

УДК 544.463

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОГИДРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ ТИТАНА В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

© 2022 г. В. В. Аксенова^а, *, О. М. Канунникова^б, И. Н. Бурнышев^а,
Б. Е. Пушкарев^а, В. И. Ладьянов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук, Ижевск, 426067 Россия

^бИжевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, 426069 Россия

*e-mail: akse nova@udman.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Карбогидриды титана получали высокоэнергетическим измельчением титана в шаровой планетарной мельнице в присутствии толуола. В зависимости от продолжительности высокоэнергетического измельчения были получены ГЦК- и ГПУ-карбогидриды с различным содержанием углерода и водорода. Методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, термодесорбции и растровой электронной микроскопии проведено исследование структурно-фазового состояния и термической стабильности твердой фазы реакционной смеси при последовательных стадиях механосинтеза. При малых временах измельчения (50 мин) появляется эндотермический пик при температуре 430°C за счет $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в Ti в присутствии водорода. Водород стабилизирует β -Ti, снижая температуру его формирования до температуры 300°C. Экзотермический пик при температуре около 530°C соответствует высвобождению энергии деформации измельченного порошка Ti. Обработка в планетарной мельнице в течение 5 ч приводит к образованию смеси α -Ti (ГПУ) и карбогидридов Ti (ГПУ и ГЦК). Установлено, что для ГПУ-карбогидридов наблюдается более высокая температура десорбции водорода, чем для ГЦК-карбогидридов. Обсуждается корреляция пиков термодесорбции и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии. Сделаны предположения о механизмах термически стимулированных структурно-фазовых превращений карбогидридов.

Ключевые слова: высокоэнергетическое измельчение, титан, толуол, карбогидриды титана, термическая стабильность, рентгеновская дифракция, термодесорбция водорода, дифференциальная сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096022010022

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноструктурированные материалы благодаря своим улучшенным физико-механическим свойствам являются объектом пристального внимания многих исследователей. Помимо низкой плотности, к этим свойствам относятся повышенная прочность, жесткость, износостойкость, усталостная стойкость, пластичность и ударная вязкость [1–3]. Наноструктурированные порошки могут быть синтезированы различными методами: химическими, физическими и механическими. Среди этих методов механическое легирование методом высокоэнергетического измельчения [4–7] является одним из наиболее перспективных методов синтеза наноструктурированных карбидов [8–10], композитов

[11] и твердых растворов [12]. Этот метод дает преимущество при получении однородных, мелкозернистых сплавов при комнатной температуре, включая низкую стоимость и простоту обработки, энергоэффективность и хороший потенциал для масштабного производства [6, 7]. В настоящее время титан и его сплавы востребованы в аэрокосмической, автомобильной и медицинской областях промышленности вследствие низкой плотности, высокого соотношения прочности и веса, а также хорошей коррозионной стойкости.

Механическое измельчение вызывает высокоэнергетическое воздействие на металлический порошок путем столкновения между шариками и частицами порошка, вызывая сильную пластическую деформацию и разрушение. В месте разру-

шения происходит атомная диффузия, приводящая к холодной сварке частиц. Для того, чтобы получить в процессе механосинтеза гомогенно-легированные порошки с хорошей микроструктурой, необходимо достичь баланса между сваркой и измельчением. Этот баланс достигается главным образом добавлением органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) [13, 14]. ПАВ адсорбируются на поверхности порошка и минимизируют холодную сварку между частицами порошка, тем самым подавляя агломерацию. Кроме того, применение органических ПАВ может существенно изменить реакции замещения, протекающие при термической обработке измельченных порошков [15]. При высокоэнергетическом измельчении титана в толуоле происходит разложение углеводородов с одновременным насыщением металлического порошка водородом и образование деформационно-индуцированных карбогидридов ГЦК-титана [16, 17]. Таким образом, при использовании жидких углеводородов в качестве среды измельчения синтезируются ГПУ- и ГЦК-карбогидриды титана, стабильные до 800–900°C [18], на основе которых при более высоких температурах формируется карбид титана.

Поскольку конечный продукт каждой стадии механосинтеза существенно отличается по своим структурным и тепловым свойствам, при изучении механизма высокоэнергетического измельчения металлов, термической стабильности синтезированных соединений методы термического анализа находят применение [19–21].

Целью данной работы является изучение термической стабильности ГПУ- и ГЦК-карбогидридов титана, полученных высокоэнергетическим измельчением в шаровой планетарной мельнице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные карбогидриды были получены механоактивацией в планетарной шаровой мельнице АГО-2С порошка титана в среде толуола [22]. Порошок титана (98.92%, марка ГПП) и толуол (99.5%, ч. д. а., Экос-1) загружали в два стакана мельницы объемом 150 мл каждый. Стаканы мельницы изготовлены из стали марки 40Х13, шары диаметром 8 мм — из стали марки ШХ15. При загрузке стакана масса шаров составляла 200 г, порошка титана — 30 г, а объем толуола — 50 мл. Время измельчения варьировалось от 50 мин до 20 ч, скорость вращения водила составляла 890, а стаканов — 1820 об./мин.

Для исследования структуры твердой фазы после измельчения был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) с монохроматическим излучением $\text{CuK}\alpha$.

Термический анализ карбогидридов титана проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью установки Perkin Elmer Diamond DSC при нагревании до температуры 700°C в корундовых (Al_2O_3) тиглях. Термические анализы проводились при скорости нагрева 20°C/мин в потоке аргона.

Спектры термодесорбции (ТДС) водорода из твердой фазы были получены на газоанализаторе G8 Galileo H (Bruker). В качестве газов-носителей использовали азот (99.996%) и аргон (99.999%). Образцы массой 0.19–0.22 г нагревали в инфракрасной трубчатой печи в диапазоне температур 200–910°C, скорость нагрева составляла 0.355°C/с (21.3°C/мин).

Микрофотографии порошков были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы порошков титана на разных стадиях механосинтеза представлены на рис. 1. Исходный образец порошка Ti представляет собой гексагональную α -модификацию — ГПУ-фазу. На первых этапах измельчения октаэдрические и тетраэдрические поры ГПУ-структуры титана заполняются соответственно углеродом и водородом, продуктами деструкции толуола [22]. При этом существенных изменений в фазовом составе не наблюдается. Вследствие низкой растворимости водорода в α -фазе титана дальнейшая высокоэнергетическая обработка в планетарной мельнице приводит к структурно-фазовому превращению ГПУ → ГЦК. Известно [18], что в системе титан–водород уже при низкой концентрации водорода происходит постепенный переход ГПУ-решетки в ГЦК-решетку. При избытке водорода происходит переход от тетраэдрического к октаэдрическому заполнению решетки титана атомами внедрения. После 10 ч обработки интенсивность пиков ГЦК-фазы значительно увеличивается, а остаточный α -Ti определяется только по наиболее интенсивным пикам. В конечном продукте после 20 ч измельчения преобладает ГЦК-фаза твердого раствора углерода и водорода в титане. Кроме основных пиков на дифрактограммах механоактивированных образцов обнаружены рефлексы, относящиеся к кубической структуре α -Fe, как результата износа измельчающих тел (шаров и барабана мельницы). Ранее [22] нами был установлен состав карбогидридов титана на разных стадиях механоактивации.

Заметное уширение линий на дифрактограммах образцов при больших временах измельчения указывает на наличие микродеформаций кри-

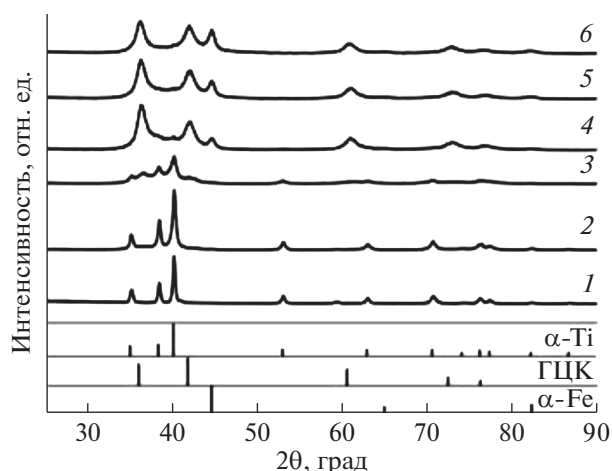


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного образца (1) порошка титана и после высокоэнергетического измельчения в течение: 50 мин (2), 5 ч (3), 10 ч (4), 15 ч (5), 20 ч (6).

сталлической решетки, а также мелких кристаллитов. Известно [23], что введение дефектов решетки (дислокаций) ускоряет диффузию примесных атомов.

Кинетика поглощения и выделения водорода связана как с увеличением концентрации дефектов кристаллической структуры, так и с уменьшением размеров частиц порошка и, как следствие, образованием дополнительной реакционной поверхности. На рис. 2 представлены полученные методом РЭМ микрофотографии кристаллов твердой фазы на разных стадиях измельчения. В соответствии с данными РЭМ исходный порошок титана представляет собой смесь частиц губчатой и осколочной форм с размерами до 100–200 мкм (рис. 2а). В результате соударений с мелющими шариками частицы порошка сплющиваются, и после 5 ч МА-порошок приобретает сложную иерархическую структуру, в которой мелкие кристаллиты (до 5 мкм) объединяются в пластинчатые агломераты размерами до 20–30 мкм (рис. 2б). При увеличении времени высокоэнер-

гетического воздействия частицы твердой фазы измельчаются, а присутствие толуола предотвращает холодную сварку. После 20 ч измельчения частицы приобретают гранулированную форму, размер агломератов составляет не больше 10–20 мкм, а размер отдельных частиц 2–3 мкм (рис. 2в).

Механоактивированные материалы, как правило, находятся в наноструктурированном метастабильном состоянии и при приложении к ним внешнего воздействия (нагрев, давление, облучение и т.д.) переходят в энергетически выгодное состояние. В случае наноструктурированных металлических материалов это рекристаллизация и других структурно-фазовые превращения.

На рис. 3, 4 представлены кривые ДСК и ТДС на последовательных стадиях механосинтеза α -Ti в среде толуола. Кривая ДСК твердой фазы (рис. 3, термограмма 1) после 50 минут измельчения характеризуется эндотермическим пиком при 430°C (380–470°C), экзотермическим – при 530°C (460–560°C) и выше 600°C – интенсивным эндотермическим пиком.

Эндоэффект при температуре 430°C возникает за счет $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в Ti вследствие присутствия водорода, который стабилизирует β -Ti (ОЦК-структура), снижая температуру его образования до 300°C. Известно [24], что при больших добавках β -стабилизаторов (содержание добавок выше 5 ат. %) возможно значительно снизить температуру границы, при которой фиксируется β -фаза.

Увеличение тепловыделения при температуре около 530°C может быть связано с ростом зерен за счет минимизации энергии межзеренных границ, уменьшения решеточной деформации и плотности дислокаций порошка Ti. Исследователь Lu с соавторами [19] наблюдали сходный тепловой эффект у механически легированных порошков Ni и Al. На кривой ТДС (рис. 4а, спектр 1) в этом диапазоне температур нет существенных эффектов. Очевидно, что измельчение смеси Ti–толуол индуцирует изменение термических свойств порошка Ti. Эндотермический пик выше темпера-

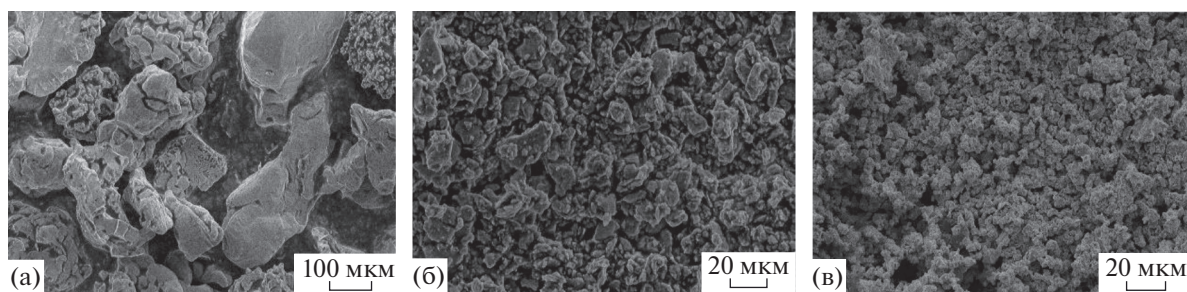


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов порошка титана исходного (а) и на разных стадиях высокоэнергетического измельчения: 5 ч (б) и 20 ч (в).

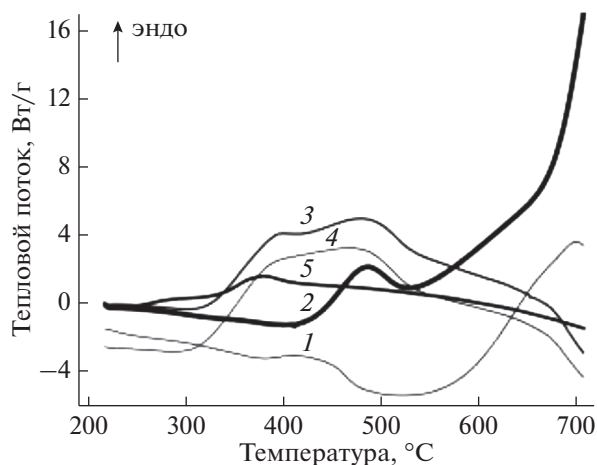


Рис. 3. ДСК-кривые образцов порошка титана после механосинтеза в среде толуола: 50 мин (1), 5 ч (2), 10 ч (3), 15 ч (4), 20 ч (5).

туры 600°C на термограмме ДСК (рис. 3, кривая 1), как и пик ТДС (рис. 4а, спектр 1) при температуре около 800°C можно отнести к разложению ГПУ-карбогидридов. В ГПУ-карбогидридах водород занимает преимущественно октаэдрические поры и поэтому на ДСК-кривой наблюдается один эндотермический пик, соответствующий разложению карбогидрида и десорбции водорода из октапор.

Кривая ДСК твердой фазы на основе титана после 5 ч механосинтеза (рис. 2, кривая 2) характеризуется двумя эндотермическими процессами: пиком примерно при 480°C (460–520°C) и эндотермическим с началом при температуре 525°C.

В работе [17] предложена модель мартенситного фазового превращения, включающая два эта-

па: преобразование решетки из ГПУ в ГЦК путем мартенситного превращения, а затем расширение решетки за счет проникновения атомов Н. Аналогичный механизм реализуется при реакции Ti и н-гептана при механической активации [20]. При нагревании промежуточная фаза разлагается, что сопровождается десорбцией водорода. В нашем случае эндотермический пик при температуре около 480°C обусловлен разложением промежуточной фазы, которая представляет собой пересыщенный твердый раствор С и Н, стабилизирующий дефектную ГПУ-структуру титана. При разложении образуется стабильная ГПУ-структура. Эндотермический пик на спектре ТДС (рис. 4а, спектр 2, пик ~570°C). Эндотермический пик на кривой ДСК связан с разложением ГПУ-карбогидридов и согласуется с пиком ТДС при температуре около 800°C.

Твердая фаза после 10 и 15 ч механосинтеза представляет собой ГЦК-структуру. Известно [18], что термическое разложение ГЦК-карбогидридов на термограмме характеризуется серией эндотермических пиков. Это связано с тем, что кроме октаэдрических пор, водород частично занимает тетраэдрические. Процесс разложения начинается с десорбции водорода из тетраэдрических пор, а затем частичного перераспределения его в октаэдрические поры.

В нашем исследовании разложение ГЦК-карбогидридов после 10 и 15 ч механосинтеза (рис. 3, кривые 3, 4) на термограммах характеризуется двумя эндотермическими процессами, связанными с десорбцией водорода из октапор и перераспределению его в тетрапоры (1) и десорбцией водорода из тетрапор, в которых он связан более прочно (2). Эндотермические пики кривых ДСК подтверждаются пи-

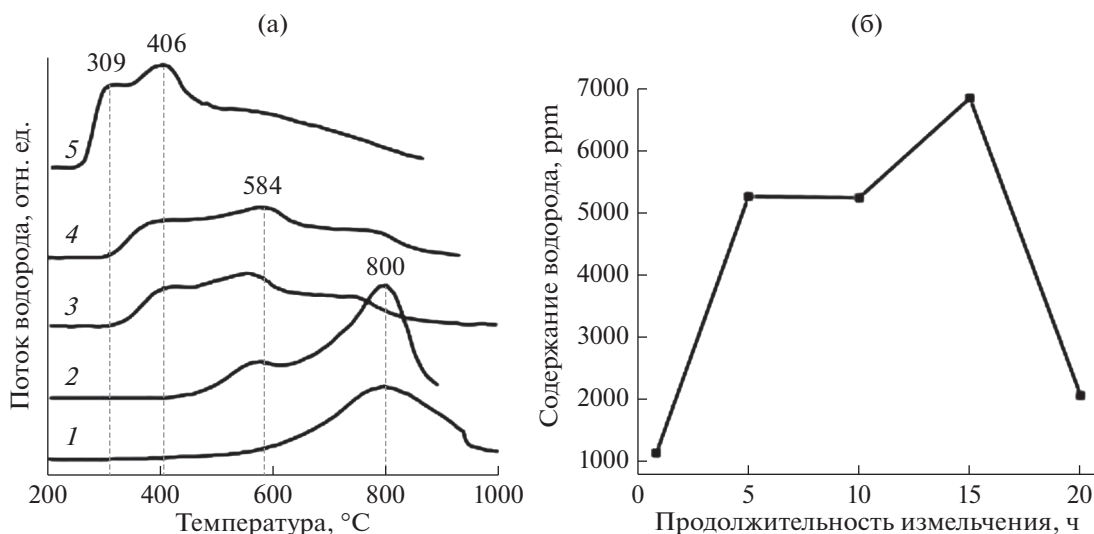


Рис. 4. ТДС-спектры образцов порошка титана после измельчения: 50 мин (1), 5 ч (2), 10 ч (3), 15 ч (4), 20 ч (5) (а); десорбция водорода на последовательных стадиях высокоэнергетического измельчения (б).

ками на спектрах ТДС водорода (рис. 4, спектры 3, 4) в диапазоне температур 300–770°C, которые соответствуют разложению ГЦК-карбонидов Ti.

Степень разложения углеводородов возрастает с увеличением продолжительности помола в высокоэнергетической шаровой мельнице. Водород постепенно вытесняется углеродом из металлической матрицы при обогащении порошка Ti атомами C и H (рис. 4б). Реакция превращается в твердотельную реакцию после 20 ч измельчения. В твердой фазе на основе титана после 20 ч измельчения образуются карбониды, которые разлагаются при еще более низких температурах (эндотермический пик примерно при 400°C). На кривой ТДС в этом диапазоне обнаружены четко выраженные пики при 309 и 406°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована термическая стабильность карбонидов титана, полученных измельчением в шаровой планетарной мельнице в присутствии толуола. Показано, что при использовании толуола в качестве среды измельчения и источника водорода и углерода формируются пересыщенные твердые растворы C и H в ГПУ- и ГЦК-структурах титана.

Сделан вывод, что высокоэнергетическое измельчение титана в среде толуола до 5 ч приводит к образованию смеси α -Ti (ГПУ) и Ti-карбонидов (ГПУ и ГЦК).

Структурно-фазовые превращения при разложении ГЦК-карбонидов после 10 и 15 ч механосинтеза характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Увеличение доли ГПУ-карбонидов сопровождается уменьшением размеров кристаллитов твердой фазы. ГПУ-карбониды содержат меньше водорода, чем ГЦК-карбониды. При этом температура разрушения ГПУ-карбонидов выше, чем ГЦК-карбонидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают свою благодарность Д.Г. Калужному за получение данных ТДС измельченных порошков.

Конфликт интересов: автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Lai M.O. // Mater. Des. 1995. V. 16. № 1. P. 33. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)00005-J](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)00005-J)
2. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
3. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // Prog. in Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>
4. Suryanarayana C. // Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1. <http://www.crystallography.ru/MA/articles/MA&MM2001.pdf>
5. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abdellahi M., Bahmanpour M. // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2016. V. 25. № 1. P. <https://link.springer.com/article/10.3103/S1061386216010039>
6. El-Eskandarany M.S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. 2nd ed. Elsevier Inc., Oxford. 2015. 348 p.
7. Suryanarayana C. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. S229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.063>
8. El-Eskandarany M.S. // J. Alloys Compd. 2000. V. 305. P. 225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00692-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00692-7)
9. Shona In-Jin, Joa Hyoung-Gon, Kwon H. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.011>
10. Razavi M., Rahimipour M.R., Mansoori R. // J. Alloys Compd. 2008. V. 450. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.013>
11. Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х., Аксененков В.В., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 3. С. 76. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-76-84>
12. Zhang S., Tam S.C. // J. Mater. Process. Technol. 1997. V. 67. P. 112. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02828-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02828-2)
13. Montone A., Grbovic J., Bassetti A., Mirengi L., Rotolo P., Bonetti E., Pasquini L., Antisari M.V. // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 494. P. 137. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.494.137>
14. Shaw L., Zawrah M., Villegas J., Luo H., Miracle D. // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. № 1. P. 159. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0217-7>
15. Lee W., Kwun S.I. // J. Alloy Compd. 1996. V. 240. P. 193. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02224-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02224-4)
16. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.L., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Aksenova V.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 18. P. 9690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>
17. Xiao H.Z. // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. P. 571. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90342-C](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90342-C)
18. Лаврененко В.А., Антонова М.М., Шемет В.Ж. Кинетика процессов в гидридных системах. Киев: Наук. думка, 1992. 188 с.

19. Lu L., Lai M.O., Zhang S. // J. Mat. Res. Bull. 1994. V. 29. № 8. P. 889.
https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5509-4_8
20. Suzuki T.S., Nagumo M. // Scripta Metall. Mater. 1995. V. 32. № 8. P. 1215.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00128-1](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00128-1)
21. Bolokang A.S., Motaung D.E., Arendse C.J., Muller T.F.G. // Adv. Powder Technol. 2015. V. 26. P. 632.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.013>
22. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Dorofeev G.A. // Mater. Sci. Forum. 2019. V. 946. P. 351.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.351>
23. Chen Y., Williams J.S. // J. Alloys Compd. 1995. V. 217. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01338-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01338-1)
24. Цвукер У. Титан и его сплавы. Берлин—Нью-Йорк, 1974. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1989. 512 с.

Thermal Stability of Carbohydrides Obtained by High-Energy Milling of Titanium in Toluene Medium

V. V. Aksenova^{1, *}, O. M. Kanunnikova², I. N. Burnyshev¹, B. E. Pushkarev¹, V. I. Ladyanov¹

¹Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia

²Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, 426069 Russia

*e-mail: aksenova@udman.ru

Titanium carbohydrides were obtained by high-energy milling of titanium in a planetary ball milling the presence of toluene. Depending on the duration of high-energy milling, HCC and HCP carbohydrides with different carbon and hydrogen contents were obtained. The structural-phase state and thermal stability of the solid phase of the reaction mixture at successive stages of mechano-synthesis have been studied by the methods of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermal desorption, and scanning electron spectroscopy. At short milling times (50 min), an endothermic peak appears at a temperature of 430°C due to the $\alpha \rightarrow \beta$ -phase transformation in Ti in the presence of hydrogen. Hydrogen stabilizes β -Ti, reducing the temperature of its formation to a temperature of 300°C. The exothermic peak at a temperature of about 530°C corresponds to the release of the deformation energy of the crushed Ti powder. Treatment in a planetary mill for 5 hours leads to the formation of a mixture of α -Ti (HCP) and Ti carbohydrides (HCP and FCC). It is established that for HCP-carbohydrides, a higher temperature of hydrogen desorption is observed than for HCC-carbohydrides. The correlation of the thermal desorption peaks and the differential scanning calorimetry curves is discussed. Assumptions are made about the mechanisms of thermally stimulated structural-phase transformations of carbohydrides.

Keywords: high-energy milling, titanium, toluene, titanium carbohydrides, thermal stability, X-ray diffraction, hydrogen thermal desorption, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy.