

11,01

Полиморфные превращения в йодидном титане

© Л.В. Спивак¹, В.С. Кирчанов², Н.Е. Щепина³

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

³ Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

E-mail: lspivak2@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2022 г.

В окончательной редакции 8 июня 2022 г.

Принята к публикации 5 июля 2022 г.

На основе анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии рассмотрена возможность отнести наблюдаемые эндотермические или экзотермические превращения к фазовым превращениям первого рода. Реализованы два подхода. Первый основан на соответствии температур максимальной скорости превращения и температур экстремумов на второй производной сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии по температуре.

Во втором подходе фазовое превращение рассматривается как некая кинетическая реакция химического процесса с определением некоторых входящих в кинетические уравнения параметров. В этом случае параметр порядка такой реакции n получается из анализа формы сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии в районе температур регистрации фазового превращения.

На примере экспериментов, проведенных при термоциклировании образцов йодидного титана показано, что как первый, так и второй подход позволяют достаточно адекватно отнести процессы, вызывающие калориметрические эффекты на зависимостях дифференциальной сканирующей калориметрии, к фазовым переходом первого рода.

В частности, полученные результаты дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве и охлаждении йодидного титана, показывают, что в нем полиморфные превращения реализуются различными механизмами, зависящими от скорости термоциклирования и термической предыстории металла.

Ключевые слова: энергия активации, титан, калориметрия, полиморфизм, структура, аппроксимация.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53341.400

1. Введение

При нагреве металлов полиморфные превращения рассматриваются (см., например, [1–3]) как фазовые превращения первого рода (ФП-I). Однако данные дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) таких превращений в Co, Ti, Zr (см. [4–6]) не позволяют столь однозначно отнести такие превращения к данному типу ФП. Вопрос заключается в том, какие критерии при анализе данных DSC могут служить достаточным основанием, чтобы считать, что те или иные калориметрические эффекты при DSC вызваны именно ФП-I.

Еще в [7] было показано для такого классического примера ФП-I как кристаллизация, „общая скорость кристаллизации достигает максимума почти точно тогда, когда закристаллизованный объем достигает половины первоначального“. Эта зависимость скорости кристаллизации от времени проходит через максимум и характеризуется наличием медианы.

Для превращения твердое тело–твердое тело, которое реализуется путем возникновения и роста зародышей новой фазы, часто используется уравнение

Аврами–Ерофеева [8,9]:

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{1/m} = \kappa t, \quad (1)$$

где α — доля превратившегося вещества, κ — постоянная Аврами, t — время, m — характеристика ведущего механизма процесса превращения (показатель Аврами).

Если исходить из того, что тепловой эффект превращения пропорционален количеству превращающегося в новую фазу вещества (см. [9]), то на зависимости сигнала DSC должен наблюдаться и наблюдается некий экстремум в районе температур фазового превращения.

В тех же частных случаях, когда эндотермический пик при нагреве в районе температур фазовых превращений может быть аппроксимирован функцией Gaussian (нормальное распределение), максимуму этой функции отвечает экстремум ее второй производной.

Когда расхождение между температурами экстремальных точек на DSC зависимости и экстремумом ее второй производной (DDDSC) выходит за допустимые погрешности эксперимента, то появляются основания считать, что такие особенности на DSC зависимости обусловлены или реализацией фазовых переходов не

одним, как это было рассмотрено в предыдущем случае, а двумя или большим числом механизмов, или в данном интервале температур ФП-I вообще не происходит.

С другой стороны, фазовые переходы при нагреве твердое тело \rightarrow твердое тело, твердое тело \rightarrow твердое тело + газ или твердое тело \rightarrow жидкость с кинетической точки зрения могут рассматриваться как некий аналог химической реакции [10–12], общий вид уравнения кинетики которой для твердофазных реакций можно записать как

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(T)f(\alpha), \quad (2)$$

где $\frac{d\alpha}{dt}$ — скорость реакции; $f(\alpha)$ — функция реакции; $F(T)$ — функция влияния температуры на скорость реакции.

Известно, что одну и ту же кинетическую зависимость $f(\alpha)$, можно описать различными уравнениями в зависимости от предложенного механизма реализации данного процесса. Так, например, Киссинджер (см. [13,14]) для описания процесса диссоциации твердое тело \rightarrow твердое тело + газ использовал уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где A — нормировочная константа; n — эмпирический параметр реакции; R — газовая постоянная; E — энергия активации.

В результате им было предложено уравнение для определения энергии активации E в виде

$$E = -R \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (4)$$

где β — скорость нагрева, T — температура максимума эндотермического пика.

Существенно что, это уравнение оказалась независимо от параметра порядка n в уравнении (3). Повидимому, именно с этим связано частое использование этого соотношения для определения энергии активации процессов, реализуемых по иным, чем в [13], механизмам. Кстати, и другие предложенные способы определения энергии активации процессов по данным дифференциального термического анализа (DTA) и DSC также в подавляющем большинстве случаев используют приведенное ранее соотношение для скорости химической реакции (см. [9]). Порядок реакции n можно определить из приведенного в работе [13] соотношения

$$n = 1.26\sqrt{S}. \quad (5)$$

Здесь S — фактор формы кривой DSC в районе температур регистрации эндотермического процесса: отношение тангенсов касательных в точках перегиба экспериментальной зависимости теплового эффекта.

Теоретически были рассчитаны формы кривых DTA [10] и DSC [11,12] для различных механизмов фазовой трансформации: диффузионного, реакции на

границе раздела фаз, процесса роста зародышей. Из них для первых двух механизмов с учетом фактора формы порядок реакции $n < 1$. Для процесса, контролируемого ростом зародыша ($m = 4$). $n > 1$. В этом случае зависимость $\frac{d\alpha}{dT}(T)$ проходит через максимум и представляет собой симметричную кривую ($S = 1$).

В настоящей работе предпринята попытка сопоставить эти два подхода к выбору критерия ФП-I применительно к данным DSC, полученных для одного из перечисленных выше металлов — титана.

2. Методика исследования

Объектом исследования служили образцы, нарезанные из стержня крупнокристаллического йодидного титана марки ТИ-1 (99.99% Ti). Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии получены с помощью прибора STA „Jupiter“ 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили в атмосфере аргона (99.9995% Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Масса образцов титана колебалась в пределах 180–210 mg. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения „Proteus Analyses“ и пакета „Fityk“. Для исключения возможности появления при исследовании фазовых превращений артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом 6–8 степени.

Каждый нагрев начинался с одного и того же исходного состояния металла — рекристаллизационный отжиг.

В первом варианте экспериментов для образцов в состоянии поставки производился нагрев со скоростью 40 °/min до 750 °C и выдержке при этой температуре в течение 5 min. После чего производился нагрев и охлаждение для каждого отдельного образца со скоростью или 5, или 10, или 20, или 40 °/min. При этом изучалось влияние числа таких термоциклов (750 \leftrightarrow 1000 °C) на характеристики полиморфных превращений.

Во втором варианте экспериментов это был нагрев образца в исходном состоянии со скоростью 40 °/min до 750 °C и выдержке при этой температуре в течение 5 min. После чего осуществлялись на том же образце последовательно термоциклы (750–1000 °C) со скоростями нагрева и охлаждения 5, 10, 20 и 40 °/min.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано влияние числа циклов нагрев-охлаждение на вид DSC зависимости в районе температур регистрации эндотермического эффекта при нагреве образцов йодидного титана.

При скорости термоциклирования 5 °/min максимум эндотермического пика с увеличением числа термоциклов смещается в область более высоких температур (851 \rightarrow 894 °C), температурный интервал превращения,

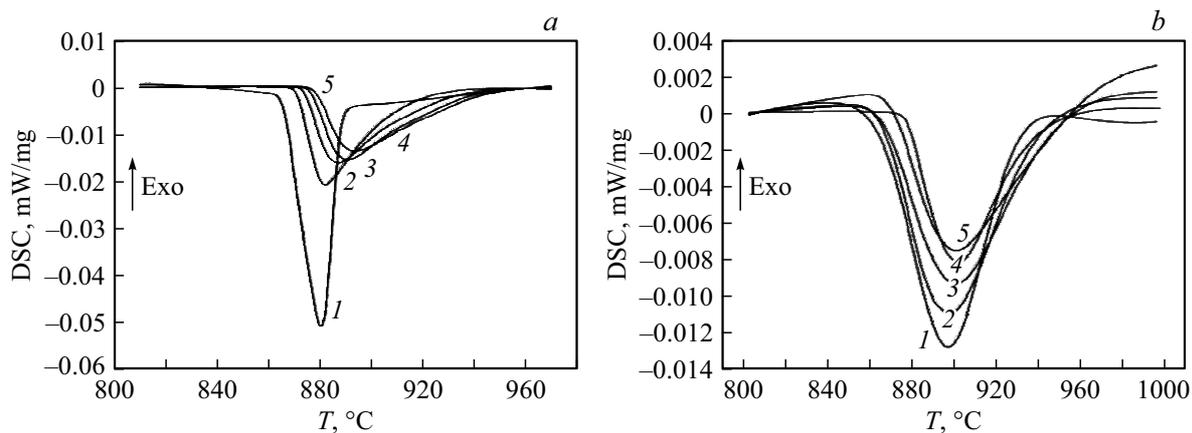


Рис. 1. Влияние числа циклов нагрева на изменение сигнала DSC. *a* — скорость нагрева 5 °/min; *b* — скорость нагрева 40 °/min. 1, 2, 3, 4, 5 — циклы нагрева.

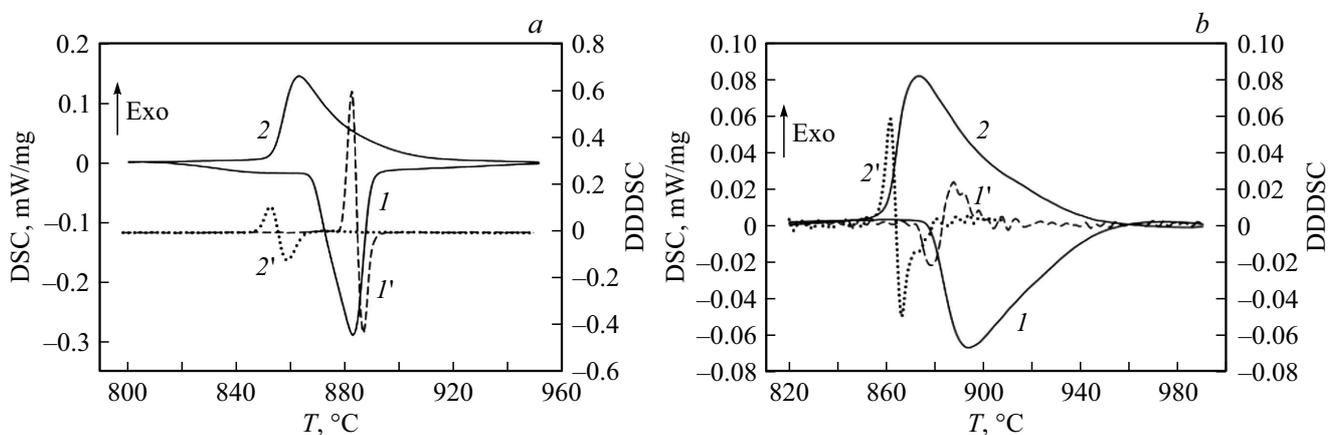


Рис. 2. Изменение сигнала DSC и его второй производной (DDDSC) при нагреве (*I*, *I'*) и охлаждении (*2*, *2''*) титана. Скорость термоциклирования 5 °/min. *a* — первый цикл; *b* — пятый цикл.

ΔT , увеличивается с 22 до 64°. Тепловой эффект уменьшается с 40 до 32 J/g. Температура начала превращения и температура завершения эндотермического процесса с увеличением числа циклов смещаются в область несколько более высоких температур.

Для термоциклирования с большими скоростями, в частности, со скоростью 40 °/min, отмеченные выше закономерности, в общем, сохраняются (рис. 1, *b*). С увеличением числа термоциклов температуры начала и конца превращений незначительно смещаются к более высоким температурам (763 → 872 °C и 928 → 960 °C соответственно), несколько увеличивается температура максимума (898 → 903 °C). Тепловой эффект уменьшается (33 → 30 J/g) и увеличиваются интервалы реализации фазового перехода ΔT (65 → 88°).

В связи с отмеченными особенностями влияния числа циклов нагрева и охлаждения на вид и характеристики DSC зависимости, на рис. 2, 3 представлены изменения сигнала DSC и его второй производной по температуре, DDDSC, для термоциклирования с различными скоростями.

При скорости термоциклирования 5 °/min (рис. 2) в районе температур полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$. наблюдается асимметрия в изменении сигнала DSC при нагреве и охлаждении. Не фиксируются максимумы (минимумы) на DDDSC в районе температур наблюдаемых калориметрических эффектов на DSC зависимостях. Тепловые эффекты при нагреве и охлаждении также несколько различаются: 41 и 38 J/g. Превращение при нагреве начинается при 867 °C и завершается при 889 °C. $\Delta T = 22^\circ$. При охлаждении, соответственно, 884.7 и 853.1 °C. $\Delta T = 32^\circ$.

Как видно из представленных данных, превращение при охлаждении начинается при температурах, близких к температурам завершения эндотермического эффекта. Однако превращение при охлаждении заканчивается при температурах, существенно более низких, чем фиксируется начало эндотермического процесса при нагреве. Различия в интервале температур реализации экзотермического и эндотермического процессов не превышает 10–12°. Само же превращение при нагреве завершается за 20–22°. Тепловой эффект превращения при нагреве

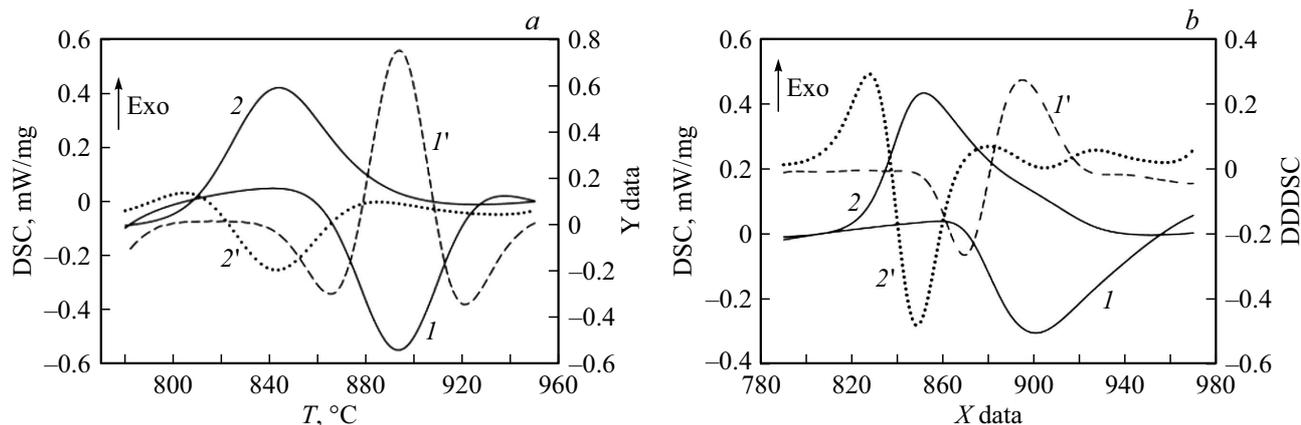


Рис. 3. Изменение сигнала DSC и его второй производной (DDDSC) при нагреве (*I, I'*) и охлаждении (*2, 2''*) титана. Скорость термоциклирования 40 °/min. *a* — первый цикл; *b* — пятый цикл.

и охлаждении несколько отличаются друг от друга, 42 и 38 J/g.

На рис. 2, *b* показаны изменения сигнала DSC и DDDSC, полученные при пятом термоцикле. Точно также как и для первого термоцикла, не наблюдается максимум DDDSC в интервале температур реализации эндотермического или экзотермического эффектов.

Тепловые эффекты при нагреве и охлаждении практически не различаются: 30 и 31 J/g. Превращение при нагреве начинается при 872 °C и завершается при 941 °C. $\Delta T = 70^\circ$. При охлаждении, соответственно, 912 и 861 °C. $\Delta T = 51^\circ$.

При термоциклировании со скоростью 40 °/min (см. рис. 3, *a*) для первого цикла в районе регистрации эндотермического и экзотермического эффектов наблюдаются экстремальные точки на зависимостях DSC и DDDSC. При нагреве соответственно 893.5 и 893.9 °C. $\Delta T = 65^\circ$. Тепловой эффект 34 J/g. При охлаждении 843.7 и 842.7 °C. $\Delta T = 78^\circ$. Тепловой эффект 37 J/g.

Для пятого цикла термоциклирования со скоростью 40 °/min (см. рис. 3, *b*) в районе регистрации эндотермического и экзотермического эффектов наблюдаются экстремальные точки на соответствующих зависимостях DDDSC со значимым расхождением в температурах соответствующих экстремальных точек на DSC и DDDSC зависимостях. При нагреве соответственно 901.7 и 894.3 °C. $\Delta T = 91^\circ$. Тепловой эффект 31 J/g. При охлаждении 851.5 и 848.8 °C. $\Delta T = 78^\circ$. Тепловой эффект 35 J/g.

При термоциклировании со скоростью 40 °/min превращения при охлаждении также начинаются при температурах, близких к температурам завершения эндотермического процесса. И в данном случае оно заканчивается при более низких температурах, чем начало эндотермического превращения при нагреве. Если при нагреве $\Delta T = 68^\circ$, то при охлаждении $\Delta T = 74^\circ$. Значение теплового эффекта может считаться практически одинаковым, 33 ± 1 J/g.

С увеличением числа циклов происходит некоторая трансформация структуры эндотермических и экзотермических эффектов (см. рис. 4–7).

Для скорости термоциклирования 5 °/min эндотермические и экзотермические эффекты (см. рис. 4–5) можно представить как суперпозицию двух подпиков, один из которых обусловлен процессами, протекающие во всем температурном интервале превращения, тогда как другой расположен в начале развития эндотермического процесса. При охлаждении на завершающей стадии эта особенность также проявляется. По-видимому, регистрируемая специфика строения эндотермического и экзотермического пиков обусловлена близкими по температурам реализации механизмам фазовой перекристаллизации на этом температурном участке формирования новой структуры.

Для скорости термоциклирования 40 °/min эндотермический эффект при первом нагреве (рис. 6, *a*) можно аппроксимировать одним пиком Gaussian. тогда как при охлаждении он представляет собой суперпозицию двух подпиков. Само расположение подпиков при циклировании для первого цикла похоже на то, которое наблюдается при термоциклировании со скоростью 5 °/min.

При пятом цикле термоциклирования (рис. 7) со скоростью 40 °/min, как при нагреве, так и при охлаждении, эндотермические и экзотермические пики представляются собой суперпозиции двух подпиков, характер взаимного расположения которых совпадает с ранее установленным для скорости нагрева 5 °/min.

Таким образом, имеется однозначное соответствие между строением эндотермического и экзотермического пиков на зависимостях сигнала DSC в районе температур регистрации фазовых трансформаций и характером изменения в этом температурном интервале второй производной сигнала DSC по температуре.

Как уже отмечалось, фазовые переходы при нагреве могут рассматриваться с кинетической точки зрения как некий аналог химической реакции, в которой величина параметра *n* характеризует механизм такой фазовой

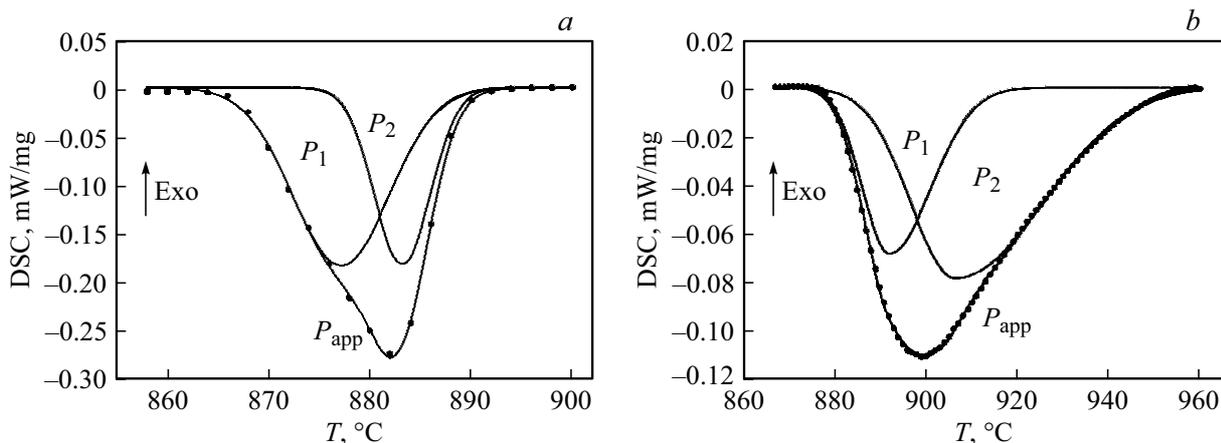


Рис. 4. Структура эндотермических пиков при нагреве титана со скоростями 5 °/min. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики. *a* — первый цикл; *b* — ятый цикл.

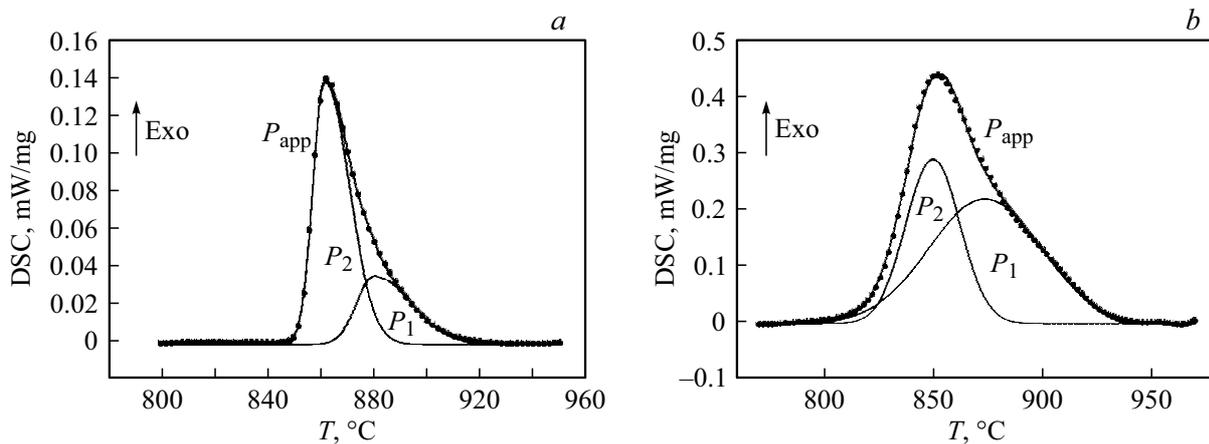


Рис. 5. Структура экзотермических пиков при охлаждении титана со скоростями 5 °/min. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики. *a* — первый цикл; *b* — пятый цикл.

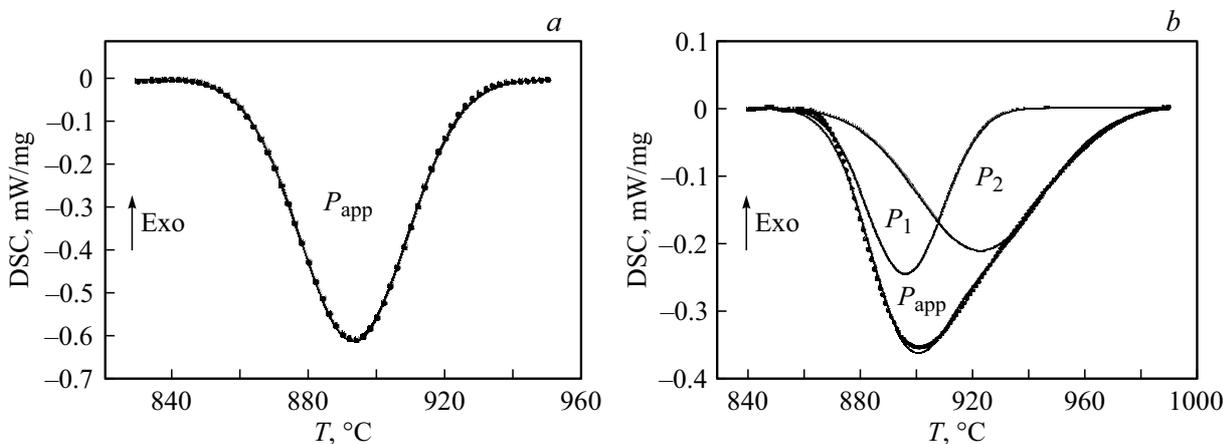


Рис. 6. Структура эндотермических пиков при нагреве титана со скоростями 40 °/min. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики. *a* — первый цикл; *b* — пятый цикл.

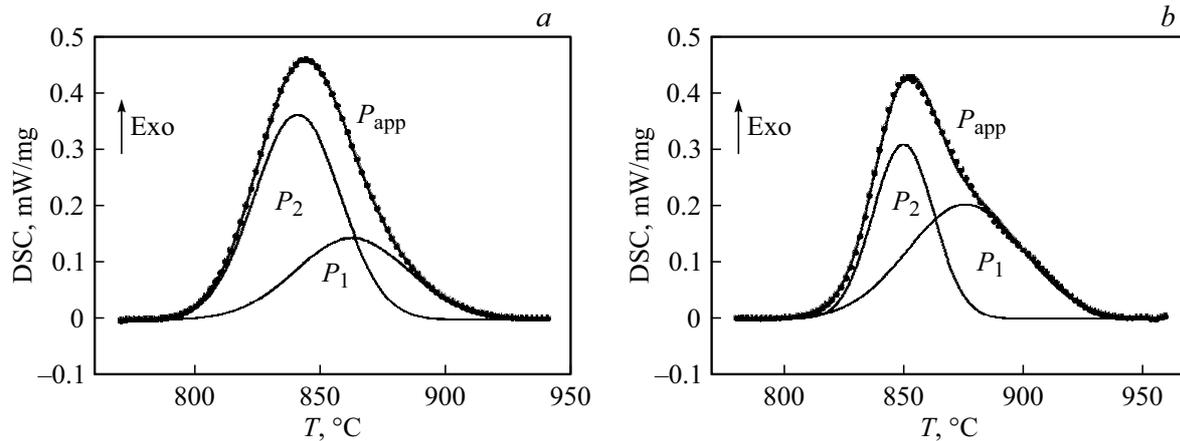


Рис. 7. Структура экзотермических пиков при охлаждении титана со скоростями 40 °/min. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики. *a* — первый цикл; *b* — пятый цикл.

трансформации (см. [10–12]). Процедура определения n в настоящей работе была проведена на основе анализа экспериментальных данных по параметру формы максимумов эндотермических и экзотермических эффектов. Так, например, при скорости терморегулирования 5 °/min при нагреве $n < 1$ для первого нагрева ($n = 0.36$), а для 2–5 циклов n больше единицы. Для скорости нагрева 10 °/min $n < 1$ ($n = 0.48$). Для 2–5 циклов $n \gg 1$. Для скорости термоциклирования 20 °/min $n < 1$ ($n = 0.56$) для первого нагрева и $n \gg 1$ для последующих нагревов. Аналогично и для циклирования со скоростью 40 °/min. Таким образом, для первого нагрева всегда $n < 1$. Для последующих нагревов $n \gg 1$.

Теоретически вид сигнала DTA (см. [10]) или DSC (см. [11–12]) для механизма зарождения и роста новой фазы аппроксимируется функцией с максимумом, характеризующимся наличием медианы. В частности, это может быть и Gaussian. В этом случае фактор формы $S = 1$ и тогда $n = 1.26$. В представленных данных это наблюдается только при первом нагреве образцов титана со скоростью 40 °/min.

Для других условий термоциклирования эндотермические (экзотермические) пики можно представить как суперпозицию двух подпиков, описываемых практически во всех случаях функцией Gaussian (Split Gaussian). Для каждого отдельного подпика это условие ($n = 1.26$) соблюдается достаточно корректно. Для суммарного пика, естественно, такое соответствие не наблюдается. Таким образом, по анализу формы эндотермического (экзотермического) пика можно использовать значения $S (= 1)$ или $n (= 1.26)$ как критерии, по которым можно отнести такое превращение к фазовым превращениям первого рода.

При последовательном нагреве одного и того же образца если для первого нагрева со скоростью 5 °/min $n = 0.5$, то для следующих нагревов со скоростями 10–20–40 °/min n много больше единицы. Однако все

пики, как при нагреве, так и при охлаждении, аппроксимируются двумя подпиками типа Gaussian

С увеличением числа циклов наблюдается увеличение при нагреве температурного интервала реализации фазовых превращений (20 → 71 °) и фиксируется тенденция к уменьшению теплового эффекта (38 → 33 J/g). При охлаждении ΔT изменяется от 23 до 73 °, а тепловой эффект увеличивается с 35 до 38 J/g.

Отмеченные выше особенности $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в титане позволяют предположить, что механизмы перекристаллизации при нагреве отличаются от таковых при охлаждении.

Существенно, что во всех исследованных ситуациях не наблюдаются формальные свидетельства того, что при фазовой перекристаллизации в титане этот процесс описывается только ФП-1. Исключение составляет первый нагрев со скоростью 40 °/min.

Полиморфные превращения в металлах, в частности, в титане являются, по Гиббсу, фазовыми превращениями с нулевой степенью свободы, так называемое нонвариантное равновесие. В экспериментах по DSC этому должно соответствовать максимальное совпадение по температурам экстремальных точек на зависимостях DSC и DDDSC. Если же обратиться к данным по исследованию методом DSC полиморфных превращений в других металлах, в частности железе (см. [4]), то такое соответствие с точностью 0.1–0.2 ° действительно наблюдается.

Однако в нашем случае при всех проведенных экспериментах на титане ТИ-1, как при нагреве ($\alpha \rightarrow \beta$), так и при охлаждении ($\beta \rightarrow \alpha$) превращениях, фиксируется значимое, несколько градусов, расхождение между температурами таких экстремальных точек в том случае, когда экстремумы на DDDSC оказываются внутри интервала температур регистрации тепловых эффектов.

Причина такого расхождения, по-видимому, заключается в следующем. Считается, что полиморфное превращение в железе совершается по бездиффузионному ме-

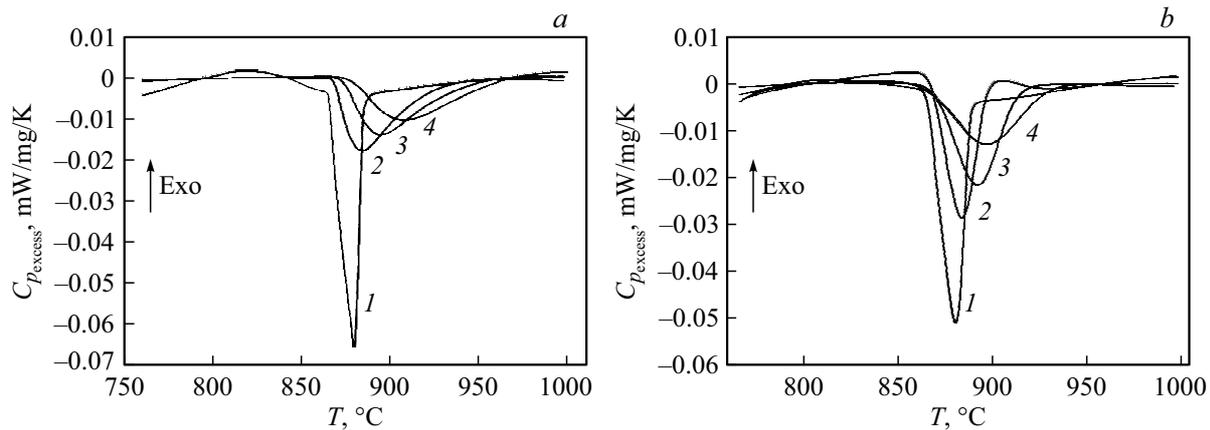


Рис. 8. Влияние скорости нагрева на вид и расположение эндотермических пиков при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении в титане. 1 — 5 K/min; 2 — 10 K/min; 3 — 20 K/min; 4 — 40 K/min. Последовательный нагрев одного и того же образца (а). Индивидуальный нагрев образцов (б).

ханизму, так называемое массивное превращение [1–3]. В случае же перекристаллизации титана переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ реализуется по иному сценарию: зарождению центров перекристаллизации и их росту. То есть, комбинацией двух механизмов бездиффузионного (см. [15]) и диффузионного, реализуемых в перекрывающихся температурных интервалах. Строение эндотермических и экзотермических максимумов на DSC зависимостях может служить некоторым доказательством правомерности такого предположения.

Более детальное исследование влияния скорости термоциклирования на вид зависимостей DSC при нагреве и охлаждении было осуществлено в двух экспериментальных постановках.

В одной из них один и тот же образец последовательно термоциклировался в одном и том же температурном интервале со скоростями 5, 10, 20, 40 °/min. В этом случае при нагреве получались зависимости, представленные на рис. 8, а. По оси ординат отложена так называемая приведенная теплоемкость $C_{p_{\text{excess}}}$, представляющая собой нормированные на скорость нагрева (β) и массу (m_s) образцов данные DSC анализа (см. [16]):

$$C_{p_{\text{excess}}} = \frac{\dot{Q}_S - \dot{Q}_{Bl}}{m_s \beta} (\text{Jg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}). \quad (6)$$

Здесь: \dot{Q}_S и \dot{Q}_{Bl} — тепловые потоки при нагреве с образцом и базовыми тепловыми потоками соответственно.

Как видно из рис. 8, а, с увеличением скорости нагрева максимум скорости поглощения тепловой энергии смещается в область более высоких температур (865 → 875 °C) и увеличивается температурный интервал фазовой трансформации ΔT (29 → 88°). Тепловой эффект превращения несколько снижается (43 → 36 J/g).

Смещение максимума скорости эндотермического процесса в область более высоких температур позволяет методом Киссинджера (см. уравнение 4) оценить энергию активации фазовой перекристаллизации

при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении: при решении шести попарных уравнений (четыре скорости нагрева) получено $E = 590 \pm 110 \text{ kJ/mol}$.

Во втором варианте эксперимента для каждой скорости термоциклирования использовался отдельный образец титана в исходном состоянии. На рис. 8, б показано влияние скорости нагрева на вид и расположение эндотермических эффектов при индивидуальном нагреве каждого образца в исходном состоянии (первый нагрев). И в данном случае с увеличением скорости нагрева смещаются в сторону более высоких температур температура начала превращения (867 → 875 °C) и температура минимума эндотермического эффекта. Температурный интервал превращения увеличивается (28 → 65°). Тепловой эффект превращения также изменяется (31 → 33 kJ/mol). Среднее значение энергии фазовой перекристаллизации определено как $1700 \pm 250 \text{ kJ/mol}$.

Для пятого нагрева температура начала превращения мало зависит от скорости нагрева. Температурный интервал превращения увеличивается (71 → 88°). Тепловой эффект превращения также изменяется (26 → 30 kJ/mol). Среднее значение энергии фазовой перекристаллизации для этого случая определено как $2100 \pm 500 \text{ kJ/mol}$.

Столь большая разница в величинах энергии активации при первой и второй схемах эксперимента может быть объяснена допущением, что при термоциклировании одного и того же образца реализуется определенная наследственность в возникновении центров фазовой перекристаллизации и их последующем росте. Об этом же могут свидетельствовать и данные по влиянию числа термоциклов на результаты определения энергии активации $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Если сравнить полученные результаты по определению энергии активации превращения $\alpha \rightarrow \beta$ ТИ-1 и ВТ1-00 (см. [5]), то это различие для последовательного режима термоциклирования с учетом разброса экспе-

риментальных данных незначительно. Для индивидуальной схемы термоциклирования это различие значительно и выходит за рамки погрешностей определения этой величины, соответственно 1700 и 1100 kJ/g. Особенно велико различие для пятого цикла нагрева (2100 ± 500 kJ/mol). Следует отметить, что в том и другом случаях, это указывает на то, что скорость нагрева слабо влияет на смещение максимума эндотермического эффекта фазового превращения. Последнее может служить основанием для предположения, что в этом случае фазовое превращение несет черты сдвигового механизма фазовой трансформации.

4. Заключение

Показано, что фазовая перекристаллизация как при нагреве, так и при охлаждении титана ТИ-1 в большинстве случаев не реализуется только одним механизмом фазового перехода I рода.

С увеличением числа термоциклов нагрев — охлаждение в районе температур полиморфного превращения, энергетические затраты на переход от одной пространственной конфигурации атомов титана к другой демонстрируют тенденцию к своему уменьшению.

С увеличением скорости нагрева расширяется температурный интервал фазовой трансформации, хотя температура начала превращения смещается в область более высоких температур в заметно меньшей степени.

При охлаждении процесс завершения фазовой перекристаллизации не зависит от числа термоциклов для фиксированной скорости процесса в температурном интервале перекристаллизации. При этом температура начала превращения несколько смещается в область более низких температур с увеличением скорости охлаждения.

На основании данных DSC высказано предположение, что фазовая перекристаллизация при полиморфном превращении в титане реализуется бездиффузионным (зарождение) и диффузионным (рост) механизмами, протекающими в перекрывающихся друг друга температурных интервалах.

Критериями, по которым достаточно обосновано можно отнести калориметрические эффекты на DSC зависимостей к фазовым превращениям первого рода, являются: анализ формы эндотермического (экзотермического) пика или сопоставление экстремальных точек на кривых DSC и DDDSC.

Благодарности

Авторы выражают признательность А.В. Решетову за помощь в проведении исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов. Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [2] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R.E. Reed-Hill. Physical Metallurgy: Principles. Cengage Learning (2009). 750 p.
- [3] G.N. Haidemenopoulos. Physical Metallurgy: Principles and Design. CRC Press — Taylor and Francis (2018). 476 p. DOI: 10.1201/9781315211220
- [4] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ЖТФ **90**, 7, 1145 (2020).
- [5] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ЖТФ **91**, 8, 1233 (2021).
- [6] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ЖТФ **92**, 4, 569 (2021).
- [7] А.К. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. Математика. **1**, 355 (1937).
- [8] У. Уэндландт. Термические методы анализа. Мир, М. (1978). 526 с.
- [9] М. Аврами. ЖХФ **7**, 12, 1103 (1939). DOI: 10.1063/1.1750380
- [10] J. Šesták. Thermophysical Properties of Solids. Measurements. Their Theoretical Thermal Analysis. Academia Prague (1984). 456 p.
- [11] A.K. Galwey, M.E. Brown. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry V. 1: Principles and Practice / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B. V. (1998). P. 147.
- [12] Introduction to thermal analysis / Ed. M.E. Brown. Kluwer Academic Publishers. N.Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow (2001). 264 p.
- [13] H.E. Kissinger. Anal. Chem. **29**, 11, 1702 (1957). DOI: 10.1021/ac60131a045
- [14] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. Thermochim. Acta **520**, 1–2, 1–19 (2011). DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
- [15] И.Л. Кнунянц. Краткая химическая энциклопедия. Рипол Классик, М. (2013). Т. 4. 596 с.
- [16] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. Calorimetry. Fundamentals Instrumentation and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2014). 304 p.

Редактор Т.Н. Василевская