

01,11

## Дефекты упаковки и механизмы деформационно-индуцированных превращений ГПУ-металлов (Ti, Mg) при механоактивации в жидких углеводородах

© А.Н. Лубнин, Г.А. Дорофеев, Р.М. Никонова, В.В. Мухалин, В.И. Ладынов

Физико-технический институт УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: qrcad@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2017 г.

В окончательной редакции 20 марта 2017 г.)

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и химического анализа исследована эволюция структуры и субструктуры металлов Ti и Mg с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой при их механоактивации в планетарной мельнице в среде жидких углеводородов (толуол, н-гептан), а также с добавками углеродных материалов (графита, фуллерита, нанотрубок). Изучены термическое поведение и водородоаккумулирующие свойства получаемых механокомпозитов. При механоактивации Ti и Mg наблюдаются деструкция жидких углеводородов, образование метастабильного нанокристаллического карбогидрида титана  $Ti(C,H)_x$  и гидрида магния  $\beta-MgH_2$  соответственно. Механизмы образования  $Ti(C,H)_x$  и  $MgH_2$  при механоактивации являются деформационными и связаны с накоплением дефектов упаковки, образованием гранецентрированной кубической (ГЦК) укладки атомов. Метастабильный  $Ti(C,H)_x$  распадается при температуре 550°C, происходит частичное обратное превращение ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ. Накопление дефектов кристаллического строения (границ нанозерен, дефектов упаковки), деструкция углеводородов и образование механокомпозитов приводят к ускорению последующего гидрирования магния в реакторе Сиверта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00487) и УрО РАН (№ 15-20-2-22).

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45063.015

### 1. Введение

Механоактивация (МА) в высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах является одним из наиболее эффективных методов получения порошков в сильнонеравновесном состоянии (метастабильных нанокристаллических или аморфных фаз) при температурах, близких к комнатной [1]. Релаксация запасенной энергии происходит путем формирования нанокристаллической структуры и фазовых превращений с образованием равновесных или неравновесных фаз. Механизмы механосинтеза связаны с интенсивной пластической деформацией, а также с многократно повторяющимися процессами разрушения и холодной сварки (агломерации) порошковых частиц [1]. Чтобы получить частицы с оптимальной дисперсностью, требуется минимизировать агломерацию. Для этого обычно используют органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Однако в процессе помола возможно загрязнение порошкового образца продуктами деструкции ПАВ и связанное с ним формирование новых фаз. Эффект механохимического взаимодействия металлического порошка и ПАВ используется для получения сплавов и соединений. Елсуков с соавторами [2] одними из первых показали возможность механосинтеза соединений при МА металлов с органическими веществами. Они получили цементит  $Fe_3C$  при МА железа в среде толуола в шаровой планетарной мельнице. Позднее формирование карбидов было показано для других металлов [3–8].

Для механического сплавления как одного из способов интенсивной пластической деформации характерно формирование нанокристаллического состояния в образце [1]. Механизмы пластической деформации наноматериалов активно изучаются в последние десятилетия. Было показано, что нанокристаллические материалы деформируются с помощью механизмов, нехарактерных для обычных крупнокристаллических материалов. При этом возможно протекание деформационно-индуцированных превращений. Генерация частичных дислокаций границами зерен с образованием дефектов упаковки (ДУ) и двойников рассматривается в настоящее время как один из основных механизмов пластической деформации в нанокристаллических материалах [9]. При размере зерна менее 100 nm для релаксации напряжений около границ зерен частичные дислокации вместо полных дислокаций эмитируются и скользят внутрь зерна, обеспечивая условия для деформационного двойникования. Это имеет место даже в нанокристаллических материалах с большой энергией ДУ, т.е. в таких материалах, в которых ДУ и двойники в крупнокристаллическом состоянии обычно не наблюдаются. При этом образуются массивы параллельных равноотстоящих друг от друга частичных дислокаций, т.е. источники дислокаций являются распределенными в границе зерна и эмиссии дислокаций одна за другой из одного места нет. Действие зернограничных источников частичных дислокаций объясняет механизм деформационного двойникования в нанокристаллических материалах. С дру-

гой стороны, поскольку зернограничная дислокация при скольжении в решетке оставляет за собой планарную область с измененной атомной структурой кристалла, распространение массива частичных дислокаций может обеспечить механизм деформационно-индуцированного превращения.

Метод рентгеновской дифракции является одним из основных методов исследования структуры и субструктуры нанокристаллических материалов. Наиболее удобными объектами для изучения влияния ДУ являются металлы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и гранцентрированной кубической (ГЦК) решетками, поскольку для них теория определения ДУ с помощью рентгеновской дифракции разработана наиболее полно [10]. В качестве таковых могут выступать ГПУ-металлы титан и магний, в частности являющиеся перспективными твердотельными аккумуляторами водорода. Титан — один из наиболее сильных карбидо- и гидридообразующих металлов. Гидрид титана  $TiH_2$  ( $\Delta H_f^0 = -123 \text{ kJ/mol}$ ) имеет высокую температуру диссоциации ( $700^\circ\text{C}$ ), а карбид  $TiC$  ( $\Delta H_f^0 = -190 \text{ kJ/mol}$ ) плавится конгруэнтно при  $3073^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что растворимость атомов водорода и углерода в  $\alpha$ -Ti относительно невелика, однако при их совместном растворении она может возрасти в десятки раз [11]. Исследование взаимодействия титана с гептаном при МА было проведено в работах [6,7]. Авторами было показано, что при МА происходит образование термически нестабильной ГЦК-фазы с температурой разложения  $520^\circ\text{C}$ . Следует заметить, что для чистого титана известны две стабильные кристаллические модификации  $\alpha$ -Ti (ГПУ) и  $\beta$ -Ti (ОЦК — объемно центрированная кубическая). В работе [7] предполагается, что образованная в ходе МА титана в гептане ГЦК-структура является прекурсором для образования стабильного карбида. Однако при механосинтезе карбида титана в шаровых мельницах из порошков титана и графита без участия жидких углеводородов образование промежуточной термически нестабильной ГЦК-фазы не наблюдалось [1]. Атомный механизм превращения из ГПУ- в ГЦК-фазу, природа нестабильной ГЦК-фазы и ее поведение в связи с десорбцией водорода не изучены. Нет сравнительных данных по механохимическому взаимодействию Ti с различными жидкими углеводородами.

Магний с водородом образует гидрид в стехиометрическом соотношении 1:2. Для магния наряду с тетрагональным гидридом  $\beta$ - $MgH_2$  известен также метастабильный орторомбический гидрид  $\gamma$ - $MgH_2$ , формирующийся из  $\beta$ - $MgH_2$  при давлениях в несколько гигапаскаль или МА в планетарных мельницах [12,13]. При температурах, близких к комнатной в Mg растворяется всего около 1 ат.% водорода, а растворимость углерода пренебрежимо мала. Известные карбиды  $MgC_2$  ( $\Delta H_f^0 = 87.9 \text{ kJ/mol}$ ) и  $Mg_2C_3$  ( $\Delta H_f^0 = 79.5 \text{ kJ/mol}$ ) являются эндотермическими соединениями и разлагаются при  $T > 660^\circ\text{C}$  [14]. Предварительная МА магния и композитов на его основе является перспективным

методом улучшения водородоаккумулирующих свойств. Однако литературные данные по влиянию МА магния на его водородоаккумулирующие свойства неоднозначны. Было установлено, что предварительное сухое механическое сплавление гидрида магния с графитом улучшает кинетику дегидрирования [15], что связывается авторами со снижением размеров частиц композита. В работе [16] наблюдалось увеличение скорости гидрирования после предварительной МА магния с активированным углем и углеродными нанотрубками, а в работе [17] получен противоположный результат. Было показано, что добавка циклогексана при МА композитов Mg/C улучшает водородоаккумулирующие свойства [18], а добавка бензола [19] или гептана [20] приводит к их ухудшению. В работе [21] установлено, что полученные методом сухой МА механокомпозиты Mg/аморфный углерод в 2.8 раза быстрее поглощают водород, чем полученные аналогичным способом механокомпозиты Mg/графит. Представленные в литературе данные относятся к МА систем Mg/C; жидкие углеводороды в них добавлялись лишь как ПАВ и не являлись основным компонентом.

Целью настоящей работы является исследование эволюции структуры и субструктуры ГПУ-металлов титана и магния при их МА в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице в среде жидких углеводородов (толуол, н-гептан), а также с добавками углеродных материалов (графита, фуллерита, нанотрубок), изучение термического поведения и водородоаккумулирующих свойств получаемых механокомпозитов.

## 2. Методика эксперимента

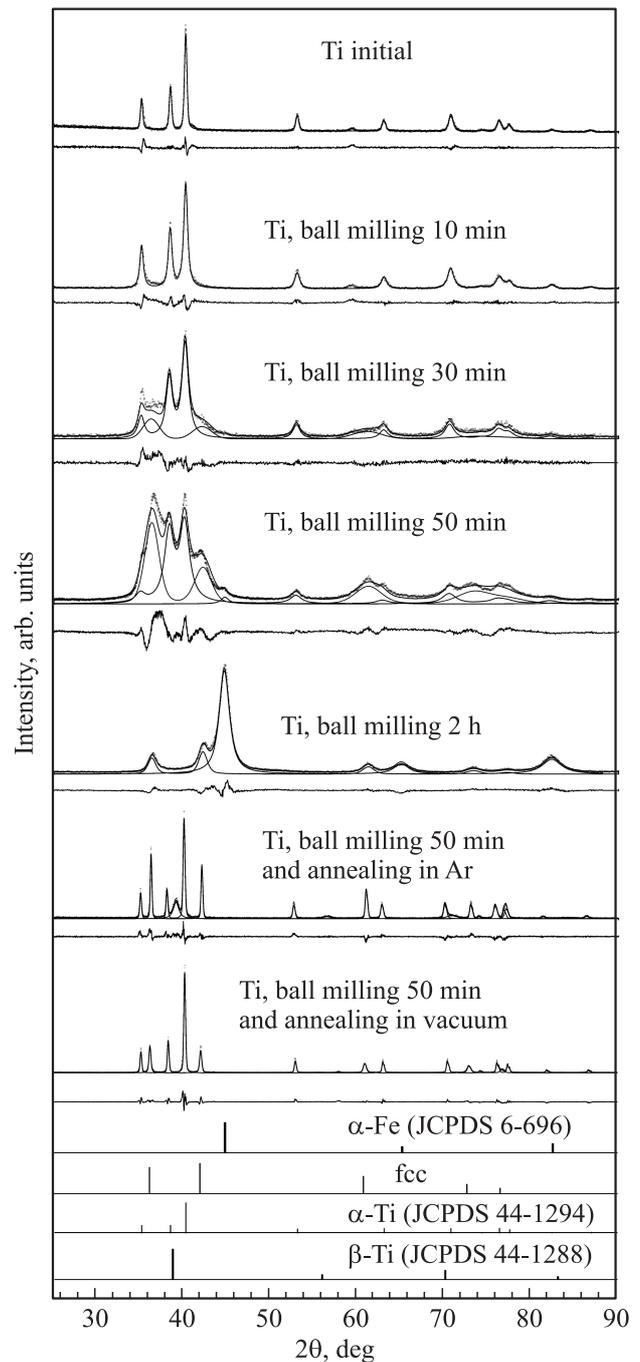
Для проведения экспериментов использовались порошки титана (99.9 wt.%), магния (99.99 wt.%), графита (99.999 wt.%), фуллерита ( $C_{60}$  — 82.2 wt.%,  $C_{70}$  — 14.1 wt.%), углеродных нанотрубок (CNT > 95 wt.%), а также жидкие углеводороды толуол ( $C_6H_5CH_3$ , 99.9 wt.%) и н-гептан ( $C_7H_{16}$ , 99.9 wt.%). МА проводилась в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице „Активатор 2SL“ с водяным охлаждением, скорость вращения платформы составляла  $860 \text{ min}^{-1}$ , материал помольных сосудов — сталь 40X13, шаров — сталь ШХ-15. В помольный сосуд загружалось 10 g Ti или 2 g Mg,  $50 \text{ cm}^3$  жидкого углеводорода и 200 g помольных шаров диаметром 6 mm. С целью изучения термической стабильности титановых механокомпозитов проводился их отжиг в аргоне ( $550^\circ\text{C}$ , 1 h, 0.1 MPa) и вакууме ( $550^\circ\text{C}$ , 1 h,  $10^{-4}$  Pa). Исследование водородоаккумулирующих свойств магниевых композитов проводилось волюметрическим методом путем гидрирования в автоматизированном реакторе Сивертса, аналогичном описанному в [22], (режим:  $200^\circ\text{C}$ , 8 h, 0.18 MPa водорода). Изучение эволюции структуры и субструктуры порошков проводилось методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (монохроматизированное  $CuK_\alpha$ -излучение). Анализ рентгенограмм проводился методом полнопрофильного

анализа Ритвельда с помощью программы TOPAS 4. Плотность ДУ в ГПУ- и ГЦК-кристаллах рассчитывалась по Уоррену [10] путем анализа анизотропного уширения и сдвига рентгеновских рефлексов. В качестве эталона для учета аппаратного уширения рентгеновских рефлексов использовался оксид магния, отожженный при 1600°C по методике [23]. Морфология порошковых частиц и их локальный химический состав исследовались с помощью растрового электронного микроскопа PHILIPS SEM 515. Содержание С, О и Н в металлических порошках определяли на газоанализаторе METAVAK.

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. МА Ti в жидких углеводородах. На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков титана после МА в среде толуола. Видно, что относительно непродолжительная МА (10–30 min) инициирует фазовое превращение ГПУ → ГЦК. Превращение завершается при МА более 50 min и сопровождается накоплением в порошке железа (продукт износа мелющих тел мельницы). Аналогичные превращения наблюдались и при МА титана в гептане. На рис. 1 показано уточнение рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Заметим, что для образцов после МА наблюдается сложность в описании рентгенограмм, связанная с положением и шириной рефлексов и обусловленная присутствием ДУ. Подробный их анализ приведен далее. На рис. 2 представлены результаты расчета параметров решеток фаз, размеров кристаллитов и микроискажений решеток с помощью полнопрофильного анализа. Наблюдающийся в результате МА рост параметров ГПУ-решетки ( $a$  и  $c$ ) и их соотношения ( $c/a$ ) связан с формированием твердого раствора внедрения  $\alpha$ -Ti(C, H). При МА размер кристаллитов ГПУ-фазы снижается до 8 nm, микроискажения решетки при этом возрастают до высоких значений (0.5%). В течение 50 min МА формируется нанокристаллическая (4 nm) ГЦК-фаза с параметром решетки  $a = 0.428$  nm. Заметим, что полученное значение  $a$  ниже, чем известные данные для гидрида TiH<sub>2</sub> (0.4403–0.4445 nm [24]) или карбида TiC (0.43017–0.4328 nm [25]), но при этом оно находится в области значений параметра решетки карбогидридов титана (Ti(C,H) 0.4271–0.4301 nm [26]).

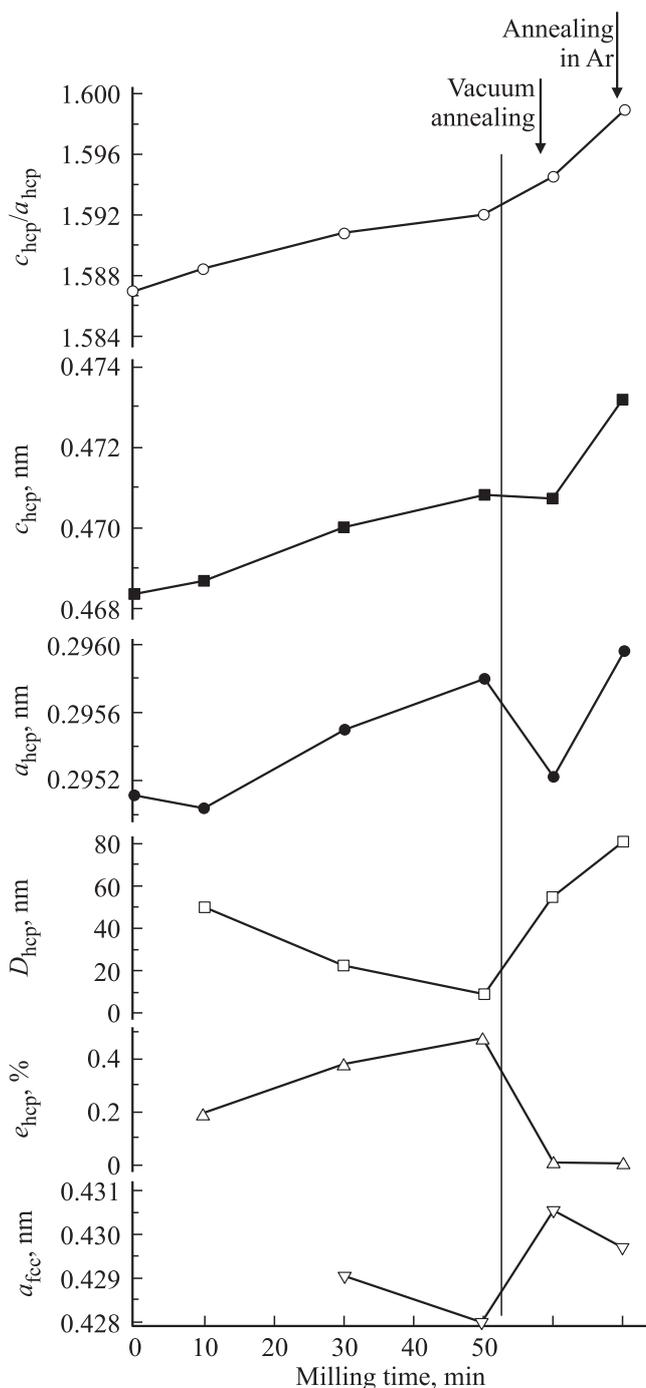
Дополнительную информацию о характере полученных в ходе измельчения фаз дает исследование их термической стабильности. Отметим, что карбид, гидрид и карбогидрид титана являются достаточно термостойкими соединениями [24]. Для исследования термической стабильности образцы после измельчения отжигались в вакууме и в аргоне. Рентгенограммы отожженных порошков представлены на рис. 1. Образец после отжига представляет собой смесь двух фаз на основе титана (ГПУ и ГЦК). Кроме того, на рентгенограммах образцов после отжига в аргоне наблюдаются рефлексы  $\beta$ -Ti. По-видимому,  $\beta$ -фаза сформировалась при нагреве до 550°C благодаря присутствию водорода, который стабилизирует  $\beta$ -Ti, уменьшая температуру его образования до 300°C, и была зафиксирована при охлаждении.



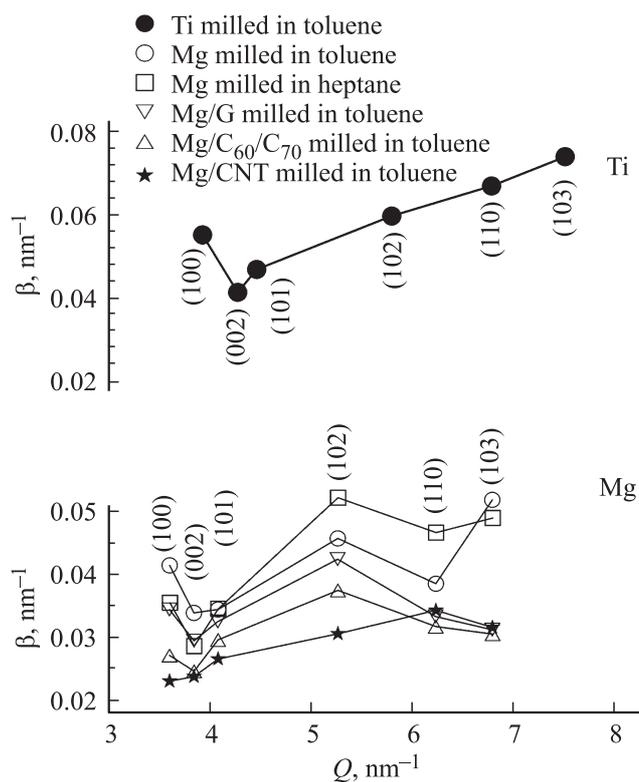
**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков титана после механоактивации в планетарной мельнице в среде толуола и последующих отжигов в аргоне (550°C, 1 h, 0.1 MPa) и вакууме (550°C, 1 h,  $10^{-4}$  Pa).

В результате отжигов происходит снижение интенсивности рефлексов ГЦК-фазы, особенно после вакуумного отжига. Можно предполагать, что разный результат отжигов связан с десорбцией водорода: в условиях вакуума скорость десорбции выше, чем в аргоне. Предположение подтверждается поведением параметров решетки ГПУ-фазы при отжиге (рис. 2). В результате вакуумного

отжига происходит снижение параметров решетки ГПУ-фазы, особенно параметра  $a$ . Снижение параметров свидетельствует о выходе водорода из твердого раствора  $\alpha$ -Ti(C,H). С другой стороны, параметр решеток ГЦК-фаз в результате отжигов возрастает. Полученные величины параметров ГЦК-решеток для образцов после отжигов в



**Рис. 2.** Параметры решеток  $a$ ,  $c$ , размеры кристаллитов  $D$  и микроискажения решеток  $e$  фаз на основе титана, полученных в результате механоактивации титана в планетарной мельнице в среде толуола и последующих отжигов в вакууме ( $550^\circ\text{C}$ , 1 h,  $10^{-4}$  Pa) и аргоне ( $550^\circ\text{C}$ , 1 h, 0.1 MPa).



**Рис. 3.** Зависимости Вильямсона–Холла для порошков после МА в планетарной мельнице в среде жидких углеводородов: титан, МА в толуоле (10 min); магний, МА (4h) в толуоле и гептане и с добавками графита (G), фуллерита ( $C_{60}/C_{70}$ ) и углеродных нанотрубок (CNT).

вакууме ( $a = 0.43051_2$  nm) и аргоне ( $a = 0.42967_1$  nm) лежат в области значений стабильных карбида и карбогидрида титана соответственно. Нижние индексы соответствуют погрешности в последней значащей цифре.

На рис. 3 приведены зависимости Вильямсона–Холла, найденные с использованием отдельных рентгеновских линий. Видно, что для образцов после МА имеется определенная закономерность в значениях уширений линий с различными индексами  $hkl$ , а именно слабое уширение линии (002) и (110) относительно линий (101) и (102). Такая закономерность, согласно теории Уоррена [10], свидетельствует о наличии ДУ в ГПУ-кристалле: линии, для которых  $h - k = 3n \pm 1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) и  $l \neq 0$ , уширяются больше остальных. Путем выделения из физического уширения, которое, как известно, вызвано дисперсностью блоков, микроискажениями решетки и ДУ, физического уширения, связанного только с ДУ, можно определить вероятность (или плотность) ДУ. Для определения физического уширения  $B_{2\theta}$ , вызванного ДУ, в расчет брались рефлексы, чувствительные к ДУ, для которых  $h - k = 3n \pm 1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) и  $l \neq 0$ , в то время как в качестве стандарта (рефлексов сравнения) были взяты рефлексы, не чувствительные к ДУ, т.е. с индексами  $h - k = 3n$  или  $l = 0$ : (002) и (110). Расчет вероятностей (доли дефектных атомных плоскостей)

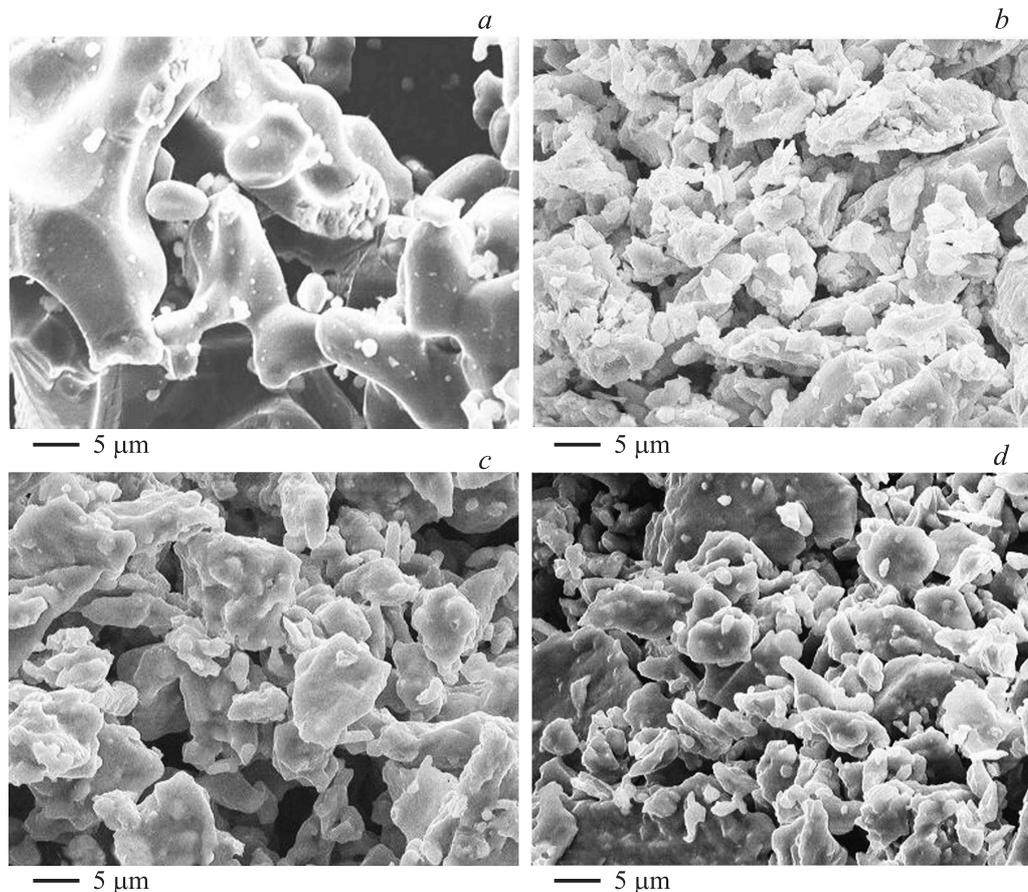
**Таблица 1.** Результаты расчета деформационных ДУ ( $\alpha$ ) и ДУ роста ( $\beta$ ) для ГПУ-металлов, помолотых в планетарной мельнице в среде жидких углеводородов, а также с добавками графита (G), фуллерита (C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>), углеродных нанотрубок (CNT)

Образец, среда помола	Физическая ширина рефлексов 2 $\theta$ , обусловленная ДУ, deg				Плотность ДУ, %	
	(002)	(101)	(102)	(101)	$\alpha$	$\beta$
Ti, толуол (10 min)	0	0.11	0.10	0	1.5	-0.7
Mg, толуол (5 h)	0	0.142	0.37	0	1.2	1.6
Mg, гептан (4 h)	0	0.117	0.296	0	1.0	1.3
Mg/G, толуол (4 h)	0	0.127	0.20	0	1.6	-0.05
Mg/C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub> , толуол (4 h)	0	0.127	0.20	0	1.6	-0.05
Mg/CNT, толуол (4 h)	0	0.072	0.12	0	0.8	0.05

**Таблица 2.** Результаты химического анализа металлических порошков после механоактивации в среде толуола и гептана

Образец, способ получения	[H], at.%	[C], at.%	[O], at.%	[M]*, at.%	[H]/[C]	[H]/[M]
Ti, толуол (50 min)	11.3	10.6	1.4	76.7	1.1	0.14
Ti, толуол (50 min) + отжиг в аргоне	9.3	9.4	2.3	79.0	1.0	0.12
Ti, толуол (50 min) + отжиг в вакууме	0.8	8.7	2.5	88	0.09	0.009
Mg + толуол (4 h)	25.1	18.1	4.90	51.90	1.4	0.48
Mg, гептан (4 h)	26.6	2.2	0.03	71.17	12	0.37
Mg, толуол (4 h) + гидрирование	50.5	14.1	2.58	32.82	3.6	1.53
Толуол	53	47	—	—	1.1	—
Гептан	70	30	—	—	2.3	—

\* [M] = 100 - [H] - [C] - [O].

**Рис. 4.** Изображения в растровом электронном микроскопе порошков титана. *a* — исходный, *b* — МА (50 min) в толуоле, *c* — МА (50 min) в толуоле + отжиг в аргоне (550°C, 1 h, 0.1 MPa), *d* — МА (50 min) в толуоле + отжиг в вакууме (550°C, 1 h, 10<sup>-4</sup> Pa).

деформационных ДУ ( $\alpha$ ) и ДУ роста ( $\beta$ ) проводился путем решения следующей системы уравнений [10]:

$$B_{2\theta} = (360/\pi^2) \operatorname{tg} \theta |l|(d/c)^2 (3\alpha + 3\beta) \quad \text{для рефлекса } (102), l \text{ четное,} \quad (1)$$

$$B_{2\theta} = (360/\pi^2) \operatorname{tg} \theta |l|(d/c)^2 (3\alpha + \beta) \quad \text{для рефлекса } (101), l \text{ нечетное.} \quad (2)$$

Результаты расчета вероятности ДУ для ГПУ-фаз представлены в табл. 1. Заметим, что при расчетах ДУ по Уоррену  $\beta$  часто принимает отрицательные значения [27,28]. Тогда полагают, что  $\beta = 0$ , т.е. отсутствие ДУ роста.

Деформационные ДУ приводят к анизотропному сдвигу дифракционных рефлексов ГЦК-кристаллов. Расчет  $\alpha$  основывается на анализе смещения рефлексов относительно эталона, не содержащего ДУ. Для снижения ошибок определения положения рефлексов и увеличения точности расчета вычислялось относительное смещение пары наиболее интенсивных соседних рефлексов (111) и (002) образца после МА относительно таковых для эталона. Эталоны для расчета  $\alpha$  были получены отжигом в аргоне помолотых образцов при температуре 550°C.

Для расчета использовалось соотношение [10]

$$\Delta(2\theta_{002} - 2\theta_{111}) = \frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\operatorname{tg} \theta_{002}^{\text{standard}}}{2} + \frac{\operatorname{tg} \theta_{111}^{\text{standard}}}{4} \right), \quad (3)$$

где  $\theta$  — положение рентгеновских рефлексов,  $\Delta(2\theta_{002} - 2\theta_{111}) = (2\theta_{002} - 2\theta_{111}) - (2\theta_{002} - 2\theta_{111})^{\text{standard}}$ . Для ГЦК-фазы, полученной путем МА в толуоле в течение 50 min,  $2\theta_{(002)} = 41.98^\circ$  и  $2\theta_{(111)} = 36.50^\circ$ . В свою очередь для эталона  $2\theta_{(002)}^{\text{standard}} = 41.060^\circ$  и  $2\theta_{(111)}^{\text{standard}} = 36.201^\circ$ . Расчет показал, что  $\alpha = 9\%$ . Как видно, финальная ГЦК-фаза имеет высокую плотность ДУ.

На рис. 4 приведены характерные микрофотографии порошков титана после МА и отжигов. Исходный порошок титана имеет дендритную форму частиц, размеры порошковых частиц составляют 10–30  $\mu\text{m}$ . В результате МА титана формируются камневидные частицы. В результате низкотемпературного отжига при 550°C происходит некоторый рост размеров порошковых частиц, т.е. их спекание (рис. 4, *c* и *d*). Рентгеновские энергодисперсионные спектры порошков титана после МА (рис. 5) содержат помимо линий пики углерода и кислорода.

В табл. 2 представлены результаты химического анализа порошков титана после МА и отжигов. Видно, что в результате МА порошки насыщаются водородом, углеродом и кислородом. Присутствие кислорода обусловлено взаимодействием помолотого порошка с атмосферой при выгрузке. Атомное соотношение  $[\text{H}]/[\text{C}]$  в помолотых порошках близко к таковому для толуола. Для помолотых порошков титана в гептане атомное соотношение было  $[\text{H}]/[\text{C}] = 2.5$ , что близко к соотношению для гептана ( $[\text{H}]/[\text{C}] = 2.3$ ). Полезно сравнить химический состав полученных композитов с составом

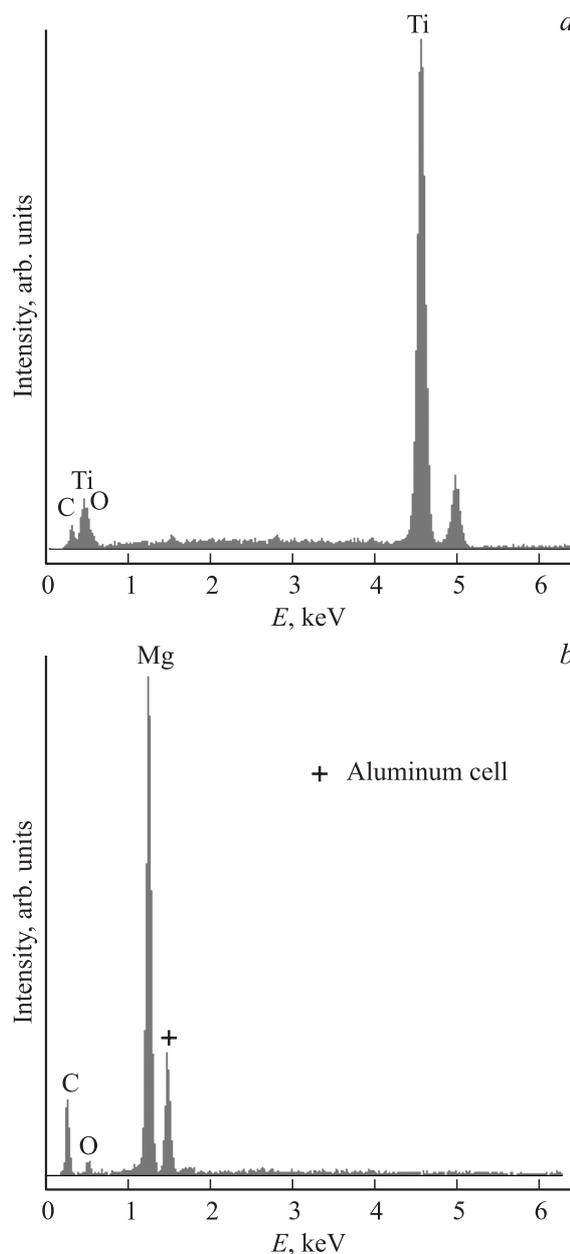


Рис. 5. Энергодисперсионные рентгеновские спектры порошков после механоактивации в планетарной мельнице в среде толуола. *a* — титан, 50 min, *b* — магний, 4 h.

близких по структуре стабильных ГЦК-карбогидридов титана. Состав порошка после МА в течение 50 min можно записать в виде  $\text{TiC}_{0.14}\text{H}_{0.14}$  ( $a = 0.428_1 \text{ nm}$ ). Близкий по структуре (параметру решетки) известный стабильный карбогидрид имеет следующий состав [11]:  $\text{TiC}_{0.45}\text{H}_{0.22}$  ( $a = 0.427 \text{ nm}$ ). Таким образом, в результате МА титана в жидких углеводородах происходит формирование углерод- и водородсодержащих фаз, причем полученная в ходе МА ГЦК-фаза на основе титана имеет недостаток атомов внедрения.

3.2. МА Mg в жидких углеводородах. На рис. 6 представлены рентгеновские дифрактограммы

**Таблица 3.** Параметры решеток  $a, c$ , размеры кристаллитов  $D$  и микроискажения решеток  $e$  фаз на основе магния, полученных в результате помолы (4h) в планетарной мельнице в среде толуола и гептана и с добавками (5 wt.%) углеродных материалов: графита (G), фуллерита ( $C_{60}/C_{70}$ ), углеродных нанотрубок (CNT) и последующего гидрирования (200°C, 8 h, 0.18 MPa)

Образец, способ получения	Фаза	$a$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$D$ , nm	$e$ , %
Mg исходный	ГПУ	0.32086 <sub>2</sub>	0.52092 <sub>2</sub>	1.624	> 100	0.00 <sub>1</sub>
Mg, толуол	ГПУ	0.32096 <sub>3</sub>	0.52103 <sub>6</sub>	1.623	30 <sub>10</sub>	0.10 <sub>5</sub>
Mg, гептан	ГПУ	0.32108 <sub>4</sub>	0.52113 <sub>5</sub>	1.623	70 <sub>15</sub>	0.16 <sub>9</sub>
Mg/G, толуол	ГПУ	0.32127 <sub>6</sub>	0.52114 <sub>9</sub>	1.622	60 <sub>10</sub>	0.17 <sub>9</sub>
Mg/ $C_{60}$ , толуол	ГПУ	0.32109 <sub>7</sub>	0.5209 <sub>1</sub>	1.622	60 <sub>15</sub>	0.09 <sub>5</sub>
Mg/CNT, толуол	ГПУ	0.32104 <sub>4</sub>	0.52102 <sub>6</sub>	1.623	70 <sub>10</sub>	0.08 <sub>5</sub>
Mg исходный + гидрирование	ГПУ	0.32084 <sub>1</sub>	0.52095 <sub>1</sub>	1.624	> 100	0.00 <sub>1</sub>
Mg, гептан + гидрирование	ГПУ	0.32099 <sub>5</sub>	0.52108 <sub>9</sub>	1.623	80 <sub>20</sub>	0.2 <sub>1</sub>
Mg/CNT, толуол + гидрирование	ГПУ	0.32111 <sub>5</sub>	0.52117 <sub>8</sub>	1.623	80 <sub>20</sub>	0.11 <sub>5</sub>
Mg, толуол + гидрирование	ОЦТ	0.4517 <sub>1</sub>	0.3022 <sub>1</sub>	0.669	> 100	0.00 <sub>1</sub>
Mg/ $C_{60}/C_{70}$ , толуол + гидрирование	ОЦТ	0.4520 <sub>2</sub>	0.3021 <sub>1</sub>	0.668	> 100	0.00 <sub>1</sub>
Mg/CNT, толуол + гидрирование	ОЦТ	0.4518 <sub>1</sub>	0.3021 <sub>1</sub>	0.669	> 100	0.00 <sub>1</sub>

Примечание. Нижний индекс соответствует погрешности в последней значащей цифре.

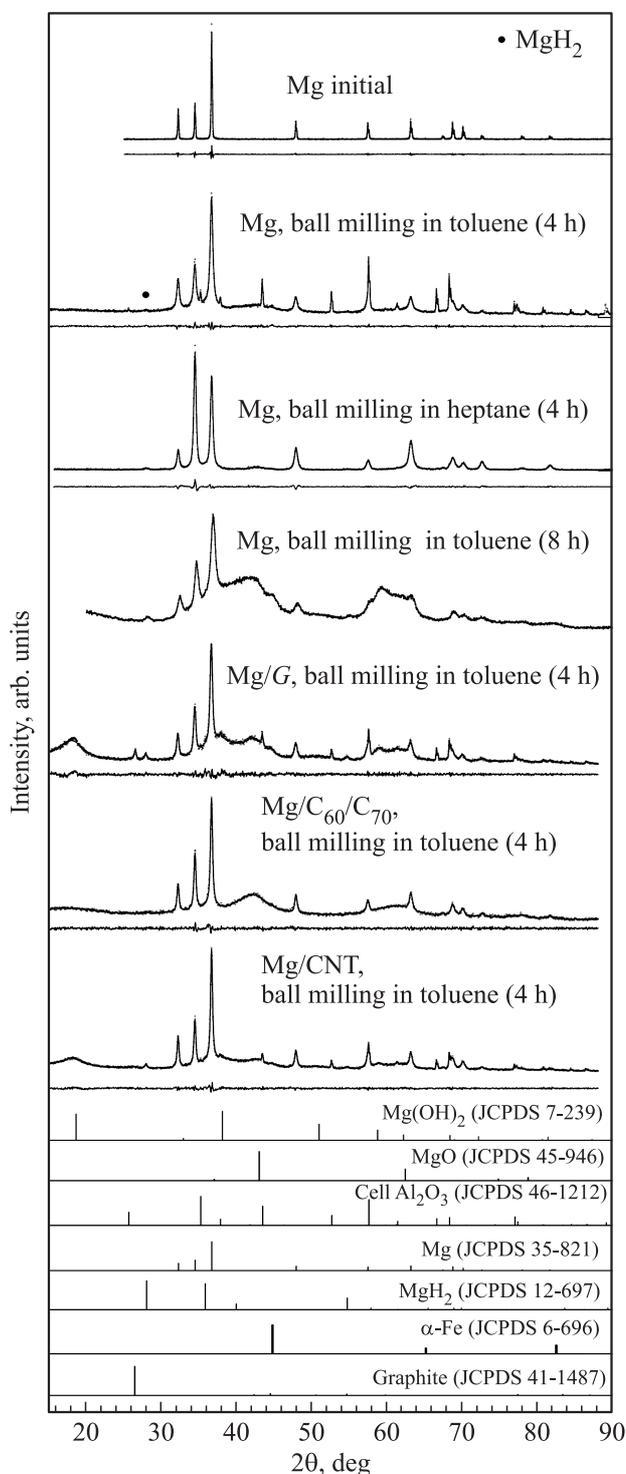
порошков магния после МА в среде толуола и гептана. Как видно, после 4h МА наблюдается появление новых фаз: тетрагонального гидроксида  $\beta\text{MgH}_2$  (объемно центрированная тетрагональная (ОЦТ) подрешетка Mg), кубического оксида MgO. По всей видимости, MgO формируется в результате взаимодействия образца с атмосферой при выгрузке из мельницы. Дальнейшая МА в течение 8 h не приводит к кардинальному росту доли  $\beta\text{-MgH}_2$ , а лишь увеличивает количество MgO. Введение до начала МА углеродных добавок (графита,  $C_{60}/C_{70}$ , CNT) в порошок магния в количестве 5 wt.% приводит к увеличению интенсивности рефлексов MgO. Кроме того, при МА с графитом и CNT формируется и гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Большая разница наблюдается при МА магния с добавками графита и  $C_{60}/C_{70}$ . Из дифрактограмм (рис. 6) видно, что при использовании добавки графита выход гидроксида при МА больше, чем при добавлении  $C_{60}/C_{70}$ . Причины этого рассмотрены далее. Результаты расчета рентгеновских дифрактограмм представлены в табл. 3. Как видно, в ходе МА происходит рост параметров ГПУ-решетки магния, что можно связать с образованием твердого раствора  $\alpha\text{-Mg}(\text{H})$ . Размер кристаллитов магния снижается в результате МА до 30–80 nm, микроискажения возрастают до 0.08–0.17%. Из табл. 3 видно, что дополнительное введение углеродных материалов приводит к меньшему снижению размеров кристаллитов Mg и меньшему накоплению ДУ, чем без углеродных добавок. По всей видимости, это обусловлено действием углеродных материалов как инертной добавки, инертного разбавителя, понижающего уровень механического воздействия на металл.

На рис. 3 приведены зависимости Вильямсона–Холла для механокомпозигов на основе магния, найденные с использованием отдельных рентгеновских рефлексов. Видно, что, как и в случае, титана имеется характерная закономерность в уширениях рефлексов, свидетельствующая о присутствии ДУ.

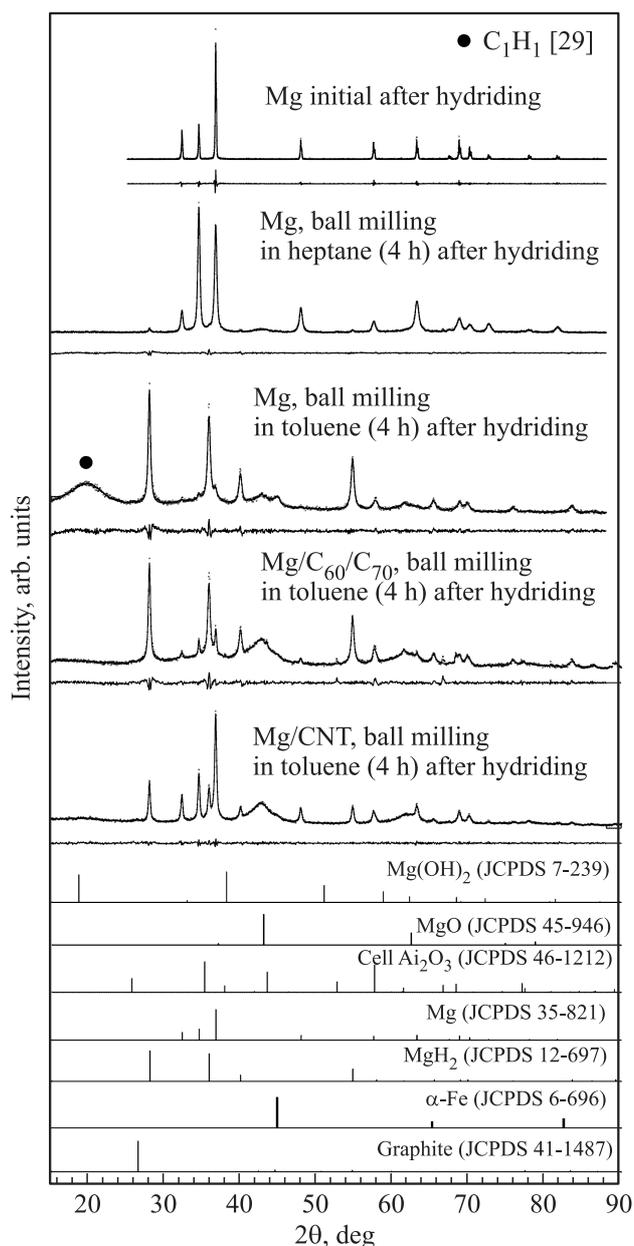
Результаты расчета деформационных ДУ ( $\alpha$ ) и ДУ роста ( $\beta$ ) представлены в табл. 1. Наибольшая плотность ДУ ( $\alpha + \beta$ ) создается при МА в толуоле без введения углеродных добавок.

Полученные механокомпозигов на основе магния, несомненно, представляют интерес как твердотельные аккумуляторы водорода. Для изучения кинетики абсорбции водорода проводился их отжиг в атмосфере водорода в реакторе Сивертса. Рентгеновские дифрактограммы механокомпозигов после гидрирования представлены на рис. 7. Как видно, в результате отжига в водороде исходного и помолотого в гептане магния формирования гидридов не наблюдается. Параметры решеток  $a$  и  $c$  ГПУ-фаз при этом остаются неизменными. Напротив, магний, помолотый в толуоле, практически полностью гидрируется до  $\beta\text{-MgH}_2$ . Параметры решетки полученного  $\beta\text{-MgH}_2$  (табл. 3) хорошо согласуются со справочными данными JCPDS 12-697 ( $a = 0.4517$  nm,  $c = 0.3021$  nm). Другая особенность дифрактограммы данного образца — наличие широкого рефлекса при  $2\theta = 19.8^\circ$ . Заметим, что этот рефлекс, как видно из дифрактограммы, не может быть приписан к  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ввиду другого положения угла дифракции, отсутствия на дифрактограмме второго интенсивного рефлекса  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $38.05^\circ$ . Исчезновение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  обсуждается далее. Согласно литературным данным, положение наиболее интенсивного рефлекса графита соответствует  $2\theta = 26.4^\circ$  (JCPDS 41-1487). В работе [29] показано, что присутствие водорода, а именно образование гидрографита состава  $\text{C}_1\text{H}_1$ , приводит к значительному расширению гексагональной решетки графита и смещению рентгеновских рефлексов. Параметры решетки  $a$  и  $c$  при этом возрастают на 2.4 и 42.0% соответственно, наиболее интенсивный рентгеновский рефлекс (002) смещается влево к  $19^\circ$  [29]. В связи с этим наличие широкого рефлекса на дифрактограмме при  $19.8^\circ$  следует трактовать как присутствие аморфного (или рентгеноаморфного)

водородсодержащего углерода с составом, близким к  $C_1H_1$ . По всей видимости, его формирование является результатом химических превращений при МА и последующем гидрировании. Отсутствие на рентгенограммах



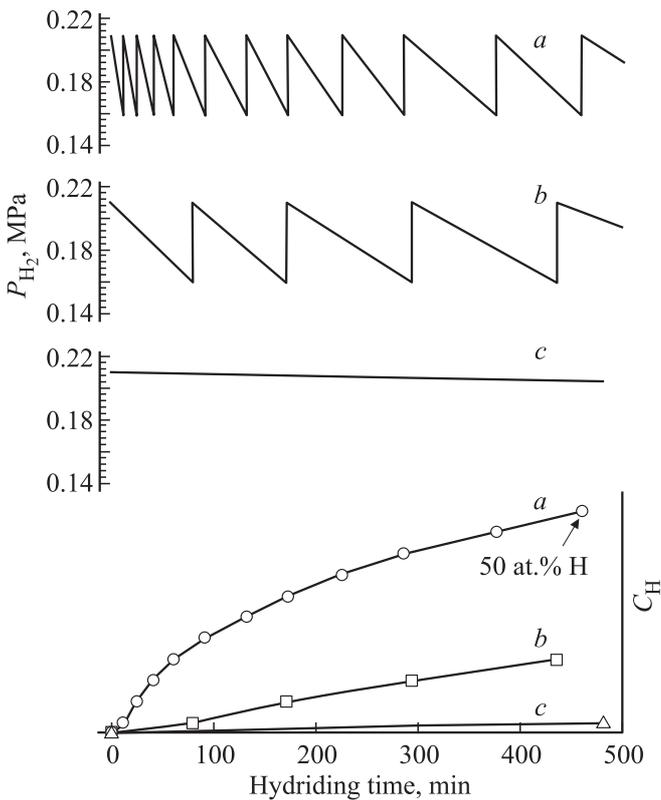
**Рис. 6.** Рентгеновские дифрактограммы порошков магния после механоактивации в планетарной мельнице в среде толуола и гептана и с добавкой (5 wt.%) углеродных материалов: графита (G), фуллерита ( $C_{60}/C_{70}$ ), углеродных нанотрубок (CNT).



**Рис. 7.** Рентгеновские дифрактограммы порошков магния после механоактивации в планетарной мельнице в среде толуола и гептана с добавкой (5 wt.%) углеродных материалов фуллерита ( $C_{60}/C_{70}$ ), углеродных нанотрубок (CNT) и последующего гидрирования ( $200^\circ C$ , 8 h, 0.18 MPa).

гидрированных образцов рефлексов  $Mg(OH)_2$  связано с его разложением на  $MgO$  и  $H_2O$  в ходе гидрирования.

Добавление  $C_{60}/C_{70}$  и CNT к Mg при МА понижает выход  $\beta$ - $MgH_2$  при гидрировании. На рис. 8 показаны мониторинг давления (пилообразные кривые) и кинетические кривые насыщения при гидрировании для трех характерных случаев: высокий, средний и низкий выход гидроксида магния. Самая большая скорость гидрирования магния наблюдалась после предварительной МА в среде толуола без добавок углеродных материалов.



**Рис. 8.** Мониторинг давления водорода  $P_{H_2}$  в аппарате Сивертса и рост концентрации водорода  $C_H$  в образце при гидрировании ( $200^\circ\text{C}$ , 8 h, 0.18 МПа) порошков магния. *a* — предварительная МА (4 h) в толуоле, *b* — МА (4 h) в толуоле с фуллеритом ( $C_{60}/C_{70}$ ), *c* — МА (4 h) в гептане.

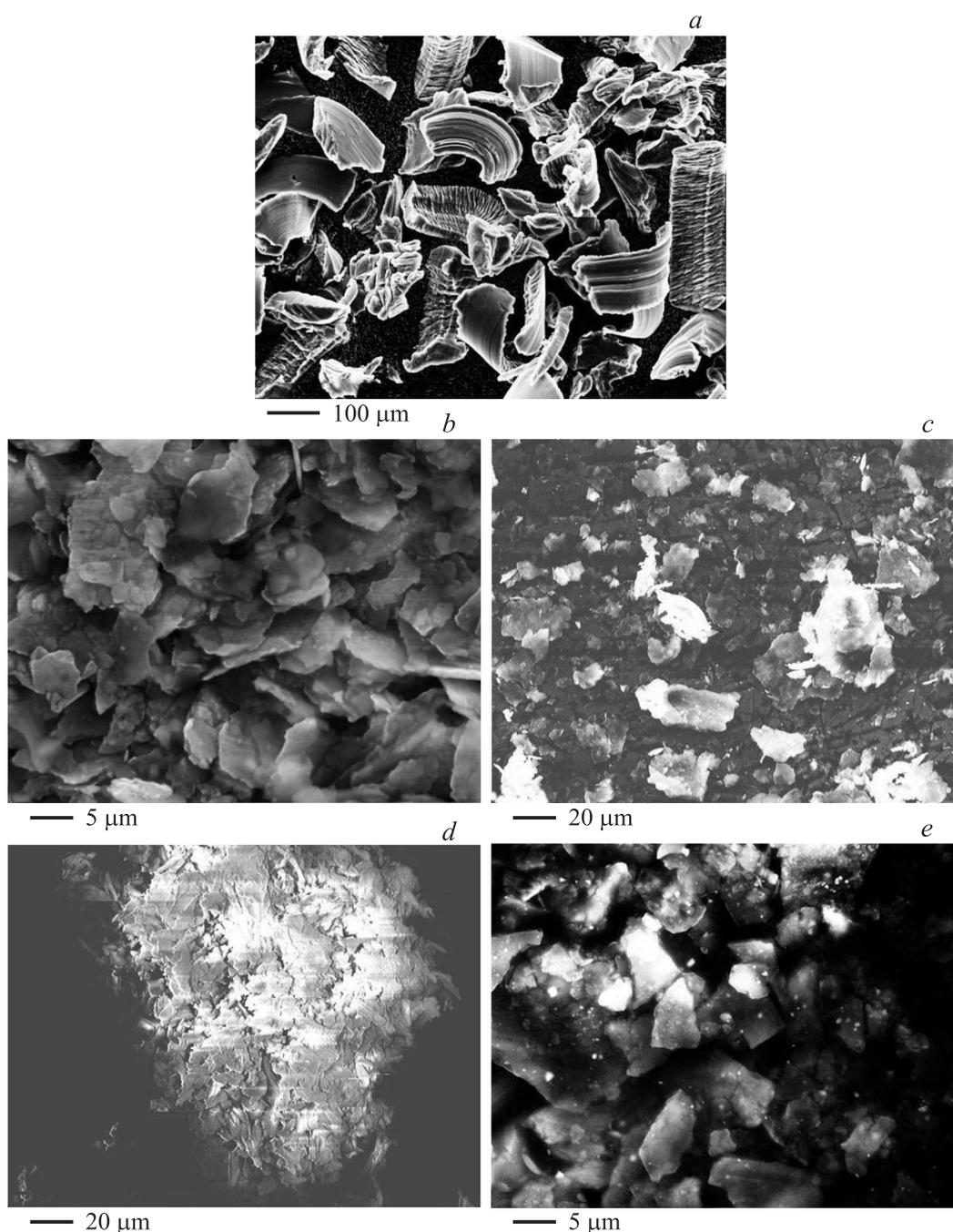
Из приведенных данных видно, что чем выше уровень дефектности структуры металла (протяженность границ зерен, микроскажения решетки, плотность ДУ), тем выше скорость гидрирования в реакторе Сивертса.

На рис. 9 показаны частицы исходного порошка магния в растровом электронном микроскопе. Видно, что частицы представляют собой микроскопическую стружку размером  $100\text{--}200\ \mu\text{m}$ . После МА магния в толуоле размер частиц снизился до  $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ , частицы порошка приняли пластинчатую форму. Сильное различие морфологии частиц наблюдалось для порошков, помолотых в толуоле с добавкой графита и  $C_{60}/C_{70}$  (рис. 9, *c* и *d*). Присутствие графита приводит к более тонкому диспергированию магния, а МА с  $C_{60}/C_{70}$  приводит, наоборот, к образованию крупных агломератов. В этом, по всей видимости, заключается основная причина более высокого выхода  $\beta\text{-MgH}_2$  при МА магния с графитом. В результате отжига в водороде в реакторе Сивертса морфология порошковых частиц существенно не изменилась (рис. 9, *e*).

Типичные рентгеновские энергодисперсионные спектры порошков магния после МА показаны на рис. 5. Как видно, полученные в ходе МА образцы содержат помимо металла еще углерод и кислород.

Как показал химический анализ (табл. 2), в результате МА магния в толуоле формируется композит с атомным соотношением Н/С, близким к соотношению в органической жидкости. В то же время при МА в гептане образец насыщается в основном водородом. Гидрирование в аппарате Сивертса магния, предварительно помолотого в толуоле, приводит к практически полному превращению в  $\beta\text{-MgH}_2$ .

Рассмотрим вопрос о возможных механизмах фазовых превращений при помоле титана и магния в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Как показано выше, при МА титана и магния накапливаются деформационные ДУ. Прежде всего отметим, что ГПУ и ГЦК плотноупакованные структуры очень близки. Например, они имеют одинаковое размещение атомов в плотноупакованных плоскостях, одинаковые координационные числа вплоть до второй координационной сферы. Типичным дефектом в ГЦК- и ГПУ-структурах, возникающим при деформации, является ДУ — нарушение правильного чередования плотноупакованных атомных плоскостей. Поскольку в идеальных структурах может быть только два типа чередования плотноупакованных плоскостей ( $ABABAB\dots$  в ГПУ и  $ABCABC\dots$  в ГЦК), ДУ в ГПУ-кристалле является локальной областью с ГЦК-укладкой, и наоборот [30]. Превращения ГПУ  $\leftrightarrow$  ГЦК хорошо известны в некоторых металлах (Co, Ca, Sc, La, Cs), являются сдвиговыми превращениями мартенситного типа, и зародышами новой фазы в них являются ДУ [30]. Их важнейшей характеристикой, определяющей вероятность образования, является энергия дефекта упаковки (ЭДУ). У  $\alpha\text{-Ti}$  и Mg она высока и составляет  $310$  и  $125\ \text{mJ/m}^2$  соответственно [31], в то время как у Co, например, она равна  $16\ \text{mJ/m}^2$ . Вероятно, благодаря высокой ЭДУ превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК в Ti и Mg не наблюдается в крупнокристаллическом состоянии и при обычных деформациях. Однако в работе [32] в алюминии (ГЦК-решетка), у которого ЭДУ также высокая, после шарового измельчения при криогенных температурах наблюдались аномально широкие ДУ (в  $1.5\text{--}11$  раз шире, чем в крупнозернистом алюминии), что было объяснено влиянием нанокристаллического состояния. Теоретический анализ [33] показал, что к возрастанию ширины ДУ приводит не непосредственно малый размер зерна, а высокий уровень упругих напряжений в наноструктурах, полученный при интенсивной пластической деформации. Один из основных механизмов пластической деформации в нанокристаллических материалах — генерация частичных дислокаций границами зерен с образованием ДУ и двойников, причем образование и распространение массивов параллельных равноотстоящих друг от друга частичных дислокаций может привести к деформационно-индуцированному превращению. Следует заметить, что наличие примесей внедрения, увеличивающих параметр решетки, приводит к понижению ЭДУ [33], а значит, к облегчению образования ДУ. Кроме того, отметим, что в работах [34,35] в рамках термодинамической модели, учитывающей наличие внутреннего

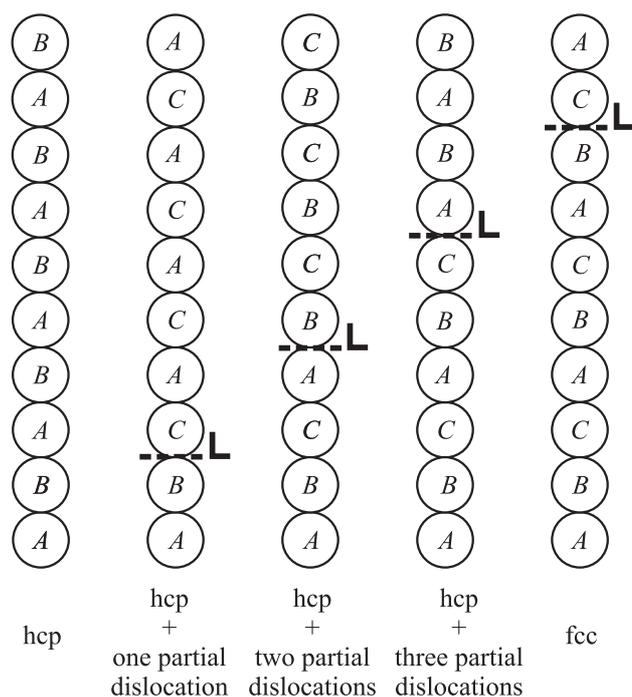


**Рис. 9.** Изображения в растровом электронном микроскопе порошков магния: *a* — исходный, *b* — МА (4h) в толуоле, *c* — (МА 4h) в толуоле с добавкой графита, *d* — МА (4h) в толуоле с добавкой фуллерита ( $C_{60}/C_{70}$ ), *e* — МА (4h) в толуоле + гидрирование ( $200^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 0.18 МПа).

давления в нанокристаллитах, показано, что уменьшение их размеров в  $\alpha\text{-Ti}$  до нескольких нанометров должно стабилизировать ГЦК-структуру в титане при комнатной температуре, т.е. формирование для титана нанокристаллического состояния облегчает фазовое превращение ГПУ–ГЦК при комнатной температуре. Накопление ДУ в ГПУ-титане при МА в н-гептане и образование на их основе ГЦК-фазы предполагались в работе [7]. Однако подтверждения накопления ДУ в ГПУ-титане в ходе МА,

т.е. подтверждения данного механизма превращения ГПУ–ГЦК, авторами найдено не было. В то же время в работе [36] показано, что генерирование ДУ является основным механизмом превращения ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК при сухом шаровом измельчении кобальта.

Схематично атомный механизм деформационно-индуцированного превращения ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК для титана, реализуемый за счет скольжения в теле нанозерна массивов параллельных равноотстоящих друг от друга частичных



**Рис. 10.** Схема механизма преобразования ГПУ–ГЦК за счет скольжения частичных дислокаций на каждой второй базовой плоскости ГПУ. Каждая частичная дислокация производит замену атомных слоев A на C, C на B и B на A.

дислокаций, показан на рис. 10. ГЦК-фаза на основе титана является метастабильным карбогидридом титана  $Ti(C,H)_x$  с высокой плотностью деформационных ДУ и недостатком атомов внедрения по сравнению со стабильными карбогидридами титана. Она распадается при относительно невысокой температуре отжига ( $550^\circ C$ ): происходит частичное обратное фазовое превращение ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ. Этот процесс обусловлен релаксацией дефектов (уменьшением доли границ зерен за счет роста размеров кристаллитов, снижением микроискажений решетки и вероятности деформационных ДУ). Для магния мы не наблюдаем накопления ГЦК-фазы, что связано с ее нестабильностью. В то же время ДУ, образованные в ходе МА в ГПУ-матрице, являются областями с ГЦК-укладкой. Можно полагать, что формирование  $\beta$ - $MgH_2$ , а точнее ОЦТ подрешетки магния, идет путем деформации ГЦК-атомной укладки. Роль водорода при этом заключается в стабилизации ОЦТ-подрешетки. Геометрия этого превращения, по всей видимости, аналогична геометрии бездиффузионного (мартенитного) превращения ГЦК  $\rightarrow$  ОЦТ, которое широко наблюдается в сталях и сплавах [37]. Так, согласно классическим представлениям, развитым Бейном [37], переход ГЦК  $\rightarrow$  ОЦТ можно рассматривать как сжатие ГЦК-решетки на 20% вдоль направления [001] и расширение на 12% вдоль направлений [110] и  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . В качестве дополнительного довода в пользу деформационного механизма наблюдаемых превращений можно

еще раз сослаться на результаты работы [36], где было показано, что при МА кобальта в шаровой планетарной мельнице основным механизмом фазового превращения ГПУ–ГЦК является накопление ДУ. Таким образом, механизмы образования  $Ti(C,H)_x$  и  $\beta$ - $MgH_2$  при МА Ti и Mg в жидких углеводородах тесным образом связаны с накоплением ДУ и являются деформационными.

Приведенный анализ атомного соотношения  $[H]/[C]$  в механокомпозитах показывает, что деструкция углеводородов при МА может быть как полной (системы Ti–толуол и Mg–толуол), так и частичной (Mg–гептан).

Предварительная МА магния в толуоле приводит к значительному ускорению последующего гидрирования. Это обусловлено накоплением дефектов кристаллического строения в металлической матрице, являющихся каналами для диффузии водорода, а также деструкцией жидких углеводородов с формированием магний-углеродных механокомпозитов. Введение при МА дополнительных углеродных материалов в количестве 5 wt.% понижает результирующий уровень дефектов в металлической матрице и скорость последующего гидрирования.

#### 4. Заключение

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроспектрального анализа и химического анализа исследованы кинетика и механизмы фазовых превращений, происходящих при механоактивации в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице ГПУ-металлов титана и магния в среде жидких углеводородов (толуол, н-гептан), а также с добавками углеродных материалов (графит, фуллерит, нанотрубки), изучено термическое поведение и водородоаккумулирующие свойства получаемых механокомпозитов.

На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. При механоактивации Ti и Mg в жидких углеводородах происходит деструкция жидких углеводородов, образование механокомпозитов  $M-C-H$  (где  $M = Ti$  или  $Mg$ ), формирование нанокристаллических фаз: метастабильного карбогидрида титана  $Ti(C,H)_x$  и гидрида магния  $\beta$ - $MgH_2$  соответственно.

2. Механизмы образования  $Ti(C,H)_x$  и  $MgH_2$  при механоактивации являются деформационными и связаны с накоплением дефектов упаковки и образованием ГЦК-укладки атомов металла. Формирование  $MgH_2$  (ОЦТ-подрешетка Mg) реализуется путем последующей деформации ГЦК-атомной укладки.

3. Метастабильный карбогидрид титана распадается при относительно низкой температуре отжига ( $550^\circ C$ ): происходит частичное обратное фазовое превращение ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ. Этот процесс обусловлен релаксацией дефектов (уменьшением доли границ зерен за счет роста

размеров кристаллитов, снижением микроискажений решетки и плотности деформационных ДУ).

4. Накопление дефектов кристаллического строения (границ нанозерен, дефектов упаковки), деструкция углеродородов и образование механокомпозитов приводят к ускорению последующего гидрирования магния в реакторе Сиверста. Наибольшее ускорение наблюдалось после механоактивации магния в толуоле, наименьшее — в гептане. Добавка углеродных материалов (графита, фуллерита, нанотрубок) в количестве 5 wt.% при механоактивации магния в толуоле приводит к понижению уровня дефектов и скорости последующего гидрирования.

## Список литературы

- [1] C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).
- [2] E.P. Yelsukov, V.A. Barinov, L.V. Ovetchkin. *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 662 (1992).
- [3] T. Suzuki, M. Nagumo. *Scripta Met. Mater.* **27**, 1413 (1992).
- [4] С.Ф. Ломаева, А.Н. Маратканова, В.А. Волков, О.М. Немцова, Д.В. Сурнин, Е.П. Елсуков. *Хим. физика и мезоскопия* **12**, 120 (2010).
- [5] С.Ф. Ломаева, И.В. Повстугар, В.А. Волков, А.Н. Маратканова, Е.П. Елсуков. *Химия в интересах устойчивого развития* **17**, 629 (2009).
- [6] T.S. Suzuki, M. Nagumo. *Scripta Met. Mater.* **32**, 1215 (1995).
- [7] M. Nagumo, T.S. Suzuki, K. Tsuchida. *Mater. Sci. Forum.* **225–227**, 581 (1996).
- [8] R.B. Schwarz, S. Srinivasan, P.B. Desch. *Mater. Sci. Forum.* **88–92**, 595 (1992).
- [9] J. Gubicza. *Defect structure in nanomaterials*. Woodhead Publ. (2012). 358 p.
- [10] В.Е. Уоррен. *X-ray diffraction*. Dover Publ., N.Y. (1990). 381 p.
- [11] И.Г. Хидиров, Б.Б. Мирзаев, Н.Н. Мухтарова, В.В. Гетманский, Б.Т. Серикбаев, Х.М. Холмедов, С.Ю. Загинайченко, Д.В. Шур, В.К. Пишук, Л.В. Кузьменко, В.В. Гарбуз, С.В. Нужда, О.В. Пишук. *Альтернативная энергетика и экология* **5**, 49 (2007).
- [12] S. Zhou, W. Ran, M. Yang, D. Wang, G. Chen, Y. Zhang, Z. Han, Q. Zhang. *Adv. Mater. Res.* **724–725**, 1033 (2013).
- [13] J. Huot, G. Liang, R. Schulz. *Appl. Phys. A* **72**, 187 (2001).
- [14] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. *Машиностроение*, М. (1997). 1024 с.
- [15] H. Gasan, O.N. Celik, N. Aydinbeyli, Y.M. Yaman. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1912 (2012).
- [16] M. Lototskyua, J.M. Sibanyoni, R.V. Denys, M. Williams, B.G. Pollet, V.A. Yartys. *Carbon* **57**, 146 (2013).
- [17] Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, D. Wexler, H.K. Liu. *Mater. Lett.* **61**, 3163 (2007).
- [18] H. Imamura, N. Sakasai, T. Fujinaga. *J. Alloys. Compd.* **253–254**, 34 (1997).
- [19] A. Montone, J. Grbovi, A. Bassetti, L. Mirengi, P. Rotolo, E. Bonetti, L. Pasquini, M.V. Antisari. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2088 (2006).
- [20] H. Stoyadinova, Z. Zlatanova, M. Spassova, T. Spassov, M. Baklanov. *J. Nanomater.* **2015**, 1 (2015).
- [21] С.С. Михайлова, А.М. Лахник, Ф.З. Гильмутдинов, О.В. Карбань, А.Д. Рудь, В.И. Ладьянов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **75**, 1555 (2011).
- [22] R. Checchetto, G. Trettel, A. Miotello. *Meas. Sci. Technol.* **15**, 127 (2004).
- [23] S. Pratapa, B. O'Connor. *Adv. X-ray Anal.* **45**, 41 (2001).
- [24] Х.Дж. Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, М. (1971). 888 с.
- [25] Л.В. Зуева, А.И. Гусев. *ФТТ* **41**, 1134 (1999).
- [26] И.Г. Хидиров С.Х. Султанова, Б.Б. Мирзаев, Н.Н. Мухтарова, В.В. Гетманский. *Альтернативная энергетика и экология* **11**, 11 (2004).
- [27] G. Karmaker, P. Mukherjee, A.K. Meikap, S.K. Chattopadhyay, S.K. Chatterjee. *Bull. Mater. Sci.* **24**, 649 (2001).
- [28] E.A. Metzbowler. *Met. Trans. A* **8**, 279 (1977).
- [29] V.E. Antonov, I.O. Bashkin, A.V. Bazhenov, B.M. Bulychev, V.K. Fedotov, T.N. Fursova, A.I. Kolesnikov, V.I. Kulakov, R.V. Lukashev, D.V. Matveev, M.K. Sakharova, Y.M. Shulga. *Carbon* **100**, 465 (2016).
- [30] Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский. *Структура металлов. Ч. 1.* / Под ред. М.Л. Бернштейна. *Металлургия*, М. (1984). 352 с.
- [31] Z. Guo, A.P. Miodownik, N. Saunders, J. Schille. *Scripta Mater.* **54**, 2175 (2006).
- [32] X.Z. Liao, S.G. Srinivasan, Y.H. Zhao, M.I. Baskes, Y.T. Zhu, F. Zhou, E.J. Lavernia, H.F. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3564 (2004).
- [33] С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *ФТТ* **48**, 1410 (2006).
- [34] Z.P. Chen, Z. Wen, Q. Jiang. *Solid State Commun.* **132**, 747 (2004).
- [35] S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, Z. Li, S. Liang. *J. Phys. Chem.* **116**, 237 (2012).
- [36] J. Sort, J. Nogués, J. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró. *Phil. Mag.* **83**, 439 (2003).
- [37] H.K.D.H. Bhadeshia, C.M. Wayman. *Phys. Met.* **1021**, 1 (2014).