

## CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 61.50.Ks, 61.72.S-, 64.60.Cn, 64.75.Nx

### О субструктурных фазовых переходах в микропримесном $\alpha$ -титане

В. И. Савенко\*, Л. И. Куksenova\*\*, Р. Р. Хасбиуллин\*, А. А. Ширяев\*

\**Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4,  
119071 Москва, Россия*

\*\**Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН,  
Малый Харитоньевский переулок, 4,  
101990 Москва, Россия*

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа (РСА) исследованы субструктурные фазовые переходы, возможные в содержащем неметаллические микропримеси внедрения порошковом  $\alpha$ -титане при повышенных температурах. Обнаружено наличие двух взаимно смещённых по шкале температур благодаря гистерезису эндо- и экзоэнергетических пиков, имеющих сложную структуру и соответствующих фазовым переходам 1 рода в системе. Анализ результатов ДТГ экспериментов показал полное отсутствие каких-либо гетерофазных реакций в материале, включая процессы его окисления и термодеструкции при термоциклировании. Масс-спектрометрический анализ также не обнаружил десорбцию атомов или молекул водорода, углерода, азота, кислорода, воды и углекислого газа из материала в температурном интервале локализации ДСК-эндотермического пика  $\Delta T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Таким образом, можно полагать, что наблюдаемые энергетические пики

---

Corresponding author: Vladislav Il'ich Savenko  
E-mail: visavenko@phych.ea.ru

\**Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,  
31, Bld. 4, Leninsky Ave., 119071 Moscow, Russia*

\*\**Mechanical Engineering Research Institute RAS,  
4 Malyy Kharitonyevsky Pereulok, 101990 Moscow, Russia*

Citation: V. I. Savenko, L. I. Kuksenova, R. R. Khasbiullin, and A. A. Shiryaev,  
On the Sub-Structural Phase Transitions in  $\alpha$ -Titanium Containing Interstitial  
Microimpurities, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 6: 853–868 (2020)  
(in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.06.0853](https://doi.org/10.15407/mfint.42.06.0853).

обусловлены субструктурными фазовыми переходами в материале порошковых частиц при их нагреве и охлаждении. Определены микроструктурные и энергетические характеристики этих переходов. Показано, что материал порошковых частиц содержит два вида микрофаз. Один из них — это микрофаза, состоящая из образований коллоидных размеров, когерентно входящих в ГПУ-решётку титана и содержащих атомы внедрения в виде твёрдого раствора в его  $\alpha$ -фазе. Другой вид микрофаз — это инородные включения состава  $Ti_xA_y$  и  $Ti_xB_yC_z$ , также содержащие атомы внедрения  $\{A; B; C\} = \{H; C; N; O\}$  и имеющие кристаллическую решётку, отличную от ГПУ-решётки  $\alpha$ -титана. В микрофазах обоих видов благодаря отклонениям состава этих микрофаз от стехиометрического могут происходить структурные фазовые переходы типа порядок–беспорядок. В рамках приближения среднего поля получена оценка изменений параметров порядка в этих фазах при соответствующих фазовых переходах. Определённые в этом же приближении энергетические характеристики взаимодействия внедрённых атомов между собой близки к их значениям, известным из литературных данных.

**Ключевые слова:** титан, нестехиометрические фазы внедрения, субструктурные фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ.

Методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), диференціальної термогравіметрії (ДТГ), мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу (РСА) досліджено субструктурні фазові переходи, що можливі в порошковому  $\alpha$ -титані, який містить неметалеві мікродомішки втілення за підвищених температур. Виявлено наявність двох взаємно зміщених по шкалі температур завдяки гістерезису ендотермічних піків, що мають складну структуру і відповідають фазовим переходам 1 роду в системі. Аналіз результатів ДТГ експериментів показав повну відсутність будь-яких гетерофазних реакцій в матеріалі, включаючи процеси його окислення і термодеструкції при термоциклуванні. Мас-спектрометричний аналіз також не виявив десорбцію атомів або молекул Водню, Вуглецю, Азоту, Кисню, води і вуглекислого газу з матеріалу в температурному інтервалі локалізації ДСК-ендотермічного піка  $\Delta T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Таким чином, можна вважати, що спостережувані енергетичні піки обумовлені субструктурними фазовими переходами в матеріалі порошкових частинок при їх нагріванні і охолодженні. Визначено мікроструктурні та енергетичні характеристики цих переходів. Показано, що матеріал порошкових частинок містить два види мікрофаз. Один з них — це мікрофаза, що складається з утворень колоїдних розмірів, які когерентно входять в ГПУ-ґратницю титану і містять атоми втілення у вигляді твердого розчину в його  $\alpha$ -фазі. Інший вид мікрофаз — це сторонні включення складу  $Ti_xA_y$  і  $Ti_xB_yC_z$ , які також містять атоми втілення  $\{A; B; C\} = \{H; C; N; O\}$  і мають кристалічну ґратницю, відмінну від ГПУ-ґратниці  $\alpha$ -титану. У мікрофазах обох видів завдяки відхиленням складу цих мікрофаз від стехіометричного можуть відбуватися структурні фазові переходи типу лад–безлад. В рамках наближення середнього поля отримано оцінку змін параметрів порядку в цих фазах при відповідних фазових переходах. Визначені в цьому ж наближенні енергетичні характеристики взаємодії вті-

лених атомів між собою є близькими до їх значень, відомих з літературних даних.

**Ключові слова:** титан, нестехіометричні фази втілення, субструктурні фазові переходи, диференційна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз.

The methods of differential scanning calorimetry (DSC), differential thermogravimetry (DTG), mass spectrometry and X-ray diffraction analysis are used to study substructural phase transitions, which are possible at elevated temperatures in powdered  $\alpha$ -titanium containing nonmetallic microimpurities. The presence of two mutually displaced on the temperature scale due to hysteresis of endo- and exoenergetic peaks, which have complex structure and correspond to phase transitions of the 1<sup>st</sup> kind in the system, is found. Analysis of the results of DTG experiments shows the complete absence of any heterophase reactions in the material, including the processes of its oxidation and thermal degradation during thermal cycling. Mass spectrometric analysis also does not detect desorption of atoms or molecules of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, water and carbon dioxide from the material in the temperature range of localization of DSC-endothermic peak  $\Delta T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Thus, it can be assumed that the observed energy peaks are due to substructural phase transitions in the material of powder particles during their heating and cooling. The microstructural and energy characteristics of these transitions are determined. As shown, the material of powder particles contains two types of microphases. One of them is a microphase consisting of colloidal-sized formations that are coherently included in the hexagonal close-packed (h.c.p.) lattice of titanium and contain interstitial atoms in the form of a solid solution in its  $\alpha$ -phase. Another type of microphases are foreign inclusions of the composition  $\text{Ti}_x\text{A}_y$  and  $\text{Ti}_x\text{B}_y\text{C}_z$ , also containing atoms of {A; B; C} = {H; C; N; O} and having a crystal lattice different from the h.c.p. lattice of  $\alpha$ -titanium. In microphases of both types, due to the deviations of the composition of these microphases from the stoichiometric one, structural phase transitions of the order–disorder type can occur. Within the framework of the mean field approximation, the estimation of changes in the order parameters in these phases at the corresponding phase transitions is obtained. The energy characteristics of the interaction of embedded atoms with each other, defined in the same approximation, are close to their values known from the literature.

**Key words:** titanium, non-stoichiometric phases of interstitial atoms, substructural phase transitions, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis.

*(Получено 2 сентября 2019 г.; окончат. вариант — 2 февраля 2020 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Частицы порошкового титана промышленного производства, как правило, содержат сравнительно небольшое количество неметалли-

ческих примесей [1]. Такие примеси могут входить в решетку  $\alpha$ -титана конгруэнтно — как внедренные атомы, образуя твердый раствор. Они также могут выделяться в титановой матрице в виде микровключений инородных фаз  $Ti_xA_y$  и  $Ti_xB_yC_z$  нестехиометрического состава [2]. Очевидно, что наличие указанных структурных особенностей не может не влиять на температурное поведение данного материала. В частности, в такой системе при температурных вариациях возможны субструктурные фазовые переходы, оставляющие неизменной кристаллическую решетку металла [3–6]. Учет упомянутых переходов особенно важен при разработке технологий аэрокосмического и медицинского назначения, использующих порошковый титан в качестве исходного сырья [7, 8]. Вместе с тем, в научной литературе имеются лишь публикации, посвященные исследованию структурных фазовых переходов ( $\alpha \rightarrow \beta$ , или  $\alpha \rightarrow \omega$ ), меняющих кристаллическую решетку  $\alpha$ -титана при повышенных температурах, давлениях, или ударных нагрузках [9–15], а также исследования  $\alpha \rightarrow \omega$ -переходов, происходящих при достаточно большом содержании кислородной примеси в титане [16]. Согласно известным авторам литературным данным, исследования влияния неметаллических микропримесей на субструктурные фазовые переходы, оставляющие неизменной кристаллическую решетку  $\alpha$ -титана, до настоящего времени не проводились.

Данная работа посвящена обнаружению и анализу субструктурных фазовых переходов, возможных в содержащем неметаллические микропримеси внедрения порошковом титане при температурах, соответствующих области стабильности его  $\alpha$ -фазы.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Анализировали титановый порошок промышленного производства марки ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92), полученный восстановлением оксидов металла гидридом кальция. Элементный состав порошка представлен в табл. 1.

Температурное поведение образцов исследовали при помощи дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в проточной атмосфере очищенного и осушенного аргона (скорость потока 30–50 мл/мин). Скорость нагрева и охлаждения образцов варьировали в интервале 2,5–20 град/мин. Микроструктуру и фазовый состав порошковых частиц анализировали с применением рентгеновских дифрактометров Empyrean и Stoe Huber G670, позволявших проводить высокотемпературные испытания материалов в условиях вакуума при давлении не более  $10^{-3}$  Па. Опыты проводили в высокотемпературной вакуумной камере НТК-1200N, оборудованной турбомолекулярным насосом и системой автоматической подстройки положения образца относительно

**ТАБЛИЦА 1.** Элементный состав порошковых частиц  $\alpha$ -титана.**TABLE 1.** Elemental composition of  $\alpha$ -titanium powder particles.

Ti	Примеси внедрения, % масс.				Примеси замещения, % масс.				
	H	C	O	N	Ca	Fe	Ni	Si	Al
Основа	0,30	0,12	0,25	0,10	0,1	0,05	0,06	0,04	0,01

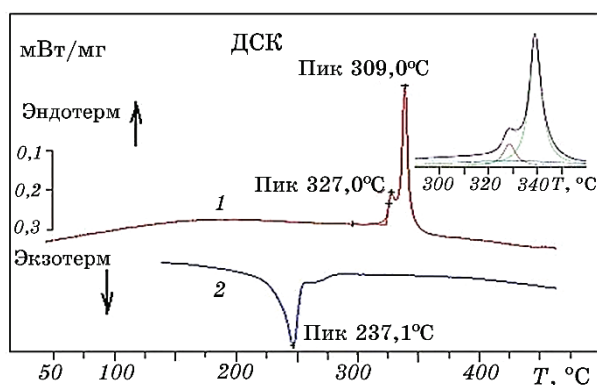
оси гониометра в геометрии «на отражение» ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, держатель образца — корундовая подложка). Температура образца при нагреве и охлаждении изменялась ступенчато с шагом  $20^\circ$ , скорость изменения температуры между ступенями составляла 10 град/мин, длительность экспозиции при съемке каждой дифрактограммы при фиксированной температуре — 30 мин. При расчетах дифрактограмм учитывали две длины волны 0,1540598 и 0,1544426 нм с соотношением интенсивностей линий в дублете 2:1. Измерения осуществляли в диапазоне углов отражения  $2\theta = 25\text{--}120^\circ$  с шагом  $0,0334^\circ$ .

Для обнаружения гетерофазных реакций окисления (и/или разложения), которые предположительно могли бы протекать в порошке при его термоциклировании, а также для синхронного контроля возможных газообразных продуктов этих реакций и анализа процессов десорбции газов из порошкового материала использовали методику дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА), дополненную масс-спектрометрическим определением состава газовой атмосферы в ТГА-камере. Эти исследования проводили с применением анализатора Netzsch TG 209 F1 Iris, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos. Характеристики процесса ДТГ-анализа были следующие: диапазон температур  $25\text{--}500^\circ\text{C}$ ; скорость нагрева 10 и 20 град/мин; эксперименты выполняли в инертной атмосфере очищенного и осушенного аргона при скорости его потока 30 мл/мин. Рабочие параметры QMS-анализатора: детектор CH-TRON, напряжение 1,2 кВ, режим сканирования — MID (Multiple Ion Detection), время накопления сигнала (dwell time) — 1 с; нижний концентрационный предел детектирования — 10 ppm. Особое внимание уделялось детектированию следующих масс: 1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 32, 44.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 в качестве типичного примера представлены результаты ДСК-термоанализа титанового порошка при его последовательном нагреве и охлаждении в интервале температур  $50\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Обнаружено наличие двух взаимно смещенных по шкале темпе-



**Рис. 1.** ДСК диаграммы, полученные при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового титана. Скорость изменения температуры 10 град/мин.

**Fig. 1.** DSC diagrams obtained under the heating (1) and the cooling (2) titanium powder. The rate of temperature changing has been equal to 10 deg/min.

ратур благодаря гистерезису эндо- и экзоэнергетических пиков, имеющих сложную структуру и соответствующих фазовым переходам 1 рода в системе. Во врезке на рисунке 1 представлено разложение эндопика на 4 элементарных составляющих в приближении Лоренца. Значения пиковых температур  $T_i$  этих составляющих, а также соответствующие им энтальпии  $\Delta H_i$  (в расчете на единицу массы титана) приведены в табл. 2.

Анализ результатов ДТГ экспериментов показал полное отсутствие каких-либо гетерофазных реакций в материале, включая процессы его окисления и термодеструкции при термоциклировании. Масс-спектрометрический анализ также не обнаружил десорбцию атомов или молекул водорода, углерода, азота, кислорода, воды и углекислого газа из материала в температурном интервале локализации ДСК-эндопика  $\Delta T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Таким образом, можно полагать, что вышеуказанный эндопик (равно как и сопряженный ему экзопик) обусловлены субструктурными фазовыми переходами в материале порошковых частиц при их нагреве и охлажде-

**ТАБЛИЦА 2.** Энергетические характеристики элементарных эндопиков.

**TABLE 2.** Energy characteristics of partial endothermic peaks.

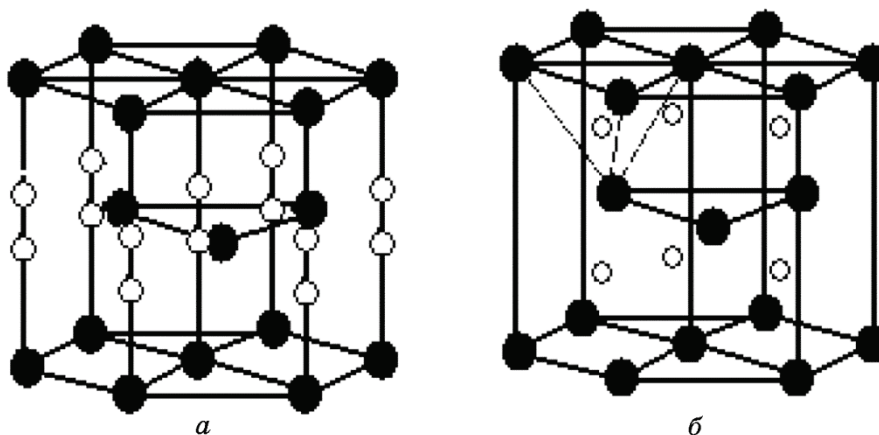
Номер элементарного пика, $i$	1	2	3	4	$\Delta T_{tr}$
$T_i, ^\circ\text{C}$	300,9	328,6	328,7	339,2	270–370
$\Delta H_i, \text{Дж/г}$	1,5	1,5	2,7	13,3	$\sum_i \Delta H_i = 19$

нии.

Как известно, примеси внедрения в ГПУ-решетке  $\alpha$ -титана могут располагаться в ее октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т) междоузельных пустотах (О- и Т-нанопорах — рис. 2).

В элементарной ячейке титана на 6 атомов металла (радиусом  $R_m$ ) приходится  $N_O = 6$  октаэдрических ( $r_O = 0,41R_m$ ), и  $N_T = 12$  тетраэдрических ( $r_T = 0,228R_m$ ) нанопор. Они образуют в кристаллической решетке титана две О- и Т-подрешетки, заполненные атомами примесей лишь частично благодаря весьма незначительным их концентрациям, суммарно не превышающим величину, равную нескольким атомным процентам (см. табл. 1). В таком случае подсистема «примесные атомы–вакансии» в каждой из подрешеток может рассматриваться в качестве твердого раствора замещения, в структуре которого возможно установление дальнего порядка с образованием сверхструктурных фаз [3–6]. Учитывая, что в данном порошковом материале имеется 4 вида неметаллических примесей внедрения (см. табл. 1), в соответствующих О- и Т-подрешетках при достаточно низких температурах может образоваться четыре типа сверхструктур [4], характеризующихся четырьмя параметрами дальнего порядка  $\eta_i$ , где  $i = \{H; C; N; O\}$ .

Поскольку внедренные атомы занимают в О- и Т-подрешетках наборы геометрически и энергетически неэквивалентных положений, различающиеся между собой для каждого сорта примесей, структурные фазовые переходы в них происходят при различных



**Рис. 2.** Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) междоузельные пустоты (обозначены белыми сферами) в ГПУ-решетке  $\alpha$ -титана (показаны не все пустоты).

**Fig. 2.** Octahedral (a) and tetrahedral (b) interstitial voids (indicated by white spheres) in the h.c.p. lattice of  $\alpha$ -titanium (not all voids are shown).

температурах (см. табл. 2). Однако из-за относительной близости энергий межатомного взаимодействия  $u_{ii}^{OO}$  и  $u_{ii}^{TT}$  между внедренными в соответствующие подрешетки однотипными атомами каждого сорта ( $i$ ), а также благодаря выравниванию энергий взаимодействия  $u_{Mi}^j$  между внедренными атомами сорта  $i$  и атомами титановой матрицы  $M$  (где  $j = O$  или  $T$ ), температуры таких переходов различаются незначительно. Это дает возможность использовать при оценке энергетических характеристик системы приближение среднего поля, не требующее конкретизации сорта внедренных атомов. Полученная в рамках указанного приближения оценка энергии взаимодействия  $\bar{u}_i$  таких «усредненных» атомов между собой (без дифференциации числа межатомных связей  $i-i$ , приходящихся на один внедренный атом  $i$  в соответствующих подрешетках) дает значение  $\bar{u}_i \approx (\sum_{i=1}^4 \Delta H_i)(\sum_{i=1}^4 m_i) / 4 \sum_{i=1}^4 C_i \approx 0,283$  эВ (здесь  $m_i$  — атомная масса  $i$ -того примесного элемента,  $C_i$  — его массовая доля в частицах порошка). Учет геометрического и энергетического различия положений примесных атомов, внедренных в  $O$ - и  $T$ -подрешетки, позволяет оценить в локально-координационном приближении энергии их индивидуальных межатомных связей  $u_{ii}^{jj}$  (где  $j = O$  или  $T$ ). Действительно, из очевидного соотношения

$$\bar{u}_i = \nu[l_{O1}^{OO} u_{ii}^{OO}(r_1) + l_{O2}^{OO} u_{ii}^{OO}(r_2)] + (1 - \nu)[l_{T1}^{TT} u_{ii}^{TT}(r_1) + l_{T2}^{TT} u_{ii}^{TT}(r_2)] \quad (1)$$

и при соблюдении энергетических условий

$$u_{ii}^{OO}(r_1) \approx 3u_{ii}^{OO}(r_2), \quad u_{ii}^{TT}(r_1) \approx 2u_{ii}^{TT}(r_2), \quad (2a)$$

а также при выполнении соотношений

$$u_{ii}^{OT}(r_1) \ll u_{ii}^{OO}(r_1) \approx 0,5u_{ii}^{TT}, \quad (2b)$$

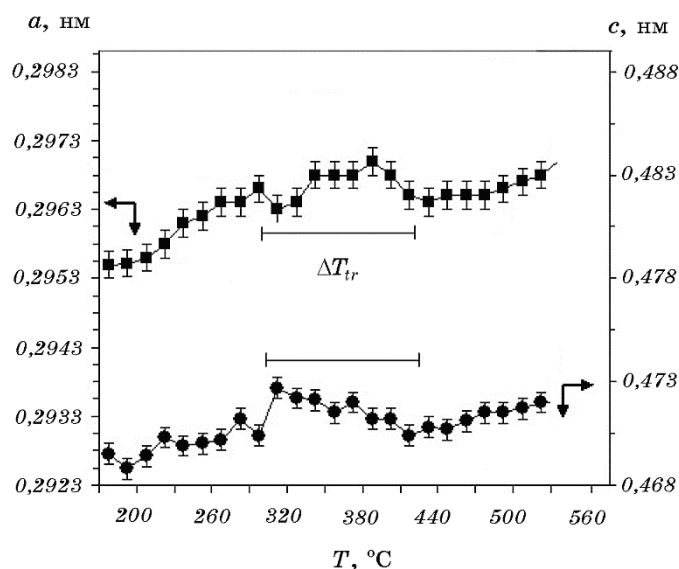
которые следуют из геометрического анализа структуры  $O$ - и  $T$ -подрешеток, можно получить оценку величины  $u_{ii}^{OO}(r_1) \approx \approx 0,5u_{ii}^{TT}(r_1) \approx (1 / 7,44)\bar{u}_i = -3,8 \cdot 10^{-2}$  эВ. Здесь  $l_{jk}^{jj}$  — число связей в  $k$ -той координационной сфере атома, внедренного в подрешетку типа  $j$ . В этом расчете было учтено взаимодействие между внедренными атомами лишь в первых двух (с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ ) координационных сферах. В таком случае  $u_{ii}^{OO}(r_2) \approx 0,33u_{ii}^{OO}(r_1) \approx -1,27 \cdot 10^{-2}$  эВ, а их сумма  $u_{ii}^{OO}(r_1) + u_{ii}^{OO}(r_2) = -5,07 \cdot 10^{-2}$  эВ — значение, которое при принятой точности оценок приближается к величине поглощенной при фазовом переходе удельной тепловой энергии  $Q \cong -k_B \bar{T}_r =$



$= -5,14 \cdot 10^{-2}$  эВ ( $k_B$  — константа Больцмана, а величина  $\overline{T}_{tr} = (1/4) \sum_{i=1}^4 T_i = 597,5$  К). Эта близость является косвенным указани-

ем на то обстоятельство, что при наблюдаемом фазовом переходе происходит одновременный разрыв связей между атомами, внедренными в О-подрешетку, и их передислокация в конфигурации, связанные с Т-подрешеткой.

Очевидно, что указанные фазовые переходы должны отражаться также и на температурном поведении параметров решетки  $\alpha$ -фазы титана. На рисунке 3 приведена зависимость параметров элементарной ячейки  $\alpha$ -титана, полученная при ступенчатом нагреве порошковой пробы. Обнаружено существенно немонотонное изменение этих параметров в температурном интервале  $\Delta T_{tr} = 300-400^\circ\text{C}$ , покрывающем область температур, соответствующих вышеупомянутым структурным фазовым переходам на ДСК-диаграммах. В указанном температурном интервале базисный параметр  $a[1010]$  решетки Браве  $\alpha$ -титана с ростом температуры после кратковременного спада продолжает увеличиваться, а призматический пара-



**Рис. 3.** Температурная зависимость параметров решетки  $\alpha$ -титана, полученная при нагреве порошкового образца. Горизонтальной линией отмечен температурный интервал  $\Delta T_{tr}$  фазовых переходов.

**Fig. 3.** Temperature dependence of the lattice parameters of  $\alpha$ -titanium obtained by the heating a powder sample. The horizontal line marks the temperature interval  $\Delta T_{tr}$  of phase transitions.

метр  $c[0001]$  претерпевает заметное уменьшение (что свидетельствует об отрицательном значении соответствующей компоненты тензора коэффициентов термического расширения). Отношение  $c/a$  при этом уменьшается от стандартного значения  $c/a = 1,588$  [17] при  $25^\circ\text{C}$  до значения  $c/a = 1,585$  в начале фазового перехода и принимает значение  $c/a = 1,582$  к его концу. Это свидетельствует о появлении тетраэдрических искажений элементарной ячейки кристаллической решетки  $\alpha$ -титана, которые вызваны перемещением части ведренных атомов, локализованных ранее преимущественно в принадлежащих призматическим плоскостям более крупных октаэдрических нанопорах, в лежащие в базисных плоскостях мало-размерные тетраэдрические нанопоры.

Проведенный по методике [4] структурно-энергетический анализ уравнений термодинамического равновесия системы, построенных в приближении среднего поля для различных значений  $q = n/N$ , (где  $n$  — суммарная концентрация примесей внедрения в ГПУ-решетке  $\alpha$ -титана,  $N$  — суммарная концентрация О- и Т-междоузлий в ней) приводит к заключению, что распределение примесных атомов в микроструктуре  $\alpha$ -титана носит существенно неоднородный характер. Структурные фазовые переходы в  $\alpha$ -титане оказываются возможными лишь в том случае, если при достаточно низких температурах в решетке  $\alpha$ -титана имеются области субмикронных размеров, образующие в матрице  $\alpha$ -титана ультрамикродисперсную фазу (микрофазу), значительно обогащенную примесными атомами. Эту микрофазу можно рассматривать в качестве совокупности выделенных коллоидных размеров в матричной ГПУ-решетке  $\alpha$ -титана, которая служит для такой микрофазы дисперсионной средой. С металлургической точки зрения эта микрофаза является аналогом совокупности наноразмерных зон Гинье–Престона, наблюдаемых в алюминиевых и некоторых других сплавах при их старении [18].

Относительная концентрация примесных атомов в междоузлиях этих микрообластей может достигать величины  $q = 0,25\text{--}0,3$ , приближаясь к концентрации междоузлий  $v = N_O/(N_O + N_T)$  в О-подрешетке  $\alpha$ -титана. Именно в микрообъемах этой коллоидно-дисперсной микрофазы в соответствующих О- и Т-подрешетках ГПУ-структуры при нагреве и охлаждении материала происходят вышеупомянутые структурные фазовые переходы 1 рода.

Уравнение термодинамического равновесия для системы в случае  $q = v = 1/3$  является трансцендентным относительно параметра  $\eta$ . Записанное в рамках локально-координационного приближения без учета деформационного взаимодействия и ближнего порядка в системе [4, 5] и при выполнении условий (2а), (2б), оно имеет вид [4]:

$$L(\eta) \equiv \ln \left[ \frac{(1 + 2\eta)(2 + \eta)}{2(1 - \eta)^2} \right] = (R_1\eta + R_2) / (k_B \bar{T}_{tr}), \quad (3)$$

где

$$R_1 = -(1 - \nu)[l_{O1}^{OO}u_{ii}^{OO}(r) + l_{O2}^{OO}u_{ii}^{OO}(r_2)] - \nu[l_{T1}^{TT}u_{ii}^{TT}(r_1) + l_{T2}^{TT}u_{ii}^{TT}(r_2)] = +0,308 \text{ эВ}$$

и

$$R_2 = q\{[l_{T1}^{TT}u_{ii}^{TT}(r_1) + l_{T2}^{TT}u_{ii}^{TT}(r_2)] - [l_{O1}^{OO}u_{ii}^{OO}(r_1) + l_{O2}^{OO}u_{ii}^{OO}(r_2)]\} + (E_T - E_O) = -0,225 \text{ эВ}.$$

Здесь  $E_O$  и  $E_T$  — энергии межатомного взаимодействия внедренных атомов с атомами титана, соответственно в О- и Т-подрешетках, в рамках приближения среднего поля.

Графоаналитическое решение уравнения (3) показано на рис. 4.

Численное решение уравнение (3), найденное методом последовательных приближений, показывает, что фазовые переходы в О- и Т-подрешетках сопровождаются резким изменением величины  $\eta$  от положительных значений  $\eta_O \approx +(0,65-0,70)$ , характеризующих распределение внедренных атомов и вакансий в О-подрешетке, к отрицательным значениям  $\eta_T \approx -(0,45-0,46)$ , описывающим распределение тех же структурных составляющих в Т-подрешетке. Поскольку  $|\eta_O| > |\eta_T|$ , то при таких фазовых переходах происходит заметное энергопоглощение в системе. Дальнейшее повышение температуры при  $T \geq T_{tr}$  приводит к постепенному разупорядочению во взаимном расположении внедренных атомов, локализованных преимущественно в Т-подрешетке, и вакансий в ней, т.е.  $\bar{\eta}_T \rightarrow 0$ . При этом энергопоглощение в системе при росте температуры  $T$  становится незначительным, или может вовсе отсутство-

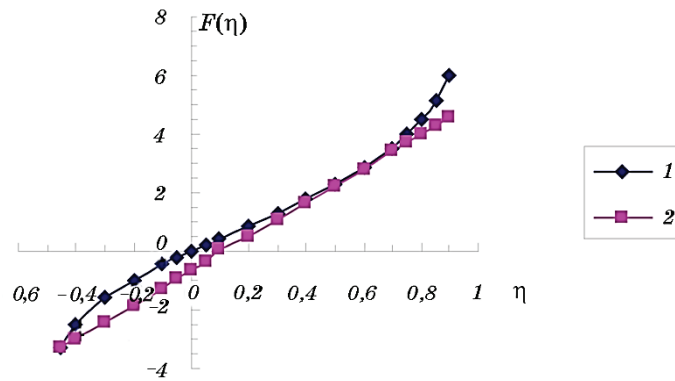


Рис. 4. Графоаналитическое решение трансцендентного уравнения (3): 1 — функция  $L(\eta)$ , 2 — функция  $y = (R_1\eta + R_2) / (k_B\bar{T}_{tr})$ .

Fig. 4. Graphoanalytic solution of transcendental equation (3): 1—function  $L(\eta)$ , 2—function  $y = (R_1\eta + R_2) / (k_B\bar{T}_{tr})$ .

вать. Поскольку  $\bar{u}_{ii}^{jj} < 0$ , внедренные атомы в О- и Т-подрешетках в состоянии упорядочения окружены преимущественно однотипными атомами, а фазовые переходы «порядок–беспорядок» сопровождаются процессами, формально аналогичными плавлению.

Противоположные изменения параметров решетки  $\alpha$ -титана наблюдаются при охлаждении образца в диапазоне температур, соответствующих экзопику на рис. 1. Очевидно, что при этом в О- и Т-подрешетках происходят структурные переходы, противоположные вышеописанным.

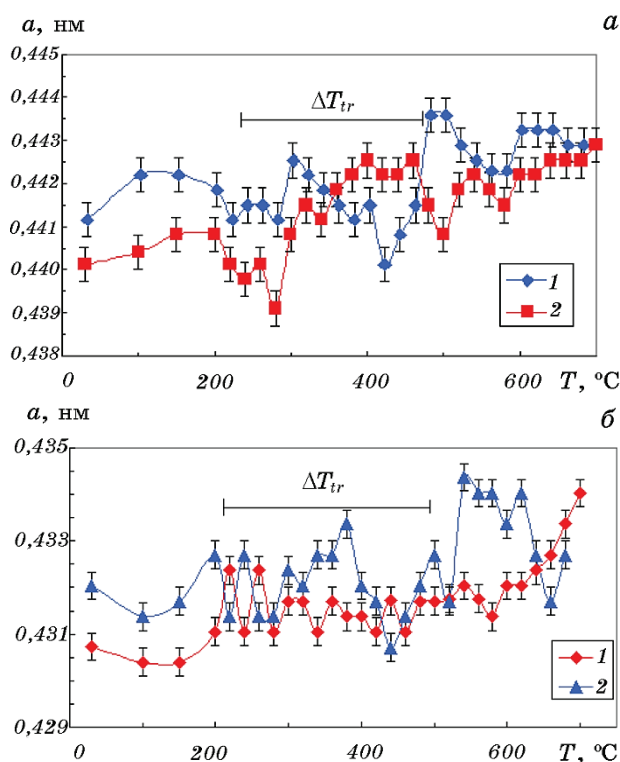
Кроме вышеуказанной коллоидно-дисперсной микрофазы, наноразмерные объемы которой когерентно включены в кристаллическую решетку  $\alpha$ -фазы титана, в порошковых частицах имеются микровключения состава  $Ti_xA_y$  и  $Ti_xB_yC_z$ , содержащие атомы внедрения  $\{A; B; C\} = \{H; C; N; O\}$ . В этих инородных по отношению к фазе  $\alpha$ -титана микрофазах, имеющих кристаллическую решетку, отличную от ГПУ-решетки  $\alpha$ -титана, благодаря отклонениям состава этих микрофаз от стехиометрического, могут, в свою очередь, происходить структурные фазовые переходы [3–5]. Эти переходы также обусловлены недостаточной концентрацией атомов внедрения, входящих в кристаллическую решетку соответствующих инородных микрофаз. В качестве примера на рис. 5 приведены температурные зависимости параметров решетки обнаруженных в порошковых частицах ГЦК-микрофаз нестехиометрического состава: мононитрида титана  $TiN_{1-x}\square_x$  и карбонитрида титана  $Ti_2C_{1-y}\square_yN_{1-x}\square_x$ , где  $\square_x$  и  $\square_y$  — концентрации структурных вакансий в подрешетках азота и углерода соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют об аномалиях изменения параметров решетки вышеуказанных инородных микрофаз в интервале температур  $\Delta T_{tr} = 200–500^\circ C$ , которые также можно связать с обратимыми (и почти безгистерезисными) изменениями параметров дальнего порядка при структурных фазовых переходах в подрешетках соответствующих микрофаз.

Как следует из теоретического анализа [3–5], в нестехиометрическом нитриде титана при варьировании температуры должен наблюдаться лишь один тип сверхструктуры и один параметр дальнего порядка, соответствующий единственному структурному фазовому переходу в подрешетке азота. В то же время нестехиометрический карбонитрид титана характеризуется двумя сверхструктурными типами, двумя параметрами дальнего порядка и двумя структурными переходами в подрешетках азота и углерода. Однако во всех случаях при таких переходах внедренные атомы перераспределяются между геометрически и энергетически однотипными октаэдрическими междоузлиями в элементарной ячейке соответствующей ГЦК-подрешетки титана. Поэтому можно полагать, что в этих, и других, обнаруженных в  $\alpha$ -титане ГЦК-микровключениях,

структурные превращения указанного типа не будут вносить заметный вклад в энергопоглощение/энерговыведение на ДСК-графиках, поскольку они являются размытыми фазовыми переходами, близкими к безгистерезисным переходам второго рода [4, 18, 19]. Их температурное размытие связано с большими структурными флуктуациями, относительная стабилизация которых обусловлена значительными временами релаксации системы при температурах перехода [19].

Вместе с тем, необходимо отметить, что результаты рентгеноструктурного анализа в данном случае не могут содержать сведения о наличии сверхструктурных линий на соответствующих дифрак-



**Рис. 5.** Изменение параметра решетки моноситрида  $\text{TiN}_{1-x}\square_x$  (а) и карбонитрида титана  $\text{Ti}_2\text{C}_{1-x}\square_x\text{N}_{1-y}\square_y$  (б) при нагреве (1) и охлаждении (2) порошкового образца. Горизонтальными линиями отмечены температурные интервалы  $\Delta T_{tr}$  соответствующих фазовых переходов.

**Fig. 5.** Changing of the lattice parameter of titanium mononitride  $\text{TiN}_{1-x}\square_x$  (a) and titanium carbonitride  $\text{Ti}_2\text{C}_{1-x}\square_x\text{N}_{1-y}\square_y$  (b) under the heating (1) and the cooling (2) of powder sample. Horizontal lines mark the temperature intervals  $\Delta T_{tr}$  of the corresponding phase transitions

тограммах из-за весьма малой суммарной брутто-концентрации участвующих в фазовых переходах микрофазных включений, а также из-за существенного различия в значениях атомных факторов титана и образующих сверхструктурные подрешетки примесных атомов [20]. Поэтому заключения о существовании сверхструктурных переходов в  $\alpha$ -титане и сопутствующих инофазных микроструктурных включениях в данном случае базируются лишь на косвенных доказательствах. Для прямого и надежного обнаружения структурных фазовых переходов в микропримесном  $\alpha$ -титане необходимо проведение дополнительных высокотемпературных нейтронографических исследований.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Методами термоанализа (ДСК, ТГА, РСА и квадрупольной масс-спектрометрии) показана возможность существования упорядоченных (сверхструктурных) микрообластей коллоидных размеров в твердом растворе примесей внедрения в  $\alpha$ -титане, а также в инородных микрофазах, содержащихся в микропримесном порошковом  $\alpha$ -титане.
2. Определены термодинамические и микроструктурные характеристики сверхструктурных фазовых переходов, происходящих в микрообластях и микрофазах порошкового  $\alpha$ -титана при его термоциклировании.
3. Получены оценки энергий межатомного взаимодействия примесных атомов, внедренных в О- и Т-подрешетках  $\alpha$ -титана:  $\bar{u}_i^{00} \approx \approx 0,5\bar{u}_i^{TT} \approx -0,02 \text{--} -0,03 \text{ эВ}$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А. И. Малкину за предложенную тему и ее финансирование.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Металлические порошки и порошковые материалы. Справочник* (Москва: Научный мир: 2018).
2. А. М. Захаров, *Диаграммы состояния двойных и тройных систем* (Москва: Металлургия: 1990).
3. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле* (Москва: Физматлит: 2018).
4. А. А. Смирнов, *Теория фазовых превращений и размещения атомов в спла-*

- вах внедрения* (Киев: Наукова думка: 1992).
5. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
  6. M. Fudjimoto, *The Physics of Structural Phase Transitions*, 2nd ed. (N. Y.: Springer Science + Business Media, Inc.: 2005).
  7. Е. Н. Каблов, *Вестник Российской академии наук*, **82**, № 6: 520 (2012).
  8. М. Ю. Колеров, В.С. Спектор, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов, Д. Е. Гусев, Г. В. Гуртова, *Титан*, № 2 (48): 42 (2015).
  9. G. Lutjering and J. C. William, *Titanium* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
  10. А. П. Бровко, И. Н. Бекман, *Изв. АН СССР, Металлы*, № 1: 95 (1982).
  11. C. W. Greeff, D. R. Trinkle, and R. C. Albers, *J. Appl. Phys.* **90**: 2221 (2001).
  12. D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, and D. Häusermann, *Physica B: Condensed Matter*, **355**: 116 (2005).
  13. G. S. Bezruchko, S. V. Razorenov, G. I. Kanel, and V. E. Fortov, *Shock Compression of Condensed Matter* (Ed. M. Furnish) (N.Y.: Mellville: 2006), p. 92.
  14. В. А. Жилияев, А. Р. Попов, В. Н. Шарафутдинов, В. Н. Даниленко, *Письма о материалах*, **1**: 203 (2011).
  15. В. А. Борисенок, М. В. Жерноклетов, А. Е. Ковалев, А. М. Подурец, В. Г. Симмаков, М. И. Ткаченко, *Физика горения и взрыва*, **50**: 13 (2014).
  16. E. Correta, G. T. Gray III, A. C. Lawson, T. A. Mason, and C. E. Morris. *J. Appl. Phys.*, **100**: 013530 (2006).
  17. Т. П. Черняева, В. М. Грицина, *Вопросы атомной науки и техники*, № 2: 15 (2008)
  18. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
  19. Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич, *Физика размытых фазовых переходов* (Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета: 1983).
  20. Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Москва: Физматгиз: 1961).

## REFERENCES

1. *Metallicheskie Poroshki i Poroshkovye Materialy. Spravochnik* [Metal Powders and Powder Materials. Handbook] (Moscow: Nauchnyy Mir: 2018) (in Russian).
2. А. М. Zakharov, *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh i Troynykh Sistem* [Diagrams of the State of Double and Triple Systems] (Moscow: Metallurgy: 1990) (in Russian).
3. А. А. Rempel and А. I. Gusev, *Nestekhiometriya v Tverdom Tele* [Non-Stoichiometry in a Solid] (Moscow: Fizmatlit: 2018) (in Russian).
4. А. А. Smirnov, *Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy i Razmeshcheniya Atomov v Splavakh Vnedreniya* [Theory of Phase Transformations and Placement of Atoms in Metal Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1992) (in Russian).
5. V. N. Bugaev and V. A. Tatarenko, *Vzaimodeystvie i Raspredelenie Atomov v Splavakh Vnedreniya na Osnove Plotnoupakovanykh Metallov* [Interaction and Distribution of Atoms in Metal Alloys Based on Close-Packed Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
6. M. Fudjimoto, *The Physics of Structural Phase Transitions*, 2nd ed.

- (N. Y.: Springer Science + Business Media, Inc.: 2005).
7. E. N. Kablov, *Vestnik Rossiyskoy Akademii Nauk*, **82**, No. 6: 520 (2012) (in Russian).
  8. M. Y. Kolerov, V. S. Spector, S. V. Skvortsova, A. M. Mamonov, D. E. Gusev, and G. V. Gurtova, *Titan*, No. 2 (48): 42 (2015) (in Russian).
  9. G. Lutjering and J. C. William, *Titanium* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
  10. A. P. Brovko and I. N. Beckman, *Izvestiya AN SSSR, Metally*, No. 1: 95 (1982) (in Russian).
  11. C. W. Greeff, D. R. Trinkle, and R. C. Albers, *J. Appl. Phys.* **90**: 2221 (2001).
  12. D. Errandonea, Y. Meng, M. Somayazulu, and D. Häusermann, *Physica B: Condensed Matter*, **355**: 116 (2005).
  13. G. S. Bezruchko, S. V. Razorenov, G. I. Kanel, and V. E. Fortov, *Shock Compression of Condensed Matter* (Ed. M. Furnish) (N.Y.: Mellville: 2006), p. 92.
  14. V. A. Zhilyaev, A. R. Popov, V. N. Sharafutdinov, and V. N. Danilenko, *Pisma o Materialakh*, **1**: 203 (2011) (in Russian).
  15. V. A. Borisenok, M. V. Zhernokletov, A. E. Kovalev, A. M. Podurets, V. G. Simakov, and M. I. Tkachenko, *Fizika Horeniya i Vzryva*, **50**: 13 (2014) (in Russian).
  16. E. Correta, G. T. Gray III, A. C. Lawson, T. A. Mason, and C. E. Morris. *J. Appl. Phys.*, **100**: 013530 (2006).
  17. T. P. Chernyaeva and V. M. Gritsina, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 2: 15 (2008) (in Russian).
  18. A. G. Khachaturian, *Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy i Struktura Tverdykh Rastvorov* [Theory of Phase Transformations and Structure of Solid Solutions] (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).
  19. B. N. Rolov and V. E. Yurkevich, *Fizika Razmytykh Fazovykh Perekhodov* [Physics of Blurred Phase Transitions] (Rostov-on-Don: Izd-vo Rostovskogo Universiteta: 1983) (in Russian).
  20. L. I. Mirkin, *Spravochnik po Rentgenostrukturnomu Analizu Polikristallov* [Handbook of X-Ray Diffraction Analysis of Polycrystals] (Moscow: Fizmatgiz: 1961) (in Russian).