

УДК: 539.216.2.

М.П.Савяк, В.В.Скороход, О.Б. Мельник\*, В.Ю.Мацера, М.І.Даниленко, І.В.Уварова  
Інститут проблем матеріалознавства НАН України

### СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ТИТАНІ ПРИ ЙОГО ПОМЕЛІ В ПЛАНЕТАРНОМУ МЛІНІ У ПРИСУТНОСТІ НЕМЕТАЛІЧНИХ ДОБАВОК ВУГЛЕЦЮ ТА БОРУ

*В роботі розглянуто структурні зміни в титані при його помелі у присутності неметалічних добавок вуглецю та бору в планетарному млині. Встановлено, що на початковому етапі розмелювання за рахунок ударних навантажень і деформацій зсуву вуглець впроваджується в ґратку титану і утворює розчини впровадження, а бор утворює розчини заміщення викликаючи значні спотворення та напруження. При досягненні певних граничних значень напружень відбувається фазовий перехід шляхом колективних переміщень, внаслідок якого ці напруження знімаються і фаза, яка в результаті утворюється ( $TiC$  чи  $TiB_2$ ) має незначні спотворення. Фазовий бездифузійний перехід, що можливий завдяки відповідності між цільно упакованими площинами ( $Ti$  (002) та  $TiC$  (111);  $Ti$  (002) та  $TiB_2$  (001)), призводить до утворення структур з більшим коефіцієнтом заповнення простору.*

Ключові слова: помел в планетарному млині, титан, бор, вуглець, фазовий бездифузійний перехід.

#### Вступ

З літературних даних відомо що при помелі у високоенергетичних млинах деяких металів ( $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ) з бором і вуглецем хімічні сполуки утворюються стрибкоподібно з великим виділенням тепла. У літературі такий ефект має назву вибуховий механохімічний синтез (ВМС) [1-3]. При аналізі методу отримання тугоплавких сполук в герметичному механореакторі автори вказують, що на відміну від саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу, де реакція ініціюється від інтенсивного короткодіючого (0.05-6 сек) променистого джерела і протікає в режимі горіння, під час ВМС відбувається поступове накопичення надмірної енергії. Досягнувши критичних значень енергії відбувається реакція, що протікає по вибуховій кінетиці [1-5]. В умовах ковадел Бріджмена (одноосного навантаження і зсувних деформацій) встановлена надвисока молекулярна рухливість в твердих тілах, яка відповідає коефіцієнту дифузії на 10-15 порядків вище в порівнянні з твердим тілом без застосування тиску і зсуву. У роботі [6] вказується, що частинка при помелі в планетарному млині практично безперервно знаходиться під тиском, зазнаючи деформації зсуву. Слід зазначити, що механізм нетеплових вибухових перетворень досі залишається відкритим. Мета даної роботи розглянути структурні зміни в титані при його помелі в планетарному млині АІР-015М у присутності неметалічних добавок вуглецю і бору.

#### Методика експерименту

У роботі використовувався порошок титану, виробництва Запорізького титано-магнієвого комбінату з питомою поверхнею  $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$  і сажі марка П705 з питомою поверхнею  $23 \text{ м}^2/\text{г}$ , бору з питомою поверхнею  $=11,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Помел проводили в середовищі аргону в планетарному млині АІР-015М, в якому можна досягти прискорення відцентрового поля до  $45g$  при швидкості обертання водила  $735 \text{ об/хв.}$ , і швидкості обертання барабанів  $1840 \text{ об/хв.}$  Кількість вуглецю введеного до титану складала  $20 \text{ мас.}\%$ , що відповідає стехіометрії  $TiC$ , кількість бору введеного до титану складала  $31 \text{ мас.}\%$ , що відповідає стехіометрії  $TiB_2$ . Аналізи зв'язаного і загального вуглецю виконані на аналізаторі вуглецю АН-7529 методом спалювання проби в потоці кисню. Домішка заліза після помелу складала до  $0,5 \text{ мас.}\%$ .

Атомна будова зразків досліджувалася рентгенографічно. Порошки знімалися на дифрактометрі ДРОН-3 ( $Cu-K_{\alpha}$  випромінювання,  $\lambda=0,154051 \text{ нм}$ ) з фокусуванням по Бреґу-Брентано в режимі покрового сканування. Визначення структури проводилося на базі одержаних кривих інтенсивності ( в інтервалі кутів розсіювання  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  із кроком  $\Delta 2\theta=0,01^\circ$ ). Для уточнення структурних параметрів застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда [6] у якому розрахований профіль розсіювання від відповідних кристалічних фаз підганявся під експериментальний.

Профілі відбивань апроксимувалися за допомогою функції псевдо-Войта, яка є суперпозицією функцій Лоренса та Гауса. Кутова залежність ширини на напіввисоті ( $B$ ) задавалася відповідно до виразу Кагліоті [6]:

$$B^2 = w + v \cdot \tan \theta + u \cdot \tan^2 \theta$$

Величини  $w, v, u$  розглядалися як підгоночні параметри у методі Рітвелда. Визначалися параметри комірок для досліджуваних зразків, а також розміри кристалітів ( $D$ ) та їхня деформація ( $\varepsilon$ ). Вони оцінювалися на основі аналізу ширин відбивань, отриманих у процесі уточнення структури методом Рітвелда за допомогою формалізму Вільямсона-Хола [7]:

$$B^2 \cdot \cos^2 \theta = (\lambda / D)^2 + \varepsilon \cdot \sin^2 \theta$$

Величину питомої поверхні порошоків визначали методом теплової десорбції азоту (ГОСТ 23401-78). Структуру порошоків вивчали за допомогою електронного мікроскопа JEM-100CXII.

### Результати та обговорення

На рисунку 1 наведені експериментальні дифрактограми для вихідного титану (рис.1 *a*) і титану помеленого разом з сажею протягом 5 (рис.1 *b*), 10 (рис.1 *c*) і 12 (рис.1 *d*) хвилин.

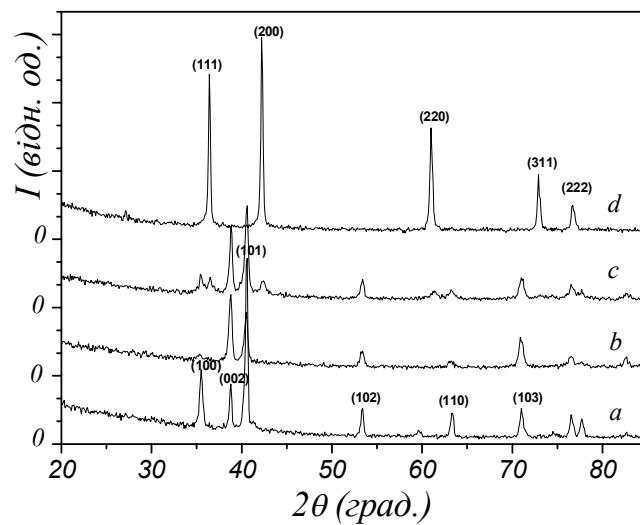


Рис.1 Дифрактограми для вихідного титану (*a*) і титану помеленого разом з сажею протягом 5 (*b*), 10 (*c*) і 12 (*d*) хвилин.

Як видно з цього рисунка, протягом 5 хвилин помелу відносна інтенсивність рентгеноструктурної лінії, яка відповідає площинам (002) значно зростає. При менш швидкому помелі, як було показано нами раніше в роботі [5], така зміна інтенсивності відбивання (002) досягалася після 15 хвилин помелу. У роботах [4,8,9] при помелі в менш інтенсивних млинах схоже збільшення лінії (002) на рентгенограмах також спостерігалось і пояснювалось [9] текстуруванням титану. Проте в умовах помелу в планетарному млині, на етапах коли розмір частинок не перевищує 100 нм говорити про текстурування не коректно. За дифракційними картинами (рис.1 *a, b, c*) визначалася зміна параметрів кристалічної комірки титану і її об'єму у процесі розмелювання. Графік залежності об'єму кристалічної комірки титану від часу помелу наведено на рис.2. Він свідчить, що при помелі титану з вуглецем утворюється твердий розчин впровадження (об'єм комірки збільшується). Порівняно з титаном вуглець має значно менший розмір атомів (табл. 1), що дозволяє йому утворювати розчини впровадження.

Вуглець впроваджується в пори між щільно упаковані площини (002) не спотворюючи їх. Тому відносна інтенсивність ліній (002) збільшується, адже зменшується інтенсивність інших ліній за рахунок ковзання площин (002). Інтенсивність менш щільноупакованих площин значно падає, що вказує на спотворення кристалічної решітки і

Таблиця 1.

Атомні радіуси (нм) титану, вуглецю, бору.

Хім...елемент	Титан	Вуглець	Бор
Атомний радіус по Гольдшміту	0.147	0.077	0.097

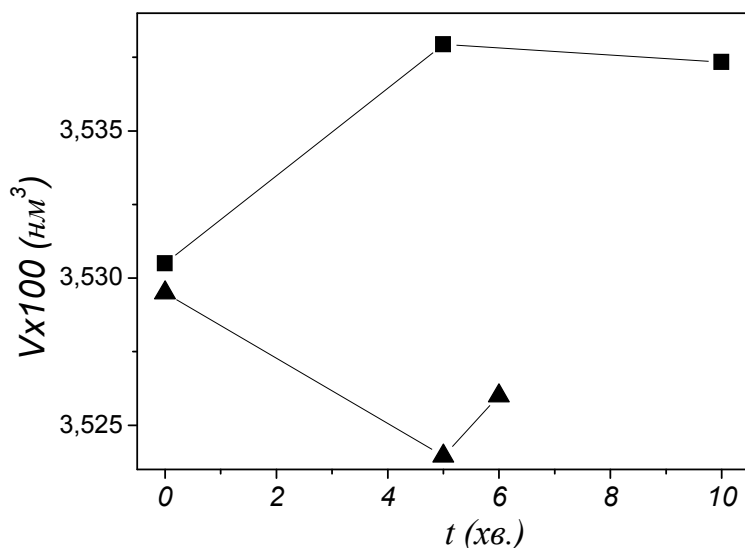


Рис.2 Залежність об'єму кристалічної комірки титану від часу помелу титану з сажею (■) та бором (▲)

утворення дефектів упаковки  $U$  присутності вуглецю вдається значно подрібнити пластичний титан (ударна в'язкість якого  $16 \text{ Дж/м}^2$ ). Розмір частинок порошку титану розмеленого протягом 5хвилин у присутності сажі складає менше 100 нм (рис.3), а питома поверхня досягає  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ . В таблиці 2 показано розвиток питомої поверхні при помелі порошку титану і сажі при співвідношенні куль до порошку 20:1.

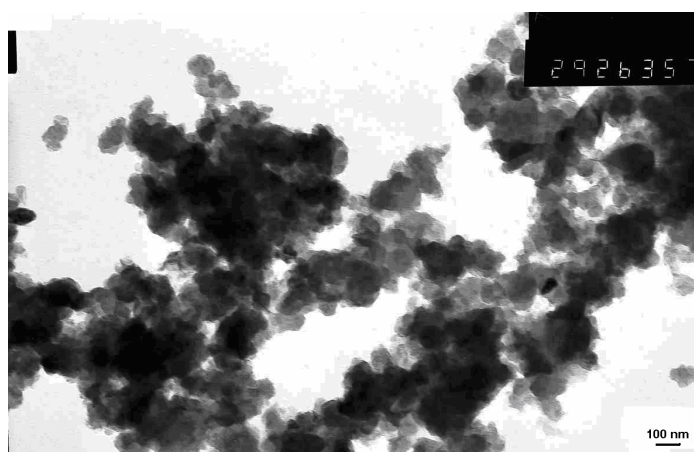


Рис.3. Мікрофотографія суміші Ti-C, помеленої протягом 5 хвилин в планетарному млині, знята в електронному мікроскопі на просвіт (x90000).

Така система знаходиться в сильно нерівноважних умовах. Утворення хімічної сполуки один із способів дисипації енергії, що дозволяє системі перейти в новий стійкий стан. В умовах високого тиску утворення сполук з меншим питомим об'ємом виявляється найбільш вигідним.

Згідно принципу орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова в будь-якій системі з найбільшою швидкістю утворюються такі фази, структура яких в найменшій мірі відрізняється від структури початкової речовини. Найбільш вигідний шлях пониження енергії - невеликі зсуви атомів в структурі шляхом зрушення однієї або декількох атомних площин на порівняно короткі відстані менше ніж міжатомні. А це стає можливим якщо новоутворена структура буде когерентно пов'язана з початковою. У роботах [10, 11] указується, що гцк структура когерентно пов'язана з гшп структурою з відповідним орієнтаційним співвідношенням. Для гшп : (001) та (002), а для гцк (111) щільно упаковані площини і між ними спостерігається відповідність при бездифузійних переходах гшп→-гцк.

Утворення дефектів упаковки в гшп структурі титану пов'язано з впровадженням атомів вуглецю, що призводить на перших етапах помелу до зсуву металічних площин гшп титану в положення гцк- подібної структури карбіду титану. Рентгенівська дифрактограма продукту отриманого після 12 хвилин помелу представлена на рис.1(d). Всі рентгенівські рефлексії на цій дифрактограмі відповідають карбіду титану TiC (Fm3m). Кількість зв'язаного вуглецю і питому поверхню карбіду, отриманого протягом 12 хвилин помелу наведено в таблиці 2.

Таблиця 2.

Питома поверхня розмеленого в присутності сажі титану, та кількість зв'язаного вуглецю в залежності від часу розмелювання.

Час помелу (хвилини)	Питома поверхня м <sup>2</sup> /г	Кіл. зв'язаного. вуглецю мас. %
Співвідношення сталевих кульок і порошку 20:1		
5	45	4
10	25,6	12
12	12,3	18

Визначено структурні параметри утвореної фази карбіду титану: розмір комірки -  $a=0.43233$  нм, середній розмір областей когерентного розсіювання  $-D=36.34$  нм; їх деформація  $\epsilon=0.000395$ . Величину деформації, що характеризує напруження, які виникають в порошках під час подрібнення наведено на рис. 4. Таким чином в результаті помелу одержано нанопорошок TiC в якому відсутні значні внутрішні напруження. Оскільки ця реакція екзотермічна (ентальпія утворення карбіду титану складає  $-44$  ккал/моль) порція тепла, що виділилася сприяє релаксації напружень.

Рентгенограми розмеленого титану у присутності бору представлена на рис. 5. Як видно з цього рисунка відносна інтенсивність рентгенівських ліній суттєво не змінюється під час помелу протягом 6 хв. (рис.5 a,b,c) на відміну від того, що спостерігалися для титану з вуглецем.

При помелі титану з бором, атоми якого мають більший розмір ніж атоми вуглецю (табл.1) утворюється розчин заміщення. Про це свідчить зменшення об'єму комірки (див. рис.2). Бор заміщує атоми титану рівномірно і це не призводить до сильної зміни співвідношення між інтенсивністю ліній.

На рисунку 5 (крива d) представлена дифрактограма диборида титану, отриманого після 7 хвилин помелу суміші титану і бору. Синтез TiB<sub>2</sub> (P6/mmm) протікає по вибуховій кінетиці. Після 5 хвилин помелу на рентгенівській дифрактограмі фіксуються тільки лінії титану, додатковий помел протягом ще 1 хвилини приводить до появи незначної

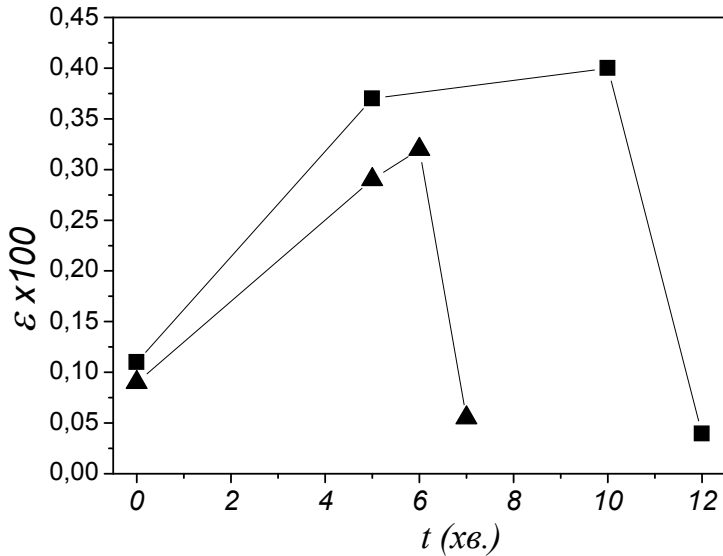


Рис.4 Залежність деформації ґратки титану від часу помелу титану з саженю (■) та бором (▲)

кількості дибориду титану, а через хвилину титан повністю перетворюється на диборид. Ентальпія утворення  $-\Delta H=70$  ккал/моль. Диборид титану має щільно паковану структуру типу  $AlB_2$  з коефіцієнтом заповнення простору 0.77. Ті при нормальному тиску кристалізуються в гшп структуру для якої коефіцієнт заповнення простору 0.74. Структури  $TiB_2$  та  $Ti$  мають схожі елементи – металічні щільноупаковані площини (001) та (002). Відмінність будови  $TiB_2$  полягає у наявності додаткових шарів утворених атомами бору (площини (002)). Фазовий перехід відбувається при досягненні певного рівня механічних напружень (рис.4), які виступають рушійною силою бездифузійних перетворень. На основі дифрактограми (рис. 5. d) нами визначено структурні параметри порошку  $TiB_2$ , одержаного після 7 хвилин помелу ( $a=0.30228$  нм;  $c=0.32183$  нм;  $D=44.29$  нм;  $\epsilon=0.000554$ ). Низький рівень  $\epsilon$  свідчить про зняття механічних напружень, яке відбувається в результаті структурного перетворення.

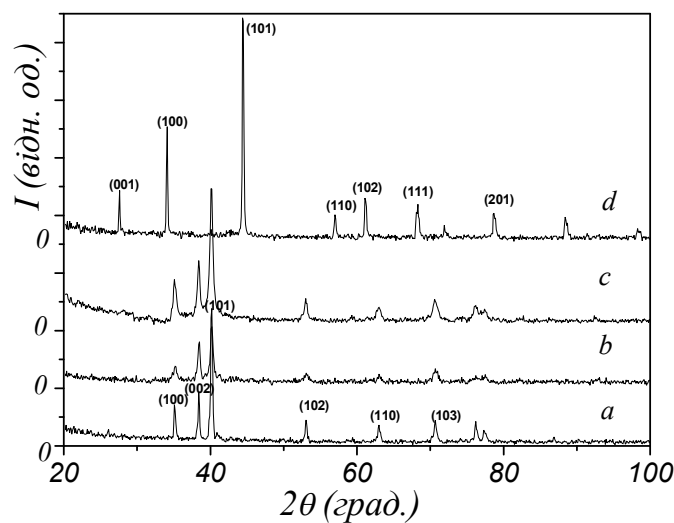


Рис.5 Дифрактограми для вихідного титану (a) і титану помеленого разом з бором протягом 5 (b), 6 (c) і 7 (d) хвилин.

**Висновки**

На основі проведених досліджень встановлено наступну схему перетворень. В процесі розмелювання порошку титану і неметалевих добавок вуглецю та бору на початковому етапі вуглець впроваджується в ґратку титану і утворює розчини впровадження, а бор утворює розчини заміщення викликаючи значні спотворення та напруження. При досягненні певних граничних значень напружень відбувається фазовий перехід шляхом колективних переміщень, внаслідок якого ці напруження знімаються і фази, які в результаті утворилися (TiC, TiB<sub>2</sub>) мають незначні спотворення. Фазовий перехід шляхом колективних переміщень можливий при бездифузійних переходах у щільно упакованих структурах для яких спостерігається відповідність між елементами будови.

Можна зробити висновок, що при помелі порошоків перехідних металів IV групи періодичної системи Менделєєва, які мають гшп структуру (цирконій, титан, гафній) з вуглецем, бором в планетарному млині виникають умови (утворення нанорозмірних, спотворених порошоків за рахунок ударних навантажень і деформацій зсуву) для кристалографічних перетворень шляхом колективних переміщень.

1. А.А. Попович, В.Н.Василенко, Е.Г.Авакумов. Особенности механохимического синтеза карбида титана. Механохимический синтез в неорганической химии. 176-185с., 1991.
2. А.А. Попович, В.Н.Василенко. Механохимический синтез тугоплавких соединений. Механохимический синтез в неорганической химии. 168-175с., 1991
3. К.Б.Шелимов, П.Ю.Бутягин. О взрывном механохимическом синтезе тугоплавких соединений, ДАН СССР, 1991, 316, N 6.
4. A. Teresiak, N. Mattern, H. Kubsch, B.F. Kieback. STRUCTURE AND STABILITY OF NANOCRYSTALLINE TIC POWDERS OBTAINED BY REACTIVE HIGH ENERGY MILLING. NanoStructured Materials, Vol. 4, No. 7, pp. 775-786, 1994.
5. .M. Savyak, I. Uvarova, I. Timofeeva, L. Isayeva, S. Kirilenko. Mechanochemical Synthesis of Nanophased Refractory Carbides. Proceeding of the "International Symposium of Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials." Dresden, Germany, 1999.
6. R.A. Young, The Rietveld method (Oxford University Press:1993).
7. G.K. Williamson, W.H. Hall X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // Act. Metal. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22-31.
8. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. механохимические реакции в двухкомпонентных системах. Успехи химии. 1994. Т. 63. Вып. 12. С. 1031-10
9. .B. Ghosha, S.K. Pradhan. Microstructure characterization of nanocrystalline TIC synthesized by mechanical alloying. Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 537-545.
10. V.I. Fadeeva, A.V. Leonov, E. Szewczak, H. Matyja Structural defects and thermal stability of Ti(Al) solid solution obtained by mechanical alloying. Materials Science and Engineering A242 (1998) 230-234.
11. Проценко И.Е., Смолин М.Д., Шамоня В.Г. и др. Исследования фазовых превращений в тонких пленках кобальта. Металлы. - 1985. №2 -С.171-174..