

05

Влияние аллотропического перехода в титане на его энергию межатомного взаимодействия

© В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: vladimir.betekhtin@mail.ioffe.ru, Maria.Narykova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2017 г.

Изучение и анализ зависимости долговечности от напряжения и температуры свидетельствуют об изменении энергии межатомного взаимодействия при аллотропическом переходе в титане. Для объемноцентрированного β -Ti (при температуре $T > 1155$ К) эта энергия ≈ 485 кДж/моль, что хорошо совпадает с теплотой сублимации титана, а для гексагонального плотноупакованного α -Ti ($T < 1155$ К) ≈ 305 кДж/моль. Рассмотрены литературные данные, подтверждающие сделанные в данной работе выводы.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44870.16753

Титан и сплавы на его основе имеют в настоящее время широкую сферу практического применения. Поэтому проблема прогнозирования прочности и механической стабильности титана достаточно актуальна [1–5].

Согласно кинетическому подходу к прочности [6], важное значение для решения этой проблемы имеет изучение зависимости долговечности (времени τ с момента нагружения до разрушения материала) от величины напряжения (σ) и температуры (T). Анализ этой зависимости позволяет получить информацию о физической природе процесса, ведущего к потере механической стабильности и разрушению. Для широкого круга материалов (металлы, композиты, полимеры и т.д.) в определенном интервале внешних σ и T эта зависимость имеет вид [6]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(U_0 - \frac{\gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; τ_0 для всех твердых тел $\approx 10^{-13}$ с, совпадая с периодом тепловых колебаний атомов; множитель при

напряжении γ является единственным структурно-чувствительным коэффициентом уравнения (1).

Особо важное значение при анализе уравнения (1) имеет величина начального (до приложения σ) энергетического барьера U_0 . Установлено, что для всех изученных металлов величина U_0 хорошо совпадает со значениями теплот их сублимации, которая является количественной характеристикой межатомного взаимодействия. Для каждого металла значение U_0 , как и теплота сублимации, оказалось постоянной величиной, не зависящей от его структурного состояния (размера зерен, содержания примесей и т.д.) [6].

Титан, как и ряд важных для современной техники металлов (Co, Zr, Fe), при изменении температуры испытывает аллотропические превращения, которые могут заметно влиять на его свойства, в частности на энергию связи между атомами.

Целью данной работы являлась оценка величины U_0 и, следовательно, энергии межатомного взаимодействия для титана с решеткой объемноцентрированного куба (ОЦК, Ti при $T > 1155$ К) и гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ, Ti при $T < 1155$ К).

Исследования проводили в основном на техническом титане ВТ1-0 с содержанием примесей $\approx 0.28\%$. Лишь для β -Ti был использован, помимо ВТ1-0, более чистый иодидный Ti (99.9%).

Механические испытания проводились при одноосном растяжении в режиме ползучести в диапазоне изменения долговечности более шести порядков (от 10^{-1} до $3 \cdot 10^5$ s; методика измерения малых < 1 s долговечностей приведена в [6]). Следует отметить, что необходимым условием корректной оценки энергии активации из феноменологических данных является тождественность тех элементов структуры, которые оказывают доминирующее влияние на долговечность в образцах, испытываемых при разных σ и T [7]. В данной работе таким структурным элементом являлся размер зерен. Для его стабилизации все образцы перед испытанием на долговечность отжигались при T , превышающей максимальную T опыта. Так, образцы α -Ti отжигались при 925 К в течение 40 h. Образцы β -Ti отжигались при 1323 К в течение 1 h. Отжиг и последующие испытания на долговечность проводились в условиях вакуума.

Рассмотрим сначала экспериментальные данные, полученные для α -Ti. На рис. 1 показаны зависимости долговечности от напряжения и температуры. Видно, что в координатах $\lg \tau - \sigma$ (при разных $T = \text{const}$)

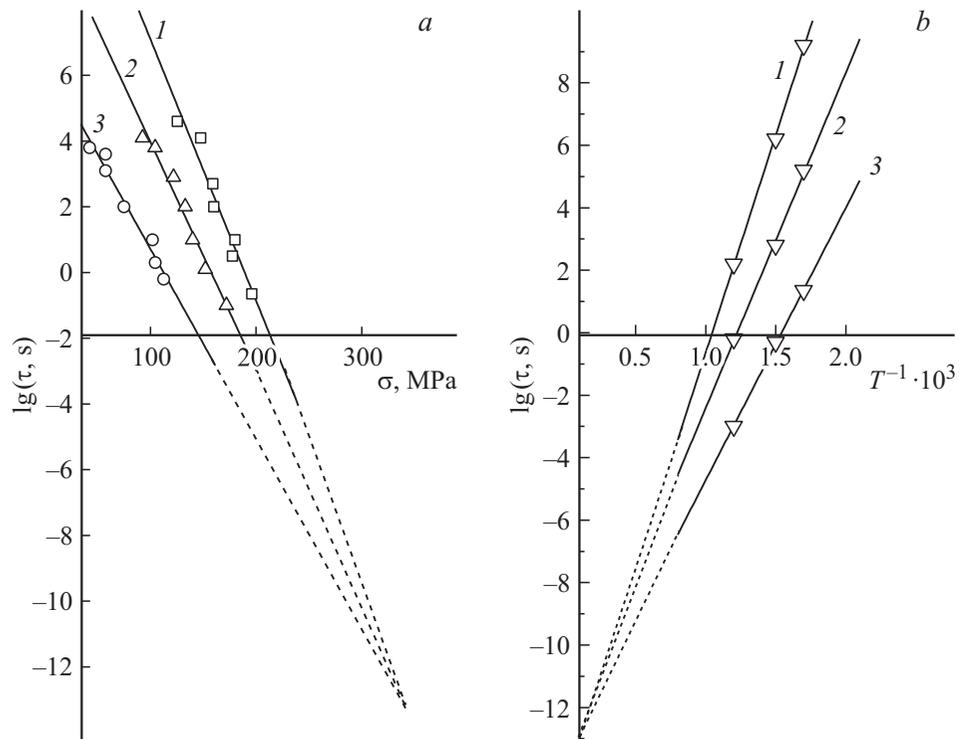


Рис. 1. Зависимость долговечности α -Ti от: *a* — напряжения (1 — $T = 573$ К, 2 — $T = 673$ К, 3 — $T = 823$ К); *b* — обратной температуры (1 — $\sigma = 55$ МПа, 2 — $\sigma = 125$ МПа, 3 — $\sigma = 175$ МПа).

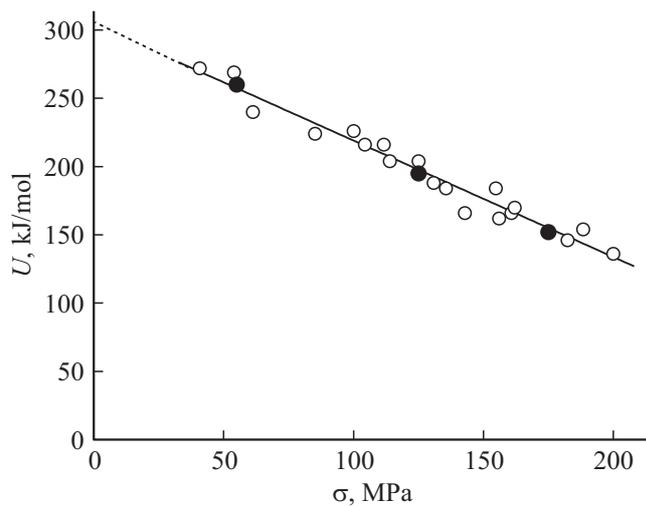


Рис. 2. Зависимость энергии активации от напряжения для α -Ti.

и в координатах $\lg \tau - 1/T$ (построенных на основании данных рис. 1, *a* при разных $\sigma = \text{const}$) зависимости $\lg \tau$ от σ и $1/T$ представляют все прямых линий, сходящихся при экстраполяции в полюсе. При этом, как и следовало из [6], полюс в координатах $\lg \tau - 1/T$ лежит на оси ординат, совпадая по своей величине с периодом тепловых колебаний атомов в твердом теле.

Последнее свидетельствует о выполнении формулы $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U(\sigma)}{kT}\right)$. Для определения зависимости U от σ из рис. 1, *b* вычисляются значения U для трех σ значений σ и строится зависимость U от σ . Видно (рис. 2), что эта зависимость линейна (черные точки на рис. 2). Убедившись в выполнении уравнения (1), зависимость U от σ можно построить на основании всех экспериментальных значений напряжения σ , приведенных на рис. 1, *a*. Действительно, из уравнения (1) следует, что $U = kT \lg \frac{\tau}{\tau_0}$. Зная τ , T , для каждой экспериментальной величины σ можно (с учетом $\tau_0 = 10^{-13}$ s) вычислить значение U . Полученная зависимость U от σ (светлые точки) также приведена на рис. 2. Линейный ход этой зависимости через большую совокупность точек позволяет путем небольшой экстраполяции на ось $\sigma = 0$ доста-

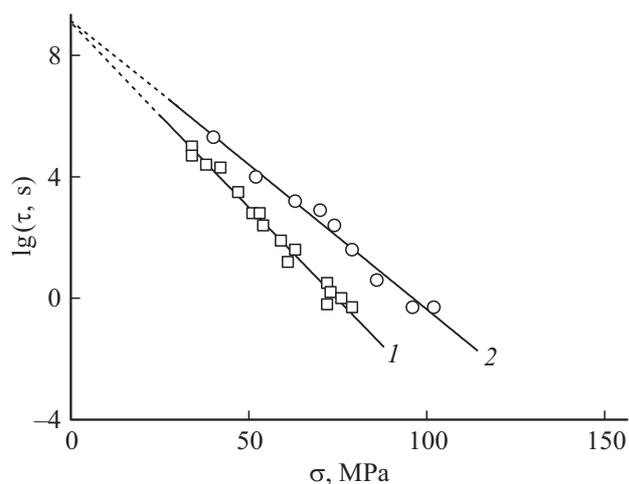


Рис. 3. Временные зависимости прочности при постоянной температуре $T = 1223$ К: 1 — Ti (99.9%) иодидный, отжиг 1323 К, 1 h; 2 — Ti (99.2%) BT1-0, отжиг 1323 К, 1 h.

точно оценить величину U_0 . Оказалось, что значение U_0 для α -Ti ≈ 305 kJ/mol.

Рассмотрим экспериментальные данные, полученные для β -модификации титана. На рис. 3 приведены зависимости долговечности от напряжения при постоянной температуре для разного по чистоте титана. Видно, что в координатах $\lg \tau - \sigma$ эти зависимости линейны, т. е. могут быть представлены уравнением

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma), \quad (2)$$

где коэффициент α связан с наклоном зависимости $\lg \tau - \sigma$, а коэффициент A определяется при экстраполяции этой зависимости на ось ординат при $\sigma = 0$.

Уравнение (2) является частным случаем более общей зависимости (1) [6]. Сопоставление уравнений (1) и (2) показывает, что $A = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$ и, следовательно, $U_0 = kT \lg \frac{A}{\tau_0}$. Таким образом, величину U_0 можно вычислить из анализа данных по временной зависимости, полученной при одной температуре (при обязательном условии

выполнения рассмотренных выше требований для корректной оценки энергии U_0). Из рис. 3 видно, что величина A и, следовательно, U_0 для двух марок титана одинакова, численное значение U_0 оказалось ≈ 484 kJ/mol. Это значение хорошо совпадает с энергией сублимации титана (480 kJ/mol), являющейся одной из важных энергетических характеристик межатомного взаимодействия. Как уже отмечалось, энергия сублимации не зависит от исходного состояния металла, в том числе от его чистоты. Равенство величин A и, следовательно, U_0 для титана с разным содержанием примесей также свидетельствует в пользу „межатомной“ природы величины U_0 .

Таким образом, если величина U_0 в уравнении (1) является одной из количественных характеристик межатомного взаимодействия, то полученные для титана данные свидетельствуют о существенном уменьшении энергии межатомных связей при аллотропическом переходе из ОЦК- в ГПУ-решетки.

Имеются также дополнительные аргументы, подтверждающие этот вывод. Известно, что межатомное взаимодействие связано с валентными электронами, которые для металлов коллективизированы. С этой точки зрения одной из важных количественных характеристик межатомного взаимодействия в металлах является энергия коллективного колебания валентных электронов (энергия плазмона E_{pl}), которая достаточно точно оценивается из экспериментальных данных по неупругому рассеянию быстрых электронов [8,9] и определяется эффективной электронной концентрацией (долей электронов, участвующих в межатомном взаимодействии) [9–12]. В [12] показано, что для металлов первых трех периодов таблицы Менделеева имеется четкая корреляция между энергией плазмона и одной из наиболее надежных (также энергетической) характеристик межатомного взаимодействия — теплотой сублимации; для металлов с полиморфными превращениями эта корреляция усложняется. К сожалению, в литературе нет данных по E_{pl} для двух решеток титана. Однако для Co, в котором имеет место аллотропический переход решетки ГПУ в гранецентрированную (ГЦК), установлено, что при переходе происходит увеличение E_{pl} на 20% [11]. Учитывая, что в титане полиморфный переход связан (в отличие от Co) с изменением координационного числа, можно ожидать, что изменение E_{pl} при переходе ГПУ–ОЦК может быть еще больше.

В определенной степени межатомное взаимодействие характеризуется также плотностью состояний на уровне Ферми. Теория [13] и ее

экспериментальное подтверждение [14] показывают, что при переходе ГПУ–ОЦК в титане плотность состояний растет в 2 раза. Наконец, оценки, проведенные в [15], показали, что температура плавления (которая также зависит от межатомного взаимодействия) для β -Ti на 200 К выше, чем для α -Ti.

Полученный в работе вывод об изменении энергии межатомного взаимодействия при полиморфном переходе в титане может оказаться полезным как при анализе природы механотермической стабильности высокопрочного наноструктурного Ti, приготовленного разными методами интенсивной пластической деформации [16–19], так и при выборе сплавов титана, содержащих ГПУ- и ОЦК-решетки. Следует, однако, отметить, что для сложных сплавов β -Ti, полученных за счет легирования большим количеством элементов разных периодов таблицы Менделеева (Nb, Mo, Zr и др.), для оценки энергии межатомного взаимодействия помимо эффективной электронной концентрации необходимо, вероятно, учитывать ряд других факторов (например, степень направленности и жесткости электронных конфигураций, экранирующее влияние внутренних электронов и т. д.).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-30010).

Список литературы

- [1] *Hyun C.Y., Kim H.K.* // Rev. Mat. Sci. 2011. V. 28. N 1. P. 69–75.
- [2] *Kral P., Dvorak J., Sklenicka V.* et al. // J. Mat. Sci. 2013. V. 48. N 13. P. 4789–4795.
- [3] *Wang Q., Yin Y., Sun Q.* et al. // Mater. Res. 2014. V. 29. P. 569–577.
- [4] *Edalati K., Daio T., Arita M.* et al. // Acta Mater. 2014. V. 68. P. 207–213.
- [5] *Banerjee D., Williams J.C.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 844–879.
- [6] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая прочность твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [7] *Бетехтин В.И.* // Проблемы прочности и пластичности твердых тел. К 100-летию акад. Н.Н. Давиденкова. Л.: Наука, 1979. С. 155–166.
- [8] *Fisher E.S., Dever D.* // Acta Metal. 1970. V. 18. P. 205–269.
- [9] *Бакулин Е.А., Балабанова Л.А., Бредов М.М.* // ФТТ. 1970. Т. 12. С. 72–76.
- [10] *Wehenkel C., Gauthier B.* // Phys. Stat. Sol. B. 1974. V. 64. P. 515–521.
- [11] *Бакулин Е.А., Балабанова Л.А., Бредов М.М.* // ФТТ. 1973. Т. 15. С. 2200–2202.

- [12] Бакулин Е.А., Бетехтин В.И. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 3506–3508.
- [13] Snow E.C., Waber J.T. // Acta Met. 1969. V. 17. P. 623–630.
- [14] Ho I.C., Collings E.W. // Phys. Lett. F. 1969. V. 29. P. 206–208.
- [15] Ardell A.J. // Acta Met. 1963. V. 11. N 6. P. 590–597.
- [16] Dvorak J., Sklenicka V., Betekhtin V.I. et al. // Mat. Sci. Eng. A. 2013. V. 584. P. 103.
- [17] Москаленко В.А., Бетехтин В.И., Кардашев Б.К. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1539–1545.
- [18] Бетехтин В.И., Dvorak J., Кадомцев А.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 58–63.
- [19] Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Sklenicka V. и др. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 1. С. 66–71.