

Примесная инженерия: влияние энергетических факторов атомной и электронной подсистем на упрочнение зерна титановых сплавов

Л. Н. Грищишина

Методами рентгеновской дифракции, ТЭМ, РФС и анодной поляризации совместно с изучением концентрационной зависимости микротвердости и коррозии сплавов получено подтверждение согласованного с энергетическими характеристиками атомной и электронной структуры поведения примесей в сплавах Ti—Me (Sc, V, Cr, Fe, др.). Сочетание прогнозной теории с экспериментом, отражающим взаимосвязь цепочки влияния энергетических факторов начиная от атомно-электронного уровня до мезо- и микроуровня, и изучением реальных макроскопических свойств позволяет данный подход считать перспективным как в фундаментальных исследованиях, так и для разработок новых технологий.

Ключевые слова: примесная инженерия, компенсационный изоморфизм, энергетические барьеры, ситуативный микромеханизм, саморегулирование, микротвердость, коррозия, жаропрочные материалы.

Введение

В связи с потребностями развития новой техники актуально создание материалов, способных к самоорганизации в атомной решетке зерна сплава *внутрифазовых образований структур срастания*, корректирующих механизмы энергетической стабилизации структуры. Из работ [1—29] следует, что в науке сложилось два взаимодополняющих подхода в изучении факторов, формирующих свойства: *сверху-вниз* — от макроструктуры к свойству, и *снизу-вверх* — от параметров атомной и электронной структур к морфологии форм объекта и от них к свойствам. Учениями, связующими эти подходы, служат теории флуктуационных фазовых переходов и атомного изоморфизма [25—27]. Наибольшую трудность в интерпретации результатов таких исследований создает то, что одна часть факторов подконтрольна законам классической физики и изучению в рамках наглядной геометрической модели методами дифракции пучков, ТЭМ-контрастов, дислокационных образований, а другая — квантовым законам (ненасыщенные связи; незаполненность d -электронных оболочек, самоорганизация сил переноса заряда Q_d , перераспределение и плотность электронных состояний $N(E_f)$, дефекты химической природы, магнитное упорядочение, кластерирование, температура Дебая θ_D как порог квантования и другие).

Актуальность работы обусловлена поиском путей оптимизации парадигмы состав—структура—свойство, касающимся как разработки методик экспериментальных исследований, так и теорий, изучающих неясные факторы влияния на искомые свойства. К ним в настоящее время относят подходы, научно прогнозирующие роль малых содержаний неконтролируемых примесных химических элементов.

Цель данной работы — обсуждение результатов комплексного теоретико-экспериментального подхода, обоснованного в работах [11—14].

Материалы и методы исследований

Известно, что улучшение свойств материалов десятилетиями продвигалось путем интуитивного усложнения химического состава (рис. 1, 2) и без учета полного и реально существующего примесного, состава, определение которого и до сих пор весьма затруднено.

В качестве систем, свойства которых *ситуативно саморегулируются* в экстремальных условиях, можно привести жаропрочные материалы, к примеру, на основе титана. Многочисленные работы указывают на перераспределения легирующих компонентов по α_1 -, α_2 - и β -фазам, но данные об участии примесей отсутствуют, хотя именно их атомы обеспечивают тонкие эффекты за счет компенсационно-изоморфных замещений по позициям структуры в зерне и межкристаллитных границах, чем, по всей видимости, и достигаются упрочняющие эффекты.

В решетке титана, благодаря специфике его электронной подсистемы и атомным характеристикам [17], чужеродные атомы наверняка будут способствовать “включению” *синергетических процессов*, самоорганизующих локальные энергетические барьеры, которые уменьшают ползучесть и коррозию и увеличивают прочность материала в целом (рис. 1, [3]).

Рис. 1. Зависимость параметра ползучести титановых сплавов от элементного состава [3]: 1 — Ti—6Al—4V; 2 — Ti—7Al—4Mo; 3 — Ti—8Al—1Mo—1V; 4 — Ti—2,5Al—11Sn—5Zr—1Mo—0,2Si; 5 — Ti—6Al—2Sn—4Zr—2Mo; 6 — Ti—6Al—5Zr—0,5Mo—0,25Si; 7 — Ti—6Al—2Sn—1,5Zr—1Mo—0,35Bi—0,1Si.

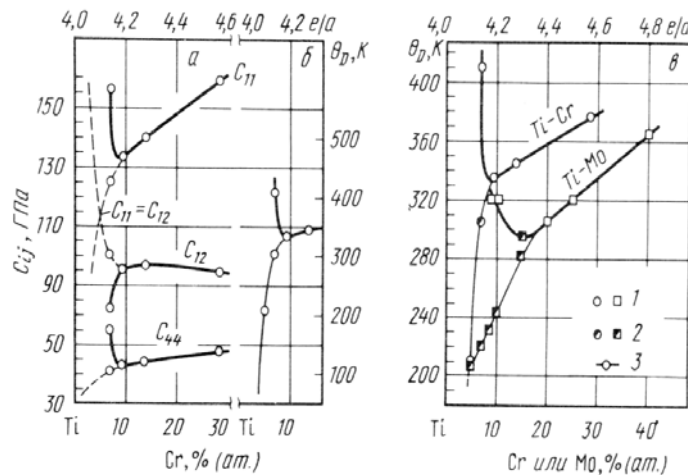
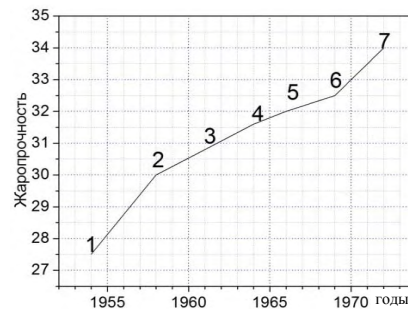


Рис. 2 Изменение упругих постоянных (а, б) для бинарных сплавов титана с хромом или молибденом, как функции соотношения компонентов; калориметрические и теоретические значения температуры Дебая θ_D (в) [16].

Нелинейный характер кривых упругих постоянных титановых сплавов, приведенных на рис. 2 из работы [16], подчеркивает актуальность постановки задачи и ее важность не только для технологий, но и для углубления фундаментальных знаний.

В данной работе используются следующие методы.

1. Метод количественной теории атомно-изоморфных взаимозаменений (КТАИВ) структурных позиций решетки зерна сплава. Метод основан на прогнозирующих аттестационных картах и единой системе параметров электронно-химического взаимодействия dE_n/dR , энергодинамических барьеров $dK_e/d\Omega$, высокотемпературного взаимодействия $\partial^2 H/\partial T \partial \Omega$ атомов в паре комбинируемых химических элементов [12]. Система параметров позволяет разработать теоретический прогноз участия примесей в *ситуативных микромеханизмах компенсационного изоморфизма и оценить влияние примеси в системе базовый компонент—примесь* 1Н—94Ри на локальные изменения характеристик зерна.

2. Метод теоретических квантово-механических расчетов параметров электронной подсистемы модельных сплавов в приближении когерентного потенциала (вариант ПКП + *s-d*-интерполяционная схема) [18].

Во всем интервале ненасыщенных твердых растворов титан—второй элемент рассчитаны: $N(E_f)$, контролирующая способность атомной решетки к растворимости атомов примесей, что считается эффектом, потенциально способствующим упрочнению; изменение энергии уровня Ферми E_f , как параметра, контролирующего фазовую стабильность вообще; направление переноса заряда между атомами компонентов Q_d , как признака развития процесса кластерообразования за счет самоорганизации упрочняющих дефектов химической природы типа комплексов с переносом заряда (д. х. п. КПЗ), как стопоров дислокаций.

3. Изучение фазового состава и контроль его отклонений проводили в СоК_α-излучении на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 со сцинтилляционным счетчиком и углеродным фильтром на дифрагированном пучке.

4. Электрохимический метод анодной поляризации (ЭМАП). Исследования коррозионной активности вели совместно с ИОНХ (доктор химических наук Н. Д. Иванова и оператор И. А. Макеева). Циклические вольтамперограммы получали на собственных образцах при 293 ± 1 К на самописце АКД с треугольной разверткой; потенциал — 10 мВ/с в растворе 1 моль/л H₂SO₄ (ОС4) и с регистрацией на потенциостате ПИ-50-1. Основным рабочим электродом в каждом случае был исследуемый образец площадью 0,5 см², а вспомогательным — насыщенный каломельный электрод (НКЭ) и стандартная стеклянная ячейка.

5. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на микротвердомере ПМТЗ с алмазной пирамидкой.

6. Проверку выводов осуществляли в соответствии с теоретическими основами методов по параметрам рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных полос частично на ЭС-2401 (ИПМ НАН Украины) и частично в работах коллег из РФ (ИАТЭ).

7. Образцы бинарных сплавов титана получали сплавлением в вакуумной индукционной печи (вакуум — $5\text{--}10^3$ Па) титана йодидной технологии (ГПУ—ПМ, 99, 637%) с добавками 0,1—10% (мас.):

порошка Sc_2O_3 (Sc, ГПУ—ПМ), электролитического ванадия (ОЦК—ПМ, 99,89%), йодидного хрома (ОЦК—АФМ, 99,75%) и карбонильного железа (ОЦК—ФМ, 99,7%).

8. Общий химический анализ проводили по стандартной методике. Содержание основных примесей составило: углерод — до 0,003%, азот — ~0,005%, кислород — 0,02%. Содержание прочих примесей определяли по методике внешнего стандарта на микроанализаторе Superprobe-733 (оператор М. Е. Головкова).

Источники примесей, неконтролируемых по технологии

Состав неконтролируемых по технологии примесных элементов, остающихся после получения материала в атомной решетке зерна и формирующих затем его внутрикристаллитные образования, может включать огромное число “неожидаемых” элементов, например, таких как радиоактивные элементы из ураноносных месторождений титаносиликатных пород (рис. 3). Поэтому промышленно обогащаемое сырье всегда содержит значительный набор примесных элементов, которые из-за микроколичеств их в минералах или особой физико-химической природы элемента чаще всего остаются неконтролируемыми. Примером может служить распределение сопутствующих химических элементов в микрообъеме образца уранотитаната, полученное в их характеристическом рентгеновском излучении (рис. 3), подтверждающее эффект атомного изоморфизма между титаном, ураном, кремнием, кальцием и алюминием; отдельно проявляется изоморфизм железа (рис. 3, *г*) с магнием (рис. 3, *ж*), (табл. 1).

Известно, что в процессе получения материала в условиях выгорания, распыления компонентов, создающих дефицит атомов заданного элемент-

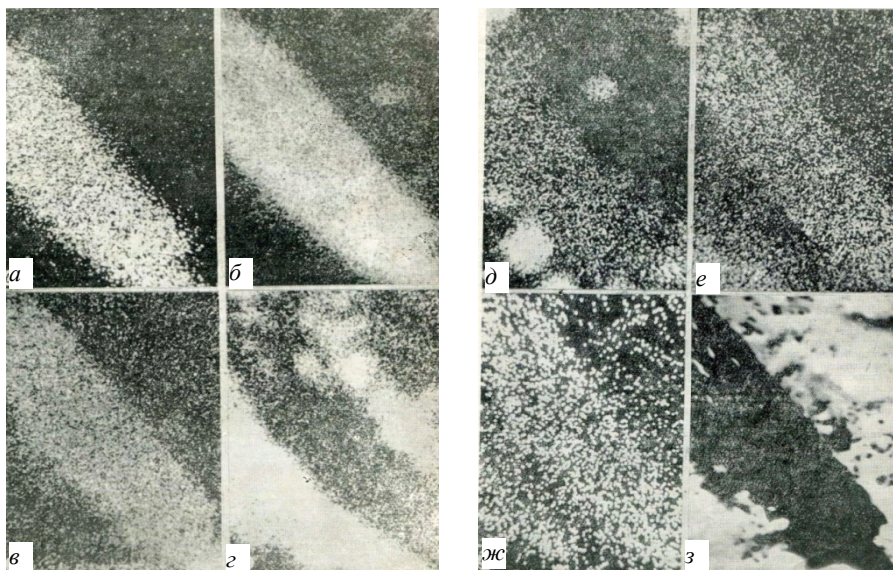


Рис. 3. Распределение в рентгеновских лучах по микрокристаллиту ураноносного титаносилката: основные минералообразующие элементы: уран (*а*), титан (*б*), кремний (*в*); сокристаллизующиеся, как примесные элементы: железо (*г*), кальций (*д*), алюминий (*е*), магний (*ж*); и морфология поверхности в отраженных электронах (х600) (*з*) (ИГФМ, Киев, микроанализатор JXA-5, JEOL [5]).

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав образцов ураноносных титаносиликатов [5]

Образец	Содержание элементов и оксидов, % (мас.)								
	U	U ₃ O ₈	Ti	TiO ₂	Si	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ , Fe	CaO, Ca	Al ₂ O ₃ , Al
$\frac{234-156}{196}$	18,6	22,0	28,8	38,0	6,5	15,0	2,0 1,4	2,2 1,6	7,0 3,7
$\frac{125-201}{64\ 60}$	15,1	17,8	24,1	40,2	4,2	9,0	5,5 3,8	4,0 2,9	9,0 4,7
$\frac{125-246}{111,9}$	15,2	18,0	26,0	43,3	6,5	14,0	3,2 2,2	3,3 2,4	4,7 2,5

Примечание: кроме приведенных элементов, также присутствовали редкоземельные элементы, торий и скрытокристаллическая вода n (H₂O).

ного элементного состава, неконтролируемые примеси могут “включить” эффект *компенсационного изоморфизма*, когда вакантные позиции в атомной решетке вынужденно заполняются чужеродными элементами (с характеристиками, близкими к таковым для *атома-предшественника*) и не предусмотренными технологией [6]. Подчеркнем, что еще в ранних работах В. И. Трефилова указывалось на важность изучения способности чужеродных атомов (примесей) к реализации их вмешательства в процесс

Т а б л и ц а 2. Примесный состав титана разных технологий, относительные несоответствия $\Delta R^{i-j}/R_i$; $\Delta E^{i-j}/E_n^i$ (%); и определитель ситуативного микромеханизма замещения в модельной системе Ti— примесь [8, 9—11]

Примесь, % (мас.)	Титан, % (мас.)				$\Delta R^{i-j}/R_i$	$\Delta E^{i-j}/E_n^i$	Определитель микромеханизма [д. з. о]
	ЭЛП	ВДП	МЭП	ВИЛС			
1	2	3	4	5	6	7	8
Титан	99,637	99,67	99,933	99,69	—	—	—
H, <i>ppm</i>	1,22	10,3	61,07	—	+28,98	-59,09	[- на (+)]
B, <i>ppb</i>	0,0	11,5	—	228,67	-23,84	-56,82	[- на (-)]
C, <i>ppm</i>	106,6	223,2	248,7	279,32	-20,68	-89,39	[- на (-)]
N, <i>ppm</i>	19,62	13,2	39,53	104,25	+8,67	-132,58	[- на (+)]
O, <i>ppm</i>	83,08	194,9	155,4	180,25	-0,56	-165,15	[- на (-)]
Na, <i>ppb</i>	309,32	502	1646	24977	+30,84	+23,50	[+ на (+)]
P, <i>ppb</i>	389,18	8735	—	17141	+2,48	-56,06	[- на (+)]
S, <i>ppm</i>	3,34	2,32	2,662	9,817	+13,44	-84,85	[- на (+)]
Cl, <i>ppm</i>	13,52	63,37	10,611	138,38	+17,65	-114,39	[- на (+)]
Ag, <i>ppm</i>	2273,2	2092,3	—	—	+28,55	—	[+ на (+)]
K, <i>ppb</i>	0,85	0,081	2,537	19,41	+62,23	+31,06	[+ на (+)]
Ca, <i>ppm</i>	129,9	162,01	—	248,6	+35,23	+21,21	[+ на (+)]
Zr, <i>ppm</i>	994,1	581,24	—	0,155	+9,66	+7,58	[+ на (+)]

Примечание: ЭЛП — электронно-лучевой переплав, ВДП — вакуумно-дуговая плавка, МЭП — магнитоуправляемая электрошлаковая плавка. ВИЛС — разновидность ВДП, *ppm* — 10⁻⁴ % (мас.), *ppb* — 10⁻⁷ % (мас.).

замещений по позициям других элементов [10]. Особенно актуально это при создании сплавов с заданным уровнем эксплуатационных характеристик или свойств, так как неучтенность этого может обернуться катастрофическими последствиями. Последнее чаще всего определяется именно ролью примесного состава. В табл. 2 приведены содержание “тонкого примесного состава” (колонки 1—5, [8]), относительные несоответствия атомных радиусов $\Delta R^{i-j}/R^i$ пары атомов их электроотрицательностям $\Delta E^i/E_n^i$ (колонки 6, 7) и теоретический определитель [д. з. о.] типа ситуативного микромеханизма компенсационно-изоморфного замещения данной примесью позиций в атомной решетке зерна титана.

Результаты комплексных исследований и их обсуждение

Представление о влиянии на свойства и о признаках характерной морфологии твердых растворов по уровням структурной организации твердофазного состояния дает Схема 1 из работы [13]. Сразу подчеркнем, что учет физико-химических характеристик и параметров, свойственных уровню структурной организации твердофазного состояния, позволяет без особых затруднений получать обоснование перехода от макроскопических характеристик и свойств к тем, которыми они обусловлены на самом глубоком атомно-электронном подуровне микроструктуры веществ.

В современной научной литературе 1-й уровень структурной организации (макроуровень) связывают [13] с масштабом объекта наблюдения невооруженным глазом, который доступен в интервале порядка 10^1 — 10^2 м; 2-й уровень (микроструктура) — с элементами порядка 10^3 — 10^5 м; 3-й уровень (субмикроуровень) имеет признаки рельефа от 10^5 — 10^7 м, что требует уже применения специальной оптики и экспериментальных устройств; 4-й уровень квалифицирован как мезоуровень с морфологическими подробностями более мелкого масштаба (10^7 — 10^{10} м).

Наиболее глубокий — 5-й уровень условно делят на атомный подуровень, который характеризует образования, соизмеримые с 10^{10} — 10^{12} м, и электронный подуровень 10^{13} — 10^{15} м, что уже требует применения спектрометров с излучением разного типа, электронных микроскопов сверхвысокого разрешения, а также применения дифрактометров, нейтронографов и другой аппаратуры [13].

В зависимости от уровня характеристиками, контролирующими эффекты, являются: T — температура макросистемы; P — давление в системе; V, M, E — объем, масса и полная энергия системы; G, F — свободные энергии Гиббса и Гельмгольца; N — число частиц; ρ — плотность; μ — химический потенциал; t — время процесса; p, v, m, e — локальные давление, объем, масса и энергия; n — число частиц в микрообъеме; \mathcal{E}_0 или E_n — электроотрицательность (у разных авторов); K_s — энергодинамический потенциал по Р. А. Волченковой; Σ_m — атомная энергоемкость; $E_{св}$ — энергия связи электронов по энергетической шкале; Q — заряд на атоме; E_f — энергия уровня Ферми и $N(E_f)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми в валентной полосе. Последние из параметров применяются при исследованиях в рамках квантово-физических или квантово-химических моделей, к примеру модели “Ферми жидкости” для исследований электронной структуры в атомной решетке металлических систем или иерархической соподчиненности развития процесса, формирующего

цепочку превращения: кластер—цепочка кластеров—структура срастания—субграница—межкристаллитная граница.

Современный подход рекомендует проводить интерпретацию таких объектов, основываясь на “пограничных” эффектах разных уровней, что и составляет наибольшую трудность в комплексных исследованиях. Известно, что примеси по их действию на свойства и фазовую устойчивость титановых сплавов различают, прежде всего, по способности понижать (β -стабилизаторы) или повышать (α -стабилизаторы) температуру аллотропического превращения α -Ti (ГПУ) \leftrightarrow β -Ti (ОЦК).

Как показано в работах [11—13], на микроуровне роль примеси можно определить по величине и соотношению энергетических и размерных вкладов в элементарную ячейку (табл. 2, колонки 6—8). Для сравнительного анализа морфологии образцов и коррозионных свойств, как функции примесного состава атомной решетки титана разной примесности и технологий, нами для каждого состава были получены электрохимические вольтамперограммы с атомно-чистых поверхностей и с соблюдением единых условий съемки (рис. 4). Поскольку кривые получены с соблюдением требований к атомной идентичности поверхности и объема образцов, особый интерес представляют *итрих-кривые* обратного хода записи анодной поляризации (рис. 4), которые на

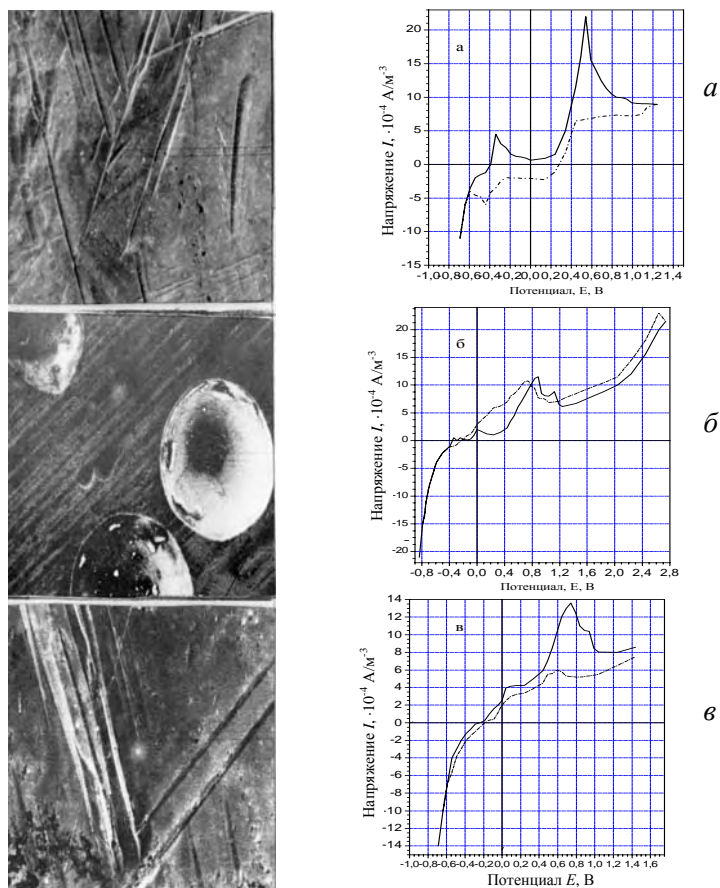


Рис. 4. Морфология и кривые электрохимического растворения титана разных технологий: *а* — Ti—йод, *б* — Ti—мЭП, *в* — Ti—геконд.

обратном уходе от конечной точки отображают затухание коррозии вследствие потери примесности еще в активной области у пика.

На рис. 5 и в табл. 3, 4 представлены результаты металлографических исследований, изменений микротвердости, теоретическое значение направления переноса Q_d заряда d -электронов (квантово-механические расчеты в ПКП-($s-d$) приближении) и дифракционных исследований изменений числа рефлексов, как функции состава исследованных сплавов. Анализ кривых на рис. 4 убеждает в том, что разная коррозионная активность исследованных в единых условиях марок титана, по-видимому, есть следствие разного примесного состава, что отмечалось и в ряде работ [17—21].

Исследованиями методом ТЭМ (ИАТЭ, г. Обнинск, РФ) установлено, что часть образцов имели дислокационную структуру сложного типа (“гофре”, “винтовые”) и подтвердилось “погасание” рентгеновских пиков (табл. 3). Это совпадало с повышением H_μ и усилением коррозионных пиков (табл. 4), что интерпретировалось как следствие изменения содержаний примесей в модельных сплавах.

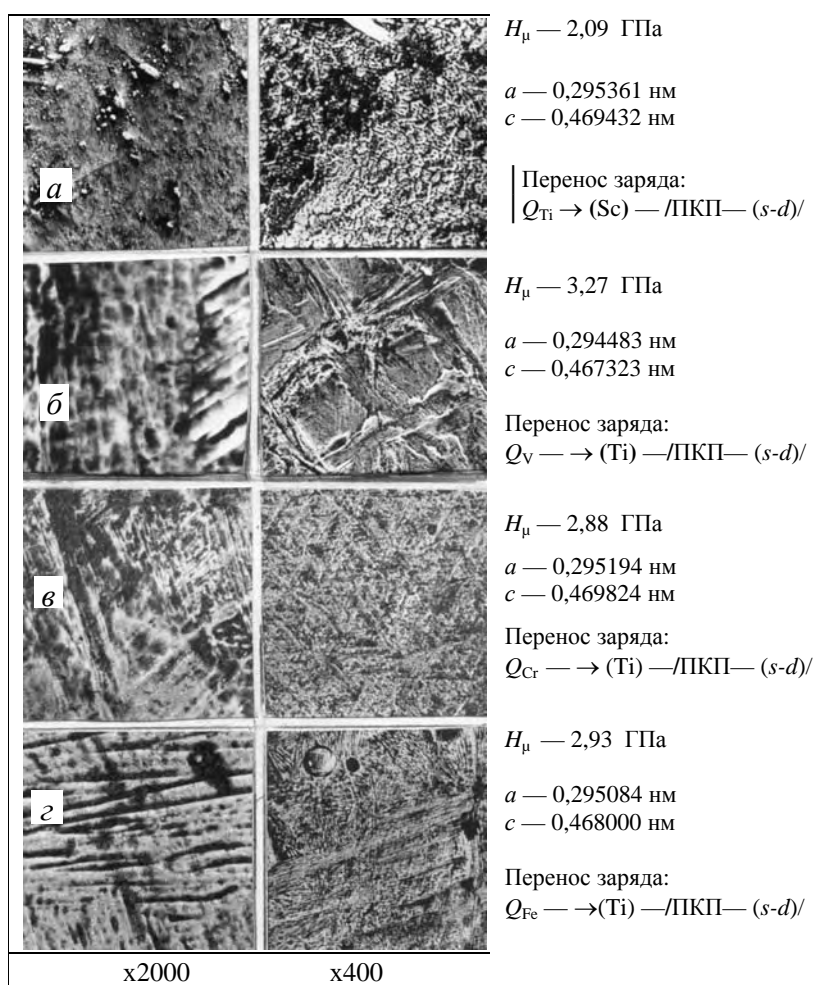


Рис. 5. Морфология исследованных сплавов: a — Ti—Sc; b — Ti—V; v — Ti—Cr; z — Ti—Fe. Справа приведены микротвердость H_μ и экспериментальные значения параметров решетки a , c , направление Q -переноса “примесь \rightarrow Ti”.

Т а б л и ц а 3. Примеры погасания рентгенодифракционных рефлексов при сплавлении малых содержаний ванадия с титаном

Элемент, % (ат.)	(010), 2 θ , //I ₀	(002), 2 θ , //I ₀	(011), 2 θ , //I ₀	(012), 2 θ , //I ₀	(110), 2 θ , //I ₀	(013), 2 θ , //I ₀	(010), 2 θ , //I ₀	(112), 2 θ , //I ₀	(021), 2 θ , //I ₀	<i>v</i> — верх <i>c</i> — низ	<i>c/a</i>
Ti _{вод}	41,33 100	45,00 30	47,00 70	62,65 25	74,70 40	84,50 10	—	—	—	0,29507 0,46837	1,5873
0,6V	41,00 70	45,00 30	47,03 100	62,47 20	—	—	—	—	—	0,29523 0,46790	1,5849
1,43V	41,08 100	45,00 5	47,02 60	62,60 15	74,88 5	—	—	—	—	0,29450 0,46770	1,5881
2,20V	41,2 10	44,91 8	47,05 60	62,45 25	74,80 15	84,20 3	—	91,66 100	93,20 4	0,29440 0,46670	1,5852
2,97V	41,15 100	45,00 20	47,11 60	62,70 33	74,90 40	84,30 2	—	91,70 6	93,20 4	0,29440 0,46670	1,5852
5,89V	41,05 20	45,00 50	47,10 100	62,61 12	74,85 18	—	—	—	—	0,29460 0,46730	1,5862
8,14V	40,35 28	44,80 30	46,98 75	62,40 40	74,70 20	84,22 30	—	94,60 100	—	0,29500 0,46950	1,5915

Обусловленность изменений микротвердости по Виккерсу H_{μ} , как было обосновано в работах В. И. Трефилова [1, 18, 19, 21], выражается не прямым влиянием на всю решетку, а неявно-опосредованным: через *локальное перераспределение плотности электронных состояний и перенос d -заряда (Q_d) в примесно-насыщенном микрообъеме атомной решетки зерна*. Указанное создает локальные условия для зарождения диспергированных в решетке образований типа д. х. п. КПЗ, когерентно “вписанных” в атомную решетку зерна сплава [20]. Этот неоднократно подтвержденный факт [17—21, 28] вполне согласуется с выводами классической дислокационной теории и механизмом “*примесь-атмосферного*” упрочнения.

В рамках теории изоморфизма КТАИВ аналогичные эффекты объясняют влиянием *примесей-компенсантов*, формирующих скопления атомов (а в минералах, рис. 3) с соотношением атомных характеристик E_n , R , K_e , Ω , Σ_m , ответственных за определенный [д. з. о] микромеханизм. Последнее задает локальный тип межатомного взаимодействия и в электронной структуре может проявиться в виде так называемых *химических сдвигов* пиков как остовных $2p_{1/2, 3/2}$ уровней рентгеновских фотоэлектронных спектров, так и положения пика полосы валентных электронов сплавов вблизи уровня Ферми [7].

Однако этот вопрос является достаточно сложным и для каждого отдельно взятого состава материала требует решения в рамках комплексных исследований, аналогичных проведенным в работах [17—21].

Из энциклопедических источников [29] известно, что упругое взаимодействие примесных элементов с дислокациями задается относительным несоответствием атомных радиусов $\delta = \Delta R^{i,j}/R^i$, а оно играет роль *дефекта атомного размера* δ и определяет энергию связи дислокации с примесями $W_{\delta} = \sim Gbr_0^2 \delta$ (G — модуль сдвига). Согласно исследованиям методом ТЭМ, наибольшее скопление примесей, по-видимому, с большими величинами δ , содержалось вблизи винтовых дислокаций в *сдеформированных* областях, что создавало волнистый рельеф “гофре” вблизи границ зерен. Для таких образцов коррозия была выше (табл. 4).

Дифракционный контраст от скоплений атомов квалифицировали как примесные атмосферы Судзуки.

Поскольку общепринята точка зрения, что переход от большого “количества мелких локальных электронных микроскопических эффектов”

Т а б л и ц а 4. Характеристики электрохимического растворения некоторых исследованных сплавов титана

Сплав	Максимальный ток анода, А/м ⁻⁴		Анодный потенциал, В		Ток катода, А/м ⁻⁴		Катодный потенциал, В		H _μ , ГПа
	I ₁	I ₂	E ₁	E ₂	I ₁	I ₂	E ₁	E ₂	
Ti _{йод.}	45	220	-0,35	0,54	22	60	0,10	-0,45	0,85
Ti—1,4V	80	85	0,0	0,50	42	10	0,10	-0,44	2,80
Ti—7,8V	150	170	-0,08	0,50	20	110	0,10	-0,44	2,90
Ti—1,3Cr	45	240	-0,10	0,54	60	—	0,10	—	2,50
Ti—9,8Cr	сл.	20	сл.	0,56	сл.	30	0,24	—	6,10
Ti—2Fe	500	225	-0,03	0,55	110	—	-0,34	—	2,90
Ti—1Fe	630	230	0,0	0,56	150	—	-0,34	—	2,75

к новому “качеству” типа различных макросвойств обеспечивается статистическими суммами локальных вкладов из всего объема решетки, то представляется целесообразным проведение комплексных независимых исследований такого интересного аспекта примесной инженерии, как идентификация по типу [д. з. о] ситуативного микромеханизма формирования элементного состава *примесных атмосфер*, как фактора, обуславливающего свойства материалов на основе *d*-металлов. Необходимые для этого теоретические основы уже разработаны на базе учений об электронных фазовых превращениях, теории флуктуационных фазовых переходов и теории изоморфных взаимозамещений.

На атомно-электронном уровне, как на самом первичном из уровней структурной организации твердофазного состояния, принято применять сочетание нескольких методов *из первых принципов*, к числу которых относится и метод эффективно-парного взаимовлияния количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений (ЭПВ КТАИВ). С учетом данных КТАИВ и квантово-механических расчетов в приближении когерентного потенциала (ПКП) можно одновременно по всем элементам периодической таблицы Менделеева оценивать взаимные вклады атомов в элементарную ячейку.

Подробное изложение основ теории ЭПВ КТАИВ можно найти в наших работах. Отметим лишь, что энергетическое состояние реальной элементарной ячейки вблизи локализации атома примеси (через сочетание ранее указанных атомных характеристик) характеризуют *три вклада*. Это внутренняя энергия атома примеси u_i , величина конфигурационной энтропии связи с соседними атомами s_i и величина локальной упругой энергии ϵ_i , возникающей в кристалле из-за разности атомных размеров (R, Ω) примеси и основных атомов, создающей локальную дефектность δ , которые в явном виде входят в приводимые далее параметры.

В Схеме определителя [д. з. о.] при вспомогательных микроскопических параметрах dE_n/dR характеризуют как микромеханизм, так и “качество” позиции структуры, конкурировать в замещении которой могут только атомы элементов с точно таким же [д. з. о], но меньшим числовым значением. Мерой стабильности такой парной комбинации атомов будет

Схема определителей [д. з. о.] для вспомогательных микроскопических параметров ПЭЛХ = dE_n/dR , характеризующих ситуативные микромеханизмы замещения примесями 1Н—94Pu структурных позиций в атомной решетке титана

[- на (+)]	[+ на (+)]
(Tl: 0,521); (Pb: 0,879); (In: 0,916); (Hg: 0,929); (Bi: 1,015); (Ta: 1,113); (Po: 1,138); (Cd: 1,529); (Sb: 1,930); (J: 1,969); (Sn: 1,982); (H: 2,039); (Te: 2,143); (Gd: 2,571); (Y: 2,896); (Br: 4,633); (Se: 5,438); (Ge: 6,03); (S: 6,315); (Cl: 6,482); (Si: 7,448); (F: 9,581); (As: 9, 70); (Ga: 10,734); (N: 15, 293); (P: 22,632);	(Cs: 0,399); (Rb: 0,441); (Ra: 0,4655); (K: 0,499); (Ba: 0,499); (Sr: 0,529); (Eu: 0,592); (Ca: 0,602); (Yb: 0,603); (Th: 0,6907); (Mg: 0,710); (Lu: ,729); (Ce: 0,73); (Sc: 0,742); (La:0,749); (Pr: 0,755); Tb0,756); (Na: 0,762); (Nd: 0,769); (Dy: 0,780); (Zr: 0,784); (Er: 0,788); (Pm: 0,795); (Ho: 0,799); (Sm: 0,807); (Tm: 0,824); (Hf: 0,834); (U: 1,3594); (Pu: 1,7734); (Li: 3,79); (Nb: 11,015) ;
[- на (-)]	[+ на (-)]
(Pd: 0,386); (Tc: 0,445); (Be: 0,497); (Ru: 0,986); (Rh: 1,233); (V: 1,262); (Cr: 1,443); (W: 1,717); (Pt: 1,791); (Re: 1,822); (Mn: 1,852); (Fe: 1,919); (Co: 2,004); (Os: 2,039); (Ni: 2,21); (B: 2,383); (Ir: 2,447); (Cu: 2,604); (C: 4,323); (Zn: 5,333); (Al: 5,562); (Au: 5,828); (Ag: 6,795); (O: 296,503);	(Mo: 0,376);

сумма их вкладов s_i и u_i , что и задает распределение электронов в атомах по энергетическим состояниям. Таким образом, вспомогательные микроскопические параметры приобретают соответствующие знаки, определяющие ситуативный микромеханизм замещения и локального влияния на решетку с примесью.

Подчеркнем, что [д. з. о.] со смешанными знаками указывают на ожидаемое усиление атомной когезии за счет флуктуации плотности энергии, как предпосылки увеличения доли направленной связи — важного условия устранения высокотемпературной ползучести [7, ч. 1—3; 12, 18].

Первый минус при параметре dE_n/dR для определителей [- на (-)], а также для [- на (+)] характеризует локальное электронно-химическое влияние атома примеси на атом титана, а также интерпретируют его как способность к участию в эффекте переноса заряда.

Первый знак *плюс* в определителе типа [+ на (+)] указывает на способность участия в чисто компенсационных эффектах с усилением доли металлической составляющей в межатомном взаимодействии, а в случае с определителем типа [+ на (-)] — с эффектом ковалентного связывания, когда можно ожидать снижения ползучести и усиления прочностных характеристик.

Конкурентоспособность атомов примесей с разными ситуативными микромеханизмами типа [+ на (-)] и [+ на (+)] определяет отрицательный знак размерного эффекта, стоящий в скобке. В пределах одного типа [д. з. о.] конкурентоспособность тем выше, чем меньше числовое значение его параметра.

Уже на примере первых трех составов (рис. 1) можно показать, какие факторы в энергетике их атомной подсистемы являются определяющими для повышения энергетических барьеров и упрочнения связей.

В первых составах (рис. 1, Схема) роль алюминия и ванадия (согласно их [д. з. о.] типа [- на (-)] для параметра dE_n/dR , задающего межатомное взаимодействие), направлена на усиление металлической доли связи, а их высокий энергодинамический потенциал K_e [12] создает локальные “барьеры” $[+dK_e/d\Omega(-)]$ и флуктуации ε — плотности собственной энергии, как усилителя энергетических барьеров, контролирующих ползучесть материала.

Если, помимо этих легирующих, есть и примеси (Схема) с однотипными [д. з. о.] по энергетике и размеру атомных вкладов, то их присутствие усилит “эффект стягивания”, создающий упрочнение решетки.

Из Схемы следует, что молибден является уникальным для титана легирующим элементом, поскольку он единственный обладает типично ковалентным двузнаковым определителем [+ на (-)], от которого зависит перераспределение по фазовым составляющим других легирующих элементов. От добавки молибдена (согласно его разнотипному [д. з. о.]) при параметре dE_n/dR можно также ожидать усиления энергетического рельефа, уже созданного алюминием и ванадием в сплаве. Это лучше всего реализуется через взаимовлияние молибдена с алюминием. Высокие числовые значения микроскопических параметров при отрицательных вкладах молибдена $[-dK_e/d\Omega(-)]$ и при $[-\partial^2 H / \partial T \partial \Omega(-)]$ относительно алюминия указывают на энергетическую выгодность такой комбинации атомов в атомной структуре системы, куда он привносит столь важный для устранения ползучести “эффект стягивания”. Аналогичное следует отметить и для кремния, роль которого направлена на перераспределение по фазовым составляющим других легирующих, а также частично и примесных элементов, таких как кислород. Наши квантово-механические расчеты в приближении ПКП [21] подтверждают правильность прогноза в рамках ЭПВ КТАИВ по перераспределению заряда, регулирующего энергетическую плотность и направление переноса заряда между компонентами, ответственного за упрочнение межатомных взаимодействий атомов компонентов.

Выводы

Фактор энергетически выгодного компенсационного замещения примесью уязвимых структурных позиций во многом способствует

увеличению устойчивости свойств. Применение предложенного комплексного подхода [д. з. о.]-механизмов и величин вспомогательных микроскопических параметров для прогнозирования роли примесей значительно облегчает понимание многочисленных “сюрпризов”, возникающих за счет именно локально-флуктуационных эффектов, вероятных при экстремальных нагрузках.

Автор выражает благодарность доктору химических наук Н. Д. Ивановой (ИОНХ, Киев) и доктору физико-математических наук В. С. Хмелевской (ИАТЭ, Обнинск, РФ) за помощь в многолетних и кропотливых исследованиях.

1. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. — К.: Наук. думка, 1975. — 315 с.
2. *Thaddeush Massalsky et al.* // Amer. Soc. for Metals, Metal's Park, Ohio 44073. — 1987. — Vol. I; 1992. — Vol. II.
3. *Коллингз Е. В.* Титановые сплавы. — М.: Наука, 1988. — 223 с.
4. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — К.: Наук. думка, 1966. — 547 с.
5. *Ракович Ф. И., Шаркин О. П., Цопова Л. Н., Грицишина Л. Н.* Микрорентгеноспектральное исследование уранотитанатов // Геологич. журн. — 1970. — XXX, вып. 4. — С. 119—125.
6. *Урусов В. С.* Теория изоморфной смесимости. — М.: Наука, 1977. — 252 с.
7. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. В 2-х т. — М.: Мир, 1983.
8. *Минакова А. В., Минаков В. Н., Минаков Н. В., Трефилов В. И., Компан Я. Ю.* Роль структуры в прочности и вязкости разрушения K_{Ic} . — Киев, 1995. — 20 с. — (Препр. / НАН Украины. Ин-т проблем материаловедения; № 5).
9. *Грицишина Л. Н., Трефилов В. И.* Метод цифровой сетки с “двойным узлом” ВМПЭВ для прогнозирования физико-химической роли неконтролируемых примесей // Тез. докл. конф. “Материалы и покрытия в экстремальных условиях”. — Украина, Кацивели, 18—23 сент. 2000. — С. 329.
10. *Грицишина Л. Н., Трефилов В. И.* Экспресс-метод прогнозирования относительного влияния примесных и малолегирующих элементов // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2002. — С. 107—140.
11. *Грицишина Л. Н.* Электронная структура и атомный изоморфизм как факторы, обуславливающие способность химических элементов к растворимости в твердом состоянии в 3d-металлах и их сплавах // Там же. — 1997. — С. 143—188.
12. *Грицишина Л. Н.* Микроскопическая теория додиаграммного выбора элементного состава нового материала // Современные проблемы материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1999. — Ч. 1. — С. 76—91. — Ч. 2. — С. 180—192.
13. *Грицишина Л. Н.* Примесная инженерия и механоактивация примесных центров порошковых систем // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2009. — Вып. 16. — С. 142—153.
14. *Грицишина Л. Н., Трефилов В. И.* Критерий Вестгрена-Фрагмена и факторы, определяющие способность примесей к изоморфному взаимозамещению компонента по подрешетке структуры // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений, сплавов и металлов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — С. 28—69.
15. *Firstov S., Rogul T.* // Key Engineering Materials. — 2009. — 409. — P. 128—136.
16. *Fisher E. S. and Dever D.* The single crystal elastic modulus of beta titanium and titanium-chromium alloys // J. A. F. — 1970. — P. 373—381.
17. *Анисимов В. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З. и др.* Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях. — М.: Наука, 1989. — 224 с.
18. *Трефилов В. И., Грицишина Л. Н., Лисенко А. А. и др.* Об определяющей роли электронной подсистемы в формировании свойств сплавов Cr_xFe_{1-x} // Рук. деп. в ВИНПИ. — М., 1989, № 6690-В89. — 45 с.

19. Грицишина Л. Н., Вязовикина Н. В., Трефилов В. И. Связь электрохимических и физических свойств с электронной структурой высокохромистых сплавов Cr—Fe // Докл. АН СССР. — 1991. — **318**, № 1. — С. 96—101.
20. Грицишина Л. Н. О роли физико-химической природы промежуточных соединений типа комплексов с переносом заряда (КПЗ) в формировании свойств 3d-сплавов // Актуальные проблемы в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1996. — С. 28—54.
21. Грицишина Л. Н., Лисенко А. А., Трефилов В. И. Комплексное исследование влияния изоморфизма и электронной структуры компонентов сплавов d-металлов на формирование их свойств. — Киев, 1999. — 67 с. — (Препр. / НАН Украины: Ин-т пробл. материаловедения; № 4).
22. Браун М. П. Микролегирование стали. — К.: Наук. думка, 1982. — 303 с.
23. Троцан А. И., Бродецкий И. Л., Иценко А. И. Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции. — К.: КИМ 2009. — 272 с.
24. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. — М., 1985. — 285 с.
25. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, Физ.-мат. лит., 1982. — 382 с.
26. Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами. — М.: Высш. школа, 2005. — 136 с.
27. Гринберг Б. А., Иванов М. А. Автоблокировка дислокаций: новая концепция // Кристаллография. 2009. — **54**, № 6. — С. 1023—1033.
28. Th J., De M. Hosson localized electronic states near dislocations in transition metals // Internat. J. of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium. — 1978. — **12**. — P. 469—482.
29. Современная кристаллография / Под ред. В. К. Вайнштейна. В 4-х т. — М.: Наука, 1979—1981.

Домішкова інженерія: вплив енергетичних факторів атомної та електронної підсистем на зміцнення зерна титанових сплавів

Л. М. Грицишина

Методами рентгенівської дифракції, ТЕМ, РФС і анодної поляризації спільно з вивченням концентраційної залежності мікротвердості і корозії сплавів отримано підтвердження узгодженого з енергетичними характеристиками атомної та електронної структури поведінки домішок у сплавах Ti—Me (Sc, V, Cr, Fe, інші.). Поєднання прогнозує теорії з експериментом, що відображає взаємозв'язок ланцюжка впливів енергетичних факторів починаючи від атомно-електронного рівня до мезо- і мікрорівня, і вивчення реальних макроскопічних властивостей дозволяє вважати даний підхід перспективним як у фундаментальних дослідженнях, так і для розробок нових технологій.

Ключові слова: домішкова інженерія, компенсаційний ізоморфізм, енергетичні бар'єри, саморегулювання, мікротвердість, корозія, екстремальні впливи, жароміцні матеріали.

The admixture engineering: the energy factors influence from atomic and electronic systems to grain hardness of the titanium alloys

L. N. Grishchishyna

In the paper the confirmation agreed with the energy characteristics of the atomic and electronic structure of the behavior of impurities in alloys Ti—Me (Sc, V, Cr, Fe, etc.) with using of XRD, TEM, XPS and anodic polarization methods, the study of the concentration dependence of microhardness and corrosion of alloys was received. The combination of predictive theory and experiment, reflecting the impact of the energy chain relationship factors, ranging from the atomic electron level to the meso- and microlevel, and the study of real macroscopic properties of alloys, was allowed to consider this approach as promising one for basic research and development of new technologies.

Keywords: impurity engineering, compensatory isomorphism, energy barriers, self-regulation, microhardness, corrosion, heat resistant materials.

