

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах. Российский электронный наножурнал. 2010. URL: http://issuu.com/tan130/docs/rn_2010_t5_n9-10?viewMode=magazine (дата обращения: 19.09.2011).
2. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32–34.
3. Tepper F., Ivanov G., Lerner M., Davidovich V. Energetic formulations from nanosize metal powders // Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 24th. — N.Y., 1998. — P. 519–530.
4. Проскуровская Л.Т., Ильин А.П. Сорбированный и химически связанный кислород в УДП алюминия // Межвузовский сб. научных трудов: Физико-химия ультрадисперсных порошков. Ч. 1. — Томск: НИИ ВН при ТПИ, 1990. — С. 37–40.
5. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник / под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1968. — 487 с.
7. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. — Томск: Изд-во ТГУ, 2002. — 154 с.
8. Ляшко А.П., Ильин А.П., Савельев Г.Г. Модифицирование субмикронных порошков алюминия // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66. — № 6. — С. 1230–1233.
9. Перекоз А.Е., Рудь А.Д., Седой В.С. Структура малых металлических частиц, синтезируемых электроразрядными методами // В сб.: Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещества / под ред. А.В. Булгакова, Н.М. Булгакова, И.М. Буракова и др. — Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. — С. 399–444.
10. Азаркевич Е.И., Ильин А.П., Тихонов Д.В., Яблуневский Г.В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков сплавов и интерметаллических соединений // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 4. — С. 85–88.
11. Bennet F.D. High-temperature Exploding Wires // Progress in High-temperature Physics and Chemistry. — N.Y.: Pergamon Press. — 1968. — V. 2. — P. 1–63.
12. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37. — № 4. — С. 58–62.
13. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применения. — Томск: Изд-во ТГУ, 2005. — 148 с.
14. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / под ред. А.А. Громова. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.
15. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 1. — С. 133–139.
16. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / под ред. Н.С. Тамм. — Л.: Химия, 1977. — С. 70–71.

Поступила 09.08.2011 г.

УДК 546.82:539.374.2/6:66.094.3–926–217:543.573

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков*, И.В. Раточка*, Т.П. Морозова, О.Н. Лыкова*

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: korshunov@tpu.ru

Исследован процесс окисления в воздухе образцов титана с субмикрокристаллической структурой (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры 0,46 и 0,15 мкм), полученных методом пластической деформации. Показано, что в условиях деформационного воздействия в титане возрастает содержание растворенного кислорода, приводящего к стабилизации α -фазы и смещению температуры полиморфного перехода α -Ti $\rightarrow$ β -Ti в область более высоких температур. При линейном нагреве в воздухе наблюдается немонокотное изменение скорости прироста массы образцов, связанное с неравномерным характером роста зерен и миграции границ. По результатам изучения кинетики окисления Ti в изотермических условиях в интервале 600...800 °C показано, что процесс протекает в диффузионном режиме вследствие формирования на поверхности металла плотного оксидного слоя. С уменьшением среднего размера зерна в образцах происходит понижение эффективной энергии активации процесса окисления за счет повышения диффузионной проницаемости металла. Основной кристаллической фазой, образующейся при окислении Ti в данном температурном интервале, независимо от структуры металла является TiO₂-рутил.

Ключевые слова:

Титан, интенсивная пластическая деформация, субмикрокристаллическая структура, окисление, термогравиметрия.

Key words:

Titanium, severe plastic deformation, submicrocrystalline structure, oxidation, thermogravimetry.

Введение

Перспективы применения титана и его сплавов с мелкозернистой и субмикрокристаллической структурой связаны с улучшением ряда физико-механических характеристик (увеличение прочно-

сти с сохранением пластичности) по сравнению с крупнозернистыми материалами. Известно, что перевод металла в субмикрокристаллическое состояние за счет различного вида деформационных воздействий сопровождается возрастанием доли

межзеренных границ и степени их неравновесности, увеличением концентрации дефектов и напряжений в теле зерна. Эти факторы, в свою очередь, способствуют понижению стабильности сформированной структуры и повышению реакционной способности металлов, что в итоге приводит к появлению определенных ограничений в отношении использования металлических изделий с субмикроструктурной структурой. В связи с этим исследование влияния особенностей структуры металлов на их физико-химические свойства представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Известно, что при взаимодействии титана с кислородом возможно образование большого числа продуктов: твердых растворов (до 16,67 мас. % O, включают структуры упорядочения Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O); низших оксидов TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ; многочисленных смешанных оксидных фаз состава Ti_nO_{2n-1} (фазы Магнели); высшего оксида TiO_2 [1]. Все указанные фазы являются нестехиометрическими. При низких температурах ($\sim 20^\circ C$) на поверхности Ti формируется рентгеноаморфная защитная оксидная пленка (~ 3 нм [2]), по составу близкая к TiO_2 [3]. При повышении температуры до $\sim 600^\circ C$ происходит возрастание скорости диффузии кислорода, при этом его концентрация в поверхностных слоях металла увеличивается, а на границе металл/оксид — уменьшается [3, 4]. Вследствие этого в оксидном слое в зависимости от температуры и продолжительности нагрева фиксируются низшие оксиды Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO [3, 4], образование которых можно наблюдать визуально в виде цветов побежалости оксидной пленки от желтого до фиолетового.

При $t > 600^\circ C$ на поверхности металла формируется многослойная окалина, в которой по морфологическому признаку можно выделить три основных слоя [5–7]: внешний — состоит из большого числа тонких подслоев (до двухсот); средний — мелкозернистый, компактный; внутренний — крупнозернистый, пористый. Единого мнения о составе слоев в литературе нет. В [6] указывается, что внутренний и внешний слои окислы по составу близки к TiO_2 (рутил), состав среднего отклоняется от стехиометрии. В [8–10] показано, что в интервале $600\ldots 800^\circ C$ на поверхности Ti формируется слой рутила. При значительной толщине окислы средний подслои по составу приближаются к Ti_2O_3 , состав слоя на границе металл/оксид может соответствовать TiO [11]. Из данных [5] следует, что в условиях высокотемпературного окисления фаза TiO диспропорционирует с образованием TiO_2 и дисперсных включений Ti, которые далее подвергаются окислению с формированием слоистой структуры. Парциальное давление кислорода P_{O_2} не оказывает заметного эффекта на соотношение толщины подслоев в оксидном слое; увеличение P_{O_2} способствует уменьшению размера кристаллитов оксидов [2, 6].

При повышении температуры до $800^\circ C$ между слоями окислы наблюдается образованию пор

и пустот, при более высоких температурах окалина теряет свою защитную функцию, что приводит к существенному увеличению скорости взаимодействия Ti с кислородом. Одной из причин увеличения скорости реакции при дальнейшем повышении температуры также может являться полиморфный переход $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ при $882^\circ C$ [12]. С другой стороны, по мнению [13] при высоких температурах окисление Ti в воздухе замедляется вследствие образования тонкого слоя нитрида на границе металл/оксид. Напротив, в [11] указывается, что при $t > 1000^\circ C$ внедрение атомов азота в решетку рутила оказывает ускоряющее действие на процесс окисления. Необходимо отметить, что сведения об образовании фаз нитридов в продуктах окисления компактного титана при нагревании в воздухе в литературе отсутствуют.

Принято считать [2], что при формировании на поверхности Ti плотного слоя TiO_2 (полупроводник n-типа) лимитирующей стадией процесса окисления металла является диффузия анионов в слое оксида к поверхности металла. Вместе с тем, протекание процесса в диффузионном режиме реализуется в узком интервале температур ($\sim 600\ldots 800^\circ C$ [2]). Данные по кинетике окисления Ti при других температурах противоречивы. При $t < 500^\circ C$ скорость роста оксидного слоя, по [11], описывается логарифмической зависимостью, согласно [10] — обратно-логарифмической. Для области $500\ldots 600^\circ C$ в [2] указывается кубическая зависимость, в [10] — линейно-параболическая, в [11] — параболическая. Для более высоких температур окисление титана описывается параболической зависимостью, которая при большой продолжительности нагрева (несколько часов) может сменяться линейной [2, 8, 11].

Таким образом, имеющиеся в литературе результаты изучения кинетики и механизма процесса окисления титана зачастую не согласуются между собой. Данные по исследованию влияния структуры титана на закономерности его окисления отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление зависимости кинетических параметров процесса окисления титана при нагревании в воздухе от структурных характеристик пластически деформированного металла.

Материалы и методы исследования

В работе использовали технически чистый титан ВТ1-0 с крупнозернистой (КЗ) и субмикроструктурной (СМК) структурой. Для получения СМК структуры заготовки исходного КЗ образца (прутки $\varnothing 20 \times 50$ мм) подвергали пластической деформации путем прессования со скоростью порядка 10^{-3} с^{-1} в условиях ступенчатого понижения температуры в интервале $800\ldots 350^\circ C$ в атмосфере воздуха [14]. Каждый температурный этап деформации включал многократное проведение операций осадки на 50 % со сменой оси деформирования заготовки. Число переходов при каждой температуре определялось необходимостью получения достаточно однородной структуры [14]. Часть заготовок

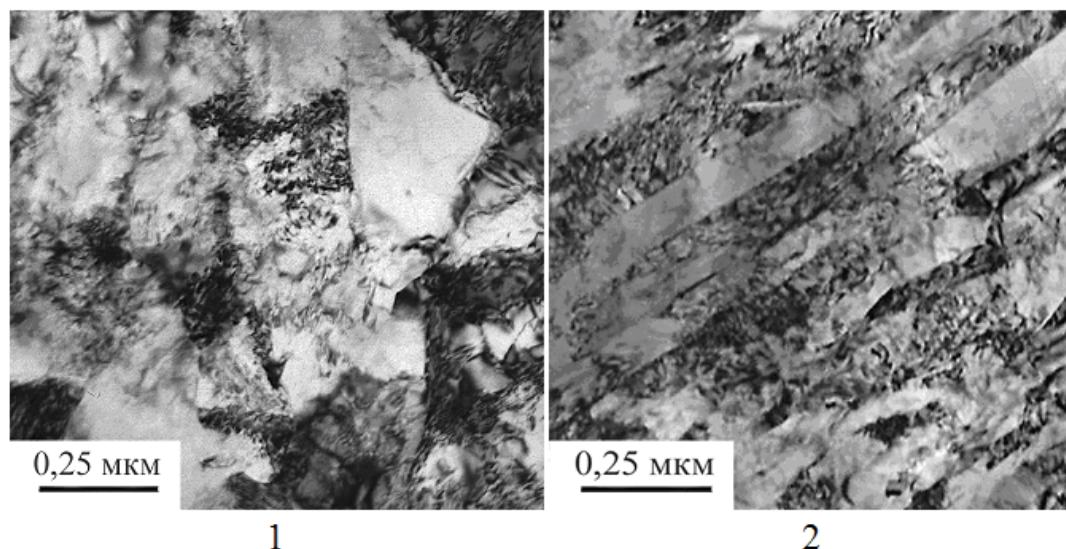


Рис. 1. Микрофотографии структуры образцов Ti: 1) CMK-1; 2) CMK-2

после всестороннего прессования прокатывали при температуре 20 °С в ручьевых валках квадратного сечения. Степень деформации при этом составляла 65 % по толщине. В ряде контрольных экспериментов использовали промышленный порошок Ti ПТМ (средний размер частиц ~35 мкм).

Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС, iCAP 6300 Duo). Структуру металла исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМ-125 К, размеры элементов зеренно-субзеренной структуры определяли по темнопольному изображению. Фазовый состав исходных образцов и продуктов их окисления при нагревании в воздухе определяли методом рентгенофазового (РФА) анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -излучение). Кристаллические фазы идентифицировали с использованием базы данных PDF-2.

Параметры процесса окисления Ti при нагревании в сухом воздухе определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600. Нагрев навесок ($m_0=10...30$ мг) образцов Ti в компактном и порошкообразном состоянии проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью $v_t=10$ К/мин, а также в изотермических условиях. Объемная скорость потока воздуха $v_{\text{возд}}$ через рабочую зону печи составляла 100 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 К.

Результаты и их обсуждение

В условиях пластической деформации из исходного Ti с крупнозернистой структурой (КЗ, средний размер зерна 15 мкм) были получены два образца с субмикроструктурной структурой: CMK-1 со средним размером зеренно-субзеренной структуры 0,46 мкм после всестороннего прессования;

CMK-2 со средним размером зеренно-субзеренной структуры 0,15 мкм после всестороннего прессования и дополнительной холодной прокатки. Судя по данным АЭС, среднее содержание примесей (Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Al, Si) в ходе деформационного воздействия в исследуемых образцах практически не изменяется и соответствует содержанию таковых в образце поставки ВТ1-0. Структура CMK-1 представлена равноосными кристаллитами (рис. 1) с широким распределением по размерам (0,1...1,8 мкм); для CMK-2 характерно намного более узкое распределение по размерам (0,1...0,4 мкм) с преимущественно вытянутой вдоль оси прокатки формой зерен (рис. 1). Изображения CMK структуры, полученные при помощи ПЭМ, позволяют выявить сложный деформационный контраст зеренно-субзеренных элементов, свидетельствующий о высокой степени неравновесности структуры металла, формирующейся в процессе интенсивной пластической деформации.

По данным РФА основной кристаллической фазой исследуемых образцов является α -Ti с ГПУ решеткой, фазы оксидов не зафиксированы. Характер изменения ширины и формы максимумов на рентгенодифрактограммах, в особенности для малых углов (рис. 2) свидетельствует о значительном увеличении дефектности структуры образца CMK-2 вследствие деформирования с применением холодной прокатки. Для этого образца также наблюдается повышение интенсивности отражений (002) что согласуется с данными ПЭМ о преимущественной текстурной ориентации зерен (рис. 1, 2).

Анализ рентгенодифрактограмм показал, что уменьшение среднего размера элементов зеренно-субзеренной структуры образцов приводит к смещению максимумов отражений в сторону увеличения межплоскостных расстояний d за счет увеличения параметра решетки Ti (рис. 2), что обусловлено повышением напряженности структуры металла. Кроме того, увеличение параметра также

связано с формированием α -фазы с повышенным содержанием растворенного кислорода, отжиг исследуемых субмикроструктурных образцов при 600 °С в течение 1 ч при давлении 10^{-3} Па не приводил к существенному уменьшению d до уровня стандарта. Для образца СМК-2 величина Δd в среднем составляет 0,3 % относительно стандартной. Необходимо отметить, что увеличение содержания растворенного кислорода в Ti с СМК структурой может являться одной из причин повышения микротвердости материала [9, 15]. Действительно, для твердого раствора состава Ti_6O (5,56 мас. % O) микротвердость равна 5399,85 МПа [16], что превышает таковую для КЗ ВТ1-0 более чем в 2 раза.

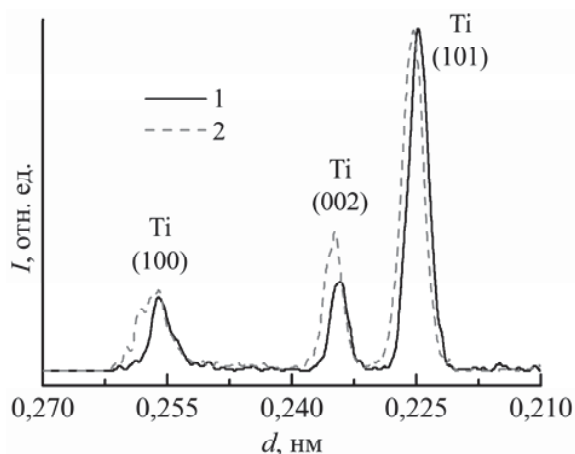


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы порошкообразных образцов Ti с субмикроструктурной структурой: 1) СМК-1; 2) СМК-2

Из данных ДТА следует, что в условиях нагрева в воздухе образцы Ti в зависимости от их структуры и состояния (компактное, порошкообразное) проявляют различную активность в отношении процесса окисления (рис. 3). Значения температуры начала окисления t_n образцов в компактном состоянии близки и составляют ~770 °С, вплоть до темпе-

ратуры ~930 °С скорость процесса незначительна, выше этой температуры скорость реакции возрастает. При уменьшении среднего размера зерна исследуемых образцов в одинаковых условиях линейного нагрева до 1200 °С происходит увеличение массы в интервале 11...16 %. Данные термогравиметрии (ТГ, ДТГ) свидетельствуют о немонотонном изменении скорости прироста массы пластически деформированных образцов с повышением температуры (рис. 3, а): в интервале 900...1000 °С скорость окисления компактных образцов увеличивается, далее до $t \approx 1040$ °С происходит замедление процесса, сменяющееся периодом возрастания интенсивности протекания окисления. Значения $v_{max,1}$ при 1010 °С для образцов КЗ и СМК-2 близки (0,0046 мин⁻¹); при $t > 1040$ °С скорость окисления СМК-2 значительно возрастает, величина $v_{max,2}$ составляет 0,0096 мин⁻¹ и приходится на 1145 °С. Образец СМК-1 в интервале 1070...1130 °С окисляется с относительно постоянной скоростью, переход во вторую стадию наблюдается при более высоких температурах. При $t > 1050$ °С скорость окисления КЗ образца практически не изменяется, дальнейший рост температуры способствует более интенсивному протеканию процесса.

Температурный интервал процесса окисления исследуемых образцов Ti в порошкообразном состоянии смещается в область более низких температур на ~300° (рис. 3). Величина t_n для пластически деформированных образцов несколько ниже, чем для КЗ, причем степень понижения t_n коррелирует со средним размером зерна. Для СМК Ti (в особенности для СМК-2) на ДТГ-зависимостях также наблюдаются участки немонотонного возрастания скорости процесса окисления (рис. 3, б), для которых величины v_{max} и $\Delta m/m_0$ сопоставимы с соответствующими величинами, характеризующими окисление этих образцов в компактном состоянии (рис. 3, а). С увеличением степени деформации образцов титана происходит понижение температуры максимума на кривых ДТГ от 900 до

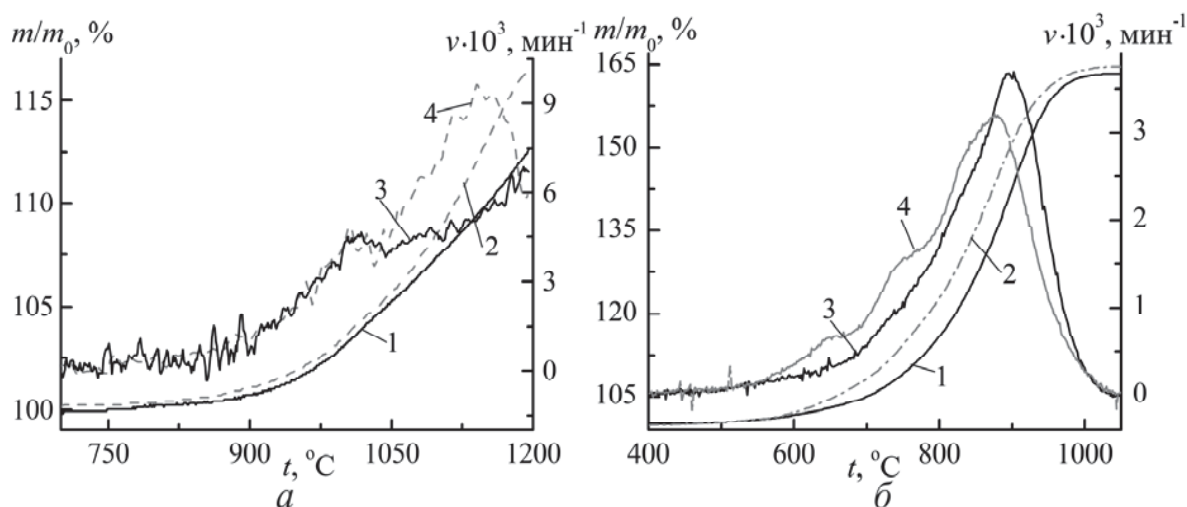


Рис. 3. Зависимости ТГ (1, 2) и ДТГ (3, 4) компактных (а) и порошкообразных (б) образцов Ti в условиях линейного нагрева в воздухе ($m_0=10$ мг, $v_t=10$ К/мин, $v_{возд}=100$ мл/мин): 1, 3) КЗ; 2, 4) СМК-2

874 °С и одновременно уменьшение значения $v_{\max}$ от 0,036 до 0,032 мин⁻¹, что можно объяснить большей интенсивностью окисления пластически деформированных образцов на начальном этапе процесса и последующим снижением скорости по сравнению с КЗ образцом (рис. 3, б).

Хотя линейный нагрев компактных образцов Ti до температуры ~770 °С не сопровождается изменением массы (рис. 3, а), данные ДТА свидетельствуют о протекании в этом температурном интервале процессов с выделением теплоты: для зависимостей ДТА характерен широкий максимум при $t_{\max} \approx 570$ °С (рис. 4). Для сравнения на рис. 4 приведена зависимость $Q=f(T)$ для промышленного порошка Ti ПТМ, на которой присутствует менее выраженный экзотермический эффект с максимумом при более низкой температуре (500 °С). Значения $t_{\max}$ для ПТМ и компактных СМК образцов близки. Кроме того, характерной особенностью ДТА для СМК Ti является отсутствие эндотермического эффекта при 882 °С, который наблюдается для порошка Ti ПТМ и обусловлен протеканием полиморфного превращения α -Ti $\rightarrow$ β -Ti (рис. 4).

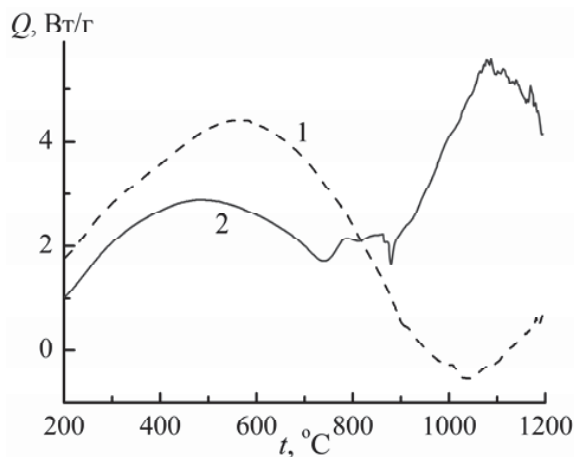
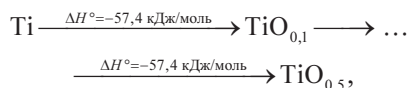


Рис. 4. Зависимости ДТА для компактного образца Ti СМК-2 (1) и промышленного порошка ПТМ (2) при линейном нагреве в воздухе ($m_0=10$ мг, $v_t=10$ К/мин, $V_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Наблюдаемый экзотермический эффект на ДТА в случае пластически деформированных образцов связан с протеканием рекристаллизационного процесса в металле, в ходе которого происходит снижение степени неравновесности СМК структуры, а также с параллельно протекающими процессами формирования твердых растворов кислорода в металле и рекристаллизации оксидного слоя [16]:



Из приведенных схем следует, что формирование α -фазы с более высоким содержанием растворенного кислорода сопровождается значительным возрастанием тепловыделения. Относительный вклад этого процесса в общий тепловой поток превалирует

в сравнении с другими экзотермическими процессами, не сопровождающимися возрастанием массы образца, за счет перераспределения кислорода в металле в ходе рекристаллизации. При $t > 750$ °С на зависимостях ДТА для СМК-2 фиксируется понижение теплового потока за счет протекания эндотермических процессов, тогда как величина Q для ПТМ изменяется мало вплоть до температуры полиморфного превращения α -Ti $\rightarrow$ β -Ti (рис. 4). Следовательно, при относительно большей начальной окисленности Ti с СМК структурой происходит формирование твердого раствора с таким содержанием кислорода, при котором происходит стабилизация α -фазы (массовая доля кислорода > 4 % [1]), переход в β -фазу замедляется и протекает в широком интервале $\Delta t \approx 300$ ° (рис. 4). Подобный эффект зафиксирован в [18] при изучении твердофазных превращений в поверхностных слоях титана при нагревании.

Для оценки интенсивности процесса формирования твердых растворов Ti–O в ходе окисления порошкообразных образцов с КЗ и СМК структурой в данном интервале температур был проведен расчет степени увеличения межплоскостных расстояний в α -Ti из данных РФА с использованием уравнения [17]:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2) \left(\frac{2}{a\sqrt{3}} \right)^2 + l^2 \left(\frac{1}{c} \right)^2}},$$

где h, k, l – индексы граней, a и c – параметры решетки гексагональной структуры упорядочения Ti₂O (16,67 мас. % O) [1]. Сопоставление величин d_{hkl} для образцов с различной структурой (рис. 5) показывает, что наибольшее увеличение параметров решетки за счет образования твердых растворов Ti–O при равных температурах изотермической выдержки наблюдается для образца СМК-2.

Повышение температуры в интервале 600...700 °С способствует значительному увеличению интенсивности процесса растворения кислорода также и в образце КЗ (рис. 5, б). Наибольшее смещение максимумов отражений, соответствующее возрастанию d_{hkl} , наблюдается для всех образцов при $t=700$ °С и в среднем составляет порядка 2 % от этой величины для исходного КЗ Ti, что соответствует формированию твердого раствора с $w(\text{O}) \approx 9,8$ % (по составу приближается к Ti₃O).

С целью установления влияния структуры Ti на особенности макрокинетического режима окисления порошкообразных образцов были исследованы закономерности протекания процесса в изотермических условиях в интервале 600...800 °С. На рис. 6 приведены зависимости прироста массы образцов Ti от времени для ряда температур. Из рисунка видно, что с уменьшением среднего размера зерна происходит увеличение скорости окисления образцов: при времени нагрева 1 ч величина $\Delta m/m_0$ для СМК-2 превышает таковую для КЗ на ~8 %. Анализ изотермических данных с использованием метода приведенного времени показыва-

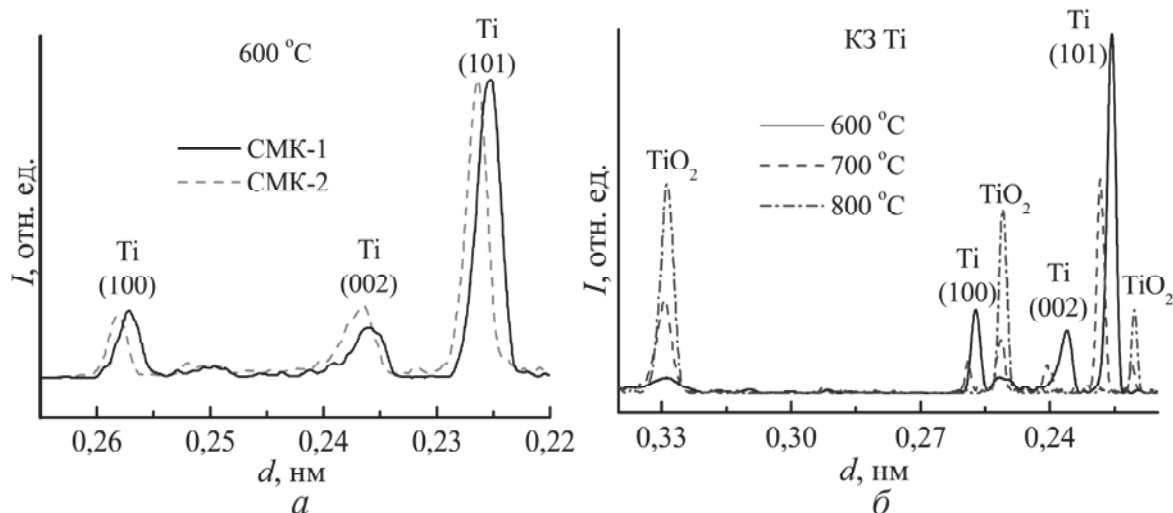


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы порошкообразных образцов титана с СМК (а) и КЗ (б) структурой, прокаленных в воздухе (1 ч)

ет, что процесс окисления КЗ Тi в исследуемом интервале температур описывается параболической зависимостью $(\Delta m/m_0)^2 = f(\tau)$.

Наблюдаемая зависимость характерна для диффузионно-контролируемых процессов, сопровождающихся формированием на поверхности металла плотного сплошного оксидного слоя значительной толщины. Процесс окисления СМК образцов при $t > 700$ °C и времени нагрева $\tau > 25$ мин отклоняется от параболического закона и приближается к кубическому. Изменение вида зависимости свидетельствует о формировании на поверхности частиц деформированных образцов в данном температурном интервале оксидного слоя с большей (по сравнению с КЗ) толщиной, а также о повышении роли диффузии кислорода в объем металла [2]. В ходе процесса в оксидном слое также возможно параллельное протекание рекристаллизации [11].

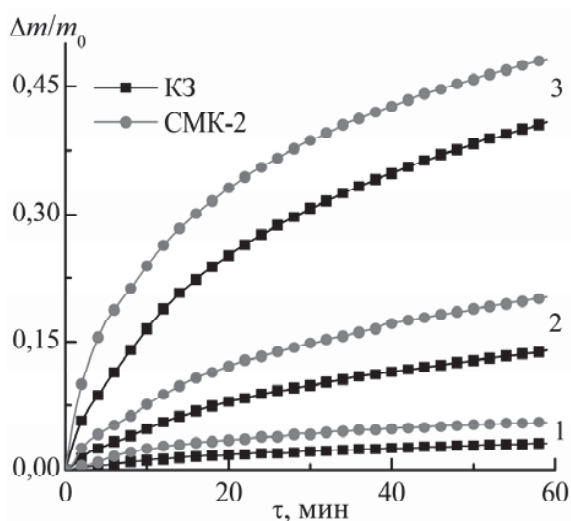


Рис. 6. Зависимости прироста массы порошкообразных КЗ и СМК-2 образцов титана от времени при температурах: 1) 600; 2) 700; 3) 800 °C ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Эффективную энергию активации процесса окисления определяли по зависимости $\ln k_p = f(1/T)$ с использованием изотермических данных. Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов Тi приведены в таблице. Из таблицы следует, что эффективные значения константы скорости k_p , найденные путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения $\Delta m/m_0 = k_p \tau^{1/2}$, возрастают с уменьшением среднего размера зерна титана. При этом значения эффективной энергии активации E_a уменьшаются.

Таблица. Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов Тi в изотермических условиях ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	$t, ^\circ\text{C}$					E_a , кДж/моль
	600	650	700	750	800	
	$k_n \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1/2}$					
КЗ	0,02	0,10	0,30	1,0	3,0	192±3
СМК-1	0,03	0,13	0,50	1,2	3,8	189±3
СМК-2	0,06	0,20	0,70	2,0	5,5	173±3

Величины E_a для КЗ и СМК-1 образцов титана близки к известной из литературы энергии активации (189 кДж/моль [2]), свойственной для диффузионного режима окисления. Судя по характеру зависимостей $\Delta m/m_0 = f(\tau)$ (рис. 6) понижение активационного барьера процесса окисления в случае СМК-2 не связано с различием характеристик оксидного слоя, формирующегося на поверхности частиц образца в ходе реакции. Судя по данным РФА, в исследуемом температурном интервале все образцы окисляются до TiO₂-рутила (рис. 5, б). Очевидно, что уменьшение E_a процесса взаимодействия с кислородом с увеличением степени напряженности структуры Тi обусловлено повышением диффузионной проницаемости металла за счет увеличения доли неравновесных границ и связанного с этим повышения коэффициента диффузии кислорода, ста-

близирующего неравновесную СМК структуру до относительно высоких температур.

Выводы

1. Показано, что формирование субмикроструктурной структуры титана ВТ1-0 в условиях интенсивной пластической деформации сопровождается возрастанием содержания растворенного в металле кислорода. Образование твердых растворов Ti–O способствует стабилизации неравновесной структуры металла и приводит к смещению полиморфного перехода α -Ti $\rightarrow$ β -Ti в область более высоких температур (>900 °C) вследствие повышения устойчивости α -фазы.
2. Установлено, что в условиях линейного нагрева в воздухе скорость прироста массы образцов

субмикроструктурной структуры Ti в ходе окисления изменяется немонотонно за счет совокупного влияния неоднородного роста зерен и неравномерного окисления зерен различного размера с различной степенью дефектности.

3. По результатам изучения кинетики окисления субмикроструктурной структуры Ti в изотермических условиях в интервале 600...800 °C показано, что скорость процесса описывается параболической зависимостью, реакция протекает в диффузионном режиме. Понижение энергии активации процесса окисления Ti при уменьшении размеров зерен и увеличении степени неравновесности границ обусловлено повышением диффузионной проницаемости металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов СО РАН № III.20.2.2 и № 7.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
3. Vaquira I., Vergara L., Passeggi M.C.G. Jr., et al. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122. – № 1. – P. 67–71.
4. Чапманов А.М., Шибко А.Н. Влияние лазерного излучения на кинетику окисления пленок титана при термической обработке // Квантовая электроника. – 1993. – Т. 20. – № 2. – С. 191–193.
5. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 256 с.
6. Bertrand G., Jarraya K., Chaix J. Morphology of oxide scales formed on titanium // Oxidation of Metals. – 1983. – V. 2. – № 1/2. – P. 1–19.
7. Lopes Gomes J., Huntz A. Correlation between the oxidation mechanism of titanium under a pure oxygen atmosphere, morphology of the oxide scale, and diffusional phenomena // Oxidation of Metals. – 1980. – V. 14. – № 3. – P. 249–261.
8. Unnam J., Shenoy R., Clark R. Oxidation of commercial purity titanium // Oxidation of Metals. – 1986. – V. 26. – № 3/4. – P. 231–252.
9. Kumar S., Narayanan S., Raman S., Seshadri S. Thermal oxidation of CP Ti – an electrochemical and structural characterization // Materials Characterization. – 2010. – V. 61. – № 6. – P. 589–597.
10. Gemelli E., Camargo N. Oxidation kinetics of commercially pure titanium // Revista Matéria. – 2007. – V.12. – № 3. – P. 525–531.
11. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 2. – М.: Издательство, 1963. – 276 с.
12. Pe'rez P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 191. – № 2/3. – P. 293–302.
13. Hanrahan R.J. Jr., Butt D.P. The effects of nitrogen on the kinetics and mechanisms of oxidation of titanium-tantalum alloys // Oxidation of Metals. – 1997. – V. 48. – № 1/2. – P. 41–58.
14. Способ получения титановых сплавов с субмикроструктурной структурой деформированием с обеспечением интенсивной пластической деформации: пат. 2388566 Рос. Федерация; заявл. 22.07.2008; опубл. 10.05.2010; Бюл. № 13.
15. Рябцев А.Д., Давыдов С.И., Троянский А.А. и др. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава // Современная электрометаллургия. – 2007. – № 3. – С. 3–6.
16. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
17. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
18. Бровко А.П., Бекман И.Н. Исследование твердофазных превращений в поверхностных слоях титана // Известия АН СССР. Серия «Металлы». – 1982. – № 1. – С. 95–98.

Поступила 01.06.2011 г.