

## Особенности полиморфных превращений в железе и цирконии

© Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, Россия

<sup>2</sup> Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990 Пермь, Россия  
e-mail: lspivak2@mail.ru, neshchepina@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2019 г.

Принято к публикации 10 февраля 2020 г.

Методами калориметрии высокого разрешения исследованы особенности полиморфных превращений в различном по чистоте железе и иодидном цирконии. Высказано предположение, что полиморфные превращения в цирконии в отличие от полиморфных превращений в железе контролируются двумя механизмами: бездиффузионным и диффузионным. Соотношение между ними зависит от скорости термоциклирования и термической предыстории циркония.

**Ключевые слова:** железо, цирконий, калориметрия, полиморфизм, энергия активации.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49449.381-19

### Введение

Появление в последнее время аппаратуры дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) высокого разрешения позволило вновь вернуться к рассмотрению механизмов фазовой трансформации при полиморфных превращениях в металлах с различным типом кристаллических решеток.

На температурных зависимостях сигнала DSC при нагреве с постоянной скоростью или при последующем охлаждении при структурно-фазовых превращениях в конденсированных средах наблюдаются определенные эндотермические или экзотермические эффекты в интервале температур реализации таких превращений. Для фазовых переходов первого рода (ФП) таких как кристаллизация, плавление, полиморфные превращения, эвтектические и эвтектоидные реакции и т.п. на DSC-зависимостях регистрируются соответствующие максимумы (минимумы), площадь под которыми содержит информацию о тепловых эффектах превращения. Это практически единственный метод, который может дать непосредственную информацию об энтальпии и энтропии фазового превращения. Еще одним важным обстоятельством, отличающим этот метод от других, является возможность отнести такие превращения к фазовым переходам I рода (см., например, [1–3]) по совпадению температур минимума (максимума) на температурной зависимости сигнала DSC с соответствующей температурой максимума (минимума) второй производной сигнала DSC по температуре (DDDSC).

В настоящей работе осуществлена экспериментальная проверка соблюдения этой закономерности для металлов, существующих в двух аллотропических модификациях: железа (ОЦК ↔ ГЦК) и циркония (ГПУ ↔ ОЦК) и являющихся основой для многих промышленно важных

сплавов. Знание механизмов таких превращений представляет и научный, и практический интерес.

Следует отметить, что изучению  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в цирконии посвящено значительное число работ, краткий обзор которых приведен в [4]. Исследования  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в цирконии в этих работах опирались, как правило, на косвенные методы оценки тепловых эффектов при таких превращениях. В частности, имеется в виду серия исследований теплоты полиморфного превращения в цирконии методом импульсного электрического нагрева (см. [4]). Однако в этих, как и в других подобного рода исследованиях, не рассматривались механизмы фазовой трансформации, а тепловые эффекты превращения определены достаточно неоднозначно [5,6].

### Методика исследования

Объектом исследования служили образцы технической чистого железа (ТЧЖ), 99.88% Fe, высокочистого железа (ВЧЖ), 99.995% Fe и иодидного циркония, 99.95% Zr.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были 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 лежала 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 сплавов артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом 6–8 степени.

Каждый термоцикл начинался с одного и того же исходного состояния металла.

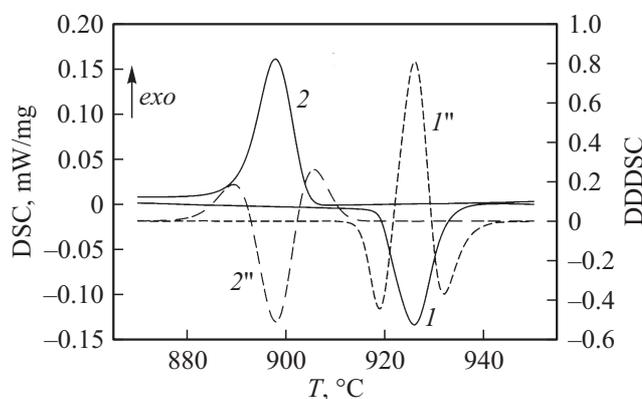
В первом варианте это был нагрев со скоростью 40 K/min до 550°C для железа или до 750°C для циркония и выдержке при этой температуре 5 min. После чего осуществлялись на том же образце последовательно термоциклы со скоростью нагрева и охлаждения 5, 10, 20 и 40 K/min.

Во втором варианте также производился нагрев со скоростью 40 K/min до 550°C для железа или 750°C для циркония и выдержке при этой температуре 5 min. После чего производился нагрев и охлаждение со скоростями 5, 10, 20 и 40 K/min для каждого отдельного образца, и изучалось влияние числа таких термоциклов на термодинамические характеристики полиморфных превращений.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении ТЧЖ и вид DDDSC (первый вариант термоциклирования). Наблюдается хорошее согласие с высказанным ранее утверждением (см., также [7]) о характерных чертах ФП. При нагреве со скоростью 10 K/min минимум DSC находится при температуре 925.8°C, максимум DDDSC при 926.0°C. При охлаждении соответственно максимум на DSC-зависимости расположен при 897.0°C, а минимум DDDSC при 897.1°C. Характерно, что как при нагреве, так и при охлаждении эндотермический и экзотермический пики по форме близки друг другу. Тепловые эффекты превращения при нагреве или охлаждении соответственно равны 7.4 и 8.4 J/g

Для ВЧЖ при нагреве со скоростью 10 K/min минимум DSC находится при температуре 924.1°C, максимум DDDSC при 924.2°C. При охлаждении соответственно максимум на DSC-зависимости расположен при 900.3°C, а минимум DDDSC при 900.1°C. То есть в обоих случаях для железа максимальное расхождение экстремумов на DSC- и DDDSC-зависимостях не превышает



**Рис. 1.** Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) ТЧЖ и вид их вторых производных (1'' и 2''). Скорость термоциклирования 10 K/min.

долей градуса. Тепловые эффекты превращения при нагреве или охлаждении ВЧЖ соответственно равны 4.7 и 5.7 J/g.

С увеличением скорости нагрева наблюдается некоторое смещение эндотермического минимума в область более высоких температур. В связи с этим был использован подход Киссинджера [8] для оценки энергии активации  $Q$  данного полиморфного превращения:

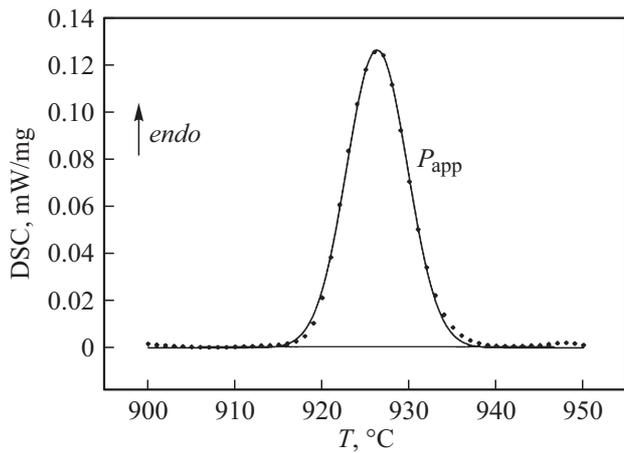
$$Q = R \frac{\left(\frac{\beta_1}{T_1^2}\right) - \left(\frac{\beta_2}{T_2^2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)},$$

где  $Q$  — энергия активации, [kJ/mol],  $R$  — газовая постоянная,  $T_1$  и  $T_2$  — температуры максимумов на DSC,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — скорости нагрева.

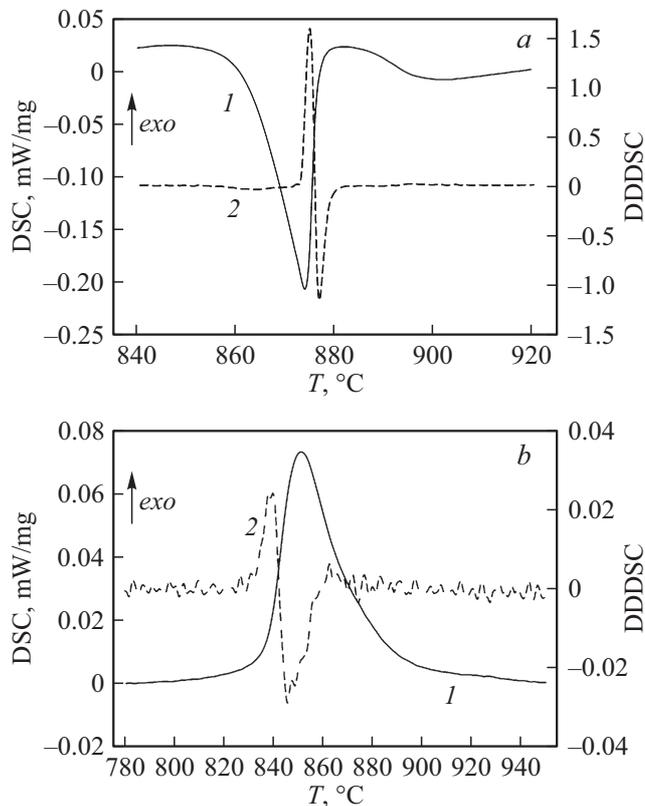
Эта энергия оказалось равна: для ТЧЖ —  $2300 \pm 150$  kJ/mol, для ВЧЖ —  $2400 \pm 200$  kJ/mol. Это намного превышает значение энергии активации для механизмов превращений, контролируемых диффузионными процессами (меньше 700 kJ/mol [1–3]), для которых собственно и предложено это уравнение. Высокие значения  $Q$  являются следствием того, что скорость нагрева в данном случае относительно слабо влияет на температуру максимума эндотермического пика при фазовой перекристаллизации. Последнее обстоятельство характерно обычно для процессов, в которых преобладают бездиффузионные механизмы фазовой трансформации. Об этом же косвенно свидетельствуют относительно малые значения теплового эффекта превращения [7] и то, что увеличение скорости нагрева практически не влияет на температуру начала превращения (918–919°C). Тем не менее с увеличением скорости нагрева температура завершения фазового перехода смещается в область более высоких температур. Это приводит к расширению температурного интервала такого фазового перехода. Например, при скорости нагрева 5 K/min для ВЧЖ он равен 8°C, а при скорости нагрева 40 K/min — 29°C. Отмечено также, что с увеличением скорости нагрева тепловой эффект превращения демонстрирует тенденцию к своему некоторому уменьшению.

Важно подчеркнуть, что изменение чистоты железа не оказывает принципиального влияния на установленные закономерности, но в более чистом железе тепловой эффект полиморфного превращения меньше. Термоциклирование (4 цикла) при постоянной скорости нагрева и охлаждения (вторая схема термоциклирования) практически не приводит к изменению формы пиков, теплового эффекта превращения, а также и температурного интервала фазового превращения по сравнению с результатами, установленными при первой схеме термоциклирования. Далее существенно отметить, что для железа вне зависимости от его термической предыстории экзо- и эндотермические пики можно аппроксимировать функцией Gaussian, как для примера это показано на рис. 2.

Как при нагреве, так и при охлаждении циркония со скоростями 5 и 10 K/min в районе температур регистрации эндо- или экзотермических эффектов (рис. 3)



**Рис. 2.** Экспериментальные данные по эндотермическому пику в ТЧЖ (точки) и их аппроксимация функцией Gassian (сплошная линия). Скорость термоциклирования 10 К/мин.



**Рис. 3.** Изменение сигнала DSC ( $I$ ) и его второй производной ( $2$ ) при нагреве ( $a$ ) и охлаждении ( $b$ ) циркония. Скорость термоциклирования 5 К/мин.

отсутствуют максимумы (минимумы) на температурных зависимостях DDDSC. Кроме того, форма эндотермического сигнала на DSC-зависимостях при нагреве заметно отличается от той, что наблюдается при охлаждении.

С увеличением скорости нагрева выше 10 К/мин в области температур регистрации эндотермических и экзотермических пиков появляются максимумы (мини-

мумы) на температурных зависимостях DDDSC (рис. 4). Однако они расположены при температурах, отличающихся от температур максимумов (минимумов) на соответствующих DSC-зависимостях. Так, например, при нагреве со скоростью 40 К/мин минимум сигнала DSC расположен при 887.9°С, а соответствующий максимум DDDSC при 885.6°С. При охлаждении соответственно при 836.5 и 833.3°С. Учитывая точность регистрации температуры ( $\pm 0.1^\circ$ ), эти расхождения достаточно велики.

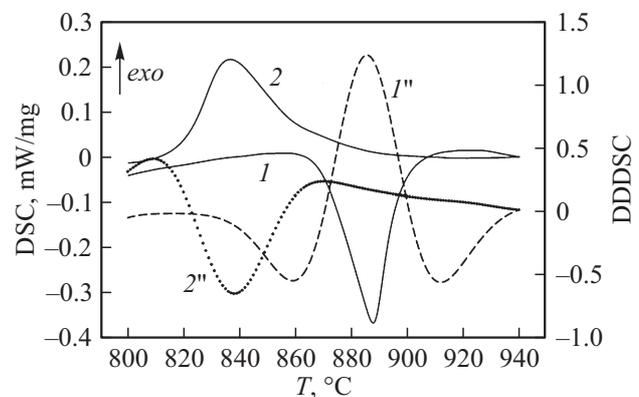
С увеличением скорости нагрева циркония наблюдается смещение температуры минимума эндотермического процесса в сторону более высоких температур (рис. 5,  $a$ ). Энергия активации фазового перехода для этого случая определена как  $1600 \pm 300$  кДж/мол, что значимо больше, чем для механизмов перекристаллизации, контролируемых только диффузией.

При этом с увеличением скорости нагрева отмечается расширение температурного интервала фазового превращения. Например, при скорости нагрева 5 К/мин он равен  $14^\circ$ , тогда как для скорости нагрева 40 К/мин —  $106^\circ$ . Причем это расширение температур регистрации эндотермического процесса происходит не столько за счет снижения температуры начала превращения, сколько за счет существенно большего смещения в область более высоких температур завершения фазовой трансформации.

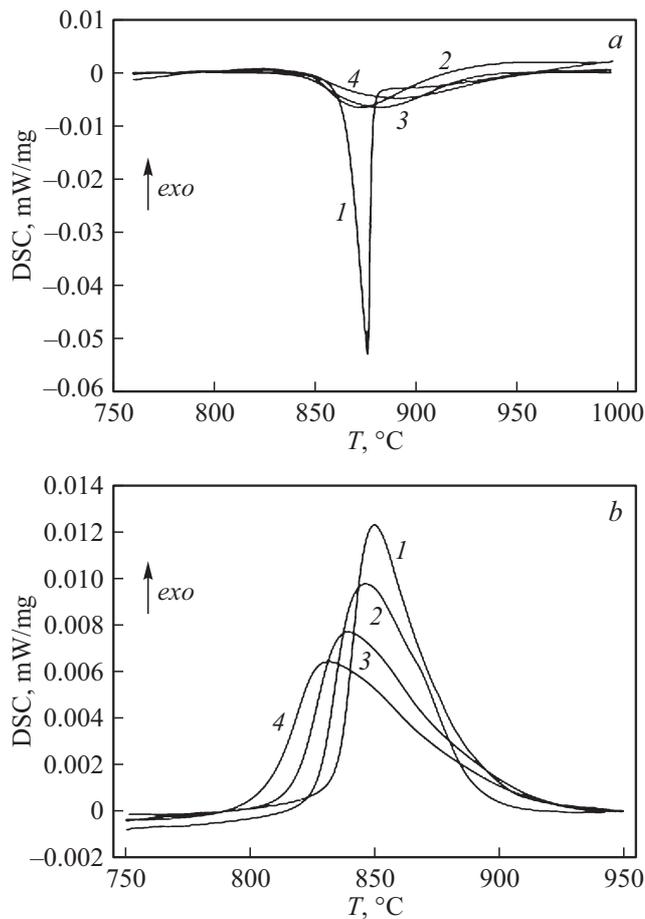
Расширение температурного интервала фазового превращения приводит к уменьшению величины сигнала DSC в районе температур регистрации эндотермического эффекта (рис. 5,  $a$ ).

При охлаждении наблюдаются аналогичные закономерности (рис. 5,  $b$ ).

Тепловой эффект превращения имеет максимальное значение для первого цикла нагрева со скоростью 5 К/мин: 25 Дж/г. При последующих циклах со скоростями 10, 20 и 40 К/мин тепловые эффекты практически постоянны  $\sim 21$  Дж/г. При охлаждении эта величина во всех случаях близка к 24 Дж/г.



**Рис. 4.** Изменение сигнала DSC и его второй производной при нагреве ( $I, I''$ ) и охлаждении ( $2, 2''$ ) циркония. Скорость термоциклирования 40 К/мин.



**Рис. 5.** Влияние скорости термоциклирования на вид сигнала DSC при нагреве (*a*) и охлаждении (*b*) циркония. 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 K/min. Первый режим.

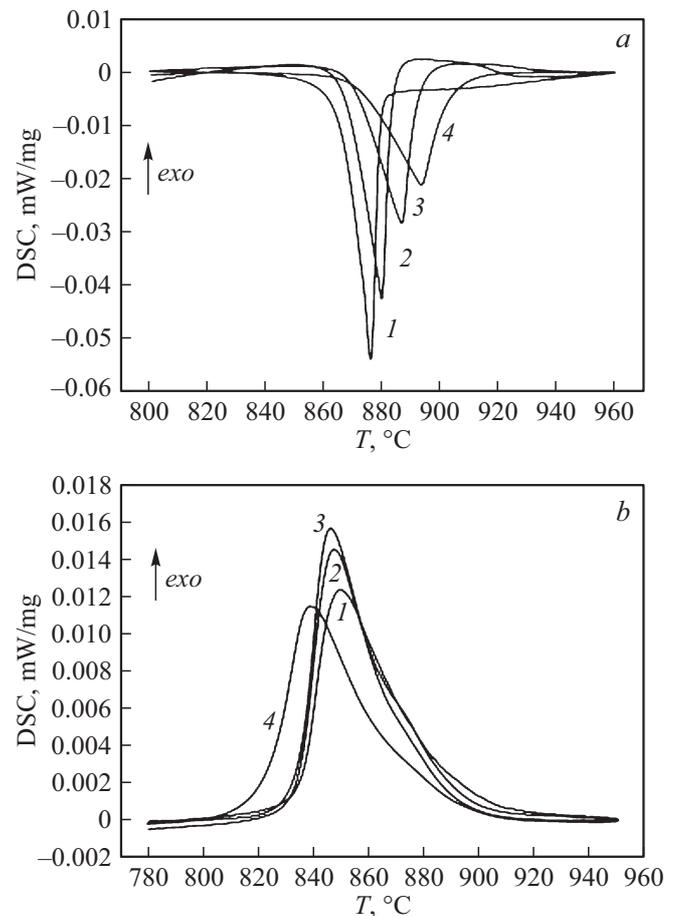
Отмеченные выше закономерности в качественном плане соблюдаются при анализе результатов экспериментов по второй схеме термоциклирования. С увеличением скорости нагрева наблюдается смещение максимума эндотермического эффекта в область более высоких температур (рис. 6, *a*). Оцененная для этого случая величина энергии активации фазового превращения оказалась равной  $Q = 1500 \pm 400$  kJ/mol. Это значение практически совпадает с вычисленным для другой схемы термоциклирования. Также фиксируется расширение температурного интервала фазового превращения с увеличением скорости нагрева. Аналогично отмечается тенденция к некоторому уменьшению теплового эффекта превращения с увеличением скорости нагрева. При охлаждении (рис. 6, *b*) наблюдаются те же отмеченные ранее закономерности (рис. 5).

С увеличением числа циклов термоциклирования при фиксированных скоростях нагрева и охлаждения также происходит трансформация эндо- и экзотермических максимумов на температурных зависимостях сигнала DSC. Интервал температур регистрации фазового превращения увеличивается с увеличением числа таких

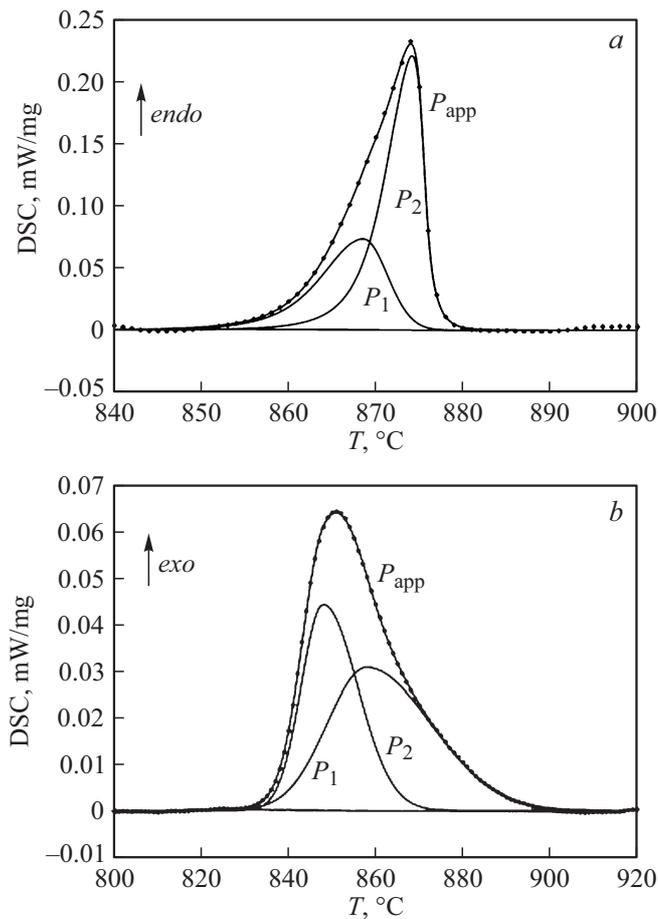
циклов. Такая закономерность присуща всем реализованным в работе скоростям термоциклирования. Так, например, для скорости нагрева 5 K/min для первого цикла тепловой эффект равен 24 J/g, а для пятого — 18 J/g.

И в данной схеме эксперимента как при нагреве, так и при охлаждении со скоростями 5 и 10 K/min в районе температур регистрации эндо- или экзотермических эффектов отсутствуют максимумы (минимумы) на температурных зависимостях DDDSC. При нагреве со скоростью 40 K/min минимум сигнала DSC расположен при 898.4°C, а соответствующий максимум DDDSC при 895.2°C. При охлаждении соответственно при 833.3 и 835.6°C. Как ранее указывалось, учитывая точность регистрации температуры ( $\pm 0.1^\circ$ ), эти расхождения достаточно велики.

Анализ эндотермического и экзотермического пиков, регистрируемых при нагреве и охлаждении образцов циркония, в отличие от экспериментов на железе показал, что их можно представить как суперпозицию двух подпиков (см., например, рис. 7); низкотемпературного  $P_1$  и расположенного при более высоких температурах  $P_2$ . Соотношение парциальных площадей этих



**Рис. 6.** Влияние скорости термоциклирования на вид сигнала DSC при нагреве (*a*) и охлаждении (*b*) циркония. 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 K/min. Второй режим.



**Рис. 7.** Структура эндотермического пика при нагреве циркония (a) и экзотермического пика при его охлаждении (b). Точки — экспериментальные данные,  $P_{app}$  — результат аппроксимации,  $P_1$  и  $P_2$  — подпики. Скорость термоциклирования 5 K/min.

подпиков для скорости термоциклирования 5 K/min равно  $\sim 0.7$ .

При охлаждении один из подпиков расположен во всем температурном интервале фазовой трансформации  $P_1$ , а другой  $P_2$ , примыкает к высокотемпературной стороне экзотермического пика. Соотношение площадей этих подпиков  $\sim 1.3$ .

Для скорости термоциклирования 40 K/min наблюдаются подобные же закономерности с близкими соотношениями между площадями подпиков: при нагреве  $\sim 0.8$ , при охлаждении  $\sim 1.3$ .

Тот факт, что эндотермические и экзотермические пики можно представить как суперпозицию двух подпиков, может служить объяснением расхождения в температурах соответствующих экстремальных точек на кривых DSC и DDDSC. С другой стороны, это позволяет предположить, что полиморфное превращение в цирконии в отличие от железа протекает по двум механизмам с близкими энергетическими характеристиками. По-видимому, в данном случае происходит наложение

тепловых эффектов от зарождения центров перекристаллизации и их дальнейшего роста. Если считать, что подпики  $P_1$  и  $P'_1$  обусловлены процессами зарождения новых кристаллов, новых центров перекристаллизации, то подпики  $P_2$  и  $P'_2$  — их ростом.

При второй схеме термоциклирования также возможно представить эндотермические и экзотермические эффекты как суперпозиции двух подпиков, характеризующих наличие двух механизмов фазовой трансформации при нагреве и охлаждении циркония.

Таким образом, в обеих схемах термоциклирования фиксируется однозначная тенденция к влиянию термической предыстории на тепловые эффекты и температуры их реализации при фазовых превращениях в цирконии.

Скорее всего, при нагреве циркония ведущим является рост ранее возникших центров перекристаллизации, так как термодинамический стимул превращения и диффузионная подвижность атомов увеличиваются с ростом температуры при фазовой трансформации.

При охлаждении, наоборот, ведущим является заполнение превращающегося объема кристаллами новой аллотропической модификации, а не их рост, так как термодинамический стимул превращения с понижением температуры ниже температуры начала превращения растет, а диффузионная подвижность атомов металла уменьшается. Опосредовано это отражается в том, что энергетические затраты на полиморфное превращение при нагреве всегда несколько меньше, чем при охлаждении.

Из полученных результатов исследования следует, что существующие представления о полиморфном превращении в цирконии, согласно которым полиморфное превращение в цирконии контролируется только одним бездиффузионным механизмом ([9–11]), нуждаются в корректировке. Кроме того, как установлено в настоящей работе, механизмы и их вклад в полиморфные превращения в цирконии зависят не только от скорости термоциклирования, его термической предыстории, но и от числа таких термоциклов. Важна роль и других не всегда возможных для учета обстоятельств (см. [12]).

Несмотря на то что тепловые эффекты при полиморфных превращениях в железе и цирконии зависят от многих факторов, тем не менее разброс регистрируемых значений для фиксированной скорости нагрева или охлаждения не превышает в большинстве случаев 10%. Это позволяет провести оценочное определение энтальпии и энтропии фазовых переходов для этих двух металлов. Для скорости термоциклирования 10 K/min получены следующие значения. Для железа  $\Delta H = 290 \pm 25 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta S = 0.24 \pm 0.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Для циркония  $\Delta H = 2200 \pm 140 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta S = 1.94 \pm 0.12 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Эти значения значительно меньше тех, которые приводятся в других источниках и справочниках без указания способов их определения. Так, например, для железа  $\Delta H = 600\text{--}900 \text{ J/mol}$  [6,13]. Для циркония  $\Delta H = 4.1$  и  $5.1 \text{ kJ/mol}$  [4],  $3.9 \text{ kJ/mol}$  [5],  $3.8 \text{ kJ/mol}$  [6].

Полученные в настоящей работе данные показывают, что конфигурационная энтропия при фазовом превращении в цирконии в 8 раз больше, чем в железе. С нашей точки зрения это указывает на то, что при фазовом превращении в цирконии перетасовка атомов носит более выраженный характер, чем в железе. И это может служить некоторым дополнительным доказательством того, что в железе полиморфное превращение контролируется бездиффузионным механизмом, тогда как в цирконии имеет место реализация в близких температурных интервалах бездиффузионного (возникновение центров кристаллизации) и диффузионного (рост кристаллов) механизмов фазовой трансформации. Приведенные выше экспериментальные данные не противоречат этим утверждениям.

## Заключение

Впервые определены энтальпия и энтропия полиморфных превращений в железе и цирконии методом DSC.

Впервые произведена оценка энергии активации полиморфных превращений в этих двух металлах.

Высказано предположение, что полиморфное превращение  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  в железе контролируется бездиффузионным механизмом (так называемое массивное превращение), тогда как полиморфное превращение  $\alpha \leftrightarrow \beta$  в цирконии реализуется сочетанием диффузионного и бездиффузионного механизмов.

Показано, что тепловые эффекты полиморфного превращения зависят от предыстории металла и условий проведения эксперимента.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Van Ekeren P.J.* / Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 1: Principles and Practice. ME. Brown, editor. Elsevier Science B.V., 1998. P. 75–114.
- [2] *Алешкевич В.А.* Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2016. 307 с.
- [3] *Карякин Н.В.* Основы химической термодинамики. М.: Академия, 2003. 463 с.
- [4] *Пелецкий В.Э., Петрова И.И., Самсонов Б.Н.* // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 720–723. [*Peletskii V.E., Petrova I.I., Samsonov B.N.* // High Temperature. 2001. Vol. 39. N 5. P. 666–669.]
- [5] *Химическая энциклопедия* в 5 т. / Под ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. 783 с.
- [6] *Энциклопедия „Машиностроение“* / Под ред. К.В. Фролова. Т. XXL. М.: Машиностроение, ISBN: 5-217-01949-2. С. 433. <https://mash-xxl.info>
- [7] *Оглезнева С.А., Сливак Л.В., Каченок М.Н., Порталов М.Н.* // Металлы. 2015. № 2. С. 91–96. [*Oglezneva S.A., Spivak L.V., Kachenyuk M.N., Portalov M.N.* // Russian Metallurgy (Metally). 2015. N 3. P. 250–257.]
- [8] *Kissinger H.E.* // Analyt. Chem. 1957. Vol. 29. P. 1702–1706.
- [9] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
- [10] *Грачев С.В.* Физическое металловедение / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. тех. ун-та, УПИ. 2001. 534 с.
- [11] *Кнуляц И.Л.* Краткая химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Рипол Классик, 2013. С. 196.
- [12] *Селиванова О.В., Полухина О.Н., Хотинков В.А., Фарбер В.М.* Современные методы исследования полиморфных превращений в сталях. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 60 с.
- [13] *Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г.* // Известия Челябинского научного центра. Физическая химия и технология неорганических материалов. 2000. Вып. 1. С. 17–19.