

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ Cu-Al И Ti-6Al-4V

О.Б. Перевалова<sup>1</sup>, Е.В. Коновалова<sup>2</sup>, Н.А. Конева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН  
Томск, 634021, Россия;*

<sup>2</sup>*Сургутский государственный университет, Сургут, 628499, Россия;*

<sup>3</sup>*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г.Томск, пл.Соляная, 2  
e-mail: [perevalova52@mail.ru](mailto:perevalova52@mail.ru)*

## INFLUENCE OF THE ALUMINUM CONCENTRATION ON THE CRYSTAL LATTICE PARAMETERS AND MEAN-SQUARE DISPLACEMENTS OF ATOMS IN Cu-AL AND Ti-6Al-4V ALOYS

O.B. Perevalova<sup>1</sup>, E.V. Konovalova<sup>2</sup>, N.A. Koneva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of the Physics of Strength and Material Science, Siberian Branch of the RAS,  
Tomsk, 634021 Russia;*

<sup>2</sup>*Surgut State University, Surgut, 628499 Russia;*

<sup>3</sup>*Tomsk State University of Architecture and Building,  
2 Solyanaya sq., Tomsk, 634003 Russia  
e-mail: [perevalova52@mail.ru](mailto:perevalova52@mail.ru)*

Установлено, легирование алюминием меди приводит к увеличению параметра ГЦК-кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров  $a$  и  $c$  ГПУ-кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti. Данный эффект обусловлен размерным фактором радиусов элементов сплава. В образцах сплава Ti-6Al-4V после обработки электронным пучком наблюдается как увеличение параметра кристаллической решетки по сравнению с  $\alpha$ -Ti в состоянии до обработки, так и его уменьшение. Показано, что наблюдаемое изменение параметра кристаллической решетки обусловлено перераспределением концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях образцов. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки в  $\alpha$ -Ti и сплаве Ti-6Al-4V наблюдается прямо-пропорциональная зависимость.

It has been established that copper doping with aluminum leads to an increase in the FCC crystal lattice parameter and in the total mean square displacements of the atoms. Doping with aluminum and vanadium of titanium is accompanied with the reduction of the parameters  $a$  and  $c$  of the HCP crystal lattice  $\alpha$ -Ti. This effect is due to the dimensional factor of the radii of the alloy elements. In samples of Ti-6Al-4V alloy after treatment with an electron beam, both an increase in the crystal lattice parameter in comparison with  $\alpha$ -Ti in the state before the treatment, and its decrease. It has been shown that the observed change in the parameter of the crystal lattice is due to a redistribution of the concentration of aluminum and silicon in the surface layers of the samples. A direct proportional dependence is observed between mean square displacement of atoms and lattice parameters in  $\alpha$ -Ti and Ti-6Al-4V alloy.

Известно [1], что изменение параметра кристаллической решетки в сплаве при легировании зависит от размерного фактора  $\delta R = |R_A - R_B| / R_A$ ,  $R_A$  и  $R_B$  – атомные радиусы растворителя и растворенного элемента соответственно: чем больше размерный фактор  $\delta R$ , тем больше изменение параметра кристаллической решетки. Как правило, увеличение параметра

кристаллической решетки сплава происходит в том случае, если атомный радиус растворенного элемента больше атомного радиуса растворителя [2]. Однако, например, в твердых растворах на основе никеля обнаружено [2], что изменение параметра решетки никеля при его легировании определяется несколькими факторами: размерным эффектом, электронным взаимодействием атомов легирующего и основного элементов, а также направлением магнитного момента атомов легирующего элемента относительно направления магнитного момента атомов никеля. Среднеквадратичное смещение атомов в кристаллической решетке сплавов возрастает при увеличении концентрации легирующих элементов в твердых растворах как внедрения так и замещения [3,4]. Накануне фазовых переходов, например, порядок-беспорядок или мартенситного превращения, в кристаллической решетке сплавов возрастает среднеквадратичное смещение атомов [5,6], после фазового перехода – уменьшается. Анализ таких параметров твердого раствора как параметр кристаллической решетки сплава и среднеквадратичное смещение атомов является весьма полезным для предсказания возможных фазовых переходов при различных видах обработки сплавов.

В настоящей работе поставлена задача провести сравнительное исследование зависимости между параметром кристаллической решетки и среднеквадратичным смещением атомов в твердых растворах Cu-Al, в которых атомный радиус растворенного алюминия (143 пм) больше атомного радиуса растворителя меди (128 пм) и в твердых растворах на основе Ti, а именно, технического титана и сплава Ti-6Al-4V, в котором атомный радиус одного растворенного элемента (алюминия) меньше атомного радиуса растворителя титана (147 пм), а атомный радиус другого растворенного элемента (ванадия), равный 171 пм, больше атомного радиуса растворителя. А также выявить зависимость между параметром решетки и среднеквадратичным смещением в чистом йодированном титане, техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V до и после обработки низкоэнергетическим импульсным электронным пучком поверхности этих сплавов.

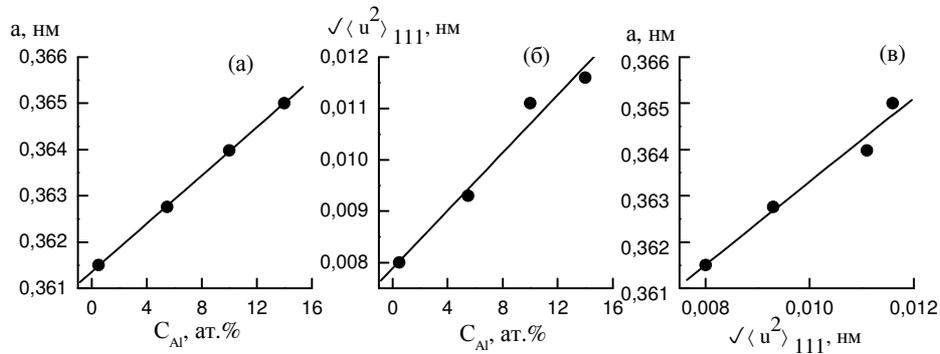
Сплавы Cu-Al подвергались прокатке и последующему отжигу. Сплавы на основе титана, технический титан и сплав Ti-6Al-4V перед обработкой электронным пучком подвергались отжигу. Обработка импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком проводилась на установке «SOLO» [7] с одной стороны образца тремя импульсами с длительностью 50 мкс и частотой следования импульсов  $0.3 \text{ с}^{-1}$ . Плотность энергии пучка составляла  $W=12-25 \text{ Дж/см}^2$ . Обработка происходила в атмосфере инертного газа аргона при остаточном давлении 0,02 Па.

Исследования проводились методами рентгеновской дифрактометрии на аппарате Дрон-7. Определялся параметр кристаллической решетки и полные среднеквадратичные смещения [3]. Для оценки смещений использовалась формула для простой кубической решетки, в которой на элементарную ячейку приходится один атом. Поскольку методом рентгеновской дифрактометрии смещение оценивается по изменению интенсивности пиков разных порядков одного отражения, то вклад в это изменение зависит от числа атомов на ячейку. Поэтому для оценки смещения одного атома значение корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения делилось на число атомов в элементарной ячейке, в сплавах Cu-Al с ГЦК структурой – на 4, в сплавах на основе титана с ГПУ структурой – на 2. В сплавах Cu-Al смещение определялось для направления 111, в сплавах на основе титана – для направления 002. В твердых растворах, содержащих атомы разного сорта, смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки обусловлены тепловыми колебаниями, называемыми динамическими смещениями, и статическими смещениями, обусловленными разницей атомных радиусов элементов [3]. Изменение среднеквадратичного смещения атомов в сплавах при разной концентрации легирующего элемента и при одинаковой температуре рентгеновской съемки обусловлено изменением статической составляющей.

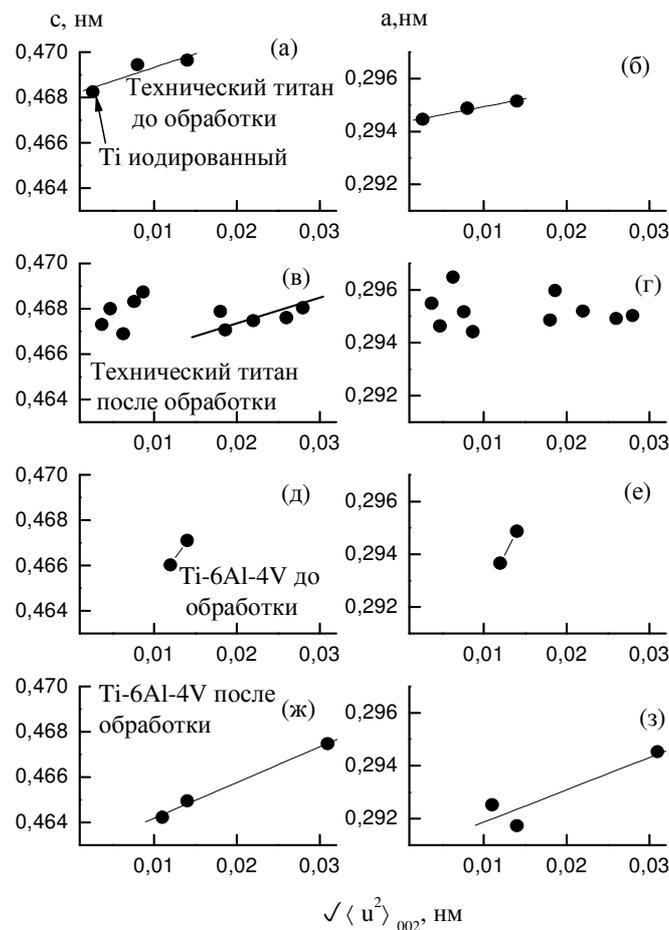
Локальная концентрация элементов в сплавах определялась методом энергодисперсионного анализа как в сканирующем так и в просвечивающем электронных микроскопах.

На рис.1 представлены прямо-пропорциональные зависимости параметра кристаллической решетки (рис.1а) и корня квадратного из среднеквадратичного смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$  (рис.1 б) от атомной концентрации алюминия. Оба параметра твердого раствора увеличиваются с ростом концентрации алюминия. Таким образом, выполняется правило увеличения параметра решетки металла растворителя при легировании элементом, атомный радиус которого больше атомного радиуса растворителя. Между параметром кристаллической решетки  $a$  и смещением  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$  атомов наблюдается прямо-пропорциональная зависимость (рис.1в), что обусловлено зависимостями  $a - C_{Al}$  и  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}} - C_{Al}$ .

В иодированном титане и отожженном техническом титане также наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между параметрами кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti и смещением атомов,  $c - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  (рис.2а) и  $a - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  (рис.2б). В этом случае увеличение параметров решетки и смещения атомов определяется как содержанием элементов замещения, так и внедрения в общем количестве до 1.2 вес.% по сравнению с чистым йодированным титаном. Хотя отжиги технического титана проводились в вакууме, различие параметров решетки в разных образцах обусловлено разным содержанием кислорода, проникающим в металл из камеры.



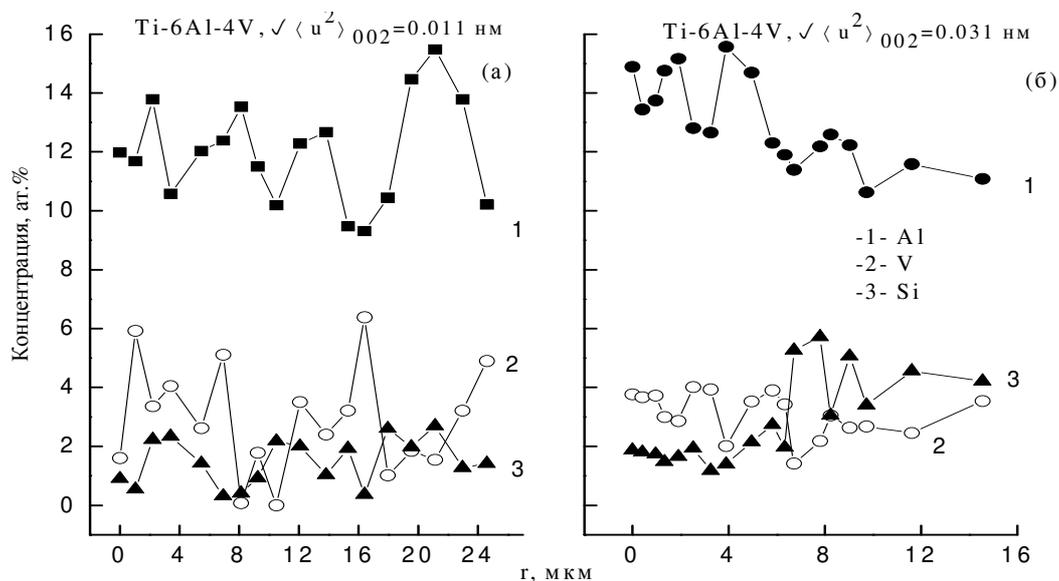
**Рис.1** - Зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  (а) и корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$  от концентрации атомов алюминия (б) и параметра решетки  $a$  от полного среднеквадратичного смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{111}}$  (в)



**Рис.2** - Зависимости параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti  $c$  (а,в,д,ж) и  $a$  (б,г,е,з) от корня квадратного из полного среднеквадратичного смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  в иодированном титане и отожженных техническом титане (а,б) и сплаве Ti-6Al-4V (д,е), не подвергнутых обработке электронным пучком, и подвергнутых обработке пучком техническом титане (в,г) и сплаве Ti-6Al-4V (ж,з)

Аналогичная зависимость между параметрами решетки  $\alpha$ -Ti и смещением атомов наблюдается для сплава Ti-6Al-4V (рис.2 д,е). Из сравнения параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti в техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V (рис.2 а,б и рис.2 д,е) видно, что параметр решетки  $c$  в сплаве Ti-6Al-4V на 0.002 нм меньше, чем в техническом титане. Уменьшение параметра решетки  $a$  в сплаве Ti-6Al-4V по сравнению с техническим титаном на порядок меньше, чем параметра  $c$ . В [8], наоборот, было обнаружено уменьшение параметра  $a$  решетки  $\alpha$ -Ti в сплаве Ti-6Al-4V по сравнению с чистым титаном на 0.002 нм ( $a=0.2928$  нм,  $c=0.4678$  нм) и незначительное уменьшение параметра  $c$ . Очевидно, что определяющее влияние на параметры решетки  $\alpha$ -Ti в сплаве Ti-6Al-4V оказывает алюминий, чей атомный радиус меньше атомного радиуса титана.

После обработки поверхности технического титана электронным пучком параметр  $c$  решетки  $\alpha$ -Ti уменьшается по сравнению с отожженным состоянием (рис.2в), а параметр решетки  $a$  практически не изменяется (рис.2 г). В половине исследованных образцов технического титана после обработки происходит уменьшение смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ , в другой половине образцов – увеличение по сравнению с отожженным состоянием (рис.2 а, в). Методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом в части образцов было обнаружено увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое, который испытывает плавление в процессе обработки пучком [9]. Поскольку атомы кислорода находятся в междоузлиях, то их присутствие должно приводить, прежде всего, к увеличению параметра  $c$ . Таким образом, в процессе обработки пучком возможны два процесса: первый - очищение твердого раствора от примесей внедрения, в частности, кислорода, второй - увеличение концентрации как кислорода, так и примесей замещения в твердом растворе на основе  $\alpha$ -Ti.



**Рис.3** - Зависимости концентрации алюминия (кривая 1), ванадия (кривая 2) и кремния (кривая 3) от расстояния от поверхности обработки электронным пучком в сплавах Ti-6Al-4V с разным значением смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$ , равных 0.011 нм (а) и 0.031 нм (б)

В сплаве Ti-6Al-4V после обработки электронным пучком наблюдается прямо-пропорциональные зависимости  $c-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  (рис.2 ж) и  $a-\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  (рис.2 з). В образцах, в которых после обработки смещение атомов значительно не изменяется по сравнению с отожженным состоянием ( $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  составляет 0.010-0.015 нм), параметры решетки  $a$  и  $c$  уменьшаются. Методом энерго-дисперсионного анализа в этих образцах было обнаружено увеличение концентрации алюминия в поверхностном слое до 14 ат.%, тогда как средний уровень концентрации алюминия вдали от поверхности колеблется вблизи концентрации 10 ат.%. (рис.3 а, кривая 1). Увеличение концентрации ванадия в поверхностных слоях обработанных пучком образцах не происходит (рис.3, кривая 2). Уменьшение параметров  $a$  и  $c$  решетки  $\alpha$ -Ti, вероятно, обусловлено увеличением концентрации алюминия в поверхностных слоях. В обработанном пучком образце Ti-6Al-4V, в котором смещение  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  увеличилось по сравнению с отожженным состоянием и достигло значений, равных 0.03 нм, параметры  $c$  и  $a$  кристаллической решетки не изменились. В этом образце локальная концентрация алюминия в поверхностном слое больше, чем в образцах с меньшим смещением атомов, и достигает 16 ат.%

(рис.3б). Кроме того, локально до 6 ат.% повышена концентрация атомов кремния, причем кремний в решетке занимает позиции ванадия. Увеличение его концентрации сопровождается уменьшением концентрации атомов ванадия (рис.3 б, кривая 3). Атомный радиус кремния (111 пм), как и алюминия меньше атомного радиуса титана. Поэтому можно ожидать, что увеличение его концентрации как и алюминия, будет приводить к уменьшению параметров решетки титана.

Сравнение зависимостей  $c - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  и  $a - \sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  в техническом титане и сплаве Ti-6Al-4V, обработанных электронным пучком (рис.2 в,г,ж,з), выявило, что в части образцов этих сплавов параметры  $c$  решетки  $\alpha$ -Ti достигают значений, равных 0.468 нм, параметры  $a$  значений, равных 0.294 нм, смещения атомов  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$  значений, равных 0.03 нм. Поскольку состав этих сплавов по содержанию элементов замещения (алюминия, ванадия и кремния) значительно различается, то становится очевидным, что близкие значения параметров решетки и смещений атомов в поверхностных слоях определяются повышенным содержанием кислорода по сравнению с состоянием до обработки. Значения атомных смещений  $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}} \approx 0.03$  нм в титановых сплавах предшествуют образованию мартенситной фазы  $\alpha''$ - Ti [10].

Таким образом, легирование алюминием меди, чей атомный радиус больше атомного радиуса меди, приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и полных среднеквадратичных смещений атомов. Наблюдается прямо-пропорциональная зависимость между среднеквадратичным смещением атомов и параметром решетки. Совместное легирование алюминием и ванадием титана сопровождается уменьшением параметров  $a$  и  $c$  кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti. Вероятно, определяющее влияние на параметры решетки в сплаве Ti-6Al-4V имеет алюминий в соответствии с правилом уменьшения параметра решетки при легировании металлом, чем атомный радиус меньше атомного радиуса растворителя. После обработки поверхности сплава Ti-6Al-4V электронным пучком в части образцов происходит уменьшение параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti по сравнению с состоянием до обработки, возможно за счет увеличения концентрации алюминия и кремния в поверхностных слоях. В другой части образцов происходит увеличение параметров решетки  $\alpha$ -Ti и атомных смещений предположительно за счет увеличения в поверхностных слоях концентрации кислорода. Между среднеквадратичным смещением атомов и параметрами решетки, как и в сплавах Cu-Al, наблюдается прямо-пропорциональная зависимость. После обработки пучком в поверхностных слоях образцов происходит увеличение концентрации алюминия и кремния, что обусловлено их перераспределением в процессе расплавления поверхностного слоя при обработке пучком.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020г.г.

#### Список использованных источников:

1. Бондар А.А., Великанова Т.Я., Даниленко В.М., Дементьев В.М., Козлов Э.В., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р., Штерн Д.М. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. Киев: Наукова Думка, 1991. 200с.
2. Tao Wang, Long-Qing Chen, Zi-Kui Liu. //Metallurgical and materials transactions A. 2007. V.38A. March. P.562-569.
3. Горелик О.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: Металлургия, 1970. 328с.
4. Баранов М.А., Дубов Е.А. //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. т.3. №3. С.48-52.
5. Козлов Э.В., Мейснер Л.Л., Клопотов А.А., Тайлашев А.С. // Известия Вузов. Физика. 1985. №5. С. 118-126.
6. Потеекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. - Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 296 с.
7. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Markov A.B., Nazarov D.S., Shulov V.A., Ivanov Yu.F., Buchheit R.G. // J.Vac.Sci.Technol. 1998. A16(4). P.P.2480-2488.
8. Tangkui Zhu, Miaoquan Li //Materials characterization. 2011. 62 P.P.724-729.
9. Перевалова О.Б., Панин А.В., Иванов Ю.Ф. //ФизХом, 2016. №5. С.36-45.
10. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. // Известия Вузов.Физмка. В печати.