

Исследование изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила, в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики, по данным рентгенофазового анализа

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

Исследован фазовый состав массивных титановых преформ, полученных окислительным конструированием тонкостенной керамики (ОКТК). Методом 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) 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 преформ практически любой сложности и последующем прямом окислении 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 для получения монолитного рутила не были изучены процессы, происходящие в граничном слое металл–оксид и массиве основного металла. Для этого был

проведён эксперимент по окислению в одинаковых условиях серии массивных образцов титана, имеющих форму диска диаметром 61 мм и толщиной 10 мм. В целях изучения фазовых изменений, происходящих в титане, были отобраны образцы с

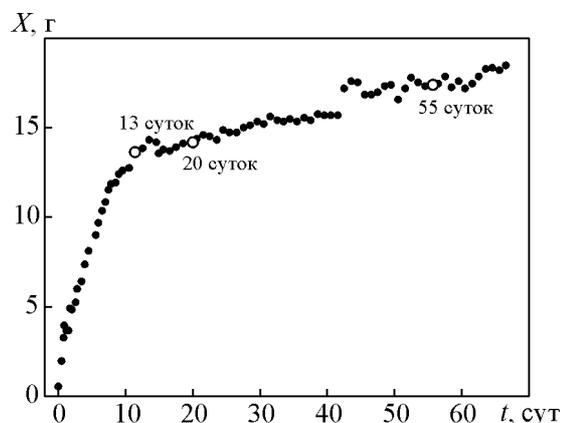


Рис. 1. Кинетика окисления титановой преформы.

различных этапов окисления на кинетической кривой рис. 1 (время нахождения в печи 13, 20, 55 суток). В качестве материала для исходных образцов был выбран титан марки ВТ1-0. Окисление проводили при температуре 875°C в печи со свободным доступом лабораторного воздуха. Для РФА были вырезаны образцы в форме куба с гранью в 10 мм [1].

Установление фазового состава окисленного слоя поверхности преформы, после отделения керамики, проводили с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы "Shimadzu" с использованием трубки CuK_α -излучения в интервале углов от 15 до 80°. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов) [2]. Для исключения посторонних пиков, принадлежащих стандартному металлическому держателю, было решено 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 подвергали шлифовке с двух сторон на глубину 100 мкм при помощи алмазного круга и очистке обработанной поверхности спиртом. Шлифовку образцов осуществляли до момента выявления совпадения фазового состава на обеих поверхностях исследуемых образцов. Расположение образца по отношению к рентгеновским лучам строго контролировали. В результате проведённых съёмок накоплена база данных, состоящая более чем из 200 дифрактограмм. При описании результатов эксперимента были использованы только рентгенограммы, демонстрирующие значительные изменения, происходящие в массиве титановой преформы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Сопоставление исходного монолитного титана марки ВТ-1-0 с эталонным порошком, представленное на рис. 2, показало полное соответствие местоположений рефлексов и величин интенсивностей при сравнении их с гексагональной кристаллической модификацией стандартного образца титана с хаотическим распределением частиц в анализируемой пробе (JCPDS, № 44-1294). Дифрактограмма поверхности исходного монолитного образца титана, использованного для эксперимента при практически полном совпадении местоположений пиков, существенно отличается по соотношению величин интенсивностей. Максимальная величина интенсивности отражения для порошкообразного образца

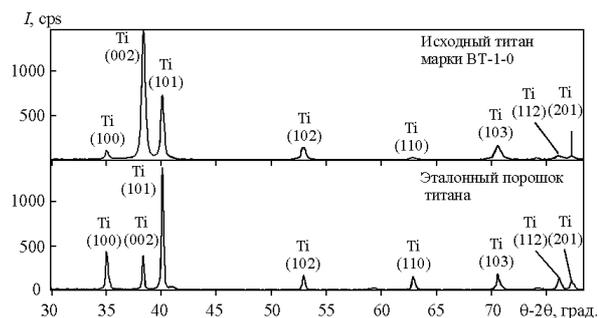


Рис. 2. Сопоставление исходного монолитного титана марки ВТ-1-0 с эталонным порошком.

соответствует отражению (101) с межплоскостным расстоянием $d \sim 2,24 \text{ \AA}$, а монолитного образца отражению (002) с $d \sim 2,34 \text{ \AA}$. Кроме того полуширина пиков (β) монолитного образца примерно в 2 раза больше, чем у порошкообразного титана, и составляет $\beta \sim 0,36$ (2θ , град.) против $\beta \sim 0,16$ (2θ , град.). Данные свидетельствуют о том, что в исходном образце в результате технологического процесса получения возникает текстура, проявляющаяся в ориентированном процессе роста кристаллитов, что сказывается на увеличении отражения (002) и уширении пиков (рост напряжений) у исходных образцов монолитного титана.

РФА поверхности окисленных образцов выявил очевидное изменение фазового состава в зависимости от срока выдержки образца в печи. Основной фазой на поверхности образцов является оксид титана в форме рутила TiO_2 (JCPDS, № 21-1276), кроме того, на образцах, термообработанных в течение 20 и 55 суток, проявляются TiN (JCPDS, № 65-0414) и Ti_2O (JCPDS, № 11-0218). Однако вопреки ожиданиям дальнейшего увеличения интенсивности пиков TiO_2 в зависимости от продолжительности времени окисления не происходит, так как фазовое соотношение начинает смещаться в сторону увеличения количества TiN . Кажущееся противоречие легко устраняется, если предположить, что при выдержке в 13 суток образуется более однородный и плотный слой рутила, чем на последующих образцах, что приводит к экранированию глубины металла от проникновения рентгеновских лучей. Проявление фаз TiN и TiO_2 , на более поздних этапах окисления является следствием того, что слой рутила разрушается, таким образом фазы, находящиеся под ним, регистрируются РФА, причём содержание TiN по отношению к рутилу резко возрастает при увеличении времени окисления до 55 суток (рис. 3). Оксидитриды в кристаллическом виде на исследуемых образцах обнаружены не были.

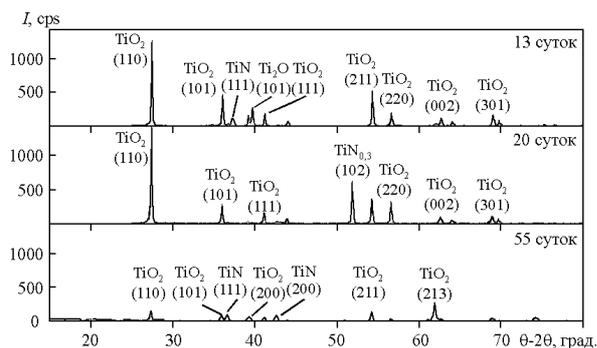


Рис. 3. Изменение фазового состава поверхности образцов в зависимости от времени выдержки в печи.

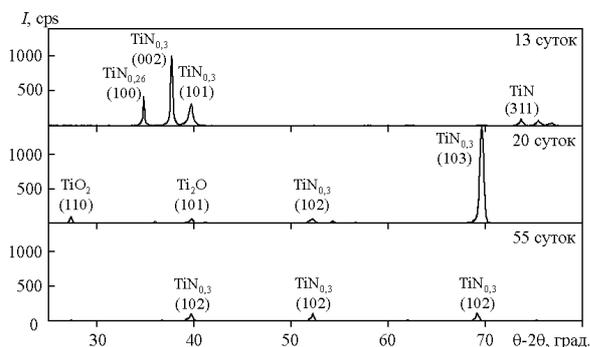


Рис. 4. Изменение фазового состава окисленной поверхности образцов в зависимости от времени выдержки в печи, после снятия шлифованием слоя толщиной 200 мкм.

Указанный выше факт образования нитридных фаз в преформах в процессе термообработки находит подтверждение при проведении анализа рентгенограмм, снятых после осуществления первого среза (снято шлифованием 100 мкм) со стороны окисленной поверхности титановых преформ (рис. 4). На приведённом рисунке видно, что количество TiN по отношению к TiO_2 растёт с увеличением времени выдержки и становится соизмеримым по количеству с рутилом. Кроме того на некоторых дифрактограммах фиксируются фазы со структурой $\text{TiN}_{0,3}$ (JCPDS, № 41-1352) и Ti_2O , которые при последующем движении в глубь массива металла становятся преобладающими для всех исследуемых образцов. Структура образованных фаз идентична титану гексагональной модификации, но наблюдается смещение межплоскостных расстояний (d) в область меньших углов, что особенно заметно в области $2\theta = 69,5 - 71$ град. Из вышесказанного можно сделать вывод, что атомы азота наравне с атомами кислорода в процессе окисления формируют свои собственные кристаллические образования в массиве титановой преформы. При этом одновременное сосущество-

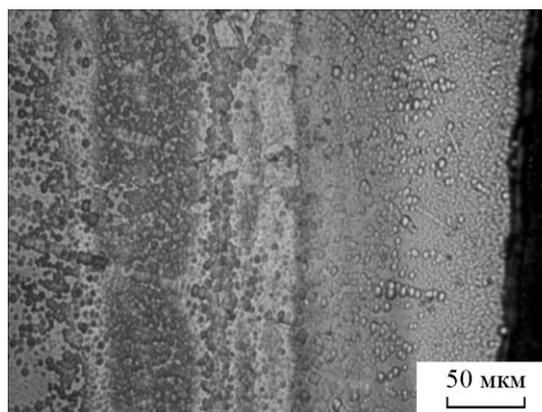


Рис. 5. Микрофотография перпендикулярного шлифа образца, выдержанного в печи 20 суток.

вание нитридных и оксидных фаз свидетельствует об избирательном характере взаимодействия титана (рис. 4).

На дифрактограмме образца, выдержанного в печи 20 суток, видна текстура, отличная от текстуры исходного металла по направлению отражения в виде многократного усиления отражения (103) (рис. 4), что связано с образованием направленных препятствий в виде макродефектов (пор и трещин), обуславливающих ориентировку частиц в одном направлении за счёт формирования частиц новой фазы (рис. 5).

Анализ массива окисленных титановых преформ выявил снижение степени закристаллизованности как в центре образцов при увеличении времени выдержки в печи, так и в объёме отдельно взятого образца в зависимости от величины среза по направлению от центра образца к границе раздела металл – оксид (рис. 6, 7). Данный факт может свидетельствовать о том, что в процессе окисления образуется большое количество дефектов (включая трещины и поры), а также о формировании бесструктурной аморфной массы, размер частиц которой составляет порядка нескольких нм. Причём вполне вероятно, что такие очень мелкие частицы состоят из отдельных атомов “чистого титана”, которые при внедрении атомов азота, проникающих в массив преформы, превращаются в области когерентного рассеяния (ОКР), преимущественно сопутствующие макродефектам, с размером частиц более 10 нм, рентгенографически воспринимаемые как кристаллические образования нитридной фазы. При этом структура титана была получена только в центральной области образца, выдержанного в печи 13 суток, шириной порядка 400 мкм. У образцов с временем окисления 20 и 55 суток данная область состояла из нитридной фазы со структурной формулой $\text{TiN}_{0,26}$ (JCPDS, № 44-1095).

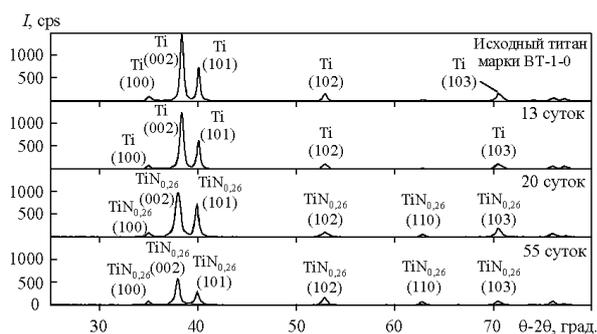


Рис. 6. Снижение степени закристаллизованности центральной зоны массивных титановых преформ, в зависимости от времени выдержки в печи.

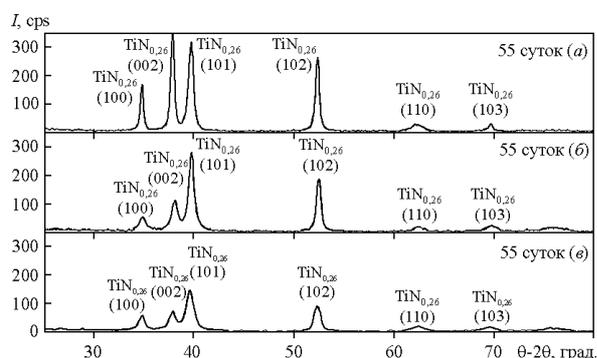


Рис. 7. Снижение степени закристаллизованности массива образца в зависимости от толщины сошлифованного массива металлической преформы по направлению от центра образца к границе раздела металл – оксид на примере образца, выдержанного в печи в течение 55 суток.

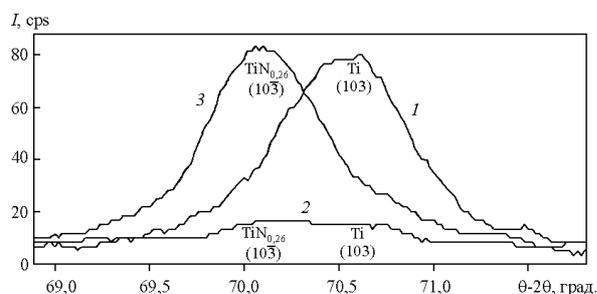


Рис. 8. Переходная зона Ti – TiN_{0,26} на примере образца, выдержанного в печи в течение 55 суток в зависимости от толщины сошлифованного металла по направлению от центра металлической преформы к поверхности раздела металл – оксид: 1 – 100 мкм, 2 – 200 мкм, 3 – 300 мкм.

Данный результат даёт возможность для уточнения модели механизма окисления титана в процессах ОКТК, предложенной в работе [3], которая предлагает в качестве объяснения причины синтеза рутила процесс встречной диффузии атомов титана через К-слой в С-слой и далее через образовавшийся

оксид к границе оксид – воздух, и атомов кислорода через слой оксида в С-слой. При этом синтез рутила происходит как на внешней поверхности оксидного слоя, так и в С-слое, а главным лимитирующим фактором процесса синтеза является скорость поступления в С-слой атомов титана.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы: 1) Наличие точки бифуркации на кинетической кривой окисления объясняется, помимо прочих указанных в работе [3] факторов, накоплением азота и образованием структуры на основе нитрида титана в объёме преформы. Формирование нитридной фазы, обладающей большим количеством дефектов структуры атомарного порядка, приводит к появлению достаточного для продолжения процесса окисления количества вакантных незапятнанных узлов (дырок) и внедрённых междоузельных атомов.

2) Диффузия атомов титана из объёма массивной титановой преформы на поверхность раздела металл – оксид экспериментально подтверждена для случая окисления массивных образцов титана в процессах ОКТК. Причём активный выход атомов из объёма преформы на поверхность начинается только после насыщения центральной области преформы азотом до структурной формы TiN_{0,26}, обнаруженной на сроках выдержки в 20 и 55 суток, которая является основной фазой в центре массива образца на данных этапах окисления.

3) Процессы ОКТК обусловлены встречной диффузией атомов титана, кислорода, а также азота через массив образующегося диоксида титана.

На рис. 8 зафиксировано редкое сочетание сосуществования двух фаз металлического Ti и TiN_{0,26}. Данный факт интересен тем, что зона перехода металлического титана в твёрдый раствор азота в титане имеет малую протяжённость и зафиксировать её в условиях данного эксперимента сложно. Искажения решётки, возникающие за счёт дефектов, охватывают объём в несколько кристаллических ячеек. Непрерывные во времени мгновенные смещения атомов в узлах кристаллической решётки из положения равновесия образуют центры колебаний атомов, формирующих в пространстве правильную решётку.

Смещения, полученные в данной работе, носят статистический характер и соответствуют фиксированному для определённого момента времени состоянию решётки, расстроенной тепловым движением. В то же время центры тепловых колебаний атомов деформированной решётки закреплены в пространстве, но уже не образуют правильной кристаллической решётки.

Скачкообразный характер фазового превращения и протяжённость изменённых участков в массиве преформы были выявлены при расчете параметров кристаллической решётки. В поверхностных слоях на границе металл – воздух основной и практически единственной кристаллической составляющей является $TiN_{0,3}$, ширина области которой изменяется в процессе окисления от 300 до 600 мкм, для образцов, выдержанных в печи 13 и 55 суток, соответственно. Следующая область, ведущей фазой в которой является $TiN_{0,26}$, на всех образцах имеет практически одинаковую протяжённость, равную 200 – 300 мкм. И, наконец, область титана в процессе термообработки постоянно уменьшается [4].

Заключение

Рентгенографическое изучение фазового состава окисленных массивных титановых преформ выявило следующее:

Образование слоя оксида титана в виде рутила, толщина которого зависит от времени пребывания в печи. Кроме рутила зафиксированы и другие кристаллические образования типа Ti_2O , $TiN_{0,3}$ и TiN . Оксинитридов обнаружено не было.

Фазовое соотношение TiO_2 и TiN с увеличением времени выдержки преформы в печи с 13 до 55 суток смещается в сторону увеличения количества последнего. Образование оксида либо нитрида титана свидетельствует об избирательном характере внедрения ионов N^- и O^{-2} , а структурная формула об определённом количестве внедрённых атомов, стабилизации той или иной структуры.

Соединения типа Ti_2O и $TiN_{0,3}$ имеют гексагональную кристаллическую решётку, такую же, как и у исходного титана, с внедрёнными в неё атомами кислорода либо азота и отличаются друг от друга лишь параметром элементарной ячейки. Расчёт параметров элементарной ячейки показал принадлежность фазы, обнаруженной после снятия шлифованием 100 мкм с поверхности образца, выдержанного в печи 20 и 55 суток, к нитриду титана со структурной формулой $TiN_{0,3}$ [4]. Это кристаллическое образование имеет наибольшую протяжённость по глубине преформы и наибольшую устойчивость по структурной формуле. В то же время относительная стабильность по параметрам элементарной ячейки не исключает возможность частичного замещения атомов азота на кислород, время пребывания которого в данной структуре ограничено, то есть атом кислорода не закрепляется

в ячейке и способен мгновенно уступить позицию другому атому или вакансии.

Структура $TiN_{0,3}$ также стабилизирует кристаллическую массу объёма преформы, которая постепенно убывает с увеличением времени пребывания в печи. Формирование структуры $TiN_{0,3}$ сопутствует макродефектам в металле, возникающим в глубине преформы (трещины, поры). Об этом наглядно свидетельствует зафиксированная текстура, связанная с тем, что макродефекты по форме и протяжённости постоянно видоизменяются, что отражается на дифрактограммах. Интенсивность и число отражений семейства $\{10n\}$, что является косвенным подтверждением того, что формирование ОКР порядка 5 – 10 нм сопутствует именно макродефектам. Кроме того внедрение определённого количества атомов азота способствует формированию ОКР, которые воспринимаются как кристаллические образования.

Выявлено также наличие аморфизированной массы, в которую входят все имеющиеся в заготовках дефекты, в том числе поры, обнаруженные практически во всём исследованном объёме, особенно при выдержке в 55 суток, а также частицы металла, которые имеют размеры ОКР меньше нескольких единиц нм. Потеря кристаллической массы титана также чётко прослеживается по центру металла при выдержке в 13 и 20 суток, а при 50 сутках — на всей протяжённости исследуемого образца. Кроме того, по мере уменьшения размера макродефектов и неявно выраженной их направленности проявляется доминантное стремление кристаллитов типа $TiN_{0,3}$ к хаотическому распределению ОКР, что непосредственно связано с образованием пор и других дефектов в объёме преформы, а также их хаотическим распределением. Тем не менее степень закристаллизованности на границе $Ti - TiN_{0,26}$ сопоставима с исходным образцом, но величина кристаллической массы металлического Ti значительно снижается в процессе окисления массивной титановой преформы, что вписывается в существующие представления о продвижении атомарных частиц в свободном состоянии в титане в момент высокотемпературного перехода гексагональной ячейки в кубическую, которое указывает лишь на частичное восстановление кристаллической массы после охлаждения.

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. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной

4. керамики при нагреве массивных титановых преформ. Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 2, с. 1 – 6.
4. 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. 5 – 9.

***Виноградов Дмитрий Николаевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области металловедения 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: vuz@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: ksolntsev@mtu-net.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.*