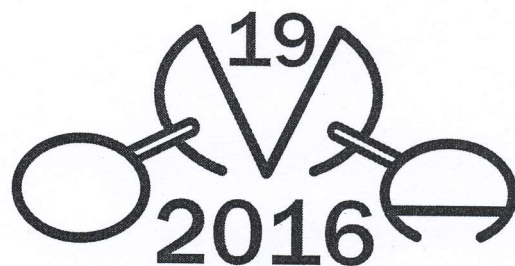


Proceedings of the
International meeting



Ordering in Minerals and Alloys

19-th International meeting

10-15 of September 2016
Rostov-on-Don - Yuzhny, Russia

issue 19, volume I

Упорядочение в минералах и сплавах
19-й международный симпозиум

При поддержке
Российского фонда
фундаментальных исследований

10-15 сентября 2016
г. Ростов-на-Дону - пос. Южный
(п. "Южный"), Россия

УДК 536.7: 539.2:548:549
ББК 22.37

19-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах»
ОМА-19, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. «Южный»), 10-15 сентября 2016г.
Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2016.
Выпуск 19. Том 1. 324 с.

ISBN 978-5-9908676-5-9

УДК 536.7: 539.2:548:549
ББК 22.37

© Научно-исследовательский институт физики
Южного Федерального университета

43096-2017

ГПНТБ СО РАН
Гос. Публ. Науч.-тех.
библиотека

WAS

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ КАРБИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Т.Ф. Григорьева¹, Б.П. Толочко^{1,2}, А.И. Анчаров^{1,2}, И.А. Ворсина¹, С.В. Восмерилов¹,
Е.Т. Девяткина¹, Т.А. Удалова¹, С.А. Ковалева³, Н.З. Ляхов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

³Государственное научное учреждение
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, 220072, Беларусь
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Методами дифракции с использованием синхротронного излучения (энергия квантов 33.7 кэВ) и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы продукты механохимического взаимодействия в системе Ti – C, проведенного в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Высказано обоснованное предположение о механизме механохимических реакций в данной системе. Взаимодействие протекает с образованием на первом этапе механокомпозиатов Ti/C, последующим плавлением титана, растеканием его по поверхности частиц сажи и практически одновременной кристаллизацией карбида титана. Применение активатора такого типа позволяет существенно ускорить процесс формирования TiC.

HIGH DISPERSED CARBIDES OBTAINED BY THE MECHANOCHEMICAL METHOD

T.F. Grigoreva¹, B.P. Tolochko^{1,2}, A.I. Ancharov^{1,2}, I.A. Vorsina¹, S.V. Vosmerikov¹,
E.T. Devyatkina¹, T.A. Udalova¹, S.A. Kovaleva³, N.Z. Lyakhov¹

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, 18 Kutateladze str., Novosibirsk, 630128, Russia

²Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090, Russia

³The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, 220072, Belarus
E-mail: grig@solid.nsc.ru

The products of the mechanochemical interaction in the system Ti – C held in the high energy planetary ball mill were studied by the methods of diffraction with synchrotron radiation (quantum energy 33.7 keV) and of the high-resolution scanning electron microscopy. The reasonable assumption was made about the mechanism of mechanochemically induced reactions in this system. The interaction proceeds with the formation of mechanocomposites Ti/C at the first stage, followed by melting titanium, spreading it over the carbon particle surface and practically simultaneous crystallization of titanium carbide. The use of the activator allows to significantly speed up the process of the TiC formation.

ВВЕДЕНИЕ

Среди тугоплавких карбидов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы важное место занимает карбид титана. Благодаря высокой твердости и износостойкости он широко применяется как основа безвольфрамовых твердых сплавов, в качестве тонких пленок и покрытий, изделий и т.д. Карбид титана имеет высокую устойчивость к воздействию кис-

лот, щелочей и больших (до 1270 К) температур. Большую группу материалов на основе карбида титана представляют карбидостали, которые по свойствам и назначению занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Высокая износостойкость этого материала позволяет успешно использовать его для изготовления деталей машин: кулачков, клапанов, деталей подшипников и т.д. [1].

Перспективными методами получения высокодисперсных порошков являются либо механохимический синтез в высокоэнергетических системах [2], либо механохимическое взаимодействие твердого металла с жидким [3].

В таких высокоэнергетических системах в ходе механической активации реакции идут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Изучение механизмов этих реакций затруднено, поскольку большей частью их проводят в стальных барабанах в планетарном режиме с высокими скоростями вращения барабанов как вокруг общей, так и вокруг собственных осей, поэтому сначала проводят изучение классических СВС процессов, например, в системе титан – углерод [4-10]. Температура горения в адиабатических условиях составляет ~ 3000 К, температуры плавления титана и углерода – 1940 и 4300 К, соответственно, вследствие чего титан плавится и благодаря хорошей смачиваемости растекается по поверхности углерода.

Появление жидкого металла резко снижает прочностные характеристики твердой фазы [11], при этом на несколько порядков увеличивается площадь контактной поверхности между ними по сравнению с твердофазным взаимодействием [12] за счет диспергирования твердофазной компоненты и растекания жидкого металла по ее поверхности [13].

Электронно-микроскопические исследования показали, что химическое взаимодействие реагентов начинается одновременно с появлением металлического расплава, который впитывается в слой высокодисперсного углерода [6]. Для системы Ti – C показано, что на интенсивность диспергирования твердофазной компоненты в металлическом расплаве существенное влияние оказывает механическое воздействие [14], поскольку известно, что контактная поверхность увеличивается не только за счет измельчения твердой фазы, но и благодаря трению, при котором происходит удаление продукта реакции с контактной поверхности, в результате чего жидкий металл вновь контактирует со свежей твердой поверхностью углерода с образованием продукта реакции [15].

Объединение таких факторов, как высокая энергетика системы, плавление и механическая активация твердой и жидкой фаз позволяют обеспечить высокие скорости механохимических реакций.

Авторы [16, 17] проводили механохимический синтез TiC в кварцевом реакторе вибромельницы с высокоскоростной видеосъемкой и двумя высокоскоростными инфракрасными термометрами. Термограммы свидетельствуют о том, что в этих условиях время активации смеси сажи и титана (в соотношении 50:50) до начала резкого подъема температуры (температурного скачка) составляет 600 мин. Далее реакция происходит спонтанно, и при этом развиваются очень высокие температуры, достигающие адиабатических. Прямое изучение процесса показало, что он инициируется локально и начинается внутри частиц порошка. Реакция горения распространяется по цепному механизму и происходит в течение долей секунды. Общая кинетика процесса контролируется расплавленной фазой.

Можно предположить, что длительность индукционного периода, в течение которого формируется механокомпозит Ti/C, и время достижения температуры плавления титана существенно зависят от режимов механической активации.

Целью этой работы было изучение динамики, морфологических и структурно-фазовых превращений в системе Ti – C с соотношением компонентов 50:50 в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались порошки титана марки ПТОМ и ламповой сажи ПМ-15.

Ультрадисперсные порошки карбидов титана и механокомпозитов Ti/C были получены в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин [18].

Дифракционные исследования структуры полученных образцов проводились с использованием «жесткого» (энергия квантов 33.7 кэВ) синхротронного излучения (СИ).

Эксперименты проводились на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [19]. Время экспозиции составляло 10 мин. Данные, полученные с двухкоординатного детектора, интегрировались по всем направлениям, полученные дифрактограммы использовались для проведения фазового анализа. Аттестованная точность прибора при определении межплоскостных расстояний на стандартных образцах не хуже 4×10^{-4} Å.

Исследования морфологических характеристик полученных образцов выполнены с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ): высокого разрешения OXFORD INSTRUMENT, (Англия); сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM 1000, усоряющее напряжение 15 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе Ti – C [20] образуется

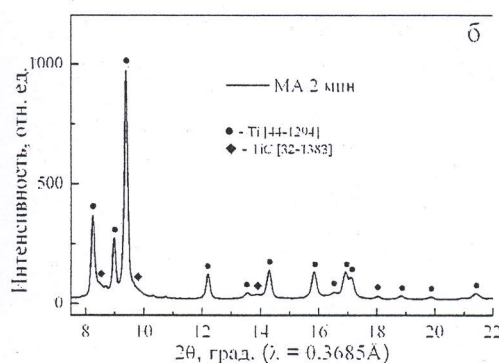
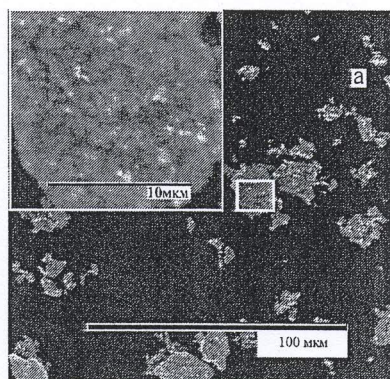


Рис. 1. СЭМ изображение (а) и дифрактограмма (б) смеси титан + углерод (50:50) после МА в течение 2 мин.

одно соединение – карбид титана TiC, имеющий очень широкую область гомогенности. Нестехиометрические соединения внедрения образуются, если атомные радиусы металла R_{Me} и неметалла R_X удовлетворяют условию Хэгга: $0.41 < R_X/R_{Me} < 0.59$, при этом атомы неметалла размещаются в самых больших междуузлиях решетки металла [21]. Так, для титана и

углерода $R_C/R_{Ti} = 0.526$, следовательно, карбиды титана являются типичными нестехиометрическими соединениями внедрения. Область гомогенности фазы TiC – от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.0}$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, тип структуры B1 (NaCl). Для состава $TiC_{0.48}$ на нижней границе области гомогенности углеродная подрешетка содержит более 50% структурных вакансий [22].

Система Ti – C является высокоэнергетической: энтальпия $\Delta H_{298 K} (TiC) = -209$ кДж/моль, энергия Гиббса $\Delta G_{298 K} (TiC) = -205$ кДж/моль [23].

Исходный порошок титана представлен преимущественно частицами оплавленной крабовидной формы с относительно гладкой поверхностью и широким разбросом размером частиц от 0.2 до 50 мкм. Агломераты частиц сажи не однородны по форме и размерам, в основном они состоят из частиц преимущественно сферической формы с размерами ≤ 0.2 мкм.

Для получения смеси титан-углерод (50:50) проводили кратковременную механоактивацию в течение нескольких секунд, которая не приводит к существенному изменению формы и размеров частиц титана и сажи, однако поверхность частиц титана становится изъеденной, шероховатой. Возрастает вклад более мелких частиц титана. Явных изменений в размерах и форме частиц сажи не происходит. На дифрактограмме смеси, мехактивированной в течение нескольких секунд, регистрируются только рефлексы титана.

Дальнейшее увеличение времени активации смеси до 2 мин приводит к уменьшению размеров агломератов, состоящих из плотно сбившихся между собой частиц преимущественно овальной формы с размерами ~ 0.5 мкм (рис. 1а). На рентгенограмме регистрируются уширенные рефлексы титана (рис. 1б).

При механической активации в течение 4 мин уже образуются агрегаты, состоящие из кристаллических частиц с неровными краями, имеющих строение, близкое к пластинчатому (рис. 2а). На дифрактограмме этой смеси (рис. 2в, кривая 1) фиксируются четкие рефлексы карбида титана и едва заметные размытые рефлексы остаточных незначительных количеств титана. Дифрактограммы такого типа, с узкими и интенсивными рефлексами, обычно свидетельствуют

о предварительном плавлении одной из фаз и кристаллизации продукта из расплава [3], в данном случае, карбида титана из расплава титана.

Увеличение времени активации до 20 мин приводит к существенному увеличению доли частиц карбида титана с размерами ≤ 0.1 мкм (рис. 2б). На дифрактограмме регистрируются рефлексы только карбида титана, их интенсивность существенно снижается, а ширина увеличивается, что согласуется со значительным уменьшением размеров частиц карбида титана (рис. 2в, кривая 2).

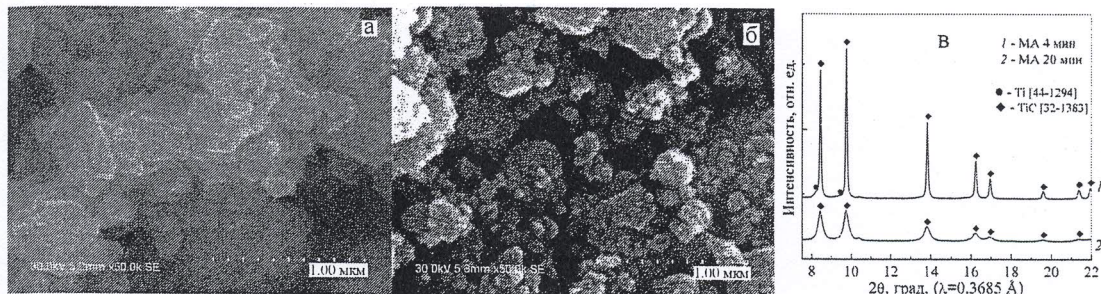


Рис. 2. СЭМ изображения (а и б) и дифрактограммы (в) смеси титан + углерод (50:50) после МА в течение 4 (а и 1) и 20 мин (б и 2).

Таким образом, проведенные исследования механохимического взаимодействия в системе титан – углерод при соотношении 50:50 в предлагаемых условиях МА показали, что после формирования механокомпозита титан/углерод начинается плавление титана, который растекается по поверхности частиц сажи с одновременной кристаллизацией TiC из расплава Ti. Формирование TiC заканчивается к 4 минутам МА. Дальнейшее механохимическое воздействие ведет только к измельчению образующихся кристаллитов карбида титана.

Работа выполнена в рамках Программы РАН: № 14. «Научные основы создания новых функциональных материалов. Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

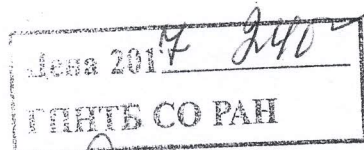
1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение // Москва: Металлургия. 1987. 216 с.
2. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008. 168 с.
3. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. (Отв. ред. Е.Г. Аввакумов). Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
4. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. 1972. № 2. С. 202-212.
5. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смеси титана с углеродом // Физика горения и взрыва. 1976. № 6. С. 945-948.
6. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 104-114.
7. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Некрасов Е.А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Физика горения и взрыва. 1981. № 4. С. 33-36.
8. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. проф. А.Г. Мержанова. Черноголовка: Изд-во АН СССР. 1975. С. 253-258. (289 с.)

9. *Рогачев А.С., Мукасян А.С., Мержанов А.Г.* Структурные превращения при безгазовом горении систем титан – углерод и титан – бор // Доклады АН СССР. Физическая химия. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425-1428.
10. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С.* Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.
11. *Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика металлов. Москва: Изд-во АН СССР. 1962. 303 с.
12. *Будников А.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. Москва: Изд-во литературы по строительству. 1971. 488 с.
13. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
14. *Щербаков В.А.* Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения // Доклады АН СССР. Химия. 1996. Т. 347, № 5. С. 645-648.
15. *Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю.* Механохимия поверхности кварца. 2. Роль трения // Кинетика и катализ. 1980. № 3. С. 770-775.
16. *Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G.* A Direct View of Self Combustion Behaviour of the TiC System under Milling. J. Metast. Nanocryst. Mater. 2003. V. 15-16. P. 215-220.
17. *Deidda C., Delogu F., Cocco G.* In situ characterization of mechanically-induced self-propagating reactions. J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5315-5318.
18. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1986. 302 с.
19. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Sheromov M.A., Tolochko B.P., Tsukanov V.M.* New station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. V. A 470. Pp.80-83.
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
21. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
22. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2001. 580 с.
23. *Подергин В.А.* Металлотермические системы. М.: Metallurgia, 1992. 271 с.

17-43096

3134

Научное издание



ТРУДЫ

**XIX МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО
СИМПОЗИУМА**

«УПОРЯДОЧЕНИЕ В МИНЕРАЛАХ И СПЛАВАХ»

ОМА-19, Ростов-на-Дону – п. Южный, 10-15 сентября 2016 г.

Выпуск 19. Том 1

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.
Техническое редактирование Гуфан М.А.*

Сдано в набор 10.08.16.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 22,5.

Тираж 500 экз. Заказ № 248/01.

Отпечатано в типографии

ООО «Фонд науки и образования»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 111

тел. 8-918-570-30-30.