

Реакционная способность субмикроструктурированного титана. I. Закономерности окисления при нагревании на воздухе

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

Исследован процесс окисления на воздухе образцов титана с субмикроструктурированной (СМК) 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 на 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. Основная кристаллическая фаза, образующаяся при окислении Ti в данном температурном интервале, независимо от структуры металла — TiO₂-рутил.

Ключевые слова: титан, интенсивная пластическая деформация, субмикроструктурированная структура, окисление, термогравиметрия.

The process of oxidation of titanium samples of submicrocrystalline structure (the mean grain size 0.46 and 0.15 μ m) produced by the severe plastic deformation has been studied. It has been shown that under plastic deformation conditions the content of dissolved oxygen in metal titanium increased which lead to the stabilization of the α -phase and to the shift of the α -Ti $\rightarrow$ β -Ti polymorphic transformation to higher temperatures. Change of the samples' masse at the linear heating in air was non-monotone because of the irregular grain growth and of the grain boundaries migration. The isothermal oxidation of the samples in the temperature interval 600 – 800 °C proceeded under diffusion control because of the surface oxide layer formation. For the sample with lowest mean grain size it was established the lowest value of activation energy of the oxidation reaction because of the increased diffusion permeability of the submicrocrystalline material. The main crystal phase formed during oxidation of all samples studied was TiO₂-rutile.

Key words: titanium, severe plastic deformation, submicrocrystalline structure, oxidation, thermogravimetry.

Введение

Перспективы применения титана и его сплавов с мелкозернистой и СМК структурой связаны с улучшением ряда физико-механических характеристик (увеличение прочности с сохранением пластичности) по сравнению с крупнозернистыми (КЗ) материалами. Известно, что перевод металла в СМК состояние за счет различного вида деформационных воздей-

ствий 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 СМК 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 масс. % О, 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 (~20 °С) на поверхности Ti формируется рентгеноаморфная защитная оксидная пленка (~3 нм [2]), по составу близкая к TiO_2 [3]. При повышении температуры до ~600 °С 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 $t > 600$ °С 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 — КЗ, пористый. Единого мнения о составе слоев в литературе нет. В [6] указывается, что внутренний и внешний слои окалины по составу близки к TiO_2 (рутил), состав среднего отклоняется от стехиометрии. В [8–10] показано, что в интервале 600–800 °С на поверхности Ti формируется слой рутила. При значительной толщине окалины средний подслои по составу приближается 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 °С между слоями окалины 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 $\alpha-Ti \rightarrow \beta-Ti$ при 882 °С [12]. С другой стороны, по мнению [13] при высоких температурах окисление Ti на воздухе замедляется вследствие образования тонкого слоя нитрида на границе металл/оксид. Напротив, в [11] указывается, что при $t > 1000$ °С 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 на 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 (~600 – 800 °С [2]). Данные по кинетике окисления Ti при других температурах противоречивы. При $t < 500$ °С скорость роста оксидного слоя, по [11], описывается логарифмической зависимостью, согласно [10] — обратнологарифмической. Для области 500 – 600 °С в [2] указывается кубическая зависимость, в [10] — линейно-параболическая, а 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.

Цель настоящей работы — установление зависимости кинетических параметров процесса окисления титана при нагревании на воздухе от структурных характеристик пластически деформированного металла.

Материалы и методы исследования

В работе использовали технически чистый титан ВТ1-0 с КЗ и 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 – 350 °С 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 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 Тi 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 на воздухе определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, FeK_α -излучение). Кристаллические фазы идентифицировали с использованием базы данных PDF-2 [15].

Параметры процесса окисления Тi 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 Тi в компактном и порошкообразном состоянии проводили до $t = 1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью $v_t = 10$ град./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°.

Результаты и их обсуждение

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

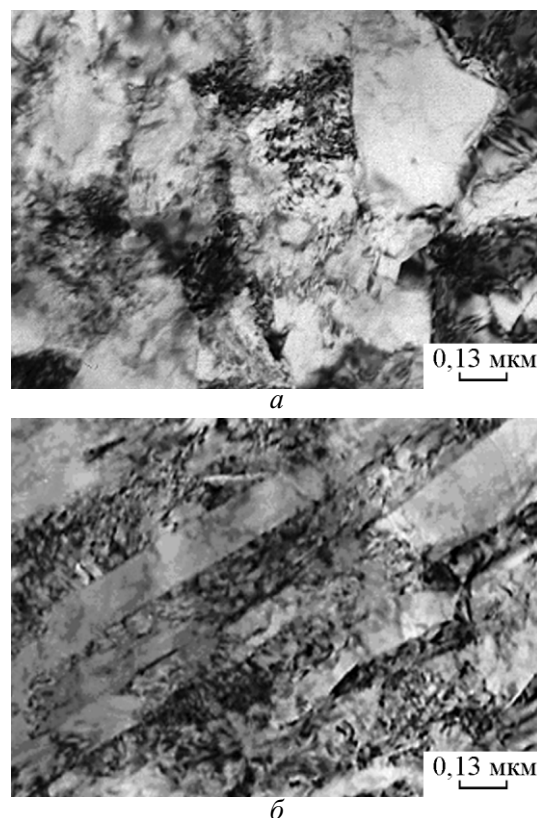


Рис. 1. Микрофотографии структуры образцов Тi: а – СМК-1; б – СМК-2.

жанию примесей в образце поставки ВТ1-0. Структура СМК-1 представлена равноосными кристаллитами (рис. 1) с широким распределением по размерам (0,1 – 1,8 мкм); для СМК-2 характерно намного более узкое распределение по размерам (0,1 – 0,4 мкм) с преимущественно вытянутой вдоль оси прокатки формой зерен (рис. 1). Изображения СМК 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 -Тi 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 СМК-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).

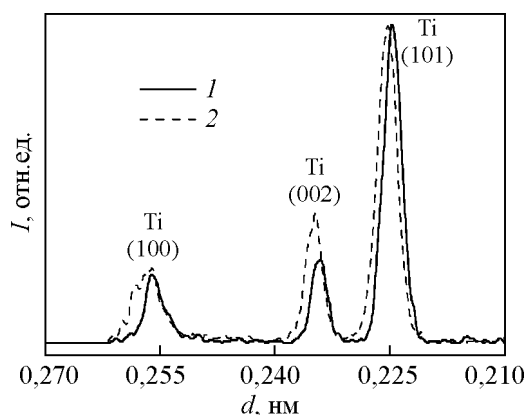


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы порошкообразных образцов Ti с СМК структурой: 1 — СМК-1; 2 — СМК-2.

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 СМК образцов при 600 °C 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 быть одной из причин повышения микротвердости материала [9, 16]. Действительно, для твердого раствора состава Ti_6O (5,56 масс. % O) микротвердость равна 5399,85 МПа [16], что превышает микротвердость для КЗ ВТ1-0 более чем в 2 раза.

Из данных ДТА следует, что в условиях нагрева на 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 °C, вплоть до температуры ~930 °C скорость процесса незначительна, выше этой температуры скорость реакции возрастает. При уменьшении среднего размера зерна исследуемых образцов в одинаковых условиях линейного нагрева до 1200 °C происходит увеличение массы в интервале 11–16 %. Данные термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) свидетельствуют о немономонном изменении скорости прироста

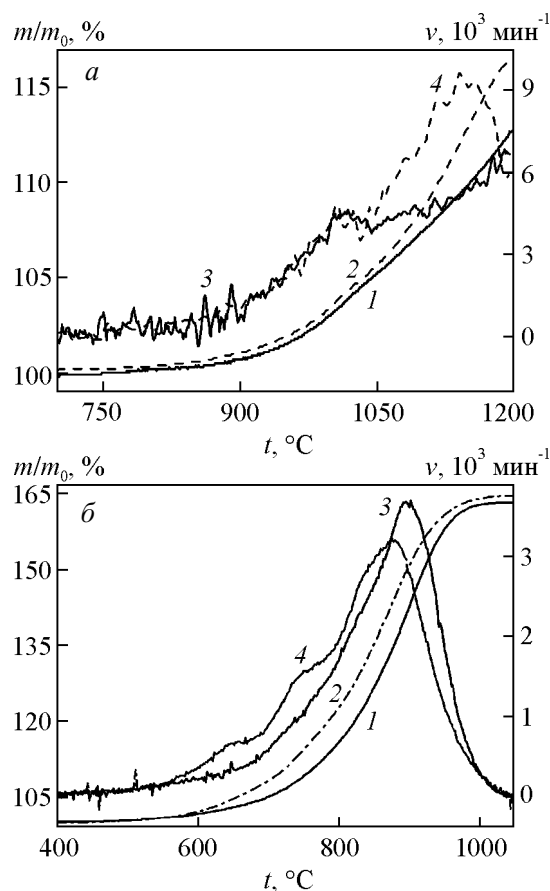


Рис. 3. Зависимости ТГ (1, 2) и ДТГ (3, 4) компактных (а) и порошкообразных (б) образцов Ti в условиях линейного нагрева на воздухе ($m_0 = 10$ мг, $v_t = 10$ град./мин, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин): 1, 3 — КЗ; 2, 4 — СМК-2.

массы пластически деформированных образцов с повышением температуры (рис. 3а): в интервале 900–1000 °C скорость окисления компактных образцов увеличивается, далее до $t \approx 1040$ °C происходит замедление процесса, сменяющееся периодом возрастания интенсивности протекания окисления. Значения $v_{\text{max},1}$ при 1010 °C для образцов КЗ и СМК-2 близки ($0,0046 \text{ мин}^{-1}$); при $t > 1040$ °C скорость окисления СМК-2 значительно возрастает, величина $v_{\text{max},2}$ составляет $0,0096 \text{ мин}^{-1}$ и приходится на 1145 °C. Образец СМК-1 в интервале 1070–1130 °C окисляется с относительно постоянной скоростью, переход во вторую стадию наблюдается при более высоких температурах. При $t > 1050$ °C 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 тем-

ператур на $\sim 300^\circ$ (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 немоного возрастания скорости процесса окисления (рис. 3б), для которых величины $v_{\max}$ и $\Delta m/m_0$ сопоставимы с соответствующими величинами, характеризующими окисление этих образцов в компактном состоянии (рис. 3а). С увеличением степени деформации образцов титана происходит понижение температуры максимума на кривых ДТГ от 900 до 874°C и одновременно уменьшение значения $v_{\max}$ от $0,036$ до $0,032 \text{ мин}^{-1}$, что можно объяснить большей интенсивностью окисления пластически деформированных образцов на начальном этапе процесса и последующим снижением скорости по сравнению с КЗ образцом (рис. 3б).

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

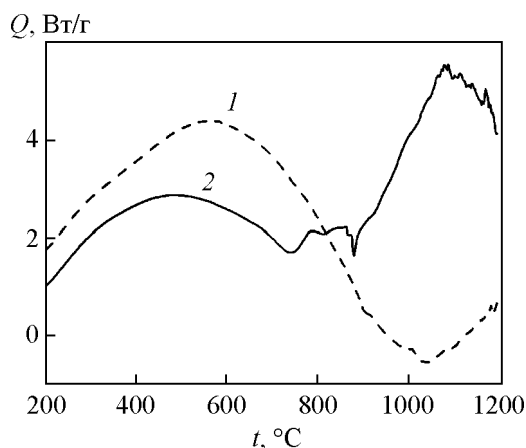
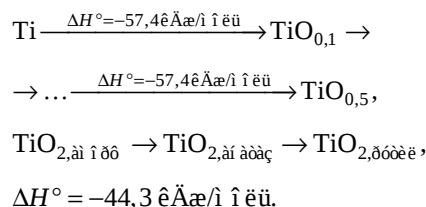


Рис. 4. Зависимости ДТА (Q — тепловой поток) для компактного образца Ti СМК-2 (1) и промышленного порошка ПТМ (2) при линейном нагреве на воздухе ($m_0 = 10 \text{ мг}$, $v_t = 10 \text{ град./мин}$, $v_{\text{возд}} = 100 \text{ мл/мин}$).

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 [17]:



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, из-за перераспределения кислорода в металле в ходе рекристаллизации. При $t > 750^\circ\text{C}$ 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 $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ (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 температурном интервале $\Delta t \approx 300^\circ$ (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 $\alpha\text{-Ti}$ из данных РФА с использованием уравнения [19]:

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

где h, k, l — индексы граней, a и c — параметры решетки гексагональной структуры упорядочения Ti_2O (16,67 масс. % O) [1]. Сопоставление величин d_{hkl}

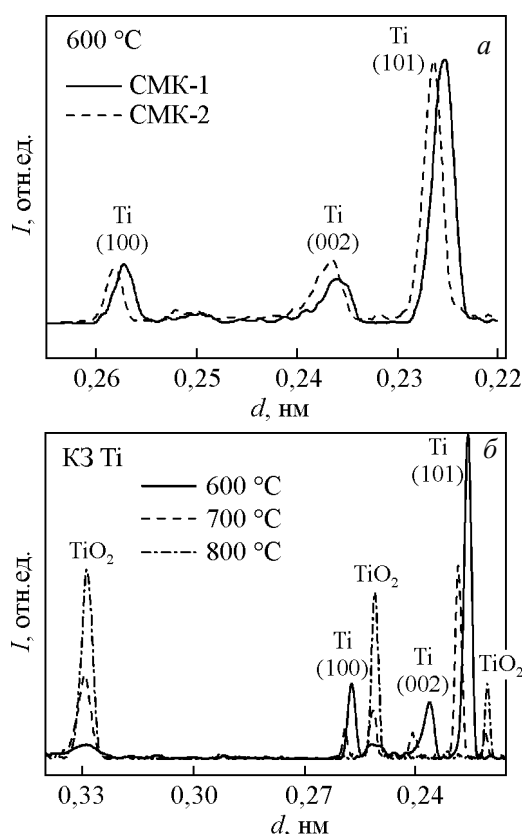


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы порошкообразных образцов титана с СМК (а) и КЗ (б) структурой, прокаленных на воздухе (1 ч).

для образцов с различной структурой (рис. 5) показывает, что наибольшее увеличение параметра решетки за счет образования твердых растворов $\text{Ti}-\text{O}$ при равных температурах изотермической выдержки наблюдается для образца СМК-2.

Повышение температуры в интервале 600–700 °C способствует значительному увеличению интенсивности процесса растворения кислорода также и в образце КЗ (рис. 5б). Наибольшее смещение максимумов отражений, соответствующее возрастанию d_{hkl} , наблюдается для всех образцов при $t = 700$ °C 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 Ti_3O).

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 °C. На рис. 6 приведены зависимости прироста массы образцов Ti от времени для ряда температур. Из рисунка видно, что с уменьшением среднего размера зерна проис-

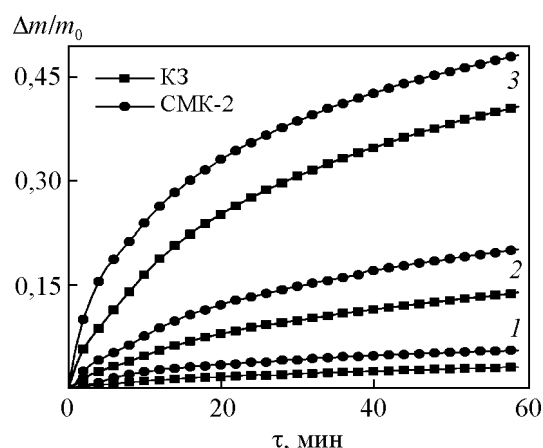


Рис. 6. Зависимости прироста массы порошкообразных КЗ и СМК-2 образцов титана от времени при температурах: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800 °C ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

ходит 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 показывает, что процесс окисления КЗ Ti 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].

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

Величины E_a для КЗ и СМК-1 образцов титана близки к известной из литературы энергии активации

Таблица

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

Образец	$k_p \cdot 10^3$, мин ^{-1/2} при t , °C					E_a , кДж/моль
	600	650	700	750	800	
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

(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. 5б). Очевидно, что уменьшение E_a процесса взаимодействия с кислородом с увеличением степени напряженности структуры Ti обусловлено повышением диффузионной проницаемости металла за счет увеличения доли неравновесных границ и связанного с этим повышения коэффициента диффузии кислорода, стабилизирующего неравновесную СМК структуру до относительно высоких температур.

Выводы

1. Показано, что формирование СМК 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 $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ 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 СМК 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 СМК 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.

Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 1. Под общ. ред. Н.П. Лакишева. М.: Машиностроение, 2001, 872 с.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965, 428 с.
3. Vaquila I., Vergara L., Passeggi M.C.G. Jr., et al. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation. Surface and Coatings Technology, 1999, v. 122, no. 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, no. 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, no. 3, p. 249 – 261.
8. Unnam J., Shenoy R., Clark R. Oxidation of commercial purity titanium. Oxidation of Metals, 1986, v. 26, no. 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, no. 6, p. 589 – 597.
10. Gemelli E., Camargo N. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. Revista Matéria, 2007, v. 12, no. 3, p. 525 – 531.
11. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 2. М.: Издательство, 1963, 276 с.
12. Pérez P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium. Surface & Coatings Technology, 2005, v. 191, no. 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, no. 1/2, p. 41 – 58.
14. Винокуров В.А., Раточка И.В., Найденкин Е.В. и др. Способ получения титановых сплавов с субмикрористаллической структурой деформированием с обеспечением интенсивной пластической деформации: пат. 2388566 Рос. Федерация; заявл. 22.07.2008; опубл. 10.05.2010; Бюл. № 13.
15. www.icdd.com.
16. 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.
17. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978, 472 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.
19. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984, 376 с.

Статья поступила в редакцию 01.08.2011 г.

Коршунов Андрей Владимирович — Институт физики высоких технологий Томского политехнического университета, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области дисперсных систем, нанопорошков металлов, наноструктурированных функциональных материалов, физико-химических закономерностей протекания гетерогенных процессов. E-mail: korshunov@tpu.ru.

Ильин Александр Петрович — Институт физики высоких технологий Томского политехнического университета, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физической химии наноматериалов, горения, воздействия энергии высокой плотности мощности на металлы. E-mail: genchem@mail.ru.

Лотков Александр Иванович — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, заместитель директора по научной работе. Специалист в области физической природы и механизмов фазовых превращений в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах, влияния интенсивной пластической деформации на механизм фрагментации зёрненной структуры в сплавах, модифицирования поверхностных слоев сплавов методами электронно-плазменных технологий. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru.

Раточка Илья Васильевич — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области субмикро- и наноструктурных металлов и сплавов, границ зерен, диффузионно-контролируемых процессов, диффузии, пластичности, сверхпластичности, интенсивной пластической деформации. E-mail: ivr@ispms.tsc.ru.

Морозова Татьяна Петровна — Научно-аналитический центр Томского политехнического университета, инженер. Специалист в области дифференциального термического анализа, квадрупольной масс-спектрометрии, термической устойчивости наноструктурированных функциональных материалов. E-mail: sanc@tpu.ru.

Лыкова Ольга Николаевна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), ведущий технолог. Специалист в области субмикро- и наноструктурных металлов и сплавов, границ зерен, диффузионно-контролируемых процессов, диффузии, пластичности, сверхпластичности, интенсивной пластической деформации. E-mail: lon8@yandex.ru.