

## Особенности полиморфного превращения в титане

© Л.В. Спивак,<sup>1</sup> Н.Е. Щепина<sup>2</sup>

<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

Поступило в Редакцию 4 марта 2021 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2021 г.

Принято к публикации 3 апреля 2021 г.

С применением дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование закономерностей полиморфного  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в поликристаллическом титане ВТ 1-00. Определены значения энергии активации  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при нагреве титана ( $760 \pm 30$  и  $1100 \pm 100$  кДж/моль), которые оказались зависимыми от термической предыстории металла. Высказано предположение, что механизмы перекристаллизации при нагреве и охлаждении контролируются бездиффузионными и диффузионными механизмами, реализуемыми в перекрывающимися друг друга температурными интервалами.

**Ключевые слова:** энергия активации, титан, калориметрия, полиморфизм, энтальпия, энтропия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.08.51096.53-21s

### Введение

К настоящему времени считается, что механизмы полиморфных превращений в чистых металлах хорошо изучены экспериментально и теоретически (см. [1–3]) и сформулированы общие присущие данному явлению закономерности. Однако, как это часто бывает, появление более совершенных методов исследования позволяет вновь вернуться к анализу, казалось бы, уже хорошо известной аксиоматики. Это в полной мере относится к применению дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC). При изучении научной литературы в этой области за последние 15 лет нам не удалось обнаружить проведения исследований явлений полиморфизма методом DSC для таких хорошо известных металлов с выраженными аллотропическими превращениями, как титан, кобальт, бериллий. Некоторым исключением следует считать детальное исследование методом DSC полиморфных превращений в уране [4]. Оказалось, что переходы  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  (ромбическая  $\leftrightarrow$  тетрагональная  $\leftrightarrow$  ОЦК) при нагреве урана контролируются диффузионными механизмами, а при охлаждении — близкими к бездиффузионным. Такая трактовка механизмов прямых и обратных полиморфных превращений в уране не совсем соответствует принятым в настоящее время представлениям. Относительно недавно были опубликованы работы по изучению методами DSC полиморфных превращений в железе и цирконии ([5,6]). В них показано, что если в железе наблюдаются при полиморфном превращении общие закономерности такой фазовой трансформации, то в цирконии, как и в уране, механизмы такой перекристаллизации при нагреве носят более сложный характер и отличаются от таковых при охлаждении.

Вопрос о том, насколько такие особенности являются характерными и для других полиморфных превращений типа ГПУ  $\leftrightarrow$  ОЦК, в настоящее время не изучен. Это и определило исследование методами DSC прямого и обратного  $\alpha \leftrightarrow \beta$  (ГПУ  $\leftrightarrow$  ОЦК) превращений в поликристаллическом титане.

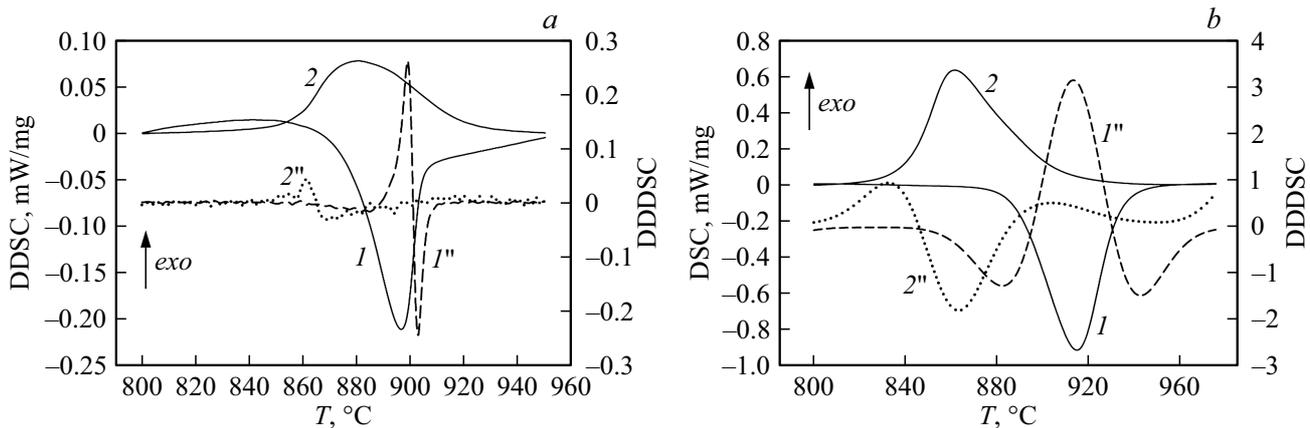
### 1. Методика исследования

Объектом исследования служили образцы, нарезанные из проволоки ( $\varnothing 1$  мм) технически чистого титана марки ВТ 1-00 (99.84% 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 это был нагрев образца в исходном состоянии со скоростью 40 K/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 K/min.

Во втором варианте экспериментов для образцов в состоянии поставки производился нагрев со скоростью



**Рис. 1.** Изменение сигнала DSC и его второй производной (DDDSC) при нагреве ( $I, I'$ ) и охлаждении ( $2, 2''$ ) титана. Скорость термоциклирования — 5 ( $a$ ) и 40 K/min ( $b$ ).

40 K/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 K/min. При этом изучалось влияние числа таких термоциклов (750–1000°C) на характеристики полиморфных превращений.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1,  $a$  показано изменение сигнала DSC и его второй производной по температуре (DDDSC) в районе температур полиморфного превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$  при скорости термоциклирования 5 K/min. Наблюдается асимметрия в изменении сигнала DSC при нагреве и охлаждении. Кроме того, вид сигнала DDDSC не позволяет по формальному признаку [7–10] отнести наблюдаемые эффекты к фазовым превращениям I рода, в частности, не фиксируются максимумы (минимумы) на DDDSC в районе температур наблюдаемых calorиметрических эффектов на DSC зависимостях. Тепловые эффекты при нагреве и охлаждении значительно различаются: 45 и 38 J/K. Превращение при нагреве начинается при 877°C и завершается при 904°C.

Необходимо отметить, что в состав титана марки ВТ 1-00 кроме титана входят железо < 0.15%, углерод < 0.05%, кремний < 0.08%, азот — 0.04%, кислород < 0.1%, водород < 0.008%, из которых Fe, Si, H относятся к  $\beta$ -стабилизаторам, а N, O — к  $\alpha$ -стабилизаторам, причем первые понижают полиморфную точку, а вторые — повышают ее. Несомненно, это должно влиять на температуры превращения и температурный интервал его протекания. Однако для скорости нагрева 10 K/min температура начала такого превращения определена как 881°C, тогда как табличные данные дают для температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения 882°C [11]. Поэтому можно полагать, что присутствующие в столь незначительных

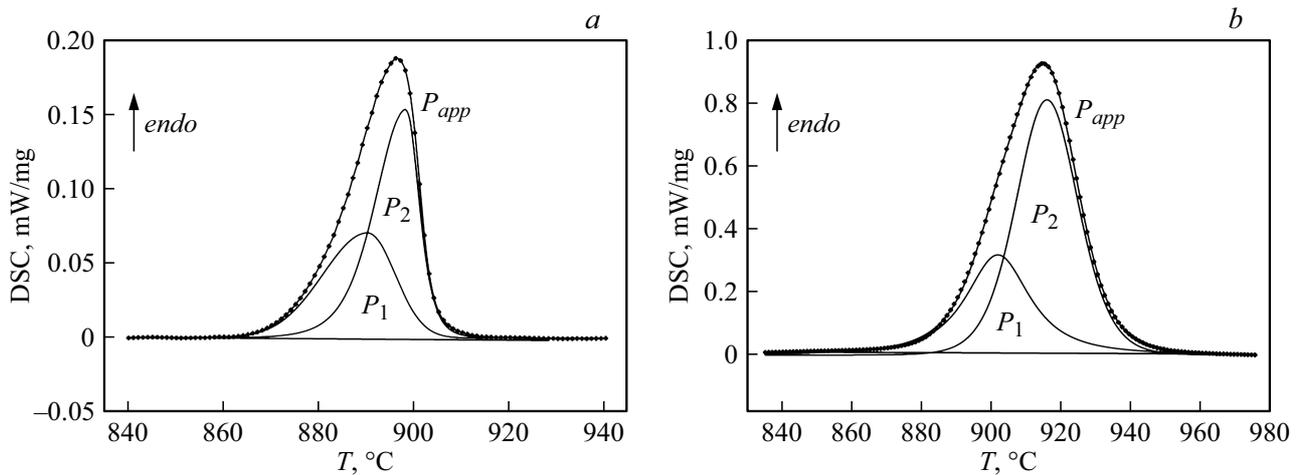
количествах примеси оказывают компенсирующее влияние на фазовую трансформацию в технически чистом титане.

При увеличении скорости нагрева (рис. 1,  $b$ ) экстремумы на сигнале DDDSC оказываются внутри температурного интервала, характеризующего эндотермические (нагрев) или экзотермические (охлаждение) процессы на температурных зависимостях сигнала DSC. При нагреве минимуму на DSC-зависимости отвечает температура 914.6°C, а соответствующему максимуму на кривой DDDSC — 916.9°C. При охлаждении — 861.2 и 858.0°C соответственно. Расхождение в том и другом случае составляет несколько градусов. Наблюдаемое различие между температурами соответствующих экстремальных точек не позволяет по формальному признаку отнести эти превращения к фазовым переходам I рода. Как показано в [7–10], с учетом всех возможных погрешностей это расхождение не должно превышать 0.2°.

Превращение при нагреве для скорости 40 K/min начинается при 887.6°C и завершается при 933.0°C. При охлаждении — при 902.0 и 840.9°C соответственно. Тепловые эффекты при нагреве и охлаждении практически одинаковы:  $38 \pm 1$  J/K.

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

Как при нагреве, так и при охлаждении наблюдаемые на DSC зависимостях эндотермических или экзотермических эффектов можно представить как суперпозицию двух подпиков (рис. 2), что отражает протекание в данном случае фазовой трансформации по двум различным механизмам в близкой температурной области их реализации. Один из таких подпиков отражает процессы, происходящие во всем температурном интервале фазовой трансформации. Другой подпик — процессы, происходящие на заключительной стадии перекристаллизации.



**Рис. 2.** Структура эндотермических пиков при нагреве титана со скоростями 5 (а) и 40 К/мин (б). Точки — экспериментальные данные;  $P_{app}$  — результат аппроксимации;  $P_1$  и  $P_2$  — подпики.

Из сравнения рис. 1, а и б видно, что скорость нагрева влияет на вид DSC-зависимостей. Более детальное исследование влияния скорости термоциклирования на вид зависимостей DSC при нагреве и охлаждении было осуществлено в двух экспериментальных постановках.

В первой из них один и тот же образец последовательно термоциклировался в одном и том же температурном интервале со скоростями 5, 10, 20, 40 К/мин. В этом случае при нагреве получались зависимости, представленные на рис. 3, а. По оси ординат отложена так называемая приведенная теплоемкость  $C_{pexcess}$ , представляющая собой нормированные на скорость нагрева ( $\beta$ ) и массу ( $m_s$ ) образцов данные DSC-анализа (см. [12]):

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

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

Как видно из рис. 3, а, с увеличением скорости нагрева максимум скорости поглощения тепловой энергии смещается в область более высоких температур. Смещается и температурный интервал фазовой трансформации. Однако тепловой эффект превращения мало зависит от скорости нагрева и в среднем равен  $39 \pm 2$  Дж/К.

Смещение максимума скорости эндотермического процесса в область более высоких температур позволяет методом Киссинжера [13] оценить энергию активации фазовой перекристаллизации при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении:

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

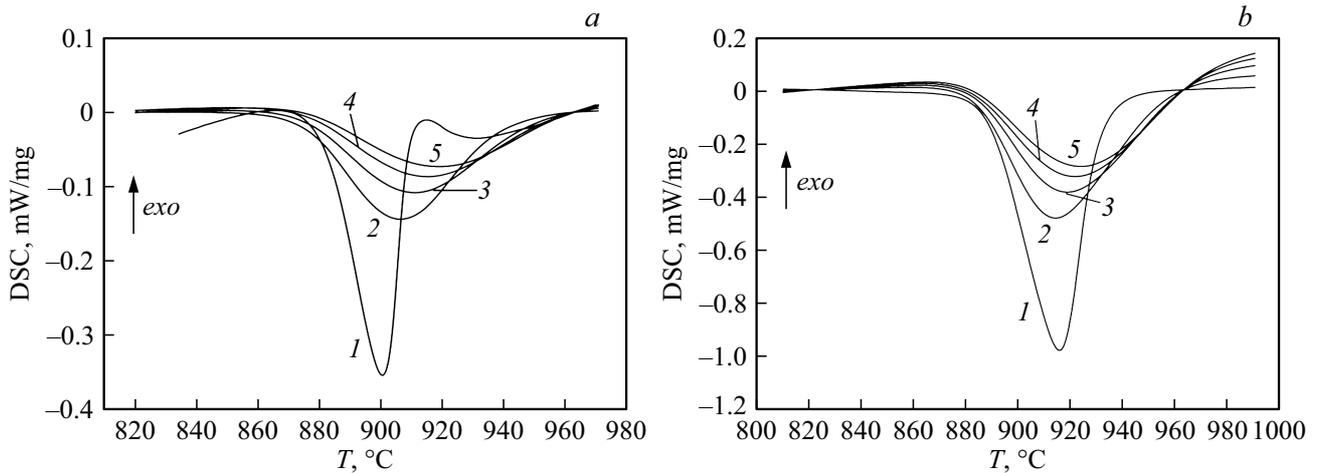
где  $Q$  — энергия активации, [кДж/моль];  $R$  — газовая постоянная;  $T_1$  и  $T_2$  — температуры максимумов на зависимости сигнала DSC при нагреве;  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — скорости нагрева.

При решении шести попарных уравнений (четыре скорости нагрева) получено  $Q = 760 \pm 30$  кДж/моль. Если же представить полученные данные в координатах  $\ln(\beta/T_m^2) - 1/T_m$ , то в этом случае энергия активации характеризуется тангенсом угла наклона прямой в этих координатах. Ее значение — 740 кДж/моль. Тепловой эффект превращения при охлаждении близок к таковому при нагреве:  $36 \pm 4.5$  Дж/К.

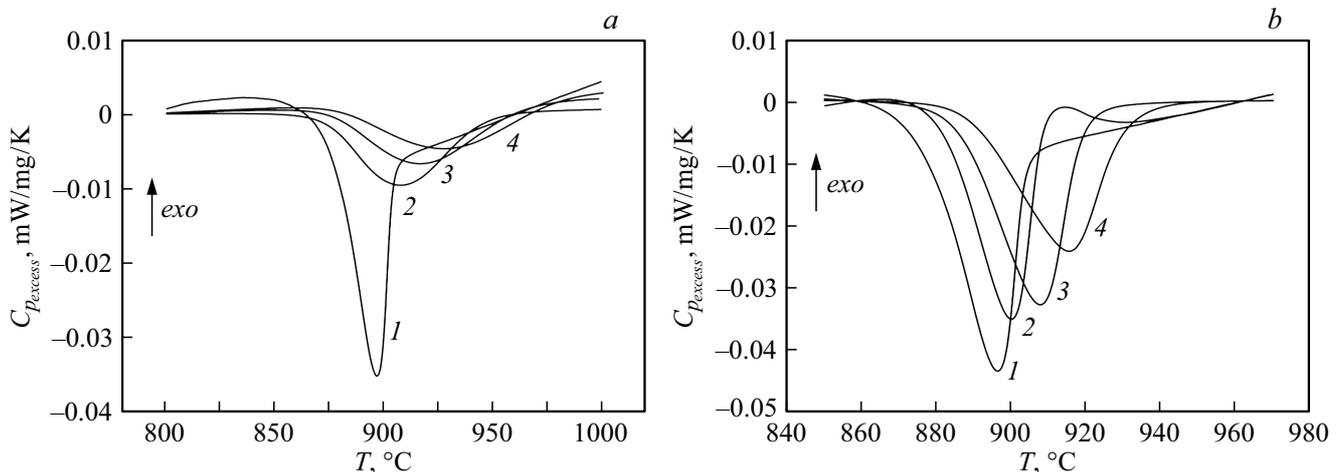
Во втором варианте эксперимента для каждой скорости термоциклирования использовался отдельный образец титана в исходном состоянии. Число последовательных термоциклов с заданной скоростью равнялось пяти. Оказалось (рис. 3), что при следующих за первым термоциклах нагрева, например со скоростью 10 К/мин, характеристики сигнала DSC несколько изменяются (рис. 4, а), и минимум на таких кривых смещается в область более высоких температур — с 900 до 919°C. Тепловые эффекты превращения с увеличением числа термоциклов уменьшаются с 36 до 27 Дж/К. Температура начала превращения при первом нагреве —  $881 \pm 1^\circ\text{C}$ , в дальнейшем она мало меняется ( $874 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Температурный интервал превращения для первого нагрева равен  $27^\circ\text{C}$ , а затем возрастает с 52 до  $83^\circ\text{C}$ .

При охлаждении температура экзотермического максимума снижается с 884 до  $880^\circ\text{C}$ . По мере увеличения числа термоциклов тепловой эффект превращения также уменьшается с 46 до 43 Дж/К, но в среднем равен  $45 \pm 2$  Дж/К, т.е. весьма близко к ошибкам эксперимента. Температура начала превращения с увеличением числа термоциклов снижается с 954 до  $911^\circ\text{C}$ . Температурный интервал фазового перехода уменьшается с 102 до  $56^\circ\text{C}$ . Температура завершения превращения для всех скоростей охлаждения практически одинакова:  $852 \pm 1^\circ\text{C}$ .

При больших скоростях термоциклирования отмеченные выше закономерности сохраняются (рис. 4, б). Так, например, для термоциклирования со скоростью 40 К/мин получены следующие данные. Температура



**Рис. 3.** Влияние числа циклов нагрева на вид и расположение эндотермического максимума при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в титане. Скорости нагрева — 10 (а) и 40 К/мин (b). 1 — первый цикл; 2 — второй цикл; 3 — третий цикл; 4 — четвертый цикл; 5 — пятый цикл.



**Рис. 4.** Влияние скорости нагрева на вид и расположение эндотермических пиков при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в титане. 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 К/мин. Последовательный нагрев одного и того же образца (а). Индивидуальный нагрев образцов (b).

начала превращения практически не зависит от числа циклов нагрева и составляет  $882 \pm 1^\circ\text{C}$ . Температура максимума эндотермического пика сдвигается с  $915$  до  $924^\circ\text{C}$ . Тепловой эффект при первом нагреве равен  $39 \text{ J/K}$ . В последующих циклах он практически постояен ( $32 \pm 1 \text{ J/K}$ ). Температурный интервал превращения увеличивается с увеличением числа циклов с  $45$  до  $88^\circ\text{C}$ .

При охлаждении с увеличением числа термоциклов температура экзотермического максимума увеличивается с  $861^\circ\text{C}$  при первом цикле до  $870^\circ\text{C}$  при пятом цикле. Соответственно тепловой поток снижается с  $38$  до  $34 \text{ J/K}$ . Температура начала превращения повышается с  $901$  до  $920^\circ\text{C}$ . Температура завершения перекристаллизации практически для всех термоциклов постоянна —  $840 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Не исключено, что еще одним фактором, влияющим на изменение сигнала при фазовой трансформации при термоциклировании в районе температур фазовой перекристаллизации, является фазовый наклеп из-за заметного различия в удельных объемах  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (см., например, [14]).

На рис. 3, b показано влияние скорости нагрева на вид и расположение эндотермических эффектов при индивидуальном нагреве каждого образца в исходном состоянии. В отличие от первого варианта термоциклирования в данном случае форма DSC-сигнала несколько изменяется. Однако и здесь с увеличением скорости нагрева минимум эндотермического эффекта смещается в сторону более высоких температур. При попарном анализе полученных данных среднее значение энергии фазовой перекристаллизации определено как  $1100 \pm 100 \text{ kJ/mol}$ .

Точно так же как и в предыдущем случае, по графику в координатах  $\ln(\beta/T_m^2) - 1/T_m$  имеется возможность определения энергии активации превращения  $\alpha \rightarrow \beta$   $Q = 1200 \text{ kJ/mol}$ .

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 перекристаллизации и их последующем росте. Об этом могут свидетельствовать и данные по влиянию числа термоциклов на результаты DSC-анализа.

Тепловой эффект превращения при нагреве и охлаждении практически одинаков:  $39 \pm 2 \text{ J/K}$ .

Существенно, что во всех исследованных ситуациях не наблюдаются формальные свидетельства того, что при перекристаллизации в титане этот процесс описывается только фазовым превращением I рода.

Полиморфные превращения в металлах, в частности в титане, являются по Гиббсу фазовыми превращениями с нулевой степенью свободы — так называемое невариантное равновесие. С точки зрения термодинамики, это является одной из особенностей фазового превращения I рода. В экспериментах по DSC такому фазовому превращению, как показано в [7–10], должно соответствовать максимальное совпадение по температурам экстремальных точек на зависимостях DSC и DDDSC. Однако в нашем случае при всех проведенных экспериментах как при нагреве выше  $\alpha \rightarrow \beta$ , так и при охлаждении ниже  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращениях, фиксируется значимое, несколько градусов, расхождение между температурами таких экстремальных точек. Если же обратиться к данным по исследованию методом DSC полиморфных превращений в других металлах, в частности железе [5,6], то такое соответствие с точностью  $0.1\text{--}0.2^\circ\text{C}$  действительно наблюдается. Причина такого расхождения при полиморфном превращении в титане, по-видимому, заключается в следующем.

Считается, что полиморфное превращение в железе совершается по бездиффузионному механизму, так называемое массивное превращение [1–3]. В случае же перекристаллизации титана переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  реализуется по иному сценарию: зарождение центров перекристаллизации и их росту, т.е. комбинацией двух механизмов — бездиффузионного ([15,16]) и диффузионного, реализуемых в перекрывающихся температурных интервалах. Строение эндотермических и экзотермических максимумов на DSC-зависимостях (рис. 2) может служить некоторым косвенным доказательством правомерности такого предположения.

## Заключение

Показано, что фазовая перекристаллизация как при нагреве, так и при охлаждении титана ВТ 1-00 не является в чистом виде фазовым переходом 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.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов* (Атомиздат, М., 1978)
- [2] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R.E. Reed-Hill. *Physical Metallurgy: Principles* (Cengage Learning, 2009)
- [3] G.N. Haidemenopoulos. *Physical Metallurgy: Principles and Design* (CRC Press — Taylor and Francis, 2018) DOI: 10.1201/9781315211220
- [4] A.K. Rai, S. Raju, B. Jeyaganesh, E. Mohandas, R. Sudha, V. Ganesan. *J. Nucl. Mater.*, **383**, 215 (2009).
- [5] С.А. Оглезнева, Л.В. Спивак, М.Н. Каченок, М.Н. Порталов. *Металлы*, **2**, 91 (2015).
- [6] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. *ЖТФ*, **90** (7), 1145 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49449.381-19
- [7] P.J. Van Ekeren. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry V. 1: Principles and Practice*. M.E. Brown, editor. (Elsevier Science B.V., 1998)
- [8] *Introduction to Thermal Analysis*. M.E. Brown, editor. (Kluwer Academic Publishers. NY., Boston, Dordrecht, London, Moscow. 2001)
- [9] В.А. Алешкевич. *Молекулярная физика* (Физматлит, М., 2016)
- [10] Н.В. Карякин. *Основы химической термодинамики* (Академия, М., 2003)
- [11] M.K. Mc Quillan. *Met. Rev.*, **8**, 41 (1963).
- [12] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. *Calorimetry. Fundamentals Instrumentation and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014)

- [13] H.E. Kissinger. *Analyt. Chemi.*, **29**, 1702 (1957).
- [14] В.Э. Пелецкий, В.Я. Чеховской, Э.А. Бельская, А.Е. Шейндлин. *Теплофизические свойства титана и его сплавов*. Справочник. Под ред. А.Е. Шейндлина. (Металлургия, М., 1985)
- [15] В.Г. Ульянов. Фазовые превращения, структурообразование и упрочнение при сверхскоростном охлаждении титана, его сплавов, циркония, железа и кобальта. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Челяб. политехн. ин-т им. Ленинского комсомола. (1982). 20 с.
- [16] И.Л. Кнуляц. *Краткая химическая энциклопедия. Т. 4* (Рипол Классик, М., 2013)