

М.В. Бояршинов, С.О. Иванов

M.V. Boyarshinov, S.O. Ivanov

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ Ti–Si–C ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

A STUDY OF THE EVOLUTION OF POWDER COMPOSITION Ti–Si–C AT MECHANICAL ACTIVATION

С использованием современных методов сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом элементного состава дана оценка морфометрических параметров структуры, химического и фазового состава порошковой композиции Ti–Si–C при механоактивации в планетарной мельнице.

Presents an assessment of morphometric parameters of structure, chemical and phase composition of powder composition Ti–Si–C at mechanical activation in the planetary mill. During the research was used scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectral analysis.

Ключевые слова: механоактивация, сканирующая электронная микроскопия, карбосилицид титана, структура, порошки.

Keywords: mechanical activation, scanning electron microscopy, titanium silicon carbide, structure, powders.

Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 является одним из плотных тугоплавких материалов с высокой прочностью, износостойкостью при повышенных температурах. Он относится к семейству тернарных соединений со слоистой структурой с общей формулой $M_{N+1}AX_N$, где $N = 1, 2$ или 3 , M – легкий переходный металл, A – элемент главной подгруппы (в большинстве случаев IIIA и IVA), а X – C или N [1]. Уникальные свойства карбосилицида титана объясняются его особым кристаллическим строением, в котором карбидные слои $[Ti_3C_2]$ разделены атомными слоями кремния и слабо связаны друг с другом.

Возможности применения Ti_3SiC_2 крайне многочисленны и весьма перспективны. Он может применяться в качестве конструкционного материала для изготовления жаропрочных деталей, стать заменой механически обрабатываемой керамики. Для повышения твердости и износостойкости поверхностные слои деталей из Ti_3SiC_2 можно науглеродить или силицировать и при-

менять их в качестве элементов пар трения. Ti_3SiC_2 обладает отличной теплопроводностью, слабо снижающейся с ростом температуры, химической устойчивостью, характеризуется легкостью механической обработки и стойкостью к термоудару, поэтому его можно использовать в качестве теплообменников. Если удастся вырастить высокоориентированные образцы достаточно крупных монокристаллов, то, возможно, они пригодятся в производстве тех деталей, для которых важна самосмазываемость благодаря очень низким коэффициентам трения базисных плоскостей [2].

Получение порошковой композиции для последующего формирования карбосилицида титана является актуальной задачей, поскольку тернарное соединение получить из элементарных порошков крайне сложно. Цель данной работы заключалась в анализе с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального микроанализа структуры порошковой композиции Ti-Si-C при механоактивации.

Анализ элементного состава выполнен с помощью энергодисперсионного спектрометра Inca Energy (Oxford Instrument, Великобритания), совмещенного с автоэмиссионным сканирующим электронным микроскопом Ultra 55 (Carl Zeiss, Германия), и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Для оценки структурных параметров покрытий использовано программное обеспечение ImageScope-M, предназначенное для ввода в персональный компьютер цветных и полутоновых (черно-белых) растровых изображений, формируемых в оптическом или электронном микроскопе, их сохранения и анализа.

Для получения экспериментальных образцов композиционных порошков использованы следующие исходные материалы: порошок титана ТПП-7 фракции менее 375 мкм, технический порошок карбида кремния фракции менее 10 мкм, порошок графита С-1. Механоактивацию порошковой смеси Ti/SiC/C в молярном соотношении 3:1,25:0,75 выполняли в планетарной мельнице САНД, для которой отношение угловой скорости барабана к угловой скорости кюветы $k = -0,39$, отношение радиуса планетарного вращения к радиусу кюветы $n = 2,7$. Частота вращения барабана находилась в пределах 280 об/мин, частота вращения кюветы – 620 об/мин.

Обработка порошковой смеси в мельнице САНД показала, что в первые 20 мин механосинтеза происходит значительное измельчение шихты, средний диаметр частиц уменьшается с 60 до 20 мкм. После 1 ч механосинтеза средний диаметр частиц уменьшается до 4 мкм и затем остается практически постоянным и не зависит от времени механосинтеза. Подобная зависимость характерна для любой частоты вращения барабана мельницы, с тем различ-

ем, что при больших скоростях достижение уровня насыщения наступает раньше.

Несколько другой характер имеет зависимость изменения удельной поверхности в процессе механосинтеза. Удельная поверхность исходной смеси невелика и составляет около $2 \text{ м}^2/\text{г}$. На начальном этапе механосинтеза происходит измельчение компонентов и удельная поверхность увеличивается, доходя до $10\text{--}12 \text{ м}^2/\text{г}$. Затем в процессе образования конгломератов и композиционных частиц происходит уменьшение удельной поверхности. Кроме того, при определенных условиях обработки (частота вращения более 280 мин^{-1} , продолжительность более 2 ч) в смеси происходят твердофазные химические реакции, приводящие к образованию карбида титана и карбосилицида титана (рис. 1). Это снижает поверхностную энергию и общую энергию системы, что отражается в уменьшении удельной поверхности до $1,5\text{--}5,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

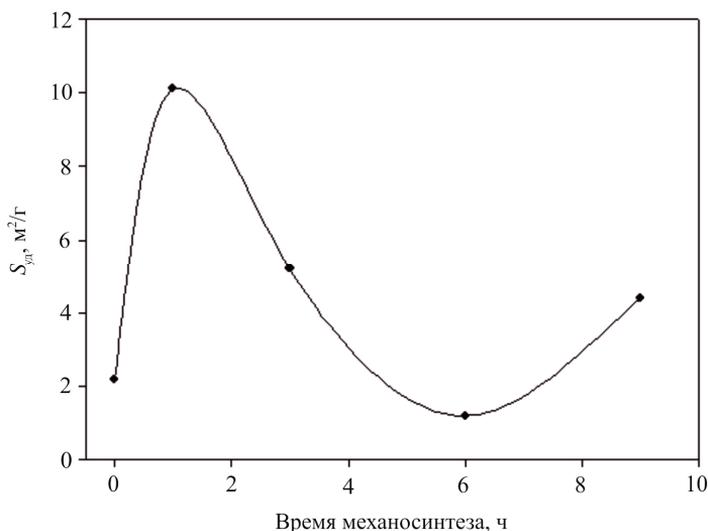


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошковой смеси Ti–SiC–C от продолжительности механоактивации

При достаточной продолжительности механосинтеза можно добиться протекания твердофазных реакций и образования карбида и карбосилицида титана (соотношение 70 и 30 % соответственно). Однако целью высокоэнергетической обработки было только перевести систему в высоконеравновесное состояние и повысить равномерность распределения компонентов, поэтому механосинтез прекращали на более раннем этапе. В результате фазовый состав системы сохранялся, происходило лишь измельчение, отражающееся

в уменьшении размеров частиц, уширении рентгеновских линий, т.е. измельчении областей когерентного рассеяния.

Снимки смеси порошков Ti–SiC–C (молярное соотношение 3:1,25:0,75) до (рис. 2) и после механоактивации (рис. 3) представлены ниже. На снимках исходной смеси отчетливо видны дендритные частицы порошка титана с развитой пористой структурой, обусловленной способом получения порошка. Анализ изображений с помощью программы ImageScore показал следующее распределение частиц порошка по размерам: 55 % частиц находится в пределах 50–150 мкм, 30 % – в пределах 150–250 мкм и 15 % – 250–350 мкм. Средний размер частиц 167 мкм.

Порошок карбида кремния имеет частицы, по форме близкие к тетраэдрам, что является следствием гексагональности решетки. На снимках видны вкрапления межгранулярного кремния. Согласно данным графического анализа большинство частиц (85 %) имеет размер менее 20 мкм, 8 % – 20–60 мкм, 6 % – 60–100 мкм, присутствуют и частицы размером более 100 мкм. Средний размер частиц 15,8 мкм.

Для порошка графита характерна чешуйчатая структура частиц порошка, а также «листообразные» агрегаты.

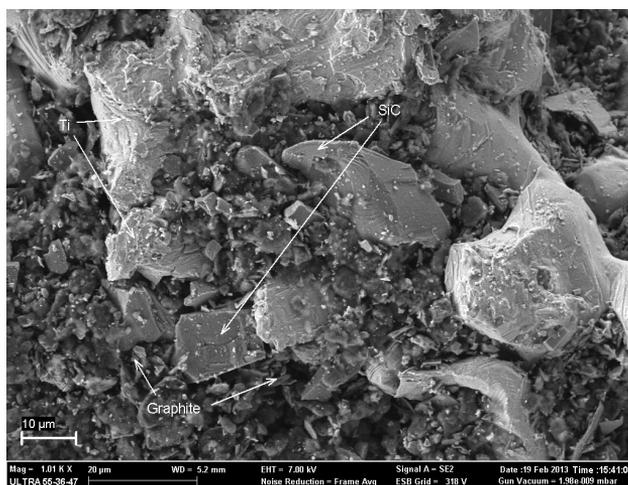


Рис. 2. Смесь порошков Ti–SiC–C (3:1,25:0,75 мол. %). $\times 1000$

Метод обработки порошков в высокоэнергетических мельницах позволяет создавать неравновесные условия и контролировать степень неравновесности, а высокоэнергетическое воздействие связано с пластической деформацией исходных компонентов, таким образом, очевидной становится задача оценки химического состава материалов, подвергнутых механоактивации. Механизм механосинтеза традиционно подразделяется на 5 последо-

вательных стадий, которые исчерпывающе описаны в работах [3–5]. Технологические приемы механоактивации позволяют получать порошковые материалы с микро- и нанокристаллической структурой, с повышенным пределом растворимости, что труднодостижимо при других способах формирования сплавов. Механосинтез можно рассматривать как процесс, альтернативный высокоскоростной кристаллизации при получении метастабильных кристаллических и квазикристаллических, аморфных фаз и нанокристаллических материалов [6].

Морфология частиц порошковой композиции после механоактивации обусловлена многократными процессами пластической деформации частиц при соударениях с мелющими телами и между собой, поэтому коэффициент формы $K < 1$.

Различные режимы механоактивации порошковой смеси $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ (мол. %) показали, что в процессе обработки формируются композиционные частицы, содержащие химические элементы тернарных соединений Ti–Si–C (см. рис. 3).

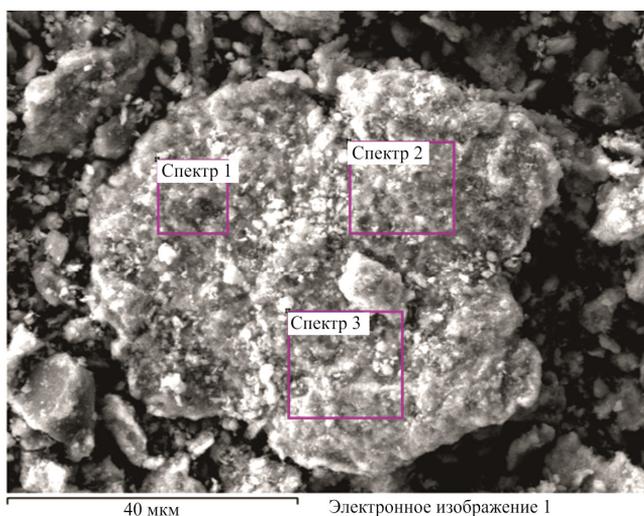


Рис. 3. Изображение и спектральный анализ частиц порошковой смеси $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ после механоактивации в течение 3 ч

Согласно результатам рентгенофазового анализа композиция соответствует составу $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--Ti}_x\text{C--TiSi}$, причем линии чистого титана и углерода отсутствуют.

Таким образом, выполненные работы позволяют утверждать, что в процессе механоактивации порошков титана, карбида кремния и графита часть порошковой смеси уже превращается в тернарное соединение карбосилицид

титана Ti_3SiC_2 . Полученная многофазная смесь может быть в дальнейшем использована для консолидации композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 , обладающих уникальными свойствами, присущими как металлам, так и керамике.

Список литературы

1. Barsoum W. The $M_{N+1}AX_N$: A new Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – Vol. 28. – P. 201–281.
2. New Ceramics Based on Titanium Silicide Carbide (Ti_3SiC_2) / J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, L. Stobierski // Ceram. Int. – 1993. – Vol. 19. – P. 219–222.
3. Tanaka T., Ishihara K.N., Singu P.H. Formation of metastable phases on Ni–C and Co–C systems by mechanical alloying // Met. Trans. A. – 1992. – Vol. 23, № 9. – P. 2431–2435.
4. Актуальные проблемы порошковой металлургии / под ред. О.В. Романа, В.С. Аруначалама. – М.: Металлургия, 1990. – 232 с.
5. Calorimetric and morphological studies of mechanically alloyed and mechanically disordered AL-50 at % transition metal alloy-powders / Sherif El-Eskandary M., Sumiyama Kenji, Aoki Kiyoshi, Suzuki Kenji. // Funtai oyobi funmatsu yakin = J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. – 1992. – Vol. 39, № 10. – P. 836–841.
6. Formation and stability of amorphous Zn–Ti alloy by mechanical alloying / Hen Zhang, Yuchang Su, Lingling Wang, Lijun Wu, Zhaosheng Tan, Bangwei Zhang // J. Alloys and Compounds. – 1994. – Vol. 204, № 1–2. – P. 27–31.

Получено 2.10.2013

Бояршинов Михаил Владимирович – студент, ПНИПУ, МТФ, гр. НМ-08, e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Иванов Сергей Олегович – студент, гр. НМ-08, ПНИПУ, МТФ, e-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.