.D. Elements of X-ray Diffraction. 1956. 514 p.
32. Shi R., Ma N., Wang Y. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 4172.
33. Shi R., Wang Y. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 6006.