

УДК 541.127:53.091:546.831:26414

Структурные и морфологические превращения в системе цирконий – графит, вызванные механической активацией в потоке водорода

О. С. МОРОЗОВА¹, Ш. BORCHERS², А. В. ЛЕОНОВ³¹Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва 117334 (Россия)

E-mail: om@polymer.chph.ras.ru

²Institute of Material Physic of the University of Goettingen, Hospital Str. 3–7, D–37073 Goettingen (Germany)³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Воробьевы горы, Москва 119899 (Россия)

Аннотация

Изучено влияние механической активации на систему цирконий – графит – водород с применением рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и кинетических методов. Механическая активация проводилась в вибромельнице с проточным барабаном в потоке водорода. Показано, что механохимические превращения можно разделить на две стадии: 1) формирование тетрагональной фазы гидрида циркония $\epsilon\text{-ZrH}_x$ ($x = 1.8\text{--}2$); 2) диссоциация и распад этой фазы на металлический цирконий и фазы гидрида циркония с меньшим содержанием водорода. Переход от одной стадии к другой связан с существенным изменением в морфологии образца. На первой стадии формируется рыхлый высокодисперсный “композитный” материал, в углеродных частицах которого распределены кластеры и микрокристаллы цирконийсодержащей фазы (2–30 нм). На второй стадии частицы материала слипаются в плотные более крупные образования с высокой концентрацией микроискажений, а затем трансформируются в лентоподобные частицы, содержащие частично кристаллизованные включения цирконийсодержащей фазы. Углерод играет важнейшую роль в этих превращениях. Однако фазы карбида и карбогидрида циркония не обнаружены в твердых продуктах превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Гидриды, нитриды и карбиды металлов IV b группы могут быть получены из элементов при нормальных условиях с помощью механохимического синтеза [1–5]. Без механических воздействий эти соединения синтезируют при высоких температурах и давлении. Механохимические превращения в двойных системах (металл – водород, металл – азот, металл – углерод) изучены достаточно подробно. Поведение тройных систем, включающих металл, газ и углерод, изучено очень мало.

С точки зрения термодинамики, образование связи Zr–C в тройной системе более выгодно, чем образование связи Zr–H ($DH_{\text{ZrC}} = -199.5$ кДж/моль [6]; $DH_{\text{ZrH}_2} = -165$ кДж/моль

[7]). С точки зрения кинетики, образование гидрида циркония в тройной системе должно происходить быстрее из-за высокой подвижности H_2 .

Цель работы – изучение взаимного влияния водорода и углерода на их взаимодействие с металлическим цирконием в процессе механической активации. Исследованы химические, фазовые и морфологические превращения, происходящие при механохимической активации порошков циркония и графита в потоке водорода. Исследование проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, температурно-программированного восстановления (ТПВ) и рядом кинетических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали металлический цирконий (содержание примесей менее 1 %, растворенного водорода 3–5 %) и графит квалификации ч.д.а. Все эксперименты проведены при комнатной температуре и атмосферном давлении в потоке водорода. Механическую активацию проводили в вибромельнице при следующих условиях: частота колебаний вибратора 50 Гц, амплитуда колебаний 7.25 мм, удельная энергонапряженность реактора 1 кВт/кг. 1.8 г реакционной смеси (1.5 г Zr + 0.3 г графита) и 19.8 г стальных шаров диаметром 0.5–0.3 мм помещали в стальной проточный механохимический реактор. На входе реактор был соединен с блоком для подачи и регулировки газов, на выходе – с газовым хроматографом для анализа исходящих газов. Помол образцов проводили в течение 15, 60, 85, 110 и 190 мин. Удельную поверхность порошков измеряли методом БЭТ. Фазовый состав исходных и активированных образцов изучали методом РФА на дифрактометре ДРОН-3 с Cu(K_α)-анодом. ТПВ проводили в смеси 7 % H₂/Ar (скорость подачи газов 100 мл/мин) со скоростью нагрева 12 °С/мин при нагреве от 20 до 550 °С. Морфологию исходных и активированных образцов изучали методами СЭМ на микросонде Самеса MBX-1 в режиме растрового микроскопа и ПЕМ на электронном микроскопе Philips TV 420 ST (разрешение 0.3 нм, ускоряющее напряжение 120 кВ). Образцы для ПЭМ помещали на медную сетку, покрытую аморфным углеродом из суспензии в этаноле.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Поглощение водорода начиналось одновременно с началом механической активации смеси циркония и графита в потоке водорода. Максимальная скорость сорбции наблюдалась в течение первых 10–20 мин помола (рис. 1, кривая 1). Доля поглощенного водорода соответствовала количеству, необходимому для образования фазы ZrH₂. Через ~10 мин после начала опыта наблюдалось образование CH₄, которое прекращалось через 90–100 мин активации (см. рис. 1, кривая 2).

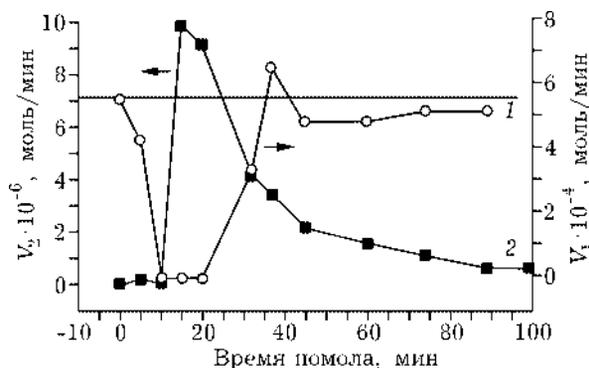


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции водорода (V_1) (1) и образования CH_4 (V_2) (2). Скорость подачи H_2 – 5.6×10^{-4} моль/мин.

Фазовые превращения в системе цирконий – графит – водород

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов после помола в течение 15, 60, 85, 110 и 190 мин. Здесь же для сравнения представлена рентгенограмма исходного циркония (кривая 1). Образец, активированный в течение 15 мин (кривая 2), содержал α-Zr, графит и фазу гидрида циркония. Образовавшаяся фаза была идентифицирована как тетрагональная фаза ε-ZrH_x, где $x = 1.8 - 2$. По данным ТПВ, 80 % исходного циркония превратилось в гидрид циркония за 15 мин помола, т. е. за время наиболее быстрого поглощения H₂. Из рентгенограммы 3 видно, что после 60 мин помола образец состоит из графита и фазы ε-ZrH_{1.8-2}. По оценке ТПВ, образец содержал ~2 % Zr. После 85 мин помола в рентгенограмме 4 присутствуют только линии высокодисперсной фазы ε-ZrH_{1.8-2}. Рефлексы, характеризующие графит, отсутствуют, что указывает на его аморфизацию. По данным ТПВ, образец не содержит металл. После 110 мин помола (кривая 5) в рентгенограмме вновь присутствуют рефлексы, характерные для металлического циркония (α-Zr) и графита, а также линии, которые были отнесены к фазам ζ-ZrH (JSPDS 2-862), δ-ZrH_{1.66} (JSPDS 34-649) и ε-ZrH_{1.8-2} (рис. 3).

Соотношение линий $I(002) \text{ Zr}/I(101) \text{ Zr}$ в рентгенограмме вновь образовавшегося α-Zr изменилось по сравнению с табличными значениями, что указывает на текстурирование металла вдоль базовой плоскости (0001). По данным ТПВ, образец содержал ~20 % Zr.

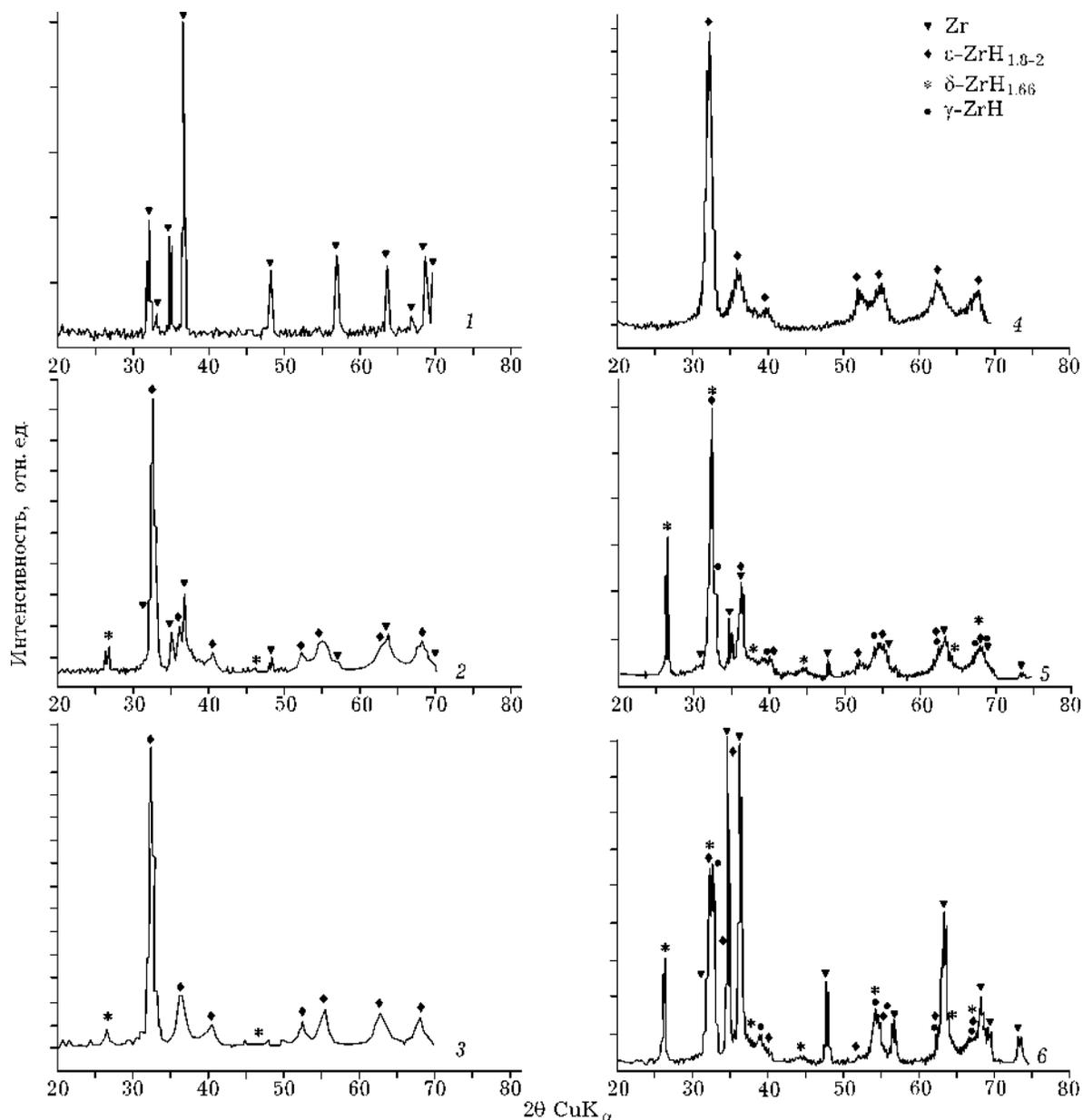


Рис. 2. Рентгенограммы исходного Zr (1) и смеси порошков Zr – графит после механической активации в потоке водорода в течение 15 (2), 60 (3), 85 (4), 110 (5) и 190 мин (6).

После 190 мин помола (кривая 6) интенсивность линий, относящихся к фазам ϵ -ZrH и δ -ZrH_{1.66}, возрастает, а интенсивность линий фазы ϵ -ZrH_{1.8-2} резко падает, что указывает на превращение этой фазы. Интенсивность линий α -Zr также увеличивается, а их полуширина уменьшается. Параметры решетки α -Zr ($a = 0.324$ нм, $c = 0.515$ нм), по сравнению со значениями для исходного α -Zr ($a = 0.323$ нм, $c = 0.514$ нм), несколько увеличиваются, что указывает на возможное растворение атомов углерода в решетке металла. По оценке ТПВ, образец содержал ~80 % Zr.

Как следует из экспериментальных данных, фазы карбида или карбогидрида циркония не обнаружены в образцах после механохимической активации.

В табл. 1 даны некоторые характеристики исходных и активированных образцов.

Морфологические превращения в системе цирконий – графит – водород

На рис. 4 представлены микрофотографии, полученные методом СЭМ, для исходного циркония и порошков циркония и графита

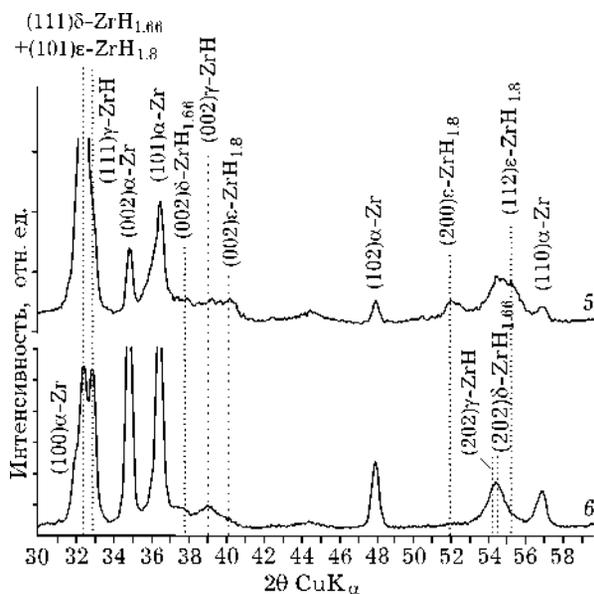


Рис. 3. Детали рентгенограмм 5 и 6 (см. рис. 2).

после различных периодов активации. Частицы исходного циркония имеют средний размер 50 мкм и сравнительно гладкую поверхность. Помол смеси циркония и графита в атмосфере водорода в течение 15–85 мин приводит к быстрому уменьшению среднего размера частиц от 50 мкм до менее чем 0.2–0.4 мкм. Это хорошо согласуется с увеличением удельной поверхности образцов от 0.4 до 58.4 м²/г (см. табл. 1 и рис. 4, б и в). Мелкие частицы слипаются в конгломераты. Более продолжительный помол (см. рис. 4, г и д) вновь приводит к укрупнению частиц порошка до среднего размера ~25 мкм после 110 мин помола и ~65 мкм после 190 мин по-

мола. Это согласуется с уменьшением удельной поверхности образцов до 1.8 и 0.3 м²/г соответственно. Частицы порошков имеют большой разброс по размеру: от <0.2 до >150 мкм. Крупные частицы приобретают форму чешуек (см. рис. 4, д). Мелкие частицы располагаются на поверхности крупных, создавая “шероховатость”.

Согласно данным ПЭМ, после 85 мин механохимической активации образец состоит из достаточно крупных рыхлых агломератов (~200–250 нм), образованных из более мелких частиц (~20–50 нм). Каждая из мелких частиц содержит фрагменты гидроксида циркония (2–30 нм), хаотически распределенные в углероде. После 110 мин помола рыхлые агломераты мелких частиц превращаются в плотные частицы с высокой степенью микроискажений. В объеме частицы хаотически распределены перемешанные аморфные слои углерода и цирконийсодержащей фазы, которые хорошо различаются по контрасту. Толщина этих слоев 2–8 нм. Имеются отдельные частички цирконийсодержащей фазы размером 2–15 нм. Образец также содержит крупные и плотные частицы, содержащие фрагменты металла, и крупные частицы графита круглой формы, состоящие из спирально закрученных слоев.

После 190 мин обработки углеродные частицы укрупняются, уплотняются и частично кристаллизуются. Частицы цирконийсодержащей фазы также кристаллизуются. Углерод образует крупные плоские “ленты” и углеродные усы 20–80 нм в диаметре. На поверх-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходных реагентов и продуктов их превращения в результате механохимической активации в потоке водорода

Показатель	Исходные реагенты		Время механической активации, мин				
	Zr	C	15	60	85	110	190
Фазовый состав	a-Zr	C	C, a-Zr, ε-ZrH _{1.8-2}	C, ε-ZrH _{1.8-2}	ε-ZrH _{1.8-2}	C, a-Zr, γ-ZrH, δ-ZrH _{1.66} , ε-ZrH _{1.8-2}	C, a-Zr, γ-ZrH, δ-ZrH _{1.66} , ε-ZrH _{1.8-2}
Содержание Zr, % (по данным ТПР)			~ 20	~ 2	0	~ 20	~ 80
S, м ² /г	0.34	2	8.7	25	58.4	1.85	<0.3

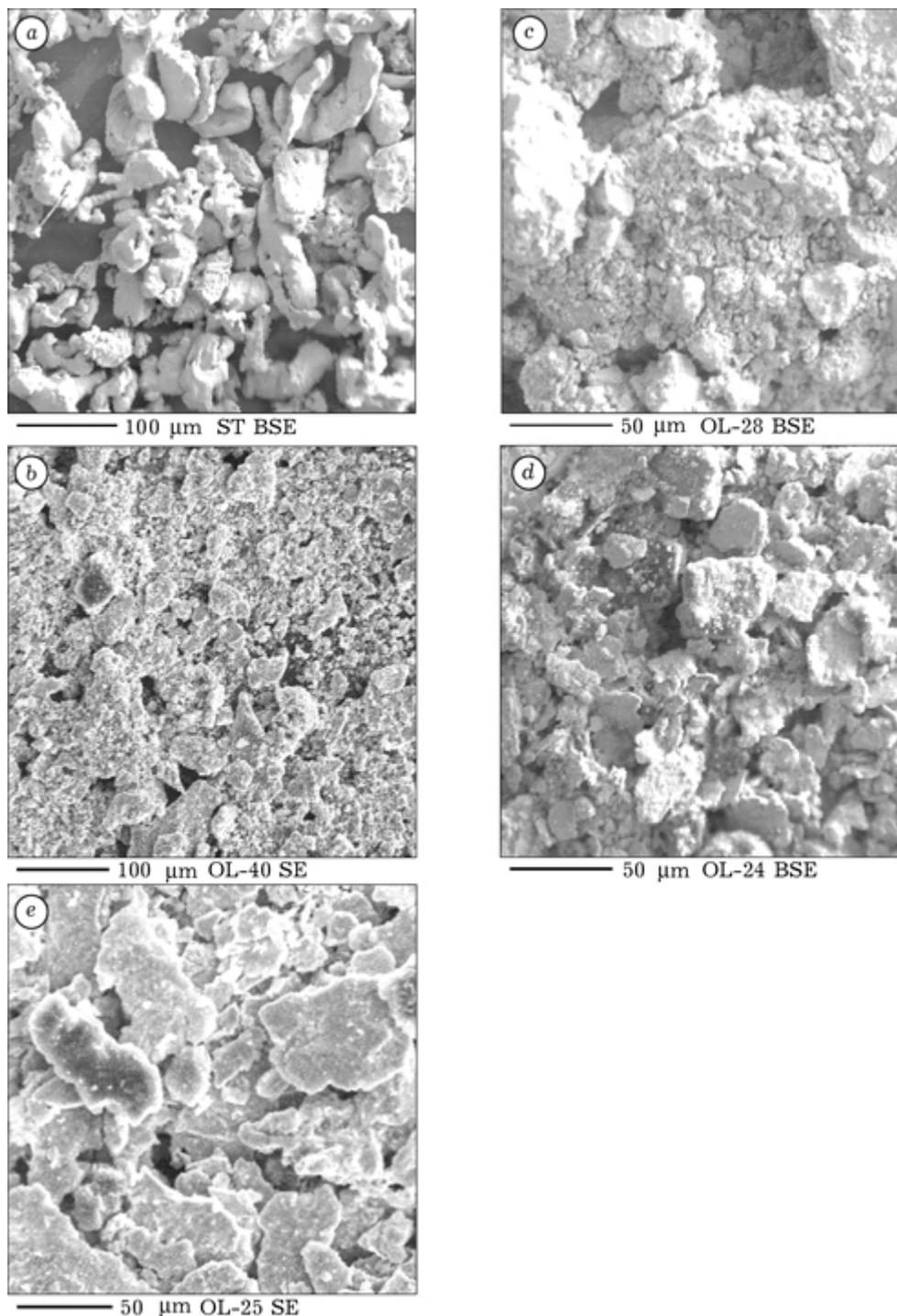


Рис. 4. СЭМ исходного Zr (а) и смеси порошков Zr – графит после механической активации в потоке водорода в течение 15 (б), 85 (в), 110 (г) и 190 мин (д).

ности и в объеме углеродного материала, как в матрице, формируются кристаллы циркония с широким распределением по размерам.

Как следует из данных СЭМ и ПЭМ, размер частиц порошка сначала уменьшается до нескольких нанометров, а затем вновь возра-

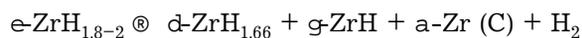
стает до десятков микрометров в зависимости от продолжительности помола. В результате формируется “композитный” материал, состоящий из цирконийсодержащих фрагментов, хаотически распределенных в углеродной матрице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С точки зрения химических превращений, изученный процесс является двустадийным. На первой стадии формируется тетрагональная фаза гидрида циркония $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ по реакции



На второй стадии происходит ее распад на металлический цирконий и фазы гидрида циркония с меньшим содержанием водорода по реакции



Фаза $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ формируется на начальной стадии помола благодаря быстрому подводу газа к свежесформированной поверхности циркония. В течение первых 10–20 мин наблюдается наиболее быстрое измельчение образца, совпадающее с наиболее быстрым поглощением водорода порошком (см. рис. 1). Однако этого времени недостаточно для перемешивания циркония и графита на микроскопическом уровне, необходимом для их взаимодействия. Присутствие углерода на этой стадии способствует более быстрому измельчению образца и стимулирует образование гидрида циркония. Так, удельная поверхность порошка Zr – графит возрастает с 0.6 до 8.7 м²/г, а порошка циркония почти не изменяется (0.4 м²/г) после 15 мин помола в H₂. Степень превращения Zr в $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ составляет ~80 % для смеси Zr – графит и ~50 % для чистого металла. Более длительный помол приводит к увеличению удельной поверхности образца до 25 м²/г, а затем до 58.4 м²/г. Это связано как с хрупким разрушением частиц $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$, так и с влиянием H₂ газовой фазы на увеличение удельной поверхности графита. Было показано, что после 120 мин помола графита в потоке H₂ его поверхность увеличивается с 2 до 175 м²/г. Мы полагаем, что увеличение поверхности образцов происходит в основном за счет увеличения поверхности графита. Согласно [8], углерод с высокой удельной поверхностью обладает высокой внутренней поверхностью. Вероятно, высокая внутренняя поверхность графита обеспечивает доступ H₂ к поверхности Zr-содержащих фрагментов, расположенных в объе-

ме рыхлых углеродных частиц, что стимулирует образование $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$. Образование CH₄ на этой стадии является косвенным доказательством доступности поверхности Zr-содержащих фрагментов [9].

Твердофазное превращение $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2} \rightleftharpoons \delta\text{-ZrH}_{1.66} + \zeta\text{-ZrH} + \alpha\text{-Zr} (\text{C}) + \text{H}_2$ является основным для второй стадии. Разложение гидридов под воздействием механической активации хорошо известно [10, 11]. Особенность изученных нами явлений состоит в том, что разложение происходит в потоке H₂, когда легко формируется $\epsilon\text{-ZrH}_2$ с максимальным содержанием водорода (атомная доля 62.5 %) [12]. Согласно фазовой диаграмме Zr–H, переход $\epsilon\text{-ZrH}_2 \rightleftharpoons \delta\text{-ZrH}_2$ происходит, когда атомная доля водорода в решетке падает с 62.5 до 61.4 %. Он является недиффузионным превращением и связан с освобождением тетраэдрических пустот в решетке $\epsilon\text{-ZrH}_2$, занимаемых водородом. Переход становится более плавным в присутствии примесей, например кислорода [6, 12, 13], который занимает октаэдрические позиции в решетке. В этом случае возникает широкая область сосуществования ϵ - и δ -фаз. Если атомная доля водорода падает до 60 %, система попадает в область существования трех фаз: δ -, ζ (метастабильной) и α -Zr.

В нашем случае необходимое содержание водорода в ϵ -фазе поддерживается, пока поверхность фрагментов, содержащих $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$, доступна для H₂. Если поверхность этих фрагментов заблокирована, содержание водорода в решетке $\epsilon\text{-ZrH}_2$ может уменьшиться. Прекращение образования CH₄ на этой стадии процесса [9] является косвенным подтверждением того, что поверхность частиц действительно заблокирована. Постепенность фазового перехода указывает на присутствие примесей, а именно атомов углерода, занимающих октаэдрические позиции, так же как и атомы кислорода. Вероятно, именно примесные атомы углерода и структурные дефекты обеспечивают устойчивость метастабильной фазы $\zeta\text{-ZrH}$ и существование четырехфазной области ($\alpha\text{-Zr}$, $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$, $\delta\text{-ZrH}_{1.66}$ и $\zeta\text{-ZrH}$), которая отсутствует в фазовой диаграмме Zr–H. Указанный фазовый состав может быть “заморожен”, если механическую активацию прекратить. При ее продолжении превращение

фазы $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ проходит практически до конца (см. рис. 2, кривые 5 и 6).

Вторая стадия процесса инициируется резким изменением в морфологии порошка, а именно укрупнением и уплотнением частиц. Удельная поверхность образцов падает с 58.4 до 1.8 и далее до 0.3 м²/г. Одновременно происходит перемешивание Zr-содержащих фрагментов и графита на микроскопическом уровне. Частицы состоят из тонких (2–8 нм толщиной) хаотически перемешанных Zr-содержащих и углеродных слоев. Можно полагать, что такие частицы представляют собой “замороженное” метастабильное состояние твердого тела, при котором достигается наибольшее взаимодействие твердых поверхностей и, как следствие, внедрение атомов С в решетку $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$. Атомы углерода блокируют доступ водорода к поверхности гидрида и вытесняют атомы водорода из близко расположенных тетраэдрических пустот [13]. Уменьшение содержания водорода инициирует и стимулирует превращение $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$. Небольшое увеличение параметра решетки $a\text{-Zr}$ указывает на то, что атомы углерода внедряются в решетку циркония, продукта превращения $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$.

Резкое уменьшение поверхности графита при длительной механохимической активации в смеси с цирконием вызывает удивление. Известно, что удельная поверхность графита при механической активации сначала возрастает, а затем падает в 2–3 раза по сравнению с максимальным значением при продолжительном (более 3 ч) помоле в стальной мельнице [14]. В нашем случае удельная поверхность образца уменьшилась более чем в 100 раз по сравнению с максимальным значением. Можно предположить, что причиной этого является модифицирование поверхности порошка продуктами взаимодействия графита и активного водорода решетки $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ [9, 15]. Наибольшая концентрация поверхностных соединений, как ожидалось, наблюдается при самом высоком содержании фазы $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$ в образце, что соответствует 85 мин помола. Модифицирование поверхности может влиять на механические свойства всей системы и способствовать “слипанию” слоев графита при длительной механической активации. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе механической активации смеси циркония и графита в потоке водорода можно выделить две стадии:

1) с точки зрения механического воздействия, это стадия формирования высокодисперсного “композитного” материала, рыхлые углеродные частицы которого содержат нанокристаллы цирконийсодержащей фазы; с точки зрения химических превращений, это стадия образования $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$;

2) с точки зрения механического воздействия, это стадия укрупнения и уплотнения частиц “композитного” материала, которые в итоге трансформируются в лентоподобные частицы, содержащие частично окристаллизованные включения цирконийсодержащей фазы; с точки зрения химических превращений, это стадия разложения $\epsilon\text{-ZrH}_{1.8-2}$.

Углерод играет важнейшую роль в химических, фазовых и морфологических превращениях. Однако фазы карбида или карбогидрида циркония не обнаружены.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования, науки и культуры Японии (грант (С) No. 12650692) и Российский фонд фундаментальных исследований (грант 01–03–32803), а также Т. И. Хоменко (ИХФ РАН) за проведение экспериментов по ТПР, Н. Яндер (Институт физической химии Геттингенского университета) за приготовление образцов для ПЭМ и Н. Серебрякову (ИФХ РАН) за проведение экспериментов по Фурье-ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. Calka, J. I. Nikolov and B. W. Ninham, Proc. 2nd Intern. Conf. Struct. Appl. of Mech. Alloying, Vancouver, 1993, p. 189.
- 2 A. Memezawa, K. Aoki and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, A 181, A 182 (1994) 1263.
- 3 A. Calka, *Appl. Phys. Letters*, 89, 13 (1991) 1568.
- 4 A. N. Streletskii, O. S. Morozova, I. V. Berestetskaya and A. B. Borunova, *Mater. Sci. Forum*, 269–272 (1998) 283.
- 5 A. N. Streletskii, O. S. Morozova, I. V. Berestetskaya et al., *Ibid*, 225–227 (1996) 539.
- 6 K. M. Mackay, Hydrogen Compounds of the Metallic Elements, E.& G.N. Spon LTD, London, 1966.
- 7 Т. Я. Косолапова, Карбиды, Металлургия, Москва, 1968.
- 8 Y. Chen, J. FitzGerald, L. T. Chadderton and L. Chaffron, *J. Metastable and Nanocryst. Mater.*, 2–6 (1999) 375.

- 9 O. S. Morozova, A. V. Leonov, T. I. Khomenko and V.N. Korchak, *Ibid.*, 9 (2001) 415.
- 10 В. А. Теплов, В. П. Пилюгин, В. С. Гавико и др., *Физика металлов и металловедение*, 84 (1997) 525.
- 11 O. S. Morozova, A. N. Streletskii, I. V. Berestetskaya, *et al.*, *J. Metastable and Nanocryst. Mater.*, 8 (2000) 429.
- 12 R. L. Beck, *Transaction of the ASM*, 55 (1962) 52.
- 13 Р. А. Андриевский, Я. С. Уманский, *Фазы внедрения*, Наука, Москва, 1977.
- 14 H. Hermann, W. Gruner, N. Mattern *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 269–272 (1998) 193.
- 15 R. Q. Zhang, T. S. Chu, C. S. Lee and S. T. Lee, *J. Phys. Chem.*, B104 (2000) 6761.