

Влияние механической активации на микроструктуру СВС-композита

В. А. Щербаков^{1†}, А. Н. Грядунов¹, С. Г. Вадченко¹, А. В. Самохин²

[†]vladimir@ism.ac.ru

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
ул. Академика Осипяна, д. 8, 142432, Черноголовка, Россия

²ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский проспект 49, 119991, Москва, Россия

Работа посвящена исследованию влияния режимов приготовления реакционных смесей, содержащих наночастицы TiN, на СВС-компактирование керамического композита на основе боридов титана и хрома. Изучено влияние длительности активированного смешения на морфологию реакционной смеси и формирование микроструктуры керамического композита. Показано, что в волне горения активированной смеси происходит испарение наночастиц TiN, сопровождающееся выделением паров титана и азота. Рассмотрен механизм формирования микроструктуры керамического композита, в котором взаимодействие газообразного азота с каплями жидкого титана приводит к образованию слоя нитрида титана на поверхности пор.

Ключевые слова: СВС, керамический композит, бориды титана, бориды хрома, наночастицы, TiN, активированное смешение

Influence of mechanical activation on the structure of SHS-produced composite

V. A. Shcherbakov^{1†}, A. N. Gryadunov¹, S. G. Vadchenko¹, A. V. Samokhin²

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
8 Academician Osipyan str., 142432, Chernogolovka, Russia

²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
49 Leninskiy prospect, 119991, Moscow, Russia

The work is devoted to study influence of duration and energy ball mixing the reaction mixture containing nanoparticles TN as modifying additives, on the SHS-compacting ceramic composite based on titanium and chromium borides. It had been shown that the high energy mixing the reaction mixture led to significant decreasing particle sizes both metal particles Ti, Cr and nanoparticles TiN. Duration of energy mixing of the reaction mixture has a significant impact on structure formation ceramic composites was shown. It is shown that evaporation of TiN nanoparticles in the combustion wave led to formation vapors of titanium and nitrogen. It was proposed the mechanism of structure formation the ceramic SHS-composite, in which particles of titanium nitride were formed on the surface pores in result interacting of gaseous nitrogen with drops of liquid titanium.

Keywords: SHS, ceramic composite, titanium diboride, boride chrome, nanoparticles, TiN, energy ball mixing

1. Введение

СВС-компактирование — эффективный способ получения керамических и металлокерамических композитов [1]. Достоинством способа являются быстрый (секунды) нагрев целевого продукта, простота технологической оснастки, низкий расход электроэнергии и низкая стоимость целевого продукта.

Для получения СВС-композитов необходимо выполнить следующие условия. Во-первых, осуществить синтез целевого продукта заданного состава. Во-вторых, обеспечить уровень пластичности, необходимый для консолидации целевого продукта до беспористого состояния. В третьих, обеспечить формирование однородной микроструктуры с минимальным размером структурных составляющих.

Ключевым параметром процесса является температура горения. Использование гетерогенной смеси с высокой температурой горения, при которой происходит образование жидкой фазы, позволяет выполнить первые два условия. Однако в этих условиях формируются продукты СВС с крупнодисперсной микроструктурой. Чтобы модифицировать микроструктуру керамического СВС-композита в состав реакционной смеси вводят функциональные добавки — наночастицы тугоплавкого соединения, например, оксида алюминия [3].

Однако приготовление однородной смеси представляет некоторые трудности, обусловленные значительным различием размеров частиц реагентов и функциональной добавки. В настоящей работе для приготовления однородной смеси порошков реагентов и значительного уменьшения масштаба гетерогенности использовали метода механической активации, которая оказывает существенное влияние на состав и структуру исходных смесей, а также на температуру и скорость горения активированных смесей [4].

В качестве объекта исследования использовали керамический композит, синтезированный на основе боридов титана и хрома по реакции: $0,7\{0,8(\text{Ti}+2\text{B})+0,2(\text{Cr}+2\text{B})\}+0,3(\text{Cr}+\text{B}) \Rightarrow 0,7(\text{Ti},\text{Cr})\text{B}_2+0,3\text{CrB}+x\text{TiN}$.

Целью настоящей работы является исследование влияния режимов приготовления реакционных смесей на формирование микроструктуры керамического СВС-композита на основе боридов титана и хрома.

2. Методика эксперимента

Характеристики порошков металлов и неметаллов, использованных для приготовления реакционных смесей, представлены в табл.1. Видно, что средний размер порошков титана и хрома значительно превышает размер В и TiN. Исходные порошки предварительно сушили при температуре 100—120 °С смешивали в планетарной мельнице АГО-2 с центробежным ускорением мелющих шаров от 1 до 90g.

Смесь готовили в две стадии. Сначала проводили смешение порошков Ti, Cr и TiN. Продолжительность смешивания в планетарной мельнице АГО-2 изменяли от 1 до 60 минут. Затем добавляли порошок бора и смешивали в режиме с ускорением мелющих шаров 1g. С помощью лазерного анализатора «Микросайзер-201С» определяли в полученных смесях распределение частиц по размерам.

Таблица 1. Характеристики порошковых реагентов

Table 1. Characteristics of starting power

Reagent	Trade mark	Content,wt%	Particle size, μm
Ti	PTM	99	<45
Cr	PX-1	99,3	<20
B	black	98	<1
TiN*			<0,1

*Нанопорошок TiN получен в ИМЕТ РАН

*TiN nanopowder obtained IMET RAS

Таблица 2. Составы реакционных смесей

Table 2. Compositions of green mixtures

Composition	Percentage of reactants, wt %			
	Ti	Cr	B	TiN
1	34,74	31,26	24	10
2	32,81	29,52	22,67	15

Составы приготовленных смесей представлены в табл.2. Шихтовую заготовку диаметром 20 мм, высотой 16 мм и относительной плотностью 0,6 помещали в реакционную пресс-форму, в которой осуществляли СВС-компактирование керамических композитов. Стенки пресс-формы изолировали от горячих продуктов синтеза слоем порошка из оксида кремния. Инициирование реакции горения осуществляли вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током.

Микроструктуру керамических композитов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Фазовый состав полученных композитов изучали с применением дифрактометра «ДРОН-3». Для исследования микроструктуры и фазового состава готовилась поверхность образца в виде чистого скола и шлифа.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис.1 представлены зависимости распределения частиц по размеру, полученные в условиях низко (1g) и высоко активированного (90g) смешения в течение 40 минут. Дисперсный анализ показал, что приготовленная в условиях низко активированного смешения смесь содержит частицы реагентов, размер которых дисперсности исходных порошков. Напротив, при смешении с ускорением шаров 90g средний размер металлических частиц уменьшился с 20 до 2 мкм.

Изменение морфологии наночастиц TiN изучали по данным рентгеноструктурного анализа. На рис.2

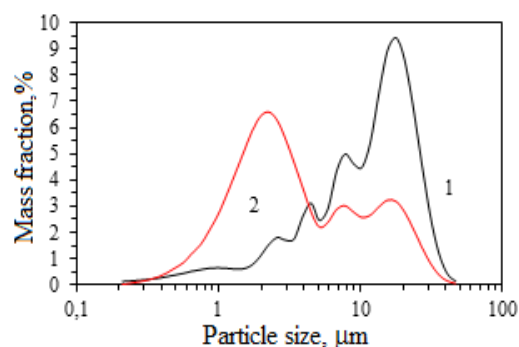


Рис. 1. Распределение частиц по размеру в смесях, полученных при механической активации с ускорением шаров 1g (1) и 90g (2) в течение 40 минут.

Fig. 1. Size distribution of the green mixture for mechanical activation for 40 min at 1g (1) and 90g (2).

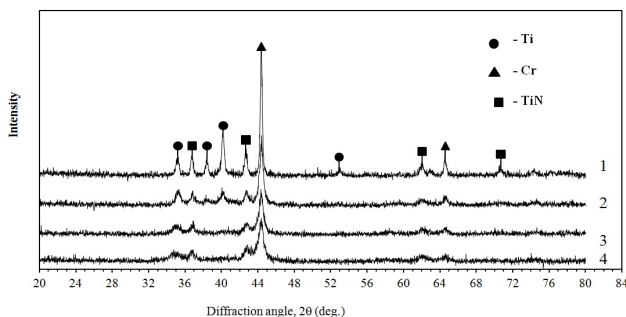


Рис. 2. Рентгенограммы смесей порошков Ti, Cr, TiN, полученных механической активацией с ускорением шаров 90g в течение 1 (1); 20 (2); 30 (3) и 40 (4) минут.

Fig. 2. XRD patterns of Ti, Cr, TiN power mixtures for mechanical activation at 90g for 1 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 (4) min.

представлены рентгенограммы смесей порошков Ti, Cr и TiN (15% мас.), полученных в режиме высоко активированного смешения с ускорением шаров 90g. Видно, что увеличение продолжительности смешения от 1 до 60 мин приводит к уменьшению интенсивности и уширению дифракционных пиков как наночастиц TiN, так и частиц Ti и Cr. Такое изменение дифракционных пиков обусловлено измельчением и образованием дефектов в ходе интенсивной обработки частиц в планетарной шаровой мельнице.

На рис.3 представлена рентгенограмма керамического композита $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2+30\text{CrB}+15\text{TiN}$, полученного из смеси, приготовленной с ускорением шаров 90g в течение 30 мин. Из сравнения рентгенограмм видно, что интенсивность дифракционных пиков TiN в композите выше, чем в исходной смеси, приготовленной в режиме высоко активированного смешения (90g) и практически соответствует интенсивности дифракционных пиков TiN в смеси, приготовленной в режиме низко активированного смешения (1g).

Микроструктура керамического композита синтезированного из смеси, приготовленной при 90g в течение 30 минут, представлена на рис.4. Видно, что конечный продукт сформировался в виде пористого керамического материала, в котором сферические частицы TiN

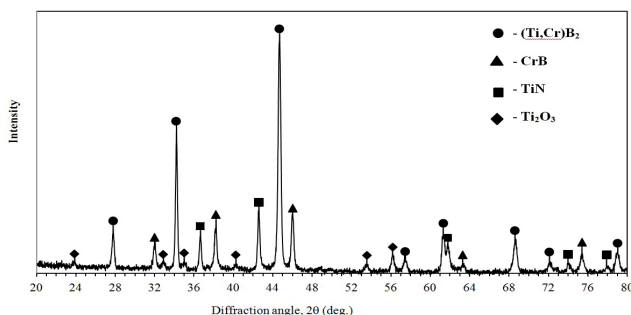


Рис. 3. Рентгенограмма керамического композита $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2+30\text{CrB}+15\text{TiN}$, приготовленной при смешении с ускорением шаров 90g в течение 30 мин.

Fig. 3. XRD patterns of the $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2+30\text{CrB}+15\text{TiN}$ ceramic composite for mechanical activation at 90g for 30 min.

размером 2—3 мкм расположены на поверхности пор. Отметим, что размер частиц TiN в 20—30 раз превышает размер исходных части TiN в реакционной смеси. Значительное увеличение размера частиц TiN и их распределение в объеме композита обусловлено участием газообразного азота в формировании микроструктуры композита.

Рассмотрим следующий механизм формирования микроструктуры СВС композита. Термодинамический расчет показал, что с увеличением содержания в смеси функциональной добавки (TiN) до 20% мас. адиабатическая температура горения исходной смеси уменьшается от 2500 до 2300K. Высокая температуры горения обеспечивает плавление частиц титана, хрома и бора. Нитрид титана является тугоплавким соединением и в волне горения не плавится. Однако при температуре выше 2000K происходит его испарение с образованием паров титана и азота [5].

Активированное смешение привело к уменьшению размера наночастиц TiN, что подтверждается уменьшением интенсивности и уширением дифракционных пиков (см. рис.2). Увеличение удельной поверхности наночастиц TiN способствовало более интенсивному испарению и образованию паров титана и азота. В ходе экзотермического взаимодействия газообразный азот выделялся в поры образца. Его удалению из пор препят-

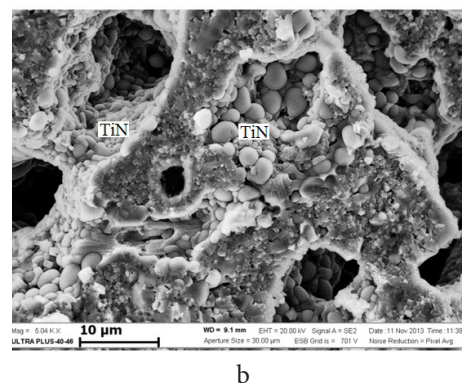
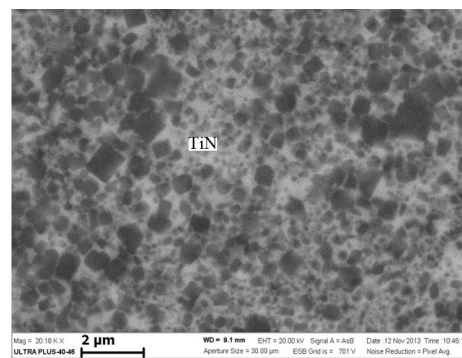


Рис. 4. Микроструктура керамического композита $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2+30\text{CrB}+15\text{TiN}$, полученного при горении смеси, приготовленной при ускорении мелющих тел 1g (a) и 90g (b) в течение 30 минут.

Fig. 4. SEM images of the $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2+30\text{CrB}+15\text{TiN}$ ceramic composite for mechanical activation at 1g (a) and 90g (b) for 30 min.

ствовала газонепроницаемая оболочка, образовавшаяся на поверхности образца из расплавленного SiO_2 . Затем пары титана конденсировались на поверхности пор синтезированного СВС-композита и насыщались азотом с образованием нитрида титана. В итоге на поверхности пор керамического материала формировался слой TiN из частиц, размер которых значительно превышает размер исходных наночастиц TiN.

4. Заключение

Экспериментальные результаты показали, что приготовление смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центробежным ускорением мелющих шаров 90g значительно уменьшает масштаб гетерогенности смеси порошков Ti, Cr и TiN, но затрудняет получение методом СВС-компактирования керамических композитов на основе боридов титана и хрома. Длительное активированное смешивание приводит к уменьшению размера частиц смеси.

Установлено, что при горении смеси, приготовленной в условиях длительного интенсивного перемешивания, происходит плавление и разложение наночастиц TiN. Выделившийся газообразный азот взаимодействует с поверхностным слоем синтезированного продукта с образованием на поверхности пор слоя, состоящего из частиц TiN размером 2—3 мкм, что привело к формированию слоя нитрида титана на поверхности пор керамического композита.

Таким образом, высокая остаточная пористость ке-

рамического композита и значительное увеличение размера частиц нитрида титана обусловлено плавлением наночастиц нитрида титана и выделением газообразного азота в волне горения.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № НК 13-08-01134).

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant number NK 13-08-01134).

Литература / References

1. A. G. Merzhanov. In: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials, ed. by Z. A. Munir, J. B. Holt. New York. VCH (1990) 1 p.
2. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. **17** (4), 242—248 (2008).
3. V. Gauthier, A. Khitev, V. A. Shcherbakov, M. F. Beaufort, P. Villechaise, S. Dubois. J. of Materials Research. **22** (10) 2700—2705 (2007).
4. V. V. Kurbatkina, E. A. Levashev, E. I. Patcera, N. A. Kochetov, A. S. Rogachev. Chemistry in interests of stable development. (2009) 611 p.
5. G. V. Samsonov. In: Nitridy. Naukova dumka. Kiev (1969) 380 p.