

Исследование фазовых изменений массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования

Д. Н. Виноградов, В. Ю. Зуфман, К. А. Шашкеев,
Л. И. Шворнева, К. А. Солнцев

Исследован фазовый состав массивных титановых преформ, полученных окислительным конструированием тонкостенной керамики (ОКТК), отобранных с экспоненциального участка кинетической кривой окисления. Методами рентгено-фазового анализа (РФА) показано, что фазовый состав преформы при температуре окисления в 875°C представляет ряд твёрдых растворов на основе кислорода и азота.

Ключевые слова: окисление титана, диоксид титана, рутил, нитрид титана.

The phase structure of massive titanic preforms received by oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC) that was selected from exponential part of oxidation curve is investigated. X-ray analysis has shown, that the phase structure of preform represents itself a number of solid solutions on the basis of oxygen and nitrogen at temperature of oxidation 875 °C.

Keywords: titanium oxidation, dioxide titanium, rutile, nitride titanium

Введение

Ранее [1] был предложен новый подход к получению керамических изделий сложной формы — ОКТК. Суть его заключается в предварительном формировании из отдельных тонкостенных или волокнистых металлических фрагментов изделий практически любой сложности и последующем прямом окислении этой металлической преформы с получением монолитного керамического изделия, сохраняющего геометрию исходных металлических фрагментов. В дальнейшем предложенный подход был опробован на массивных металлических преформах, толщиной более 1 мм.

Материалы и методы исследования

При окислении массивных титановых преформ на экспоненциальной стадии окисления не были подробно изучены процессы, происходящие в граничном слое металл – оксид, и массиве основного металла. Для выяснения этого вопроса был проведён

эксперимент по окислению серии массивных образцов титана в одинаковых условиях, имеющих форму диска диаметром 61,2 мм и толщиной 10 мм. В целях изучения структурных и морфологических изменений, происходящих в титане на экспоненциальном этапе, были отобраны пять преформ. Время отжига образцов 2 и 13 суток соответствовало начальной и конечной стадии экспоненциального этапа окисления. В качестве промежуточных точек были отобраны преформы, продолжительность нахождения в печи которых равнялась 4, 6, 7 суткам, соответственно. На рис. 1 показано местоположение исследуемых образцов на кинетической кривой окисления.

В качестве материала для исходных образцов был выбран титан марки ВТ1-0. Окисление проводилось при температуре 875°C в печи со свободным доступом атмосферного воздуха. Для РФА были вырезаны образцы в форме куба с гранью в 10 мм.

Ранее [1] было установлено, что на границе раздела металл – оксид со стороны титана наблюдается слой порядка 1 мкм, — твёрдый раствор кислорода в

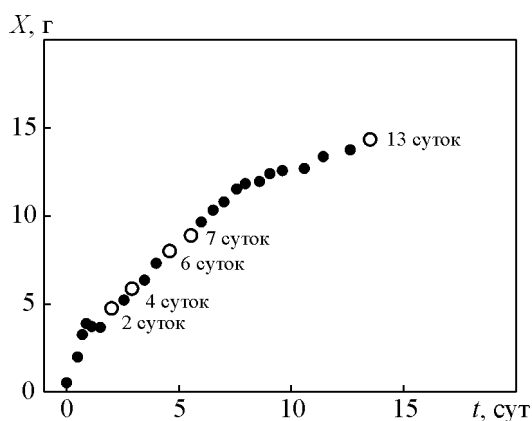


Рис. 1. Кинетика окисления титановой преформы.

титане. После окисления данной серии и раскроя образцов для исследования, на границе металл–оксид был замечен золотистый слой. Для установления фазового состава данного слоя было проведено исследование с помощью дифрактометра XRD–6000 фирмы “Shimadzu” с использованием трубки $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов 2θ от 15 до 80 град. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов) [2].

Для исключения посторонних пиков, принадлежащих стандартному металлическому держателю, решено было проводить съёмку, используя специально изготовленный стеклянный держатель. С учётом глубины кюветы стеклянного держателя, кубы, вырезанные для РФА, были разрезаны на две части. Исследование фазового состава образцов проводили послойно. Для этого после каждой двусторонней съёмки образец шлифовали с двух сторон на глубину 100 мкм при помощи алмазного круга с диаметром зерна 20 мкм и очистке обработанной поверхности спиртом. Шлифовка образцов осуществлялась до момента совпадения фазового состава на обеих поверхностях исследуемых образцов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты проведения РФА на исходном титане марки ВТ1-0 позволили вычислить параметры кристаллической решётки для металла до начала процесса окисления ($a = 2,9553$ и $c = 4,6814$ Å). Отклонение величины параметра a от эталонного значения может быть связано с процессом получения исходных металлических преформ, а именно, с некоторым количеством примесных атомов, внедрённых в кристаллическую решётку. После отделения рутила, нарастающего на поверхности металла,

поверхность металла выравнивали для проведения РФА-исследования. Первые съёмки рентгенограмм, производимые в процессе выравнивания поверхностей, показали на всех образцах наличие следующих фаз: TiO_2 (ведущая фаза), TiO , Ti_2O_3 , а также TiN в подчинённом состоянии для образца время выдержки печи которого составляло 13 суток. Соотношение перечисленных фаз зависело от времени окисления металла в печи. Съёмку дифрактограмм осуществляли до того момента, когда фазовый состав поверхности, обращенной к воздуху, полностью совпадал с фазовым составом металла, находящегося в массиве образца.

Расчёты параметров гексагональной кристаллической решётки проводили по пикам, обладающим максимальной интенсивностью в проведённой съёмке. По результатам рентгенографического исследования были построены графики изменения параметров кристаллической решётки в зависимости от глубины среза. Построение велось по направлению от центра металла к поверхности металл-оксид. Полученные зависимости показаны на рис. 2.

Для образца, выдержанного в печи 2 суток и соответствующего начальной стадии экспоненциального этапа окисления, по результатам РФА, можно сделать вывод, что фазовый состав однороден по всему массиву образца, кроме приповерхностной области раздела металл – оксид. Вычисленные значения параметров кристаллической решётки для массива преформы соответствовали по величине исходному титану марки ВТ-1-0. В приповерхностной зоне шириной порядка 100 мкм ведущая фаза — $\text{TiN}_{0,3}$ (41-1352). Кроме неё, в качестве “следов”, были обнаружены Ti_2O_3 (11-0218) и TiO_2 (21-1276). На поверхности раздела металл – оксид происходил резкий скачок параметров гексагональной кристаллической решётки, до параметров, соответствующих тетрагональной решётке TiO_2 (21-1276). К тому же при исследовании приповерхностного слоя в работе [3] была обнаружена ярко выраженная специфика областей когерентного рассеяния (ОКР), которая может быть связана с высоким значением энергии зарождения новых кристаллов у границы металл – оксид, вследствие чего увеличение толщины слоя определяется в основном ростом первоначально образовавшихся кристаллов, чья конкуренция приводит к возникновению хорошо выраженной текстуры.

Толщина оставшегося массива металла на момент схождения фазового состава на поверхностях исследуемых образцов составила порядка 7,1 мм.

На примере образца, выдержанного в печи 4 суток, очевидно увеличение ширины приповерх-

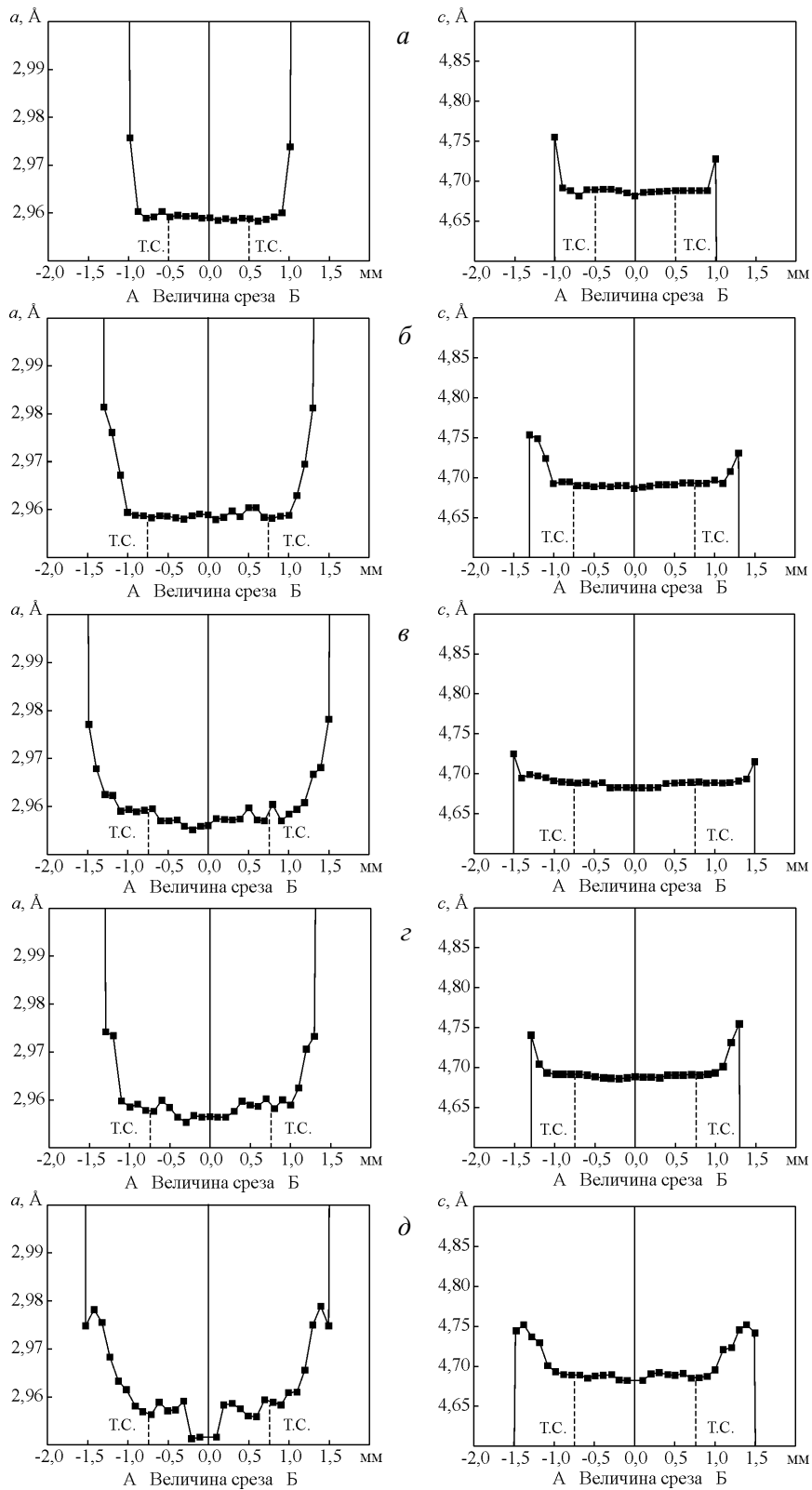


Рис. 2. Параметры решётки a и c для образцов, выдержанных в печи: a – 2 суток, $б$ – 4 суток, $в$ – 6 суток, $г$ – 7 суток, $д$ – 13 суток. Построение графика велось по направлению от центра металла к поверхности. За ноль принят центр образца по оси абсцисс и величина эталонного параметра решётки Ti (44-1294) [2] по оси ординат. А и Б – две половины образца. Т.С. – обозначены точки сходимости фазового состава на исследуемых образцах.

ностной области, ведущей фазой в которой является $TiN_{0,3}$ (41-1352), до 300 мкм. При этом количество фаз Ti_2O (11-0218) и TiO_2 (21-1276) остаётся минимальным. Кроме вышеперечисленных фаз в незначительном количестве также была обнаружена фаза $TiN_{0,26}$ (44-1095). В основном массиве металла величина параметров кристаллической решётки постоянна и соответствует по значению исходному титану. Таким образом можно сделать предположение, что образование нитридных фаз на начальной этапе экспоненциальной стадии окисления приводит к экранированию основного массива металла от проникновения кислорода вглубь образца, вследствие чего изменений параметров кристаллической решётки в центре преформы не наблюдается.

Из указанной выше динамики изменения параметра c , гексагональной кристаллической решётки титана, в процессе окисления на экспоненциальном этапе можно предположить, что не заполненные ионами окислителя октаэдры в решётке титана, образуют колонки, вытянутые вдоль оси c кристалла. Из-за не полного заполнения октаэдров возникают каналы для внедрения ионов окислителя в гексагональную решётку титана. В качестве окислителя для массива металлической преформы выступает азот, глубина проникновения которого в объёме значительно превосходит кислород [3].

Толщина оставшегося массива металла на момент схождения фазового состава на поверхностях исследуемых образцов составила порядка 6,7 мм.

Исходя из изменения величин параметров кристаллической решётки образца, выдержанного в печи 6 суток, становится очевидной перестройка массива преформы без изменения фазового состава. Причиной данного факта может служить перераспределение микродефектов по объёму преформы. Их концентрация становится максимальной в приповерхностной области и уменьшается к центру образца, вследствие чего значение параметров в центре образца приближается к эталонной величине для кристаллической решётки титана (44-1294), согласно банку JCPDS. При этом протяжённость области, ведущей фазой в которой является $TiN_{0,3}$ (41-1352), остаётся неизменной. Данный факт свидетельствует о том, что на данном этапе сохраняются экранирующие свойства нитридного слоя.

Толщина оставшегося массива металла на момент схождения фазового состава на поверхностях исследуемых образцов составила порядка 6,4 мм.

Выявленная на образце, выдержанном в печи 6 суток, тенденция к перестройке основного массива металла замечена и для образца, время отжига в печи которого составляет 7 суток. Различием между двумя

образцами, указанными выше, является динамика изменения значения параметра c в процессе окисления металлической преформы. Величина параметра c к 7 суткам становится постоянной для всего массива не окисленного металла. Это может быть связано с внедрением в освободившиеся вакантные места кристаллической решётки атомов окислителя в результате выхода на поверхность раздела металл – оксид и рекомбинации точечных дефектов (примесные атомы, вакансии).

Проникновение азота внутрь преформы становится возможным видимо по причине того, что приповерхностный нитридный слой теряет экранирующие свойства. Это может быть связано с тем, что растущие кристаллиты новой фазы подвергаются пластической деформации, дроблению и дезориентации, что приводит к уменьшению выраженности текстуры в приповерхностном слое, а также появлению значительных критических напряжений, результатом которых будет появление каналов для транспорта газа внутрь преформы [4].

На поверхности исследуемого образца была обнаружена область шириной порядка 300 – 400 мкм, ведущей фазой в которой по-прежнему является $TiN_{0,3}$ (41-1352), а также Ti_2O (11-0218) и $TiN_{0,26}$ (44-1095) в подчинённом состоянии.

Толщина оставшегося в процессе исследования массива металла на момент схождения фазового состава на поверхностях исследуемых образцов составила порядка 6,2 мм.

Результаты РФА на примере образца выдержанного в печи на протяжении 13 суток, позволили обнаружить, что в центре образца существует область шириной порядка 300 мкм, соответствующая по параметрам кристаллической решётке практически чистого Ti (44-1294), затем располагается область титана порядка 8,5 мм, с решёткой, искаженной атомами внедрившегося окислителя, затем — область шириной 200 мкм по параметрам решётки соответствующая $TiN_{0,26}$ (44-1095), и область, лежащая на поверхности металл – оксид, шириной 300 мкм, была определена как $TiN_{0,3}$ (41-1352). После завершающей нитридной области происходит резкий рост параметров кристаллической решётки до параметров, соответствующих решётке TiO_2 (21-1276). Областей соответствующих низшим оксидам, таким как Ti_2O (11-0218), TiO (89-3074), обнаружено не было. Они были замечены лишь на первых срезах с поверхности (100 – 200 мкм) в качестве “следов”. Наблюдается скачкообразное изменение параметра кристаллической решётки a на протяжении всей области, сохраняющей решётку титана при практически неизменном параметре c .

Толщина оставшегося массива металла на момент схождения фазового состава на поверхностях исследуемых образцов составила порядка 5,5 мм.

Заключение

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что механизм окисления распадается на два процесса: диффузию азота и кислорода в металл и диффузию титана из массива преформы на поверхность. Для построения ионной решётки рутила на поверхности металла с сохранением стехиометрии и электронейтральности такая схема требует одновременной диффузии снизу ионов титана и электронов.

Учитывая сделанное в данной работе предположение относительно влияния на процесс окисления концентрации и расположения в кристаллической решётке точечных дефектов, отметим, что в механизме диффузии играют роль дефекты, концентрация которых может меняться по длине растущих кристаллитов и определять существование градиента концентрации. Другими словами речь идёт о точечных дефектах, возникающих в решётке соединений на основе титана при их отклонении от стехиометрического состава.

Подробный анализ изменения параметров кристаллической решётки в процессе окисления на экспоненциальном этапе позволил выявить, что не заполненные ионами окислителя октаэдры в решётке титана, образуют колонки вытянутые вдоль оси с кристалла, поэтому из-за не полного заполнения октаэдров возникает канал для внедрения ионов окислителя в гексагональную решётку титана.

Переход от экспоненциального закона на кинетической кривой окисления к линейному закону

может быть связан с установлением постоянного, не зависящего от времени градиента концентрации атомов азота и кислорода в объёме титановой преформы. Данное условие соблюдается только в том случае, когда приповерхностный слой, ведущей фазой в котором является $TiN_{0,3}$ (41-1352), теряет свои экранирующие свойства для объёма преформы. Следствием этого является образование градиента концентрации для азота и кислорода по объёму металла.

При этом можно предположить, что в начальный период окисления, когда справедлив экспоненциальный закон, скорость общей абсорбции атомов окислителей уменьшается со временем, что показано установлением градиента концентрации азота в массиве преформы.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 – 2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Литература

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Доклады АН, 2001, т. 378, № 4, с. 492 – 499.
2. JCPDS – International Centre for Diffraction Data.
3. Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Шокодько А.В., Солнцев К.А. Рентгенографическое исследование фазовых изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики. Перспективные материалы, 2010, № 5, с. 57 – 62.
4. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970, 320 с.

Виноградов Дмитрий Николаевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и термической обработки металлов. E-mail: d_n_vinogradov@mail.ru.

Зуфман Валерий Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: vyuz@yandex.ru.

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: ksoltsev@mtu-net.ru.

Шашкеев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии. E-mail: shaskon@yandex.ru.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик, директор. Ведущий специалист в области неорганической химии, керамических материалов, окислительного конструирования тонкостенной керамики, получения высокопористых покрытий и катализаторов на блочных носителях. E-mail: ksolntsev@mtu-net.ru.