

05

## Кристаллографические особенности структуры $\alpha$ -фазы гафния и сплавов гафний–титан

© Ю.В. Хлебникова, Д.П. Родионов, Л.Ю. Егорова, Т.Р. Суаридзе

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия  
e-mail: Yulia\_kh@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2018 г.)

Изучены структура кристалла гафния, претерпевшего в процессе постепенного охлаждения  $\beta \rightarrow \alpha$  (ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ) полиморфное превращение, и структура сплавов  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  и  $\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{70}$ , сформировавшаяся в разных кинетических условиях реализации полиморфного превращения. Показано, что структура  $\alpha$ -фазы литого гафния состоит из рейкообразных кристаллов, сгруппированных в пакеты. Разориентировка между рейками в пакете не превышала 1 deg. Сплавы  $\text{Hf-Ti}$  в литом состоянии имели смешанную структуру, состоящую из кристаллов  $\alpha$ -фазы нескольких морфологических типов. После закалки в сплавах  $\text{Hf-Ti}$  сформирована структура пакетного мартенсита. В каждом пакете присутствовали рейки нескольких кристаллографических ориентаций, причем не выявлено закономерного чередования реек разных ориентаций в пакете. Независимо от скорости охлаждения сплавов  $\text{Hf-Ti}$  при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в пределах зерна исходной  $\beta$ -фазы реализован одинаковый набор ориентировок  $\alpha$ -фазы. Разориентировка элементов субструктуры в пределах кристалла  $\alpha$ -фазы в исследованных сплавах  $\text{Hf-Ti}$  достигла  $\sim 5.0$  deg, для литого состояния и  $\sim 2.2$  deg после закалки.

DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46968.86-18

### Введение

Гафний относится к элементам IVB группы периодической системы Менделеева наряду с титаном и цирконием. Металлический гафний применяется в основном для изготовления стержней ядерных реакторов и в качестве боксов для хранения радиоактивных материалов. Учитывая особенности основного применения гафния, работы по исследованию механических свойств, структуры и текстуры гафния являются актуальными в свете перспективности использования этого материала в конструкциях регулирующих элементов атомных реакторов. Существует ряд публикаций, посвященных изучению механических свойств и текстуры гафния, а также возможности выращивания высокочистых монокристаллов тугоплавких переходных металлов, в том числе гафния [1–4]. Однако кристаллографические особенности структуры  $\alpha$ -фазы в этих работах не обсуждаются.

Сплавы титана, легированные гафнием, имеют более широкий спектр применения, чем чистый гафний. Сплавы  $\text{Ti-Hf}$  применяются в судостроении при производстве деталей судовых двигателей. По антикоррозионной стойкости гафний превосходит титан, поэтому гафний добавляют в титановые сплавы, из которых изготавливают детали реактивных двигателей [5].

Гафний химически и структурно близок к титану и имеет с ним неограниченную растворимость как в  $\alpha$ - так и в  $\beta$ -модификациях. При любой концентрации титана в гафнии  $\beta$ -фаза не фиксируется закалкой, а претерпевает  $\beta \rightarrow \alpha$  (ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ) полиморфное превращение. При добавлении в гафний титана температура полиморфного

превращения снижается от  $\sim 1740^\circ\text{C}$  для чистого гафния до  $\sim 800^\circ\text{C}$  при содержании 70–80 at.%Ti [6].

В работах [7,8] при исследовании структуры, образующейся в монокристаллах чистого иодидного титана, было показано, что в процессе перестройки  $\beta \rightarrow \alpha$  (ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ) монокристалл превращается в псевдомонокристалл, состоящий из кристаллографически закономерных групп ориентировок кристаллов  $\alpha$ -фазы — пакетов. Структура  $\alpha$ -фазы при этом существенно зависит от скорости охлаждения в интервале температур полиморфного перехода. При больших скоростях охлаждения в титане формируется структура пакетного мартенсита [8]. В гафнии из-за высокой температуры полиморфного превращения ( $\sim 1740^\circ\text{C}$ ) не удается реализовать охлаждение со скоростями, необходимыми для образования мартенсита в массивном образце, поэтому образование  $\alpha$ -фазы в чистом гафнии контролируется диффузионными процессами.

В современной научной литературе достаточно подробно обсуждаются структурные и фазовые превращения в большой группе сплавов  $\text{Ti-Me}$  с достаточно малым содержанием легирующего элемента, как правило, менее 10 at.% [9–11]. В современной научной литературе структурный аспект ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ превращения в гафнии и сплавах гафний–титан систематически не изучен, в частности, практически не обсуждался вопрос о влиянии термо-кинетических условий реализации  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода на морфологию и кристаллогеометрию образующейся  $\alpha$ -фазы.

В настоящей работе проводится сравнительный анализ структуры литого гафния и двух сплавов системы  $\text{Hf-Ti}$  в литом и закаленном из  $\beta$ -области состояниях

с целью выявления кристаллографических особенностей строения  $\alpha$ -фазы, а также подробного анализа элементов субструктуры.

## 1. Получение образцов для исследования

При выплавке кристалла гафния и сплавов Hf–Ti использовали иодидные гафний и титан чистотой не менее 99.8 и 99.9 wt.% соответственно. Кристалл гафния был получен при переплаве стержня диаметром 9 mm методом „плавающей зоны“ при двух последовательных проходах. В процессе зонного переплава температурный градиент в зоне кристаллизации составлял 500 K/см. Кроме того, в условиях зонного переплава происходит очистка металла от примесей, которые оттесняются к концам заготовки. Процесс переплава происходил в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg. Выращенный кристалл представлял собой цилиндрический слиток длиной около 120 mm и переменного сечения диаметром от 8 до 11 mm по длине. Для сравнения структуры гафния и титана использовали псевдомонокристалл титана, полученный в работе [8].

Выплавку сплавов Hf–Ti производили в индукционной печи, в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg. Слитки сплавов имели цилиндрическую форму (длина около 80 mm, диаметр 9 mm). Выплавленные сплавы имели химический состав Hf–18%Ti и Hf–40%Ti в wt.%, что соответствует составу Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> и Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> в at.%, т.е. первый сплав можно отнести к сплавам на основе гафния, а второй — на основе титана. Из средней части слитков были вырезаны образцы в поперечном и продольном сечениях для металлографического и EBSD-анализа структуры.

Структуру сплавов исследовали в исходном (литом) состоянии, а также после закалки в 10% водном растворе NaCl от температуры 1050°C для сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> и 1000°C для сплава Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub>. Перед закалкой сплавов осуществляли изотермическую выдержку в течение 2 h.

## 2. Методы исследования структуры

Структуру исследовали на оптическом микроскопе „Neophot-30“ и сканирующем электронном микроскопе FEI „Quanta-200“ в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН. Макро- и микроструктуру образцов выявляли травлением в смеси разбавленных кислот HF и HNO<sub>3</sub>.

Ориентацию областей  $\alpha$ -фазы на всех структурных уровнях (зерна, пакеты, отдельные рейки) литого гафния и сплавов Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> и Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> в литом и закаленном состоянии определяли методом EBSD-анализа, заключающемся в расшифровке картин Кикучи с помощью

специализированной приставки фирмы EDAX к сканирующему электронному микроскопу. Область формирования дифракционной картины в точке составляла около 50 nm. Образцы перед съемкой подвергали электролитической полировке. Для оценки разориентации структурных элементов строили профили вдоль выбранных направлений. Профили разориентации по длине кристаллов  $\alpha$ -фазы строили в режиме „point-to-origin“, позволяющем сравнивать последовательно ориентацию каждой просканированной точки с исходной, а разориентацию разных областей  $\alpha$ -фазы — в режиме „point-to-point“, чтобы оценить изменение ориентации при пересечении границы соседствующих  $\alpha$ -областей.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

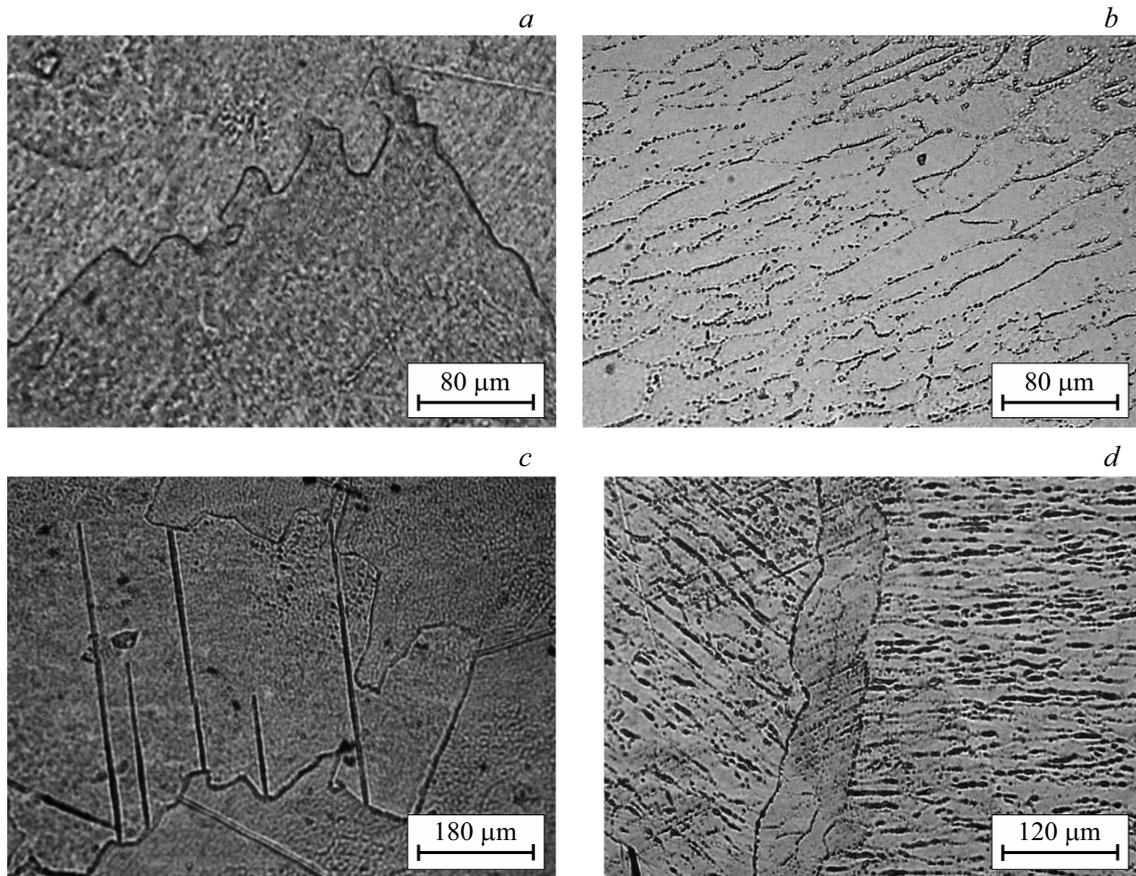
При полиморфном превращении  $\beta \rightarrow \alpha$  (ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ) в гафнии и титане, а также в сплавах Hf–Ti, в любом концентрационном диапазоне реализуются ориентационные соотношения Бюргерса [12]:

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha, \langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha.$$

Независимо от механизма полиморфного превращения (диффузионного или мартенситного) ориентационные соотношения дают возможность реализовать 12 вариантов ОЦК  $\rightarrow$  ГПУ трансформации решетки, исходя из кристаллографической связи  $\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$  с учетом существования двух кристаллографически равноправных вариантов направлений  $\{111\}_\beta$  в каждой плоскости  $\{110\}_\beta$ . В принципе, в каждом исходном зерне (или монокристалле) высокотемпературной  $\beta$ -фазы при охлаждении могут быть реализованы любые из 12 равновероятных ориентировок гексагональной  $\alpha$ -фазы, причем не обязательно все. В зависимости от ориентации исходной  $\beta$ -фазы образование некоторых ориентировок  $\alpha$ -фазы может оказаться кристаллографически невыгодным. Теоретически в пределах одного  $\beta$ -зерна может реализоваться только две–три, и даже в особом случае одна, ориентировки  $\alpha$ -фазы. Хотя набор ориентировок  $\alpha$ -фазы, реализующихся в пределах зерна исходной  $\beta$ -фазы, должен быть одинаковым независимо от скорости охлаждения сплава в интервале температур  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения, морфология и степень дисперсности  $\alpha$ -фазы, а также группировка  $\alpha$ -кристаллов одной ориентации в пределах зерна могут существенно различаться для сплавов в литом и закаленном состоянии.

### 3.1. Результаты металлографического исследования

В процессе выращивания кристалла гафния методом „плавающей зоны“ не удалось получить псевдомонокристалл, в результате двойного переплава был получен крупнозернистый поликристалл. В процессе охлаждения полученного крупнозернистого  $\beta$ -поликристалла



**Рис. 1.** Структура кристалла литого гафния: *a* — границы пакетов; *b* — рейки в пакете; *c* — двойники в периферийной зоне кристалла; *d* — прослойки на межзеренной границе.

до комнатной температуры в результате реализации полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения сформировался  $\alpha$ -поликристалл. При металлографическом анализе в первую очередь обращает на себя внимание существенно отличающаяся форма границ у разных зерен. Часть зерен имеет практически прямые границы, другая часть — сложную извилистую форму. Внутри зерен сформировалась рейкообразная направленная субструктура. Такая извилистая форма границ зерен в значительной степени напоминает границы пакетов в псевдомонокристаллах титана и циркония, выращенных методом „плавающей зоны“ и подробно охарактеризованных в работах [8,13]. Косвенно по существенно различающейся форме границ можно судить о том, что рейки  $\alpha$ -фазы образуют разные структурные элементы: прямые границы относятся к границам исходных  $\beta$ -зерен, а извилистые являются границами пакетов, сформировавшихся в пределах одного исходного зерна  $\beta$ -фазы. Однако металлографический анализ не позволяет нам сделать однозначные выводы о принадлежности границ пакетам или отдельным зернам. Правильность высказанных предположений можно подтвердить или опровергнуть только определив кристаллографические ориентации областей  $\alpha$ -фазы, разделенные границами разного типа.

Участок структуры крупнокристаллического образца литого гафния с границей сложной извилистой формы (по-видимому, являющейся границей пакета, а не зерна) представлен на рис. 1, *a*. На травленых образцах хорошо видно, что в зернах (или пакетах) сформировалась рейкообразная внутренняя субструктура, имеющая одно преимущественное направление. Иногда в литературе такую структуру описывают не как реечную, а как направленную дислокационную субструктуру, поскольку соседние рейки  $\alpha$ -фазы в пределах зерна или пакета разделены границами, состоящими из ряда ямок травления (рис. 1, *b*). Ширина реек различной ориентации составляет от 6 до  $30 \mu\text{m}$  (как в поперечном, так и в продольном сечениях кристалла). Подобная реечная структура характерна для  $\alpha$ -фазы титана, циркония и ряда циркониевых сплавов [8,13,14].

Следует отметить присутствие в структуре протяженных двойников (рис. 1, *c*). Особенностью распределения двойников в поперечном сечении кристалла является их отсутствие в центральной зоне, что можно связать с более высоким уровнем напряжений в периферийной зоне кристалла. Видно, что двойники располагаются преимущественно группами из нескольких однонаправленных кристаллов. Еще одной особенностью структуры

литого гафния является наличие прослоек, по-видимому, узких протяженных зерен вдоль практически прямых границ крупных зерен (рис. 1, *d*).

Микроструктура крупнокристаллических образцов литых сплавов Hf–Ti с разным содержанием титана представлена на рис. 2. Имеет место некоторая неоднородность по химическому составу (ячеистая ликвация). На травленной поверхности заметно изменение оттенка по границам ячеек. Границы ячеек не всегда совпадают с границами зерен. Средний размер зерна в обоих сплавах составляет  $\sim 400 \mu\text{m}$ .

Структура литых сплавов Hf–Ti по характеру распределения кристаллов  $\alpha$ -фазы отличается от структуры, формирующейся при полиморфном  $\beta \rightarrow \alpha$  превращении в чистых гафнии и титане. В чистых металлах кристаллы  $\alpha$ -фазы имеют в основном реечную морфологию и сгруппированы в пакеты. В литых сплавах Hf–Ti пакетной структуры в явном виде не просматривается, различным образом ориентированные тонкие протяженные кристаллы  $\alpha$ -фазы распределены неупорядоченно в объеме бывшего  $\beta$ -зерна (рис. 2, *a, b*). Заметной разницы в структуре литых сплавов Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> и Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> при металлографическом анализе не выявлено. Очень часто в структуре литых сплавов просматриваются контуры бывших дендритов, а кристаллы  $\alpha$ -фазы „лежат“ на их фоне (рис. 2, *c*).

После закалки в сплаве Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> наблюдается усиление рельефа на поверхности образца и различная степень травимости разных зерен (рис. 3, *a*). Границы зерен ровные, кристаллы мартенсита на границах зерна „останавливаются“, не проникая в соседнее зерно. В процессе нагрева под закалку происходит выравнивание химического состава, что приводит к исчезновению ячеек. Структура неоднородна по степени дисперсности кристаллов мартенсита. В некоторых участках структуры, как и в литом сплаве, различным образом ориентированные кристаллы мартенсита чередуются хаотически. В то же время довольно много участков, где сформировалась пакетная структура.

В закаленном сплаве Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub>, также как и в сплаве Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, заметно усиление рельефа. Сформировавшаяся в этом сплаве структура может быть охарактеризована как пакетный мартенсит, во всяком случае в пределах зерна в основном присутствуют группы из нескольких, иногда около десяти, параллельных кристаллов  $\alpha$ -фазы (рис. 3, *b*). Можно отметить, что кристаллы мартенсита в сплаве Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> после закалки более мелкие, точнее менее протяженные по длине, чем в литом состоянии. Изменение ширины мартенситных кристаллов по металлографическим шлифам оценить сложно из-за сильного рельефа, возможно, ширина кристаллов изменяется в меньшей степени, чем их протяженность. В изученных ранее чистых ГПУ металлах циркония и титане, при изменении термо-кинетических условий реализации  $\beta \rightarrow \alpha$  полиморфного превращения, изменение длины и ширины кристаллов  $\alpha$ -фазы происходило не

пропорционально. Так, при закалке псевдомонокристалла титана наблюдали уменьшение ширины кристаллов  $\alpha$ -фазы в 3–4 раза по сравнению с исходной (литой) структурой при незначительном изменении (не более, чем в 1.5 раза) длины кристаллов [8]. При закалке псевдомонокристалла циркония, наоборот, длина кристаллов уменьшалась в 2–3 раза, а ширина сохранялась практически на прежнем уровне.

### 3.2. EBSD-анализ структуры литого гафния

С целью установления кристаллографических ориентаций  $\alpha$ -фазы, реализующихся в кристалле литого гафния, и их распределения, в частности, выяснения, какие из ориентировок образовались в пределах одного исходного  $\beta$ -зерна, а какие — из разных  $\beta$ -зерен, проводили EBSD-анализ в нескольких участках структуры.

В исходной высокотемпературной ОЦК кристаллической решетке  $\beta$ -фазы гафния углы между плоскостями типа  $\{101\}$ , входящими в ориентационные соотношения Бюргерса, составляют 60 и 90 deg. Соответственно такие же угловые расстояния должны быть на полюсной фигуре гексагональной  $\alpha$ -фазы гафния при комнатной температуре между полюсами типа (0001) при условии, что эти ориентировки образованы из одного и того же  $\beta$ -зерна. Если же текстурные максимумы на полюсной фигуре (0001)  $\alpha$ -фазы получены от ориентировок, образовавшихся из различных  $\beta$ -зерен, то угловые расстояния между ними будут произвольными. Если все угловые расстояния между полюсами (0001) на полюсной фигуре только 60 или 90 deg, то можно с большой долей вероятности утверждать, что все исследуемые области  $\alpha$ -фазы до  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения имели одну и ту же ориентацию  $\beta$ -фазы.

При EBSD-анализе участки структуры выбирали таким образом, чтобы они содержали области  $\alpha$ -фазы с различающимся типом границ. Результаты анализа одного из таких участков представлены на рис. 4. В верхней части ориентационной микрокарты различным образом окрашенные, а значит и различным образом ориентированные,  $\alpha$ -области разделены ровной границей, ниже — извилистыми (рис. 4, *a*). Положение нормалей к анализируемым областям  $\alpha$ -фазы в стандартном стереографическом треугольнике не совпадают для разных областей (рис. 4, *b*). На экспериментальной полюсной фигуре присутствуют текстурные максимумы от шести различных ориентаций  $\alpha$ -фазы (рис. 4, *c*). Каждый текстурный максимум на полюсной фигуре был идентифицирован и пронумерован в соответствии с EBSD ориентационной микрокартой на рис. 4, *a*. Пять текстурных максимумов, обозначенных цифрами 1–5, соответствуют анализируемым областям  $\alpha$ -фазы, еще один более слабый, чем все остальные, текстурный максимум получен от двойника в нижней части EBSD-микрокарты и обозначен цифрой 6. Видно, что угловые расстояния между различными текстурными максимумами не всегда соответствуют 60 или 90 deg, т.е. некоторые из анализируемых областей

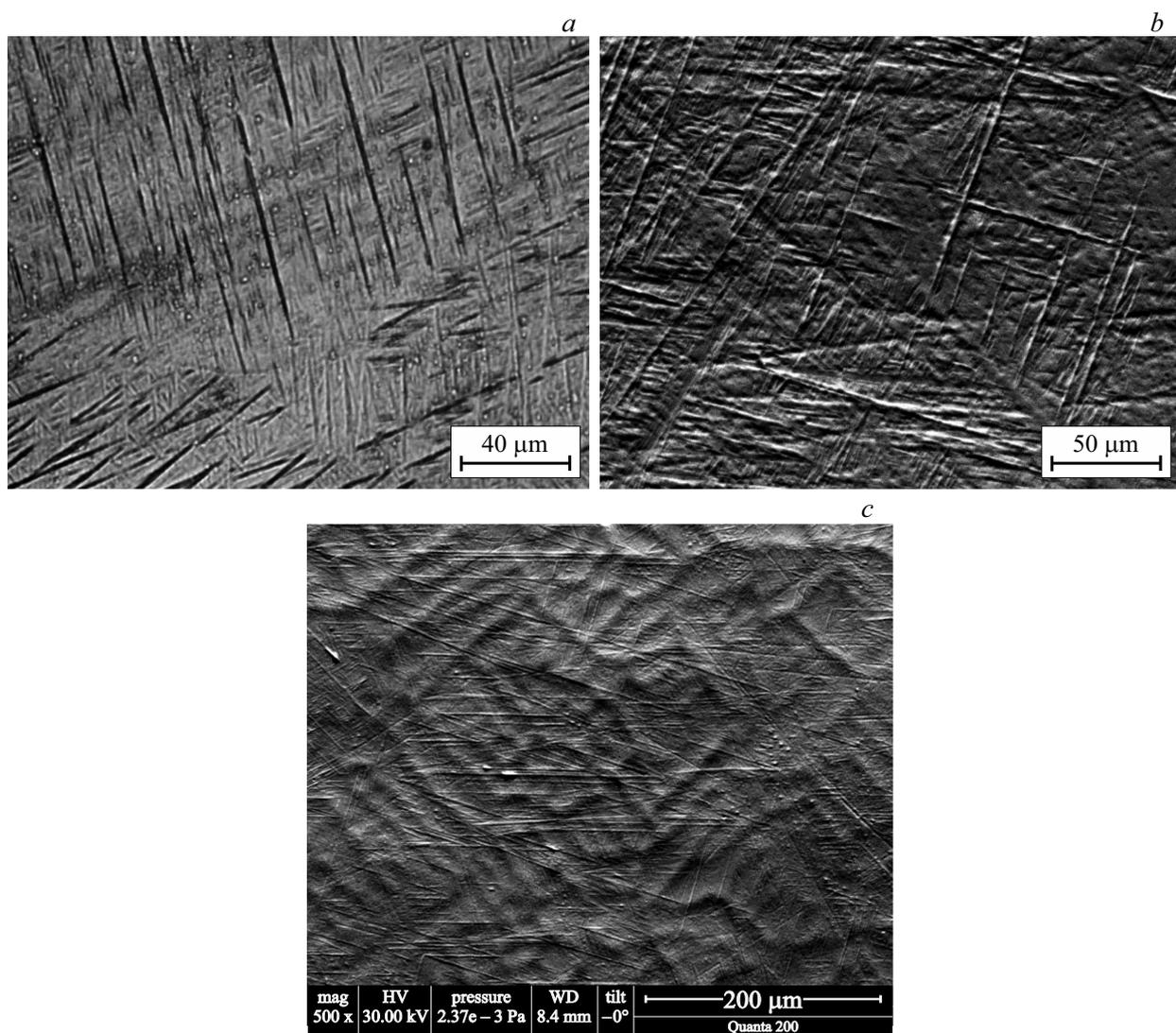


Рис. 2. Структура литых сплавов  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  (a) и  $\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{70}$  (b, c).

$\alpha$ -фазы сформировались из разных исходных  $\beta$ -зерен. Однако есть и области  $\alpha$ -фазы, разориентированные на 60 или 90 deg, такие области, скорее всего, являются пакетами, принадлежащими одному исходному  $\beta$ -зерну. Для более точного определения угловой разориентации областей  $\alpha$ -фазы строили профили вдоль линий, отмеченных на рис. 4, a и пересекающих границы разного типа. Линия АВ пересекает максимально возможное число границ между областями 1 и 5, 5 и 4, 4 и 2, 2 и 3, линии MN и PQ дают возможность определить разориентацию между областями 2 и 1, 2 и 5 соответственно. Область 1 с граничащими областями 2 и 5 разориентирована на углы 76 и 18 deg соответственно (рис. 5, a, b). Отметим, что именно эта область имеет ровную границу с соседними областями. В то же время между областями 2 и 3, 2 и 4, 4 и 5 углы разориентации составляют 60 deg (рис. 5, a), а между областями 2 и 5 — 90 deg (рис. 5, c). Следовательно, области 2, 3, 4 и 5

являются пакетами одного  $\alpha_1$ -зерна и соответственно образованы из одного исходного  $\beta_1$ -зерна, а область 1 принадлежит другому  $\alpha_2$ -зерну и образована из другого исходного  $\beta_2$ -зерна.

Итак, в каждом  $\beta$ -зерне исследованного крупнозернистого поликристалла гафния при охлаждении  $\beta \rightarrow \alpha$  переход осуществляется путем зарождения и диффузионного роста кристаллов  $\alpha$ -фазы нескольких ориентаций из 12 возможных в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса. Структура  $\alpha$ -фазы гафния при комнатной температуре состоит из рейкообразных кристаллов, сгруппированных в пакеты, при этом формы границ зерен и границ пакетов существенно различаются.

Элементы субструктуры в пределах одной ориентировки  $\alpha$ -фазы слабоориентированы, о чем свидетельствует высокая плотность текстурных максимумов на полюсной фигуре (рис. 4, c). Например, профиль

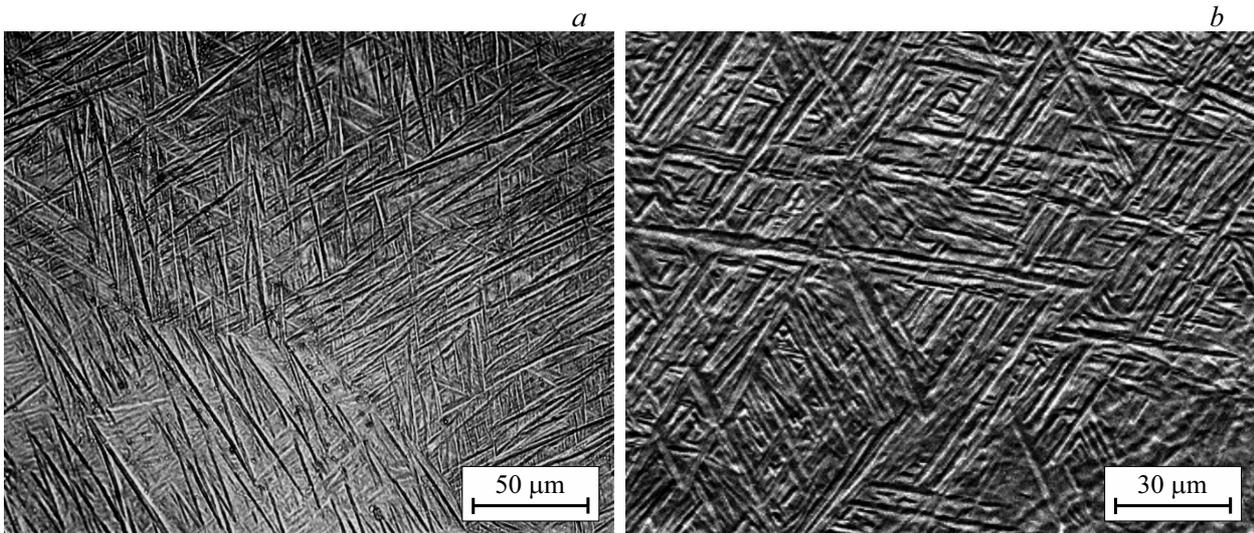


Рис. 3. Структура закаленных сплавов  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  (a) и  $\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{70}$  (b).

разориентации вдоль линии  $CD$  в  $\alpha$ -области 2 демонстрирует разориентировку между рейками в пакете в пределах  $1 \text{ deg}$  (рис. 5, d). Во всех остальных областях  $\alpha$ -фазы разориентировка реек также не превышает  $1 \text{ deg}$ .

Присутствующий в данном фрагменте структуры двойник, обозначенный цифрой 6, имеет разориентацию с матрицей  $\sim 87 \text{ deg}$  (рис. 5, e). Ранее в обзорной работе [15] были приведены значения углов разворота матрицы и двойника для разных систем двойникования в  $\alpha$ -цирконии, при этом говорилось, что в отношении двойникования металлов с ГПУ кристаллической решеткой решающим фактором в выборе плоскостей двойникования является соотношение  $c/a$ . Учитывая, что для всех элементов IVB группы периодической системы Менделеева ( $\text{Hf}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$ ) величина соотношения  $c/a \approx 1.58$ , реализуемые при двойниковании развороты кристаллических решеток в гафнии и цирконии будут если не идеально совпадающими, то близкими. Для циркония авторы [15] приводили значение угла разворота  $85.22 \text{ deg}$ , в случае реализации двойникования по плоскости типа  $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ . Есть основания полагать, что двойник в гафнии, присутствующий на EBSD ориентационной микрокарте рис. 6, a, также имеет плоскость двойникования типа  $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ .

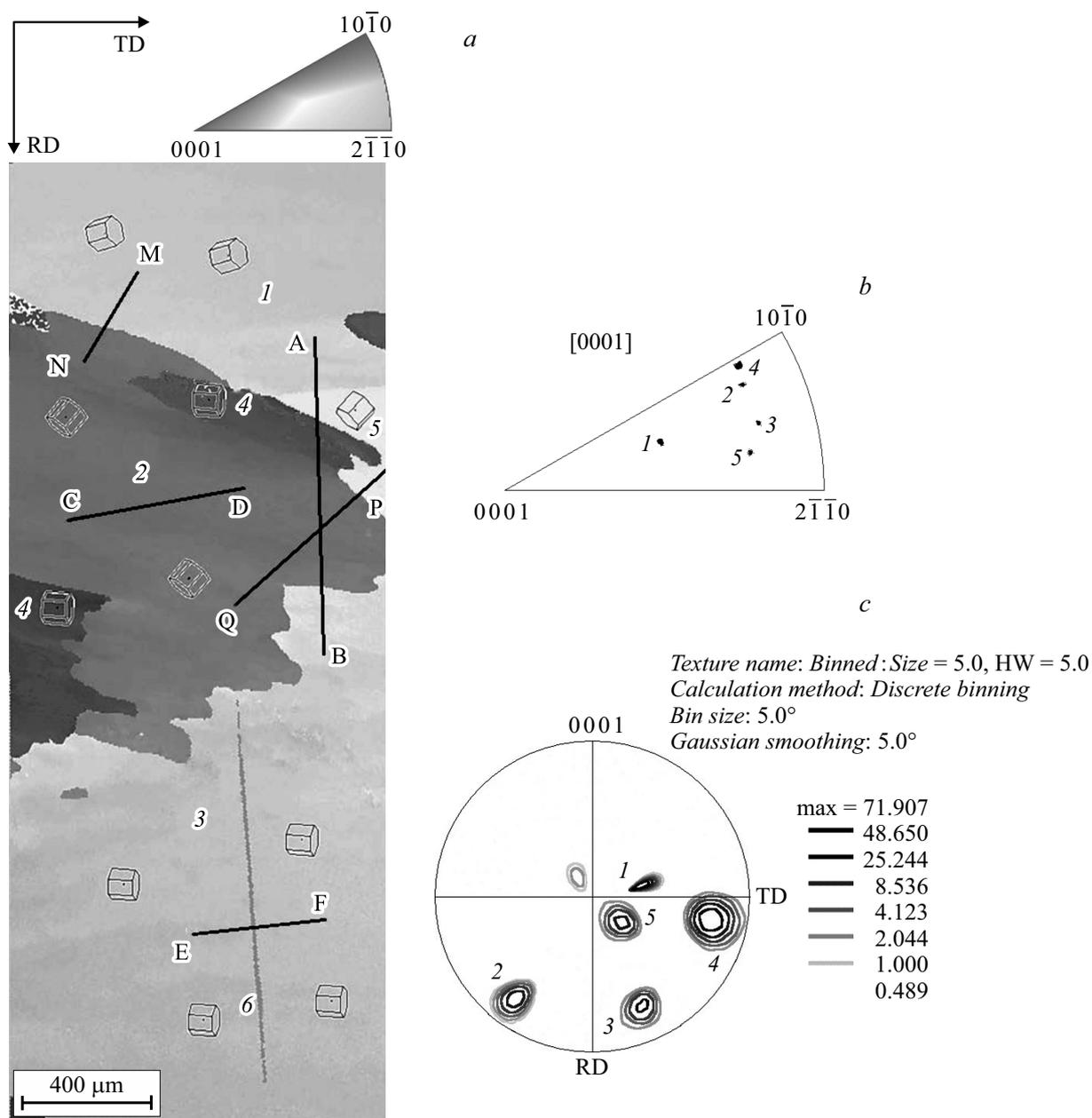
Ранее при металлографическом анализе структуры литого гафния отмечалось, что довольно часто встречаются участки, в которых вдоль границ зерен есть тонкая „каемка“ (или прослойка), разориентированная на небольшой угол с зерном (см. рис. 1, d), причем прослойки образуются только вдоль тех границ, которые по разориентировке можно отнести к границам зерен. Вдоль извилистых границ пакетов с разориентацией, соответствующей ориентационным соотношениям Бюргерса, образования прослоек не наблюдали. Возможно, образование таких прослоек может происходить из-за неодновременного зарождения  $\beta$ -зерен разной ори-

ентации при кристаллизации слитка. Один из таких участков, содержащий, помимо зернограницной прослойки, несколько протяженных двойников, представлен на рис. 6, a. Отметим, что такие прослойки имеют разориентировку с каждым из соседних зерен меньше, чем разориентировка зерен между собой, о чем свидетельствует построенный профиль разориентации вдоль линии  $GH$  (рис. 6, b). Была измерена также разориентация некоторых из двойников с окружающей матрицей, для этого был построен профиль разориентации вдоль линии  $LK$ , пересекающий последовательно два двойника (рис. 6, a). Оказалось, что угловая разориентировка с матрицей, также как в предыдущем проанализированном участке структуры на рис. 4, a, составляет для каждого из двойников около  $86 \text{ deg}$ . Это дает основания предполагать, что двойники в разных участках кристалла гафния имеют одну и ту же плоскость двойникования типа  $\{10\bar{1}2\}$ .

### 3.3. EBSD-анализ структуры сплавов $\text{Hf-Ti}$ в литом состоянии

С целью установления кристаллографических ориентаций  $\alpha$ -фазы, реализующихся в сплавах  $\text{Hf-Ti}$  в литом и закаленном состояниях, проводили EBSD-анализ в нескольких участках структуры. В отличие от литого гафния в сплавах области сканирования старались выбирать таким образом, чтобы все кристаллы  $\alpha$ -фазы находились в пределах одного исходного  $\beta$ -зерна.

В исходной высокотемпературной ОЦК кристаллической решетке  $\beta$ -фазы сплавов  $\text{Hf-Ti}$ , как и в чистом гафнии, углы между плоскостями типа  $(101)$ , входящие в ориентационные соотношения Бюргерса, составляют  $60$  и  $90 \text{ deg}$ . Соответственно на полюсной фигуре гексагональной  $\alpha$ -фазы гафния при комнатной температуре между полюсами типа  $(0001)$  угловые расстояния долж-

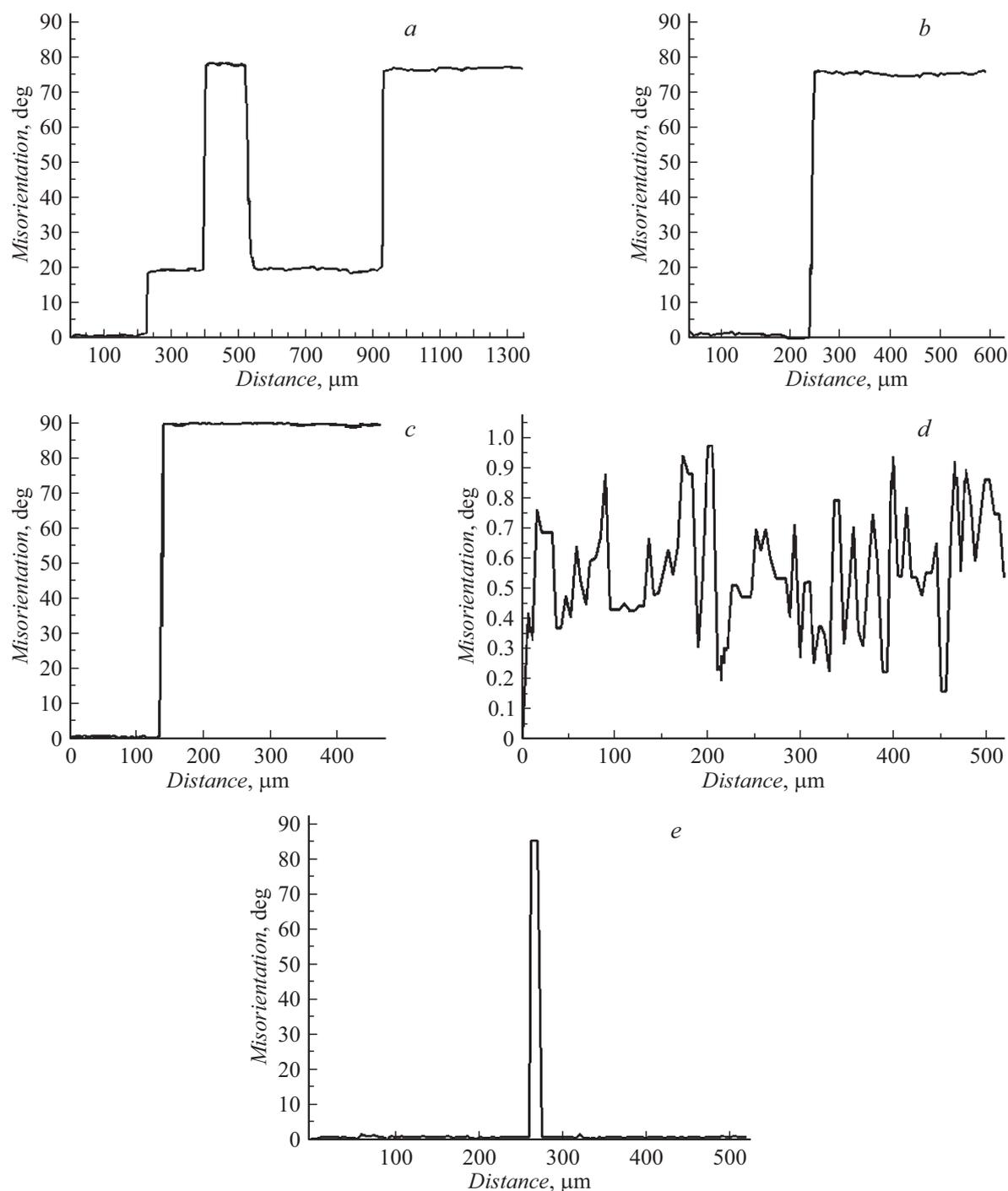


**Рис. 4.** Ориентация структурных элементов в кристалле литого гафния: *a* — EBSD-микромарта; *b* — положение нормалей к анализируемым областям  $\alpha$ -фазы в стандартном стереографическом треугольнике; *c* — полюсная фигура (0001) и уровни плотности текстурных максимумов.

ны иметь близкие к 60 и 90 deg значениям, при условии, что эти ориентировки образованы из одного и того же  $\beta$ -зерна.

Результаты анализа одного из участков структуры литого сплава  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  представлены на рис. 7. На структурной EBSD-микромарте присутствуют кристаллы  $\alpha$ -фазы реечной или пластинчатой морфологии, следы которых на данной плоскости имеют несколько различных направлений, причем некоторые сонаправленные кристаллы, также как и кристаллы различающихся направлений, имеют разный оттенок на изображении, а

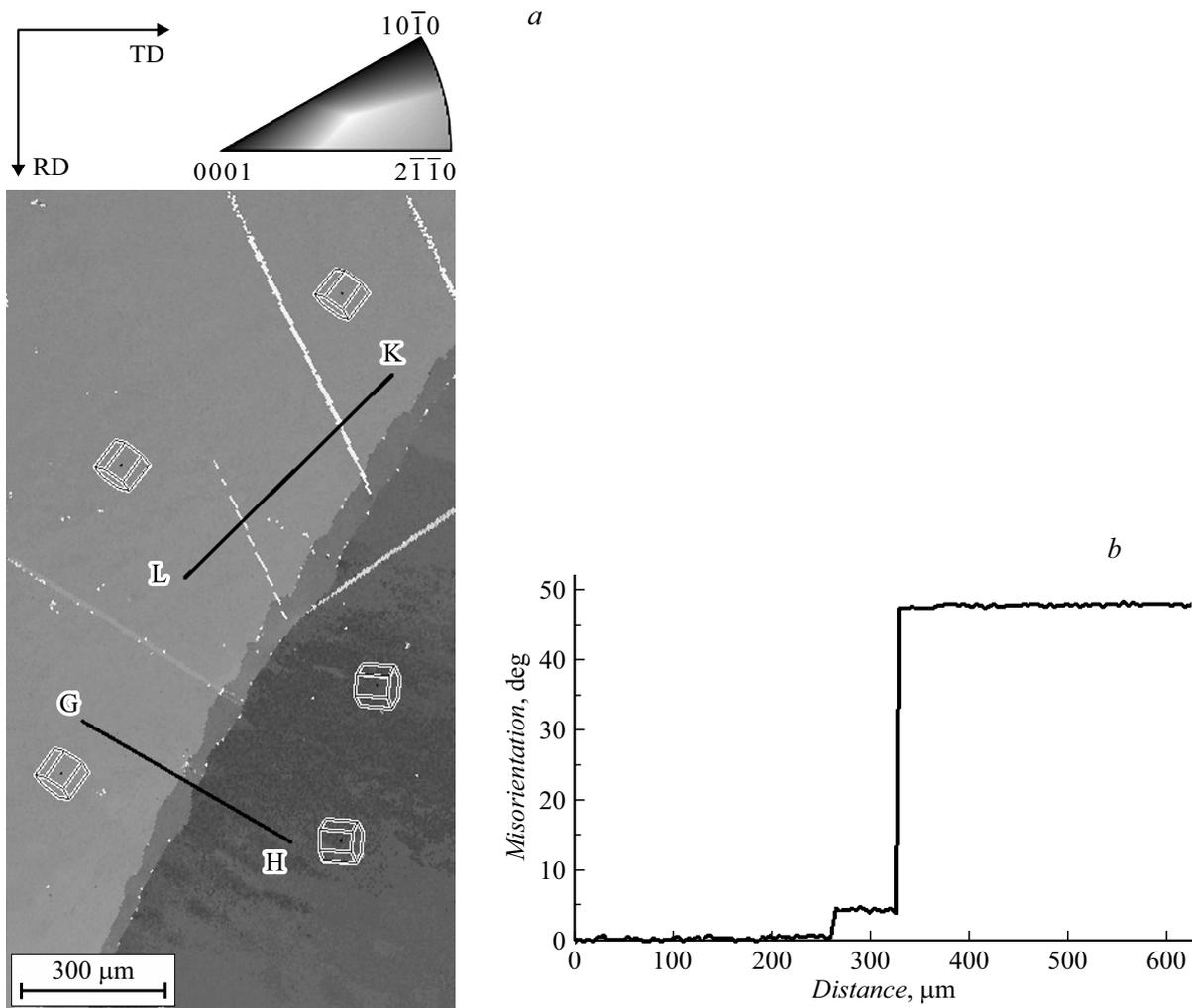
значит и различную кристаллографическую ориентацию. Заметна также большая разница в степени дисперсности кристаллов  $\alpha$ -фазы (как ширины, так и протяженности). Кроме того, на данном участке структуры есть небольшие области  $\alpha$ -фазы округлой формы, имеющие темный оттенок на микромарте (рис. 7, *a*). На экспериментальной полюсной фигуре присутствуют текстурные максимумы от шести различных ориентаций  $\alpha$ -фазы (рис. 7, *b*). Каждый текстурный максимум был проидентифицирован и соотнесен со структурными элементами на EBSD-микромарте. Видно, что все угловые расстояния меж-



**Рис. 5.** Профили разориентации структурных элементов вдоль выбранных направлений на EBSD-микрокарте: *a* — AB; *b* — MN; *c* — PQ; *d* — CD; *e* — EF.

ду различными текстурными максимумами всегда составляют либо  $\sim 60$ , либо  $\sim 90$  deg, по этим полюсам можно легко восстановить ориентировку исходного  $\beta$ -зерна. Текстура плотность всех полюсов невысокая, размытие текстурных максимумов говорит о наличии некоторой разориентировки по длине мартенситных кристаллов. Отметим, что уровень интенсивности одного из полюсов ниже, чем всех остальных, этот полюс

отмечен квадратиком на рис. 7, *b* и относится к областям  $\alpha$ -фазы глобулярной морфологии. Видно, что доля таких областей в данном участке структуры действительно мала по сравнению с другими ориентировками кристаллов  $\alpha$ -фазы, поэтому и соответствующий им полюс менее интенсивен. Текстура плотность всех остальных полюсов примерно одинакова. В принципе, образование разных кристаллографических ориентировок  $\alpha$ -фазы в



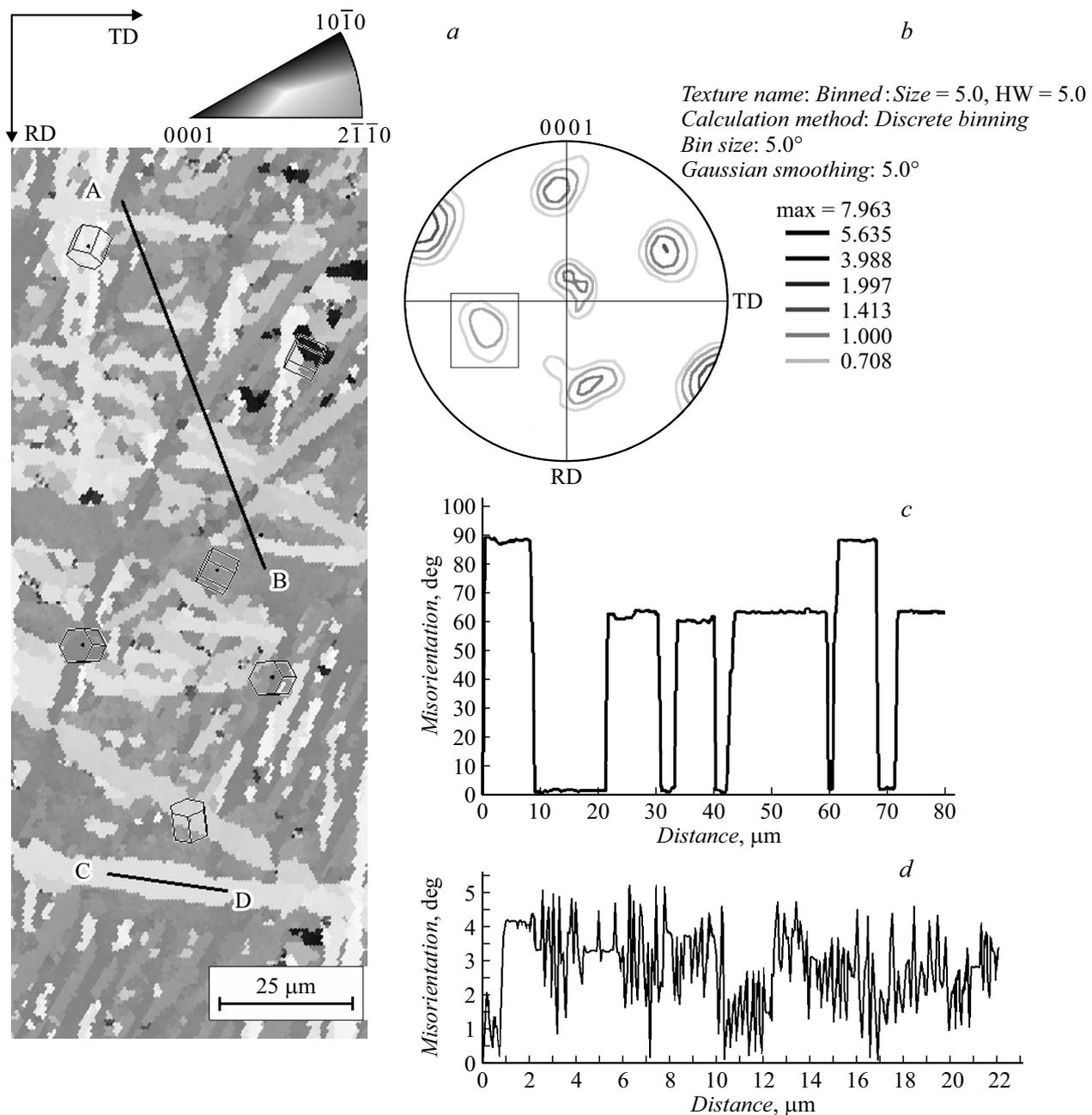
**Рис. 6.** Прослойки по границам зерен в литом гафнии: *a* — EBSD-ориентационная микрокарта; *b* — профиль разориентации вдоль линии GH.

пределах одного  $\beta$ -зерна равновероятно, но в произвольное сечение зерна могут попадать разные ориентировки  $\alpha$ -фазы таким образом, что их объемные доли могут существенно различаться. При этом, как уже отмечалось при металлографическом анализе, кристаллы  $\alpha$ -фазы не образуют каких-либо закономерных группировок, а распределены в зерне хаотически. Для оценки разориентации при пересечении границ кристаллов  $\alpha$ -фазы строили профили вдоль произвольных линий, пересекающих несколько границ кристаллов разной морфологии и степени дисперсности. Один из таких профилей вдоль линии АВ показан на рис. 7, *c*. Как и ожидалось, при пересечении каждой границы кристалла ориентация меняется на 60 или 90 deg. Для оценки разориентации по длине кристалла  $\alpha$ -фазы строили серию профилей вдоль кристаллов разных ориентировок. Значение разориентации по длине для разных кристаллов во всех случаях в среднем составляло около 3 deg, а максимальное — около 5 deg. Для примера один из таких профилей вдоль отмеченной на микрокарте черной линии показан на

рис. 7, *d*. Видно, что разориентировка по длине выбранного кристалла  $\alpha$ -фазы составляет в среднем 2.8 deg, а максимальная — чуть менее 5 deg.

Результаты EBSD-анализа нескольких участков структуры литого сплава Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> не выявили принципиальных отличий от структуры литого сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>. В структуре присутствуют такие же морфологические типы образовавшейся  $\alpha$ -фазы (речные кристаллы, крупные пластины, и близкие по форме к полиэдрам кристаллиты). Измеренное значение разориентации по длине кристалла для этого сплава в среднем составляет  $\sim 3$  deg, как и в сплаве Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

По структурным микрокартам литых сплавов можно с достаточно высокой точностью оценить среднюю ширину образовавшихся кристаллов  $\alpha$ -фазы в разных сечениях зерна, что было сложно сделать при металлографическом анализе. Среднее значение ширины кристаллов  $\alpha$ -фазы составляет  $\sim 2.5$   $\mu\text{m}$  без учета отдельных крупных пластин шириной более 10  $\mu\text{m}$ , которые присутствуют не в каждом зерне.



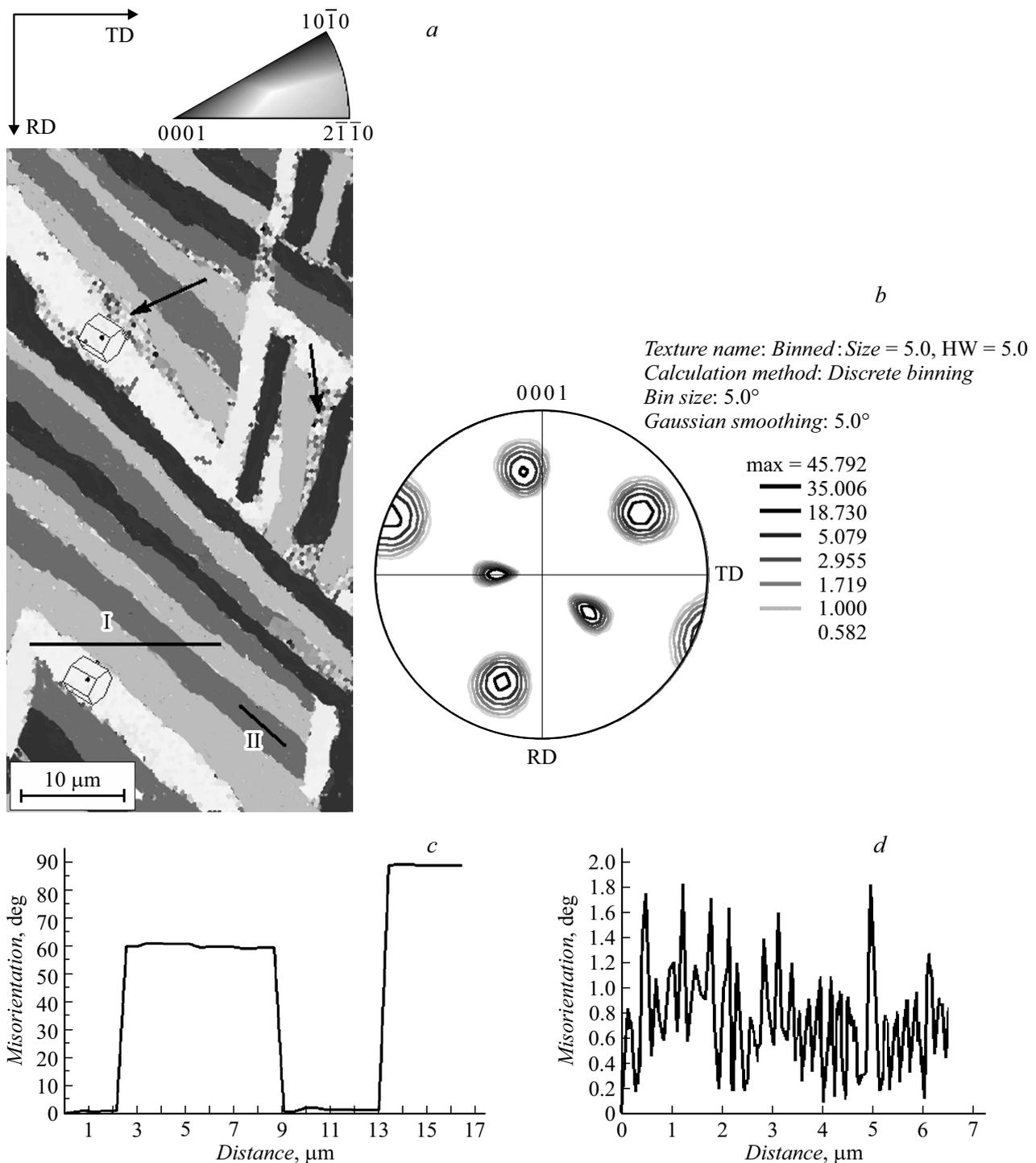
**Рис. 7.** EBSD-ориентационная микрокарта литого сплава  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  (a), полюсная фигура  $\{0001\}$  с уровнями плотности текстурных максимумов (b) и профили разориентации вдоль линий AB (c) и CD (d).

### 3.4. EBSD-анализ структуры сплавов Hf–Ti после закалки

При анализе структуры закаленных сплавов  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  и  $\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{70}$  в первую очередь можно отметить отсутствие областей  $\alpha$ -фазы глобулярной морфологии. Довольно много участков с выраженной пакетной структурой, причем в сплаве  $\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{70}$  доля участков с пакетной структурой становится преобладающей.

В качестве примера на EBSD-ориентационной микрокарте закаленного сплава  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$  приведен участок,

содержащий две группы однонаправленных реечных кристаллов  $\alpha$ -фазы (рис. 8, a). Можно отметить, что эти две группы кристаллов не разделены четкой границей, граница условная, что является характерной чертой для классических пакетных структур. На приведенном участке рейки довольно крупные, их ширина практически не отличается от ширины кристаллов  $\alpha$ -фазы в литом состоянии. В структуре сплава есть участки с существенно более мелкими рейками, но для EBSD-анализа, в основе которого лежит определение ориентации по линиям Кикучи, более круп-



**Рис. 8.** EBSD-ориентационная микрокарта (a), полюсная фигура  $\{0001\}$  с уровнями плотности текстурных максимумов (b), профиль разориентации реек в пакете (c) и профиль разориентации вдоль рейки  $\alpha$ -фазы (d) закаленного сплава  $\text{Hf}_{55}\text{Ti}_{45}$ .

ные элементы структуры предпочтительнее, поэтому специально выбирали участки с крупными кристаллами  $\alpha$ -фазы. Неокрашенные области на ориентационных картах означают, что расшифровка картин Кикучи в этих местах невозможна, что свидетельствует либо о существенных искажениях кристаллической решетки образца, либо о значительном рельефе на поверхно-

сти. Как уже упоминалось выше, после закалки действительно происходит усиление рельефа на поверхности образцов и поэтому качество расшифровки картин Кикучи немного ниже в образцах после закалки. По границам реек на ориентационной микрокарте есть „непрочитанные“ области, они отмечены стрелками на рис. 8, a.

На полюсной фигуре  $\{0001\}$  взаимное расположение текстурных максимумов не отличается от их положений для литого состояния сплава, что и предполагалось, поскольку ориентационная связь ОЦК и ГПУ решеток как чистых гафния и титана, так и сплавов Hf–Ti не зависит от термо-кинетических условий образования и морфологии кристаллов  $\alpha$ -фазы (рис. 8, b). Однако величина текстурных максимумов на полюсной фигуре заметно выше, чем для сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> в литом состоянии, что, по-видимому, свидетельствует о меньшей разориентации элементов субструктуры в пределах кристаллов  $\alpha$ -фазы одной ориентации.

Характер распределения различных ориентаций реек  $\alpha$ -фазы в пакете сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> принципиальным образом отличается от такового в чистых металлах Hf, Ti и Zr. В чистых металлах пакет состоит не просто из однонаправленных реечных кристаллов, но и кристаллографическая ориентация их в большинстве случаев одинакова, разориентация реек в пакете обычно не превышает 1 deg. Иногда при высоких скоростях охлаждения в титане, а также цирконии и ряде однофазных циркониевых сплавов, в пакете можно наблюдать реализацию двух ориентировок реек  $\alpha$ -фазы, находящихся в двойниковом положении и чередующихся через одну [13,14]. В пакете закаленного сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> каждая рейка отличается по ориентации от соседних, причем не наблюдается какого-либо закономерного чередования реек разных ориентировок. На рис. 8, c приведен профиль разориентации вдоль выбранной линии I, пересекающей несколько реек. Видно, что при пересечении межреечной границы происходит скачкообразное изменение ориентации либо на 60, либо на 90 deg. Это означает, что каждая рейка в пакете образуется с участием своего варианта ориентационных соотношений, а при образовании всего пакета задействована значительная доля, а возможно, и весь набор ориентировок, входящих в ориентационные соотношения. Была измерена также разориентация вдоль линии II, характеризующая разориентацию элементов субструктуры в пределах кристаллов  $\alpha$ -фазы одной ориентации (рис. 8, d). Разориентировка в среднем составляет 0.9 deg, максимальная — менее 2.0 deg.

При анализе структуры закаленного сплава Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> заметно измельчение структурных элементов в среднем в 2 раза по сравнению с литым состоянием, если судить по изменению ширины кристаллов. Все наблюдения, касающиеся характера распределения реек в пакете закаленного сплава Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, справедливы и для сплава Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub>. Было проанализировано несколько участков структуры, выбранных таким образом, чтобы каждый участок содержал два или три пакета реечных кристаллов  $\alpha$ -фазы. Каждый из проанализированных пакетов содержал рейки как минимум пяти различных оттенков, а следовательно, и кристаллографических ориентаций. При этом один пакет мог содержать примерно такой же набор ориентировок  $\alpha$ -фазы, как и соседний, во всяком случае одинаковым образом ориентированные рейки встречались в обоих соседствующих пакетах. При этом

во всех пакетах чередование реек разных ориентаций является произвольным.

Что касается плотности текстурных максимумов на полюсных фигурах закаленного сплава Hf<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub>, то она значительно выше, чем для сплава в литом состоянии. Изменение плотности текстурного максимума может быть объяснено меньшей разориентацией элементов субструктуры в пределах одной ориентировки  $\alpha$ -фазы. Действительно, построенные профили разориентации по длине нескольких выбранных кристаллов  $\alpha$ -фазы продемонстрировали разориентировку в среднем 1.4 deg, а максимальную около 2.2 deg. Это значение немного больше, чем для закаленного сплава с меньшим содержанием титана, но существенно меньше, чем для сплава в литом состоянии.

Величина разориентации элементов субструктуры в пределах отдельного кристалла  $\alpha$ -фазы для сплавов в закаленном состоянии заметно меньше, чем для сплавов в литом состоянии, хотя и превышает аналогичный показатель для чистого гафния, а также псевдомонокристаллов титана и циркония [8,13].

Проведенный сравнительный EBSD-анализ позволил выявить ряд различий в структуре литых и закаленных сплавов Hf–Ti. В литом состоянии, т.е. в условиях постепенного охлаждения слитка после кристаллизации вплоть до комнатной температуры, когда  $\beta \rightarrow \alpha$  полиморфное превращение в сплавах осуществляется путем зарождения и диффузионного роста  $\alpha$ -фазы, наблюдается разнообразие морфологических типов образующейся  $\alpha$ -фазы, при этом различным образом ориентированные кристаллы хаотически распределены в объеме исходного  $\beta$ -зерна. После закалки структура сплавов состоит преимущественно из кристаллов реечной морфологии, сгруппированных в пакеты. В каждом  $\beta$ -зерне сплавов Hf–Ti, как литых, так и закаленных, происходит зарождение  $\alpha$ -фазы большого числа кристаллографических ориентаций из 12 возможных в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса. Максимальная разориентировка элементов субструктуры по длине отдельного кристалла  $\alpha$ -фазы для обоих сплавов в литом состоянии составляет около 5 deg, в закаленном состоянии — не более 2.2 deg.

Следует отметить, что при EBSD-анализе структуры сплавов Hf–Ti не наблюдали протяженных двойников, подобных обнаруженным в кристалле чистого гафния. Это еще раз демонстрирует тот факт, что образование двойников в гафнии связано с особенностями выращивания кристаллов методом „плавающей зоны“.

## Выводы

1. Исследованный кристалл литого гафния и оба сплава Hf–Ti выше температуры полиморфного превращения представляли собой крупнозернистые поликристаллы. При полиморфном превращении в каждом  $\beta$ -зерне гафния или сплава Hf–Ti происходит зарождение кристал-

лов  $\alpha$ -фазы нескольких ориентаций из 12 возможных в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргера. Образование любой из 12 ориентировок  $\alpha$ -фазы является равновероятным, хотя в произвольное сечение кристалла гафния или слитка сплава могут попасть не все возможные ориентации  $\alpha$ -кристаллов.

2. Реализовать мартенситный механизм перестройки решеток в кристалле гафния не удастся из-за высокой температуры  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода. Структура гафния при комнатной температуре состоит из рейкообразных кристаллов  $\alpha$ -фазы, сгруппированных в пакеты. Границы  $\alpha$ -зерен (до полиморфного перехода —  $\beta$ -зерен) и границ пакетов существенно различаются по форме. В пределах пакета разориентировка между отдельными рейками составляет менее 1 deg.

3. В литых сплавах Hf–Ti полиморфное  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение осуществляется по диффузионному (нормальному) механизму, что приводит к формированию структуры из смеси кристаллов  $\alpha$ -фазы разной морфологии. Часть кристаллов  $\alpha$ -фазы имеет мартенситоподобную реечную морфологию, но края реек закруглены, что свидетельствует об участии диффузионных процессов в их образовании. Закалка сплавов Hf–Ti приводит к реализации мартенситного механизма  $\beta \rightarrow \alpha$  полиморфного превращения. В сплаве Hf<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> формирование пакетов, состоящих из реечных кристаллов  $\alpha$ -фазы, в явном виде происходит не во всем объеме образца. В сплаве с большим содержанием титана доля участков структуры с пакетной морфологией кристаллов становится преобладающей. В отличие от чистых гафния и титана, в мартенситном пакете закаленных сплавов Hf–Ti содержатся рейки разных ориентаций, чередующиеся неупорядоченно.

4. Набор ориентировок  $\alpha$ -фазы, реализующихся в пределах зерна исходной  $\beta$ -фазы, не зависит от скорости охлаждения сплава в интервале температур  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения. Разориентировка элементов субструктуры в пределах отдельного кристалла  $\alpha$ -фазы для обоих сплавов Hf–Ti составляет около 5.0 deg в литом состоянии и не превышает 2.2 deg после закалки.

5. В структуре литого гафния обнаружены протяженные двойники с плоскостью двойникования  $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ , появление которых обусловлено влиянием суммарных внутренних напряжений, вызванных температурным градиентом при выращивании монокристаллов цилиндрической формы методом зонной плавки и  $\beta \rightarrow \alpha$  фазовым превращением. В структуре сплавов Hf–Ti как в литом, так и в закаленном состояниях, присутствия двойников не выявлено.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по теме „Структура“ (№ АААА-А18-118020190116-6), при частичной финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 18-10-2-39).

## Список литературы

- [1] *Pilipenko N.N., Dolya I.B., Vyugov P.N., Lavrinenko S.D., Azhazha R.V.* // Inorganic Materials. 2006. Vol. 42. N 6. P. 617–621.
- [2] *Вьюгов П.Н., Кожевников О.Е., Рудычева Т.Ю.* // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). 2009. № 6. С. 19–24.
- [3] *Subhash G., Ravichandran G., Pletka B.J.* // Metal. Mater. Trans. A. 1997. Vol. 28A. P. 1479–1487.
- [4] *Cerreta E., Gray G.T.* // Metal. Mater. Trans. A. 2004. Vol. 35A. P. 1999–2011.
- [5] Анораникум: В 2-х т. Т. 1. Пер с нем. / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. 672 с.
- [6] *Руда Г.И., Корнилов И.И., Вавилова В.В.* // Металлы. 1975. № 5. С. 203–206.
- [7] *Мирзаев Д.А., Ульянов В.Г., Штейнберг М.М., Ашихмина Л.А., Ульянова Т.Н.* // ФММ. 1984. Т. 57. Вып. 6. С. 1159–1165.
- [8] *Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В.* // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 818–830.
- [9] *Добромыслов А.В., Долгих Г.В., Дуткевич Я., Треногина Т.Л.* // ФММ. 2009. Т. 107. № 6. С. 539–548.
- [10] *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* // ФММ. 2016. Т. 117. № 7. С. 715–722.
- [11] *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* // ФММ. 2018. Т. 119. № 2.
- [12] *Burgers W.G.* // Physica. 1934. Vol. 1. N 7. P. 561–586.
- [13] *Хлебникова Ю.В., Сазонова В.А., Родионов Д.П., Вильданова Н.Ф., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В., Солодова И.Л., Умова В.М.* // ФММ. 2009. Т. 108. № 3. С. 267–275.
- [14] *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 228 с.
- [15] *Черняева Т.П., Грицина В.Я.* // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). 2008. № 2. С. 15–27.