

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Калинин В.Т., Калинина Н.Е.⁽¹⁾

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

⁽¹⁾Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, ул. Научная, 13, 49050, Украина
E-mail: alek@kalin.in

Введение

Нанопорошки чистых металлов и их соединений применяются в качестве модификаторов для обработки железо-углеродистых расплавов [1,2]. Однако для эффективности модифицирования к нанопорошкам предъявляются требования определённого кристаллогеометрического соответствия с модифицированным материалом, а также соблюдение термодинамических условий [3,4].

Результаты и обсуждение

Анализ термодинамических и кинетических процессов происходящих в металлических расплавах позволил заключить, что наночастицы с размером менее 100 нм соизмеримы с размерами центров кристаллизации при затвердевании отливки; коагуляция частиц при перемешивании расплава зависит от удельной поверхностной энергии на границе металл-частица; устойчивость частиц против растворения зависит от размеров адсорбционных плёнок на их поверхности и величины межфазной поверхностной энергии. С уменьшением размера частиц менее 100 нм устойчивость их к растворению возрастает. Для предотвращения агрегатизации частиц в расплаве и улучшения их смачиваемости необходимо изолировать частицы друг от друга путём плакирования.

Исследованы нанопорошковые композиции чистого титана, карбидов, нитридов и карбонитридов титана размером 10...100 нм, полученные плазмохимическим синтезом.

Синтез нанопорошков осуществляется на установке с вихревых индукционным плазмотроном с газовой стабилизацией разряда. В качестве сырья использованы отходы титано-магниевого и кремний-полимерных производств. Целевой продукт образовывался при введении исходных порошков в поток азотной плазмы с температурой от 5500 до 7000°C [3]. Основное количество частиц имели размеры до 100 нм. Полученные нанопорошки являются хорошими геттерами, способными к химической адсорбции и адгезии, но склонны к агрегатированию в вакууме и окислению. Это затрудняет их использование в качестве модификаторов.

Кристаллографическую и размерно-геометрическую форму частиц определили методом микродифракции на установке ДРОН-2,0 в CuK_α - излучении. Анализ микроскопических изображений и микродифракционных картин нанопорошков показал, что искусственно созданные плазмохимическим синтезом нанодисперсные композиции сохранили способность к самоогранке и представляют собой трёхмерную систему. Этому способствовала объёмная конденсация плазменного газа, позволяющая частицам иметь свободную кристаллизующую поверхность. Так, частицы TiC формировались в виде кубов, тетрагонов, на что указывают конфигурации проекции кристаллов при их ориентациях или другими осями параллельно пучку электронов. Рефлексы на микродифрактограммах имели округлую форму без тяжёлых, что свидетельствует об отсутствии дислокационных дефектов упаковки, т.е. о высоком совершенстве кристаллической решётки соединений.

Электронномикроскопический анализ нанопорошков на основе титана показал, что они имеют кубическую кристаллическую решётку с параметрами: $a_{\text{TiC}}=0,4349$ нм; $a_{\text{TiN}}=0,4243$ нм; $a_{\text{TiCN}}=0,4256$ нм, что хорошо согласуется с данными для массивных, рекристаллизованных порошков ($a_{\text{TiC}}=0,4319$ нм).

Определение интенсивности дифракционных линий дисперсных и рекристаллизованных порошков показало значительное уменьшение площади под линией интегральной интенсивности для отожжённых порошков, что может быть связано с микроискажениями. Сопоставление измеренного на дифракционных картинах межплоскостного расстояния карбонитрида титана приведено в таблице.

Таблица

r_1 изм., мм	D_{HKL} изм., Σ	D_{TiC} , Σ	HKL_{TiC}	$\lambda\alpha, \Sigma$
8,50	2,45	2,49	111	20,80
9,65	2,16	2,15	200	20,80
13,65	1,53	1,92	220	20,80
16,00	1,31	1,30	311	20,80

При погрешности измерений 1% колебания измеренного межплоскостного расстояния d_{HKL}

составляют $0,01 \dots 0,2 \Sigma$. Следовательно, решётка карбонитрида построена на основе карбида титана с параметром $d_{111}(\text{TiC}) = 2,49 \Sigma$. Атомы азота находятся в позициях атомов углерода и образуют твёрдый раствор замещения азота в карбиде титана.

Разработан и освоен способ плакирования нанопорошков путём нанесения на них микрослоя твёрдых углеводородов метанового ряда [4]. Содержание кислорода в плакированных порошках в $8,0 \dots 8,5$ раз ниже, чем в неплакированных. Плакирование не только предохраняет частицы от окисления, но и способствует повышению их кинетической и агрегативной устойчивости.

Толщина окисной плёнки на поверхности частиц при содержании кислорода более 6-8 мас. % может достигать 10 нм, т.е. 15-20 % от размера частиц. В начальных стадиях формирования адсорбционного слоя кислород находится на поверхности частиц в виде молекул H_2O . Отжиг нанопорошков в вакууме приводит к десорбции кислорода: на поверхности частиц выявлено наличие адсорбированных форм O^- и OH^- . При длительном хранении порошков на основе TiCN на поверхности идентифицируется ион Ti^{3+} [5].

Выводы

Получены нанопорошки размером $10 \dots 100$ нм плазмохимическим синтезом. Установлено, что

для эффективности модифицирования нанопорошки на основе титана должны иметь кристаллогеометрическое соответствие с железным расплавом. Методом рентгеноструктурного анализа определены тип решётки и параметры нанопорошков Ti , TiC , TiN , TiCN .

Литература

1. Ребиндер П.А., Липман М.С. Физико-химические основы модифицирования металлов и сплавов и сплавов малыми добавками поверхностно-активных примесей // В Исследования в области прикладной физической химии поверхностных явлений. – М.: ОНТИ, 1952. – с. 225-236.
2. Гаврилин И.В., Ершов Г.С., Кашопин И.К. О выборе рациональных модификаторов // Изв. Вузов. 4 М.-1974. - №10. - с. 135-141.
3. Калинин В.Т. Структурные аспекты синтеза ультрадисперсных порошков // Придніпровський науковий вісник. -1998. - №69. - с. 46-49.
4. Патент України №28485АМКИ⁶С22С35/00. Модифікатор для обробки чавуна // А.П. Розбейко, В.П. Розбейко, В.Т. Калинин. – Заяв. 23.04.97. Опубл. 29.12.99. Бюл. №8-6с.
5. Гладких Н.Т., Хотаква В.И. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц // Украинский физический журнал. – 1971. - № 9. – т.16. – с. 1429-1436.