

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТИТАНА

БРОВКО А. П., БЕКМАН И. Н.

Для разработки и применения конструкционных материалов на основе титана необходимы сведения о структуре тонких поверхностных оксидных слоев и твердофазных процессах в них при термических воздействиях. Действительно, свойства оксидной пленки определяют кинетику процессов взаимодействия титана с кислородом и азотом воздуха. Известно, что в ходе нагрева оксидный слой претерпевает ряд процессов, таких, как потеря адсорбированной воды, отжиг дефектов, фазовые превращения, кристаллизация и др. Ситуация осложняется тем, что сам металл при 882°C претерпевает фазовый переход первого рода, кинетика которого в значительной степени зависит от типа и состояния оксида. К сожалению, взаимное влияние друг на друга процессов в поверхностных пленках и объеме металла практически не изучено. Исследование превращений в тонких (несколько десятков ангстрем) слоях на поверхности металла традиционными методами физико-химического анализа практически невозможно. Поэтому мы использовали метод, основанный на термодесорбции радиоактивных инертных газов с программированием температуры, который хорошо зарекомендовал себя при характеристике неоднородности поверхностных свойств алюминия [1].

В задачу настоящей работы входило изучение методом радиоактивной инертной газовой метки (РГМ) твердофазных превращений в титане, происходящих в условиях линейного нагревания. В ходе эксперимента измеряли скорость выделения радона из образцов титана различной чистоты и степени окисления. Опыты проводили в атмосфере инертного газа, воздуха и азота. Для дополнительной характеристики образцов использовали рентгенофазовый и нейтронно-активационный анализы.

Объектом исследования являлся титан трех видов: особо чистый йодидный титан (чистотой 99,99%) в виде фольги толщиной 50 мкм, титан марки ВТ1-00 (чистотой 99,9%) в виде слитка и промышленный порошок титана марки ВТ-3, содержащий ~9% оксидов. Образцы исследовали в виде порошка и мелконарезанной фольги.

В качестве радиоактивной газовой метки использовали изотоп  $^{222}\text{Rn}$  с периодом полураспада 3,829 дня. Источником радона являлась соль  $^{226}\text{RaCl}_2$  активностью 0,15 мКи. Введение радона в образцы осуществляли с помощью ионной бомбардировки их поверхности в высокочастотном разряде, создаваемом трансформатором Тесла (максимальное напряжение разряда 15 кВ, энергия ионов 0,5 - 1 кэВ, давление остаточного газа  $\sim 10^{-1}$  мм рт. ст., длительность разряда 3-5 с). В момент разряда атомы радона ионизируются, ускоряются и внедряются в поверхность образца на глубину до 30 А.

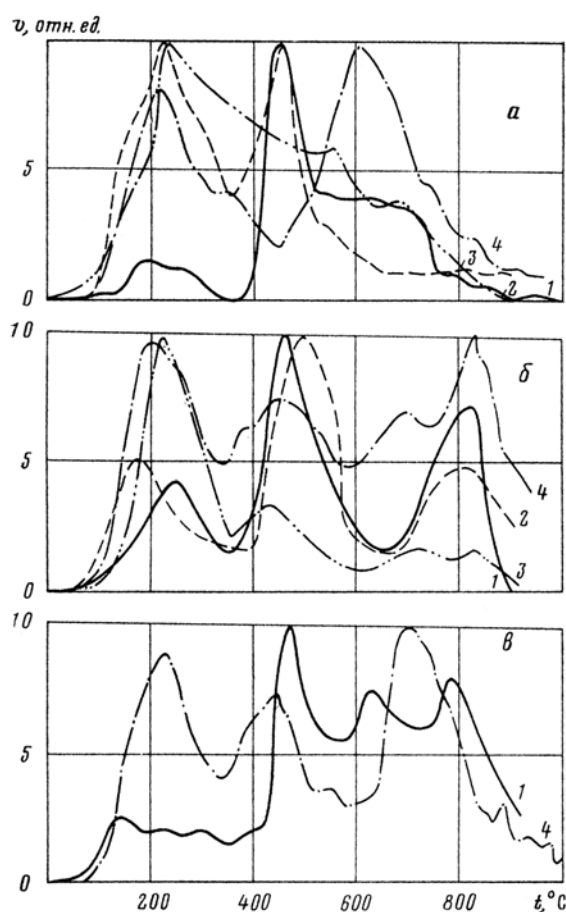
Для измерения скорости выделения радона при отжиге в потоке газа-носителя мы использовали сцинтиляционный проточный детектор дифференциального типа. Непосредственно из опыта получали зависимость скорости выделения радона (по  $\alpha$ -активности) от температуры образца.

В нашем случае, когда интересующий нас газ расположен очень близко к поверхности образца, можно принять, что выделение радона происходит за счет диффузии одного скачка и описывается уравнением кинетики первого порядка. В условиях линейного нагрева, исходя из значения температуры максимума скорости выделения газа ( $v$ ), можно определить достаточно точно (с ошибкой  $\pm 1,5\%$ ) значение энергии активации данного процесса [2]:

$$\frac{E}{RT_m} = \ln \frac{vT_m}{\beta} - 3,64 \quad (1)$$

где  $E$  - энергия активации, кал/моль;  $R$  — газовая постоянная, кал\*моль $^{-1}$ \*град $^{-1}$ ;  $T$  - температура максимума  $K$ ;  $v=10^{13}$  - частота колебаний атомов решетки металла, с $^{-1}$ ;  $\beta$  - скорость нагрева, град/с.

На фиг. 1а приведены кривые скорости выделения радона из объектов на основе титана при отжиге в инертной атмосфере (аргон) со скоростью нагрева 6,5 град/мин. Выделение радона из свежеприготовленного порошка ВТ1-00 (кр. 1) имеет сравнительно простой характер. Основное



выделение радона происходит при 460°С, энергия активации данного процесса составляет ~52 ккал/моль. При этой же температуре происходит интенсивное выделение радона и из титановой фольги (фиг. 1а, кр. 2), т. е. положение данного пика не зависит от вида образца и, следовательно, физического состояния поверхности титана. Интересно сравнить энергию активации процесса выделения радона в этой температурной области с энергией активации самодиффузии титана.

Фиг. 1. Кривые выделения радона из титана при отжиге в потоках аргона (а), воздуха (б) и азота (в) со скоростью 6,5 град/мин: 1 — порошок блочного титана; 2 — титановая фольга; 3 — порошок блочного титана, предварительно отожженный в атмосфере гелия в течение 6 ч (на б — в воздухе в течение 5 ч) при 450° С; 4 — порошок промышленного титана (~9% оксидов).

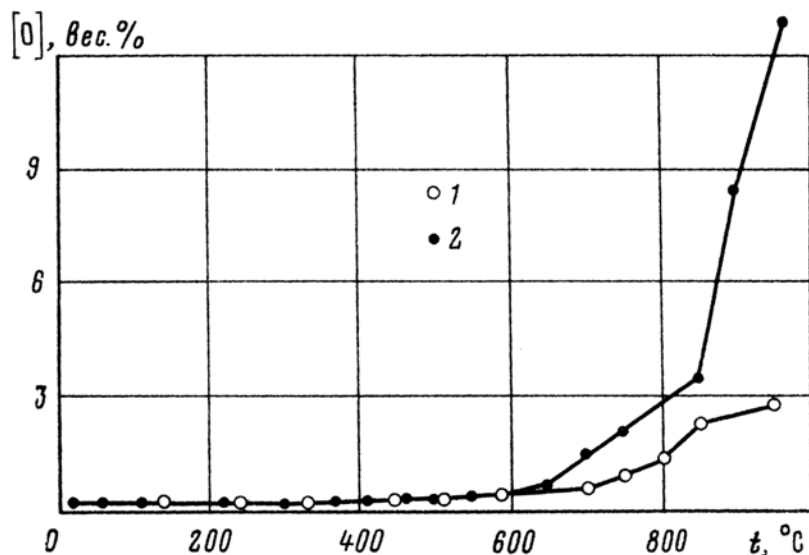
В последнее время в ряде работ показано, что наблюдаемый коэффициент самодиффузии титана может быть представлен зависимостью [3]:

$$D = 1,09 \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) + 3,58 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{31200}{RT}\right)$$

Параметры диффузии первой составной части имеют значения, характерные для нормальной самодиффузии по вакансионному механизму. Второе слагаемое отражает вклад, вносимый диффузией вдоль дислокаций или по избыточным вакансиям, связанным в комплексы с примесными атомами. Наше значение 52 ккал/моль достаточно близко к значению 60 ккал/моль для нормальной самодиффузии по вакансионному механизму. Некоторое занижение объясняется вкладом, вносимым диффузией вдоль дислокаций, т. е. процессами, идущими с меньшей энергией активации.

Подтверждением этого служит тот факт, что предварительный отжиг порошка ВТ1-00 в потоке гелия при 450°С в течение 6 ч практически исключил вклад от второго слагаемого (фиг. 1а, кр. 3), т. е. произошел, отжиг дефектов. Рентгенограммы, снятые с отожженных и исходных образцов, показали, что отжиг вызывает уплотнение решетки титана. Выделение радона достигает максимума при 550°С, и энергия активации данного процесса равна 58,5 ккал/моль, т. е. выделение радона связано только с процессом самодиффузии титана и идет по вакансионному механизму.

При температурах 200-230° С для всех объектов на основе титана наблюдается выделение радона, вызванное термодесорбцией воды, что подтверждено снятием масс-спектрометрических кривых. Для свежеприготовленного порошка титана ВТ1-00 первый максимум вносит незначительный вклад в общее выделение радона, а в 50% экспериментов вообще отсутствует. При использовании образцов фольги или предварительно отожженного титана мы наблюдали более интенсивное выделение радона в данной температурной области. Для фольги это может быть связано с большим количеством воды, адсорбировавшимся на поверхности пробы во время ее хранения и предварительной обработки. В случае же предварительно отожженного в инертной атмосфере порошка титана можно дать следующее объяснение: в процессе отжига произошло упорядочение структуры поверхностного слоя металла, в результате чего основная доля радона при введении концентрируется на сравнительно малой глубине и выделяется при температуре



изучения окисных катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и процесса каталитической реакции. Автореф. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.

дегидратации.

Фиг. 2. Зависимость содержания кислорода в порошке титана от температуры отжига; скорость нагрева 19 (кр. 1) и 4 град/мин (кр. 2)

Наши результаты по дегидратации титана находятся в хорошем согласии с данными, полученными аналогичным методом при изучении твердофазных превращений в гидратах оксидов и оксидах титана<sup>1</sup>.

1. Тепляков В. В. Использование радиоактивной газовой метки для

Для гидратов оксидов титана, приготовленных тремя различными способами, были получены следующие значения температуры пиков выделения радона, связанных с потерей воды:  $120^\circ\text{C}$  - методом радиоактивной газовой метки,  $170\text{--}200^\circ\text{C}$  - методами дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализа. Наше значение составляет  $200\text{--}230^\circ\text{C}$ . Некоторое расхождение обусловлено, по-видимому, различной природой адсорбированной воды, а также наложением процессов, протекающих в самой матрице металла.

Кроме вышеперечисленных процессов, при нагреве порошка титана ВТ1-00 наблюдается некоторое повышение скорости выделения радона при температуре  $670\text{--}700^\circ\text{C}$ . Рентгенограммы исходного титанового порошка ВТ1-00 обнаружили примесь окисленных форм титана: анатаза и брукита. Превращение их в стабильную форму - рутил на металлических пленках происходит в широком интервале температур (выше  $500^\circ\text{C}$ ) [4]. Высокотемпературный максимум для выделения радона из порошка связан, по-видимому, с фазовым переходом анатаз - рутил, происходящим в оксидном слое. В случае чистого йодидного титана (фольга) данный максимум отсутствует.

Для всех радонограмм характерно отсутствие выделения радона в области  $(\alpha\text{--}\beta)$ -перехода титана ( $882^\circ\text{C}$ ), хотя данный процесс сказывается, например, на выделении ксенона-133, введенного в титан за счет энергии отдачи при делении урана-238 [5]. Это объясняется тем, что оксидный слой, находящийся на поверхности титана, обладает способностью стабилизировать  $\alpha$ -фазу титана [6]. В результате этого в непосредственной близости к поверхности металла имеется только  $\alpha$ -фаза титана на протяжении всего температурного диапазона эксперимента.

Присутствие оксидов, таким образом, играет важную роль в кинетике выделения радона. Для промышленного порошка титана ВТ-3, содержащего  $\sim 9\%$  оксидов, наряду с максимумом выделения радона при температуре дегидратации ( $215^\circ\text{C}$ ), наблюдается интенсивное выделение радона с максимумом при  $600^\circ\text{C}$  (фиг. 1а, кр. 4). Сдвиг второго пика в область высоких температур, по сравнению с порошком ВТ1-00 и титановой фольгой, может быть связан, во-первых, с блокировкой поверхности металла оксидной пленкой, препятствующей выделению радона при более низкой температуре. Во-вторых, пик при  $600^\circ\text{C}$  может быть вызван наличием не одного, а нескольких перекрывающихся процессов, способствующих выделению радона. Так, кроме отжига дефектов и процесса самодиффузии титана, в температурной области  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  в оксидном слое протекает фазовый переход анатаз - рутил. Так как доля оксидов в промышленном порошке ВТ-3 значительна, наличие второй фазы может способствовать большому по интенсивности выделению радона. О наличии нескольких процессов, дающих в результате суммарный пик с максимумом при  $600^\circ\text{C}$ , говорит и аномальная ширина данного пика, свидетельствующая о наличии спектра энергий активации.

Для выяснения связи процесса выделения радона с реакциями, протекающими на поверхности металла при его взаимодействии с окружающей газовой средой (окисление, образование нитридов), были проведены отжиги ряда объектов на основе титана в потоке воздуха (фиг. 1б) и азота (фиг. 1в). Для оценки содержания кислорода и, следовательно, содержания оксидов в исследуемых образцах мы использовали метод активации быстрыми нейтронами [7].

Для всех видов образцов титана наблюдаются аналогичные области выделения радона, отличающиеся лишь по интенсивности. Так, для всех образцов характерна область выделения адсорбированной воды ( $200^{\circ}\text{C}$ ), которая полностью совпадает с данными, полученными при отжиге в инертной атмосфере. Вторая область ( $430\text{--}490^{\circ}\text{C}$ ) также не претерпела заметных изменений. Вновь появились максимумы, связанные с процессами окисления ( $820^{\circ}\text{C}$ ) и образования нитридов ( $700^{\circ}\text{C}$ ). Подобные эффекты в инертной атмосфере не наблюдались, незначительны они по интенсивности и в случае отжига предварительно отожженного на воздухе при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч порошка титана ВТ1-00 (фиг. 1б, кр. 3). Подтверждением образования нитридов в районе  $700^{\circ}\text{C}$  служат кривые выделения радона при отжиге в потоке азота (фиг. 1в). Пик, связанный с окислением, в данном случае отсутствует, но значительно возросла доля пика, обусловленного образованием нитридов.

О протекании интенсивного процесса окисления в районе  $800^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют кривые зависимости содержания кислорода в образце от температуры отжига, полученные с помощью нейтронно-активационного метода (фиг. 2). Проведение анализа пробы без ее разрушения дает возможность на всех стадиях эксперимента использовать один и тот же образец. В этом случае исходную пробу с измеренным предварительно содержанием кислорода линейно нагревали в атмосфере воздуха от комнатной до некоторой температуры, затем охлаждали и анализировали на содержание кислорода. После контроля содержания кислорода эту же пробу вновь нагревали до следующей, более высокой температуры и проводили повторное определение содержания кислорода и т. д., т. е. проводили своего рода пилообразный отжиг. Высота температурных зубцов пилы была  $50\text{--}100^{\circ}$  в диапазоне  $20\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ . Обращает на себя внимание факт зависимости степени окисления образца не только от температуры, но и от времени выдержки образца при данной температуре (скорости нагрева).

Наши результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [8], в которой показано, что при окислении на воздухе до  $550^{\circ}\text{C}$  не происходит интенсивного окисления, в интервале  $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$  общее поглощение кислорода при окислении титана следует параболическому закону в зависимости от времени, а в интервале  $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  наблюдается переход к приблизительно линейному закону. Полученная нами температура максимума выделения радона  $820^{\circ}\text{C}$  соответствует области перехода кинетической кривой окисления от параболического закона к линейному. В работе [8] энергия активации константы параболической скорости процесса окисления равна  $74$  ккал/моль, что находится в достаточно хорошем согласии с нашим значением  $76\text{--}80$  ккал/моль.

Азот, как и кислород, в больших количествах растворяется в титане. При  $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  (по данным, приведенным в работе [5]) появляется тонкий нитридный слой. Этот слой не защищает металл от окисления, так как все оксиды более стабильны, чем нитрид титана. Этим объясняется относительно малый вклад процесса взаимодействия титана с азотом в случае отжига на воздухе. Процессы окисления перекрывают другие процессы, происходящие на поверхности металла в данной температурной области.

### Выводы.

1. При температурах  $20\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  методом радиоактивной газовой метки в режиме линейного нагрева изучены твердофазные процессы в тонких оксидных слоях на поверхности титана.
2. Основным механизмом, ответственным за выделение радона при термических воздействиях, является объемная ненарушенная диффузия, связанная с процессом самодиффузии ионов металла.
3. Твердофазные процессы, происходящие в оксидном слое металла в ходе нагрева: дегидратация, фазовые переходы, окисление, нитрирование и др., отражаются на термодесорбционном спектре в виде дополнительных пиков. Фазовый переход собственно титана на радиограммах не проявляется в связи со стабилизирующим влиянием оксидов.

4. В зависимости от условий эксперимента на поверхности титана возможно существование различных типов оксидных слоев, некоторые свойства которых совпадают со свойствами чистых оксидов.,

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бровко А.П., Бекман И.Н., Заборенко К.Б. Термодесорбция радона из алюминия.- Радиохимия, 1979, № 4, с. 531.
2. Redhead P. A. Thermal Desorption of Gases.—Vacuum, 1962, v. 12, p. 203.
3. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А. Диффузия в реакторных материалах. М.: Атомиздат, 1978, с. 32.
4. Горощенко А. В. Химия титана. М.: Наука, 1972.
5. Boss P. Untersuchung Metallkundlicher Probleme durch Edelgasdiffusion narch Riickstofidotierung mit Spaltkernen.—Acta phys. Austriaca, 1967, v. 26, № 2-3, p. 251.
6. Бенар Ж. Окисление металлов. М.: Metallургия, 1969, т. 2, с. 209.
7. Бровко А.П., Данилкин В.А. Определение содержания кислорода в титановых сплавах методом активации быстрыми нейтронами.- Технология легких сплавов, 1977, № 1, с. 52.
8. Бай А.С, Лайнер Д.И., Слисарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Metallургия, 1970, с. 320.