

И. И. КОРНИЛОВ

О СВЯЗИ АНОМАЛИИ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА С НОВОЙ ДИАГРАММОЙ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Ti-O$ С СУБОКСИДАМИ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 23 III 1972)

Металлы IV A группы (Ti , Zr и Hf) с незаполненными электронами в d -оболочке атомов имеют ряд особенностей во взаимодействии с другими элементами. Одна из особенностей заключается в том, что в этих металлах имеет место широкая область ограниченных твердых растворов кислорода в α -модификации этих металлов. По данным ^(1, 2) предельная растворимость кислорода в α -титане составляет 32, в цирконии 29 и гафнии 20,5 ат.%. Нет ни одной другой системы металл — кислород со столь высокой растворимостью атомов кислорода, как в системах $Ti-O$, $Zr-O$ и $Hf-O$. Исследованиями последних лет установлено, что в пределах α -твердых растворов образуются субоксиды с упорядоченной структурой. Доказано, что в системе $Ti-O$ имеются субоксиды — Ti_6O , Ti_3O и Ti_2O ⁽²⁾, в системе $Zr-O$ — субоксиды Zr_6O , Zr_3O и Zr_2O ^(2, 3) и в системе $Hf-O$ — субоксид Hf_6O ⁽⁴⁾.

При изучении окисления этих трех металлов были обнаружены аномалии в скорости их окисления ⁽⁵⁻⁹⁾. Эти аномалии на примерах окисления Hf и Zr были выявлены на кривых микротвердость — глубина диффузионного слоя кислорода в процессе окисления металлов ⁽⁶⁻⁹⁾. На этих кривых вместо плавного уменьшения микротвердости по глубине окисленного слоя при определенной глубине этого слоя появляется плато, необъяснимое с точки зрения теории окисления металлов по параболическому закону Вагнера ⁽⁹⁾. На примере окисления циркония в работах ⁽⁷⁻⁹⁾ обнаружены два плато (рис. 1, 1). Послойный анализ на кислород в пределах точности его определения не показал заметного отклонения от плавного уменьшения его содержания по глубине слоя (рис. 1, 2).

Авторы ⁽⁷⁻⁹⁾ высказали мнение о возможной связи появления этих плато с наличием в системах $Hf-O$ и $Zr-O$ упорядоченных структур; в работе ⁽⁸⁾ указанное плато было связано с образованием Zr_6O . При анализе экспериментальных данных работ ⁽⁶⁻⁹⁾ нами были высказаны взгляды о роли субоксидов этих металлов в особенностях скорости их окисления и объяснения этих явлений с точки зрения субоксидной теории окисления переходных металлов ^(10, 11).

Однако, несмотря на многие исследования окисления титана при разных температурах, до сих пор не обнаружено плато на кривых микротвердость — глубина окисленного слоя титана ⁽¹²⁻¹⁶⁾. Вместе с тем на основе высказанных в ⁽¹¹⁾ взглядов можно было ожидать подобной аномалии и на титане.

Для обоснования высказанной субоксидной теории окисления титана ⁽¹⁰⁾ и установления связи между этой аномалией и фазовой диаграммой системы $Ti-O$ было важно экспериментальное доказательство наличия этого плато в определенных зонах окисленного титана.

Подробным исследованием этого вопроса при разных температурах и разном времени окисления титана нам удалось экспериментально доказать наличие этого плато при определенных условиях окисления титана ⁽¹⁷⁾. Исследование окисления титана проводилось в диапазоне темпера-

тур 600, 700, 800, 900 и 950° за время окисления 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 час.

В качестве материала для исследования был взят технически чистый титан марки ВТ1-0 с содержанием примесей (вес.%): $C \leq 0,07$, $Fe \leq 0,25$, $Si \leq 0,10$, $O \leq 0,10$ и $H \leq 0,01$. Окисление титана оценивали по привесу образцов на единицу поверхности. Глубину проникновения кислорода в титан определяли методом микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г и времени выдержки 10 сек. В отличие от многих предыдущих работ микротвердость по глубине окисленного слоя определялась как

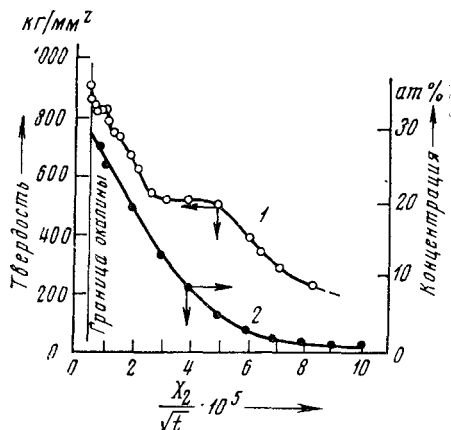


Рис. 1

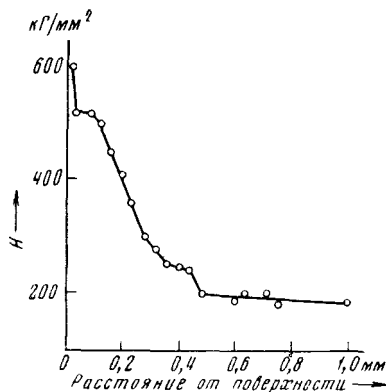


Рис. 2

Рис. 1. Диффузия кислорода в цирконий в процессе окисления при 850° в течение 160 час. 1 — микротвердость по глубине окисления, 2 — концентрация кислорода по глубине окисления (⁷)

Рис. 2. Кривая зависимости микротвердости от глубины проникновения кислорода в процессе окисления титана при 700° в течение 1000 час.

на плоском, так и на косом шлифе. Методика приготовления таких шлифов описана в (¹⁵). Расстояние длинной диагонали в косом шлифе увеличивалось при этом примерно в 2 раза по сравнению с короткой диагональю. Микротвердость измерялась по глубине окисленного слоя по двум взаимно перпендикулярным диагоналям на разных расстояниях от края шлифа на двух параллельных образцах.

Как показали результаты исследования скорости окисления при 700—800°, суммарное поглощение кислорода при окислении титана следует примерно параболическому закону. Наряду с поверхностной окалиной образуются диффузионные слои с разной концентрацией кислорода по глубине, протяженность которых зависит от температуры и времени окисления. При исследовании микротвердости по глубине окисленного слоя титана впервые установлено нарушение монотонного хода кривой понижения микротвердости по глубине этого слоя. Это обнаружено при окислении образцов в течение 1000 час. при 700° и в течение 500 час. при 800°. При других изотермах окисления — 600, 900 и 950° четко выраженное плато не обнаружено.

Результаты измерения микротвердости по глубине окисленного слоя на длинных и коротких диагоналях шлифов окисленных образцов при 700 и 800° в течение 1000 и 500 час. окисления соответственно нами были тщательно обработаны. Одна из кривых для 700° представлена на рис. 2.

Из хода кривой по глубине окисленного слоя титана явно выделяются два участка — плато с постоянным значением микротвердости (равной ~500 и ~250 кг/мм²), аналогичные двум плато, обнаруженным в (⁷) на кривой микротвердость — глубина окисленного слоя циркония. Исследо-

вание микроструктуры сплавов по диффузионным слоям окисленного титана не показало существенного ее изменения, кроме появления на фоне полиэдров α -растворов линий скольжений и иглообразной мартенситоподобной структуры. Рентгеноспектральным методом локального анализа кислорода нам пока не удалось прецизионно определить его содержание по окисленным слоям. По данным рис. 1 и 2 можно считать, что природа появления плато на кривых микротвердость — глубина окисленного слоя на Zr и на Ti одна и та же. По нашему мнению, появление этих плато в результате длительного окисления циркония и титана связано с образованием в среде α -твердых растворов их субоксидов. Вопрос о том, точно

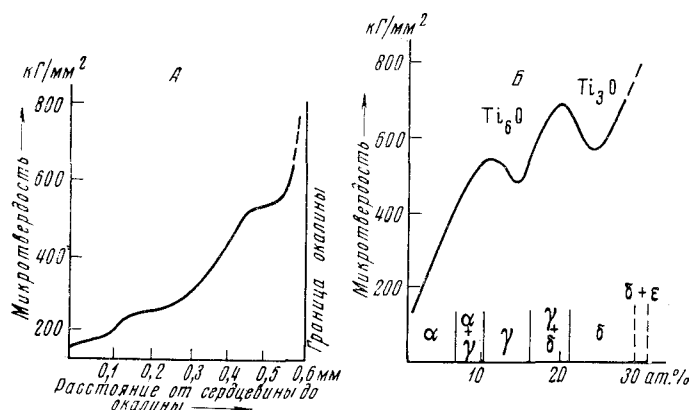


Рис. 3. Изменение микротвердости от сердцевины образца до окислины окисленного титана при 700° в течение 1000 час. (А) и изменение микротвердости от концентрации кислорода в сплавах системы Ti—O в равновесном состоянии и фазовые области этой системы при 20° по (2, 18) (Б)

ли эти участки отвечают составам субоксидов или промежуточным составам, требует дополнительного исследования.

Нам кажется, должна быть связь между характером изменения микротвердости по глубине окисленного Ti или Zr и диаграммой состояния этих систем с изображением в них субоксидов (2). С этой точки зрения материалы эти до сих пор не изучались. Рассмотрим возможную связь на примере окисления титана. Кривую рис. 2 покажем в перевернутом на 180° виде (см. рис. 3А). Тогда кривая показывает изменение микротвердости от сердцевины чистого титана до внешнего края — окислины окисленного при 700° титана. На этой кривой наряду с плавным повышением микротвердости на двух участках мы наблюдаем плато с двумя значениями микротвердости (~200 и ~500 кг/мм²). В работах (7-9) установлено, что в этих пределах концентрация кислорода непрерывно возрастает от его содержания в исходном цирконии до предельного насыщения 28—30 ат.% O (см. рис. 1, 2). Можно предположить, что на примере окисления титана концентрация кислорода во внешнем слое тоже достигает границы его насыщения (до 30—32 ат.%). На рис. 3Б приведены границы фазовых областей системы Ti—O до 32 ат.% по данным (2, 18) и значения твердости в зависимости от состава и строения сплавов системы Ti—O по данным (3). Сопоставление кривых микротвердости в зависимости от состава (рис. 3Б) и микротвердости по слоям окисленного титана (рис. 3А) обнаруживает определенную связь с фазовой диаграммой системы Ti—O с субоксидами. На равновесной диаграмме (рис. 3Б) составы субоксидов Ti₆O (γ -фазы) и Ti₃O (δ -фазы) характеризуются сингулярными точками минимума, а на микротвердости после окисления титана (рис. 3А) эти области фаз выявляются горизонтальными площадками — плато. Хотя нет здесь полной корреляции между двумя этими кривыми,

можно отметить, что появление субоксидных фаз титана с упорядоченной структурой в равной мере находит отражение как на твердости в равновесном состоянии, так и в условиях их образования в определенных зонах окисленного металла. Отсутствие идентичности результатов сопоставления диаграмм состав — твердость и твердость — глубина окисленного слоя объясняется тем, что в первом случае твердость определена в массивных образцах с заданным содержанием кислорода, а во втором случае (при переменном содержании кислорода) — по тонким слоям окисленного слоя, непрерывно переходящего от малой концентрации кислорода до максимального его значения во внешнем слое, прилегающем к окалине. В этом заключается качественная связь между аномальным изменением микротвердости по глубине окисленного титана (нам кажется и Zr и Hf) и фазовой диаграммой системы Ti — O с изображением в ней субоксидов Ti_2O и Ti_3O .

Таким образом, и на примере окисления титана подтверждается субоксидный механизм окисления переходных металлов, высказанный в работах (¹⁰, ¹¹).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1962. ² И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», 1967. ³ S. Steeb, A. Rieckert, J. Less Comm. Met., **17**, № 4 (1969). ⁴ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Г. И. Руда, Неорганические материалы, **4**, 2406 (1968). ⁵ N. T. Hurlen, J. Inst. Metals, **5**, № 16, 42 (1960). ⁶ J. P. Remsler, J. Electrochem. Soc., **111**, № 10 (1964). ⁷ A. Dubertret, Contribution à l'étude des solutions solides titane α -oxygene et zirconium α -oxygene, Paris, 1970. ⁸ T. Ericsson, F. Östberg, B. Centinen, J. Nucl. Mater., **25**, 322 (1968). ⁹ P. Lacombe, G. Berenger et al., Werkstoffe u. Korrosion, **21**, № 12 (1970). ¹⁰ И. И. Корнилов, ДАН, **183**, № 5, 1087 (1968). ¹¹ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Защита металлов, **6**, № 2, 176 (1970). ¹² О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, 1965. ¹³ Д. В. Игнатов, Сборн. Титан и его сплавы, в. 10, Изд. АН СССР, 1963, стр. 339. ¹⁴ А. С. Бай, Д. И. Лайнер и др., Окисление титана и его сплавов, М., 1970. ¹⁵ Н. М. Пульцин, Взаимодействие титана с газами, М., 1969. ¹⁶ P. Kofstad, J. Less Comm. Met., **12**, № 6, 449 (1967). ¹⁷ И. И. Корнилов, А. П. Брынза и др., Защита металлов, № 1 (1973). ¹⁸ И. И. Корнилов, Неорганические материалы, **7**, № 1, 91 (1971).