

## Влияние механической активации в аргоне на результат последующей механической активации титана в азоте

*О.А. Шкода\**

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*O.Shkoda@dsm.tsc.ru*

**Реферат.** Работа представляет экспериментальное исследование получения нитрида титана в процессе механической активации порошка титана в среде газообразного азота. Предварительная обработка в аргоне проводилась с целью заблаговременно повысить дефектность порошка. Предполагалось, что предварительно обработанный порошок будет лучше поглощать азот. Были проведены две серии экспериментов: в одной менялось время МА титана в аргоне при неизменном времени титана в азоте. Во второй серии неизменным было время МА титана в аргоне и менялось время МА титана в азоте. Проведен сравнительный анализ морфологических особенностей порошковых смесей, данных рентгенофазового и микроанализа. Найдено, что при малых временах воздействия предварительная механическая активация в аргоне способствует ускорению поглощению азота при последующей механической активации в азоте, а при больших – замедляет.

**Ключевые слова:** титан, азот, аргон, нитрид, механическая активация, синтез

### 1. Введение

Нитриды тугоплавких металлов представляют большой интерес для изучения благодаря своим свойствам. Механохимический синтез неорганических веществ применяется для стимулирования различных твердофазных реакций [1–3]. Он является перспективным способом получения высокодисперсных порошков, содержащих значительное количество газообразных компонентов. В большинстве случаев механохимический синтез можно разделить на два типа: одностадийный и двухстадийный.

Одностадийный механохимический синтез осуществляется в энергонапряженном измельчительном устройстве, где происходит измельчение и активация реакционных частиц. За счет образования межфазной поверхности и накачки в систему дополнительной, избыточной энергии, значительно ускоряется химическое превращение исходных реагентов в продукт реакции. В случае двухстадийного механохимического синтеза на первой стадии происходит, в основном, измельчение и механоактивация порошковой смеси, на второй (вне механоактиватора) – собственно синтез.

Еще в 2002 году работе В.В. Молчанова [4] показано, что «проведение механохимических реакций при повышенном давлении газовой среды позволяет синтезировать новые соединения, селективно проводить каталитические реакции в твердой фазе, находить новые, более эффективные пути проведения реакций как неорганического, так и органического синтеза». В [5] показано, что МА металлического титана в атмосфере азота приводит к образованию нитрида титана. В [6] получен наноразмерный нитрид титана при 60 ч МА и последующем отжиге. В системах «твердое – газ» предварительная МА твердого компонента или смеси твердых компонентов приводит к ускорению химического превращения при синтезе продукта в среде азота [7, 8]. В работе [9] исследовали одностадийный механохимический синтез нитрида титана во время шарового помола в течение 20 часов. В [10] представлены результаты демонстрирующие, что МА порошка титана в планетарной мельнице в атмосфере азота приводит к скачкообразному образованию наноструктурированного материала путем теплового взрыва. Были обнаружены крупные граненные частицы нитрида титана. Огранка частиц свидетельствует о монокристаллической структуре. Эти результаты показывают, что образование нитрида титана происходит путем термического взрыва для механической активации порошкового титана в атмосфере азота.

В [11, 12] на основе полученных экспериментальных данных и разработанной математической модели была решена обратная задача определения параметров измельчения порошка титана в энергоемкой мельнице. Построена схема режимов одностадийного и двухстадийного механохимического синтеза в системе Ti-N, которые позволяют получать конечный продукт с различными свойствами и структурой. Можно отметить, что закономерности одностадийного механохимического синтеза в системах «твердое – газ» до сих пор не являются полностью изученными.

## 2. Методика эксперимента

Механическую активацию порошка титана (ПТС, ТУ 14-22-57-92) с размером частиц менее 100 мкм, проводили в планетарной мельнице М-3 в атмосфере азота высшего сорта (ГОСТ 9293-74), давление которого в барабане мельницы составляло  $4 \cdot 10^5$  Па. Объем стального барабана примерно 600 см<sup>3</sup>, диаметр стальных закаленных шаров 0.3–0.4 см. Соотношение массы шаров к массе порошка (Мш : Мп) составляли соответственно 20:1. Продолжительность МА изменяли в интервале от 10 секунд до 40 минут. Использовали дискретный режим набора времени: 5 мин + 5 мин МА, т.е. через каждые 5 минут мельницу останавливали и охлаждали барабаны до температуры окружающего воздуха.

Фазовый состав продуктов определяли методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3). Площадь удельной поверхности порошков титана определяли методом БЭТ. Морфологию и дисперсность порошков изучали методом растровой электронной микроскопии QUANTA 200 3d (США) и Philips SEM515 с приставкой EDAX.

## 3. Результаты

На Рис.1 показан внешний вид исходного порошка титана, который представляет собой разветвленные, кораллоподобные частицы с округлыми поверхностями.

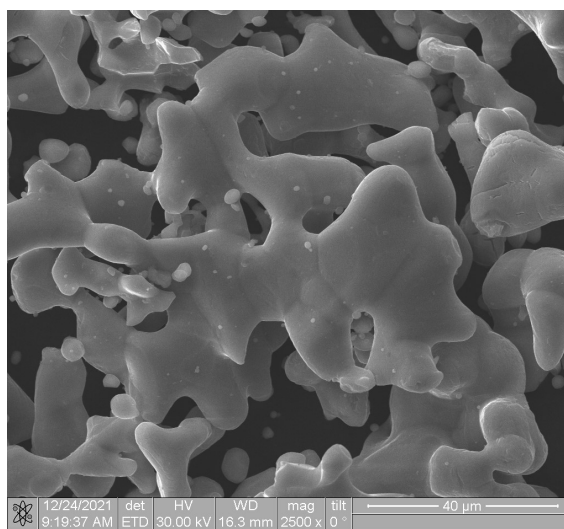


Рис.1. Внешний вид исходного порошка титана.

На Рис.2 представлен внешний вид порошка после 10 секунд МА в аргоне + 5 мин МА в азоте, и на Рис.3 – гистограмма распределения линейных размеров частиц титана после этого же режима МА. Основное количество частиц имеют размеры от 20 до 40 мкм. Форма частиц очень похожа на форму исходного титана (Рис.1). Микроанализ (Рис.4) показал, что уже после 5 мин МА в азоте с предварительной 10 сек МА в аргоне есть начало нитридации титана.

The SEM image shows ZnO nanoparticles with irregular, aggregated morphologies. The size distribution histogram shows a peak at approximately 20 μm, with a long tail extending up to 240 μm.

Size (μm)	Percentage (%)
0-10	8.0
10-20	19.5
20-30	13.5
30-40	11.0
40-50	8.0
50-60	7.0
60-70	5.0
70-80	3.0
80-90	4.0
90-100	4.2
100-110	3.5
110-120	2.2
120-130	2.8
130-140	2.5
140-150	1.5
150-160	1.0
160-170	1.0
170-180	0.5
180-190	0.5
190-200	0.5
200-210	0.5
210-220	0.5
220-230	0.5
230-240	0.2

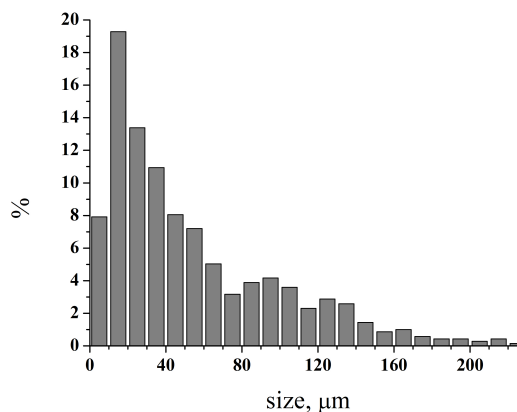
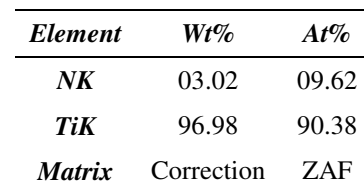


Рис.3. Гистограмма распределения линейных размеров частиц титана после 5 мин в аргоне + 5 мин МА в азоте.



На Рис.8 показана зависимость среднего линейного размера частиц титана при изменении времени предварительной МА в аргоне при последующей 5 мин МА в азоте. Средний размер резко увеличивается в интервале от 10 до 30 с и затем плавно снижается, практически до тех значений, которые были при 10 с МА, но по структуре и внешнему виду – это уже совершенно другие частицы. Из округлых кораллоподобных частиц титана (Рис.1, 2, 4) они трансформировались в агломерированные частицы, состоящие из множества налипленных друг на друга частичек (Рис.5 и 6).

На Рис.10 представлены рентгенограммы порошков титана, предварительно обработанных в аргоне, после различных времён последующей МА.

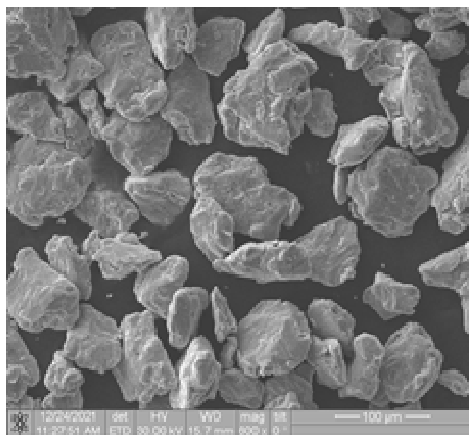


Рис.5. Внешний вид порошка титана после 5 мин МА в аргоне + 5 мин МА в азоте.

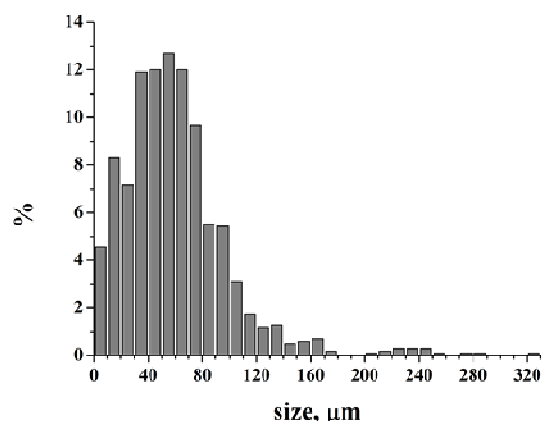
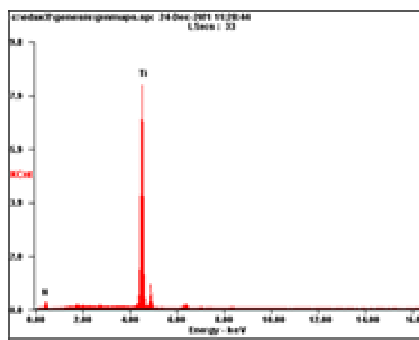
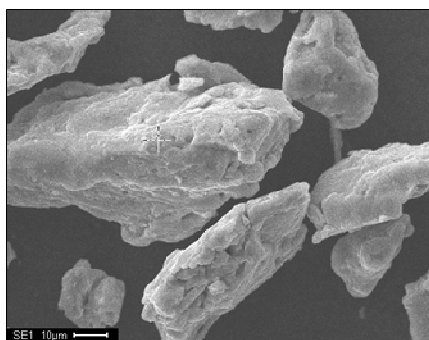


Рис.6. Гистограмма распределения линейных размеров частиц титана после 5 мин в аргоне + 5 мин МА в азоте.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>NK</i>	10.01	27.56
<i>TiK</i>	89.99	72.44
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Рис.7. Данные микроанализа порошковой частицы титана после 5 мин в аргоне + 5 мин МА в азоте.

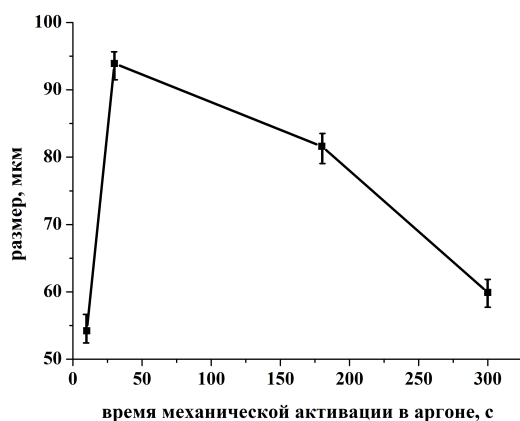


Рис.8. Зависимость среднего линейного размера частиц титана от времени МА в аргоне при последующей 5 мин МА в азоте.

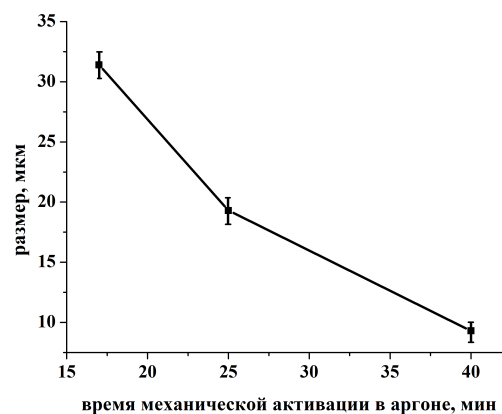


Рис.9. Зависимость среднего линейного размера частиц титана от времени МА в азоте при предварительной 10 мин МА в аргоне.

Сравнивая рисунки фото, РФА и данные микроанализа (Таблица 1) видно, что при малых временах воздействия (17–25 минут) предварительная МА в аргоне несколько ускоряет поглощение азота, а при больших (40 минут) – замедляет. Из такого сравнения следует вывод о том, что влияние степени дефектности порошка на скорость поглощения азота, в данном случае, не велика. В первом случае разложение молекулярного азота вблизи поверхности тела происходит в результате теплового возбуждения, в случае же механосинтеза, молекулярный азот разлагается в результате передачи возбуждения от

поверхности порошинки к молекуле азота. В свою очередь время жизни свежей поверхности примерно несколько секунд. Следовательно, создать свежие поверхности заблаговременно невозможно. Это и является причиной незначительного влияния предварительной аргоновой механической активации.

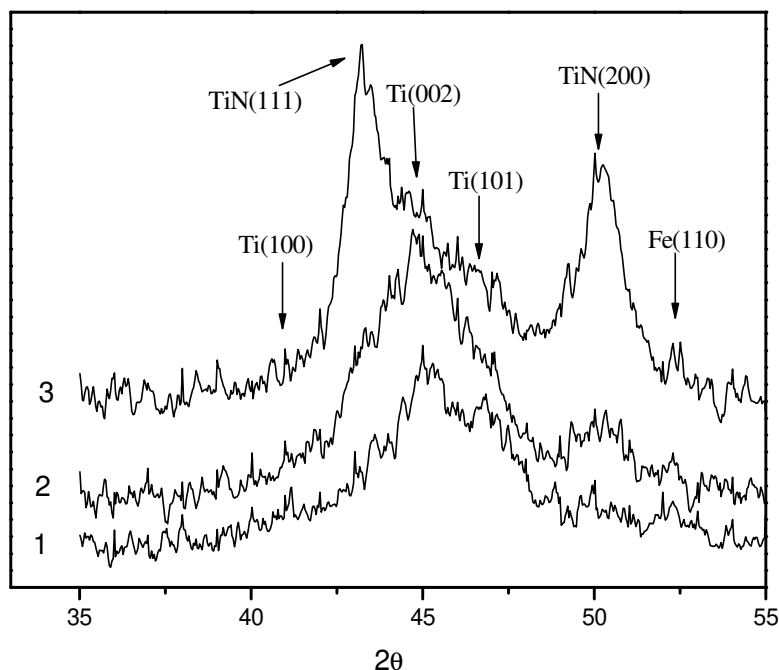


Рис.10. Изменение вида рентгенограмм в зависимости от продолжительности механической активации титана в планетарной мельнице.

1–10мин. МА в аргоне + 17мин. МА в азоте;  
2–10мин. МА в аргоне + 25мин. МА в азоте;  
3–10мин. МА в аргоне + 40мин. МА в азоте.

**Таблица 1.** Зависимость усвоения азота титаном, при предварительной МА титана в аргоне, по данным микроанализа

Время МА в аргоне + в азоте, мин	Весовое содержание усвоенного азота, вес. %
5 + 5	10.5
3 + 5	9.9
0.5 + 5	9.1
0.1 + 5	3.2
10 + 40	15.6
10 + 25	13.6
10 + 17	13.2

#### 4. Заключение

Механическая активация порошка титана в среде газообразного азота приводит к формированию нитрида титана. При МА порошка титана происходит формирование агломератов, которые уменьшаются в размерах при увеличении времени МА. Использование предварительной МА в аргоне незначительно способствует усвоению азота и формированию нитрида титана. Создание свежееобразованной поверхности при измельчении порошка титана способствует нитридации только при измельчении и активировании в среде газообразного азота.

## Благодарности

Выражаю благодарность В.И. Итину и К.Л. Чуче за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

## 5. References

- [1] Рогачев А.С., Мукасян А.С., *Горение для синтеза материалов*. (Москва: Физматлит, 2012).
- [2] Reddy B.S.B., Das K., Das S., *J. Mater. Sci.*, **42**, 9366, 2007;  
doi: 10.1007/s10853-007-1827-z
- [3] Mukasyan A.S., Khina B.B., Reeves R.V., Son S.F., *Chem. Eng. J.*, **174**, 677, 2011;  
doi: 10.1016/j.cej.2011.09.028
- [4] Молчанов В.В., Гойдин В.В., Буянова Р.А., Ткачев А.В., Лукашевич А.И., *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 175, 2002.
- [5] Crado J.M., Gotor F.J., Real C., Alcalá M.D., *Proc. 2nd Intern. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Activation*, Novosibirsk, Russia, 37, 1997.
- [6] Calka A., Williams J.S., *Materials Science Forum*, **88-90**, 787, 1992.
- [7] Shkoda O.A., Lapshin O.V., *Materials Today: Proceedings*, **25** (3), 405, 2020;  
doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.123
- [8] Oghenevweta E.J., Wexler D., Calka A., *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers: Part B.*, **873**, 2018; doi: 10.1007/s10853-017-1734-x
- [9] Sherif El-Eskandaran M., *J. Mater. Eng. Perform.*, **6**, 2954, 2017;  
doi: 10.1007/s11665-017-2709-4
- [10] Itin V.I., Shkoda O.A., Chucha K.L., Volkovnyak N.N., Terekhova O.G., *Thirty-First International Symposium on Combustion, University of Heidelberg, Pittsburg, Germany*, 2006, 554.
- [11] Shkoda O.A., Lapshin O.V., *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, **1115**, 042014, 2018; doi: 10.1088/1742-6596/1115/4/042014
- [12] Lapshin O., Shkoda O., Ivanova O., Zelepugin S., *Metals*, **11**, 1743, 2021;  
doi: 10.3390/met11111743