

04;06;12

Синтез нанокристаллического диборида титана в гиперскоростной плазменной струе

© А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, Д.С. Никитин[†]

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

[†] E-mail: NikitinDmSr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2017 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований прямого динамического синтеза нанокристаллического диборида титана в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы, которая генерируется импульсным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с титановыми электродами. Основным результатом исследований является получение продукта массой до ~ 3 г, содержащего более 90% диборида титана, который формируется преимущественно в виде гексагональных и дигексагональных частиц.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.07.45886.17044

В настоящее время высока актуальность создания материалов с высокими физико-механическими и тепловыми характеристиками для дальнейшего использования в разнообразных сферах промышленности, в том числе аэрокосмической, военной, автомобильной отраслях. Диборид титана TiB_2 является именно таким материалом ввиду наличия у него высоких значений твердости, модуля упругости, температуры плавления и стойкости к высокотемпературному окислению; TiB_2 не вступает в реакцию с расплавленными сталью, чугуном, цинком и многими другими металлами [1–3]. Такие свойства позволяют применять диборид титана для создания на его основе термопар и их защитных покрытий, элементов металлургических печей и электролизеров, высокотемпературных сплавов, инструментальных и абразивных материалов, деталей реактивных двигателей и турбин, износостойкой керамики и покрытий различного назначения [4–6]. Также в научном сообществе высок интерес к дибориду титана в наноразмерном состоянии: добавление наночастиц TiB_2 в композиты на основе металлов

позволяет улучшить прочность конечного продукта [7], наноструктурированная керамика на основе TiB_2 демонстрирует большую вязкость разрушения, пластичность и легкость уплотнения по сравнению с макроразмерным продуктом [8]. Для синтеза наноразмерного диборида титана могут применяться различные технологии, включая механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, золь-гель-метод и др. [9], однако большинство методов синтеза TiB_2 сопряжено с трудностями осуществления процессов, дороговизной прекурсоров и неудовлетворительным качеством продукта [10].

Перспективным способом синтеза наноразмерных частиц и наноструктурированных покрытий является плазмодинамический метод, основанный на применении гиперскоростной струи плазмы, генерируемой импульсным ($t \sim 300 \mu s$) сильноточным ($I \sim 100 \text{ kA}$) коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ). Принцип работы данного электротехнического устройства, относимого к классу Z-пинч-ускорителей, заключается в возникновении плазменной переемычки в промежутке между центральным электродом и электродом-стволом, а также в дальнейшем сжатии, удержании и ускорении полученного плазменного потока за счет пондеромоторной силы F взаимодействия магнитного поля B внутри электрода-ствола с порождающим его током I . В головном скачке уплотнения ускоренного до сверхзвуковых скоростей плазменного потока генерируются экстремальные энергетические параметры (высокие давление и температура), при которых в соответствии с диаграммой состояний в системе Ti–B происходит синтез фаз борида и диборида титана в жидкофазном состоянии, а затем формирование нанокристаллических частиц в условиях быстрой закалки. Таким образом, задача настоящей работы — осуществить плазмодинамический синтез порошкообразного продукта с высоким выходом фазы нанокристаллического диборида титана.

В работе применен КМПУ с титановыми электродами [11], в качестве прекурсоров химической реакции выступали эродируемый с поверхности ускорительного канала титан и бор, закладываемый в канал формирования плазменной структуры (КФПС) между центральным электродом и электродом-стволом. Электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторных батарей $C = 6 \text{ mF}$ и зарядным напряжением $U = 3.0 \text{ kV}$. Величина выделившейся в экспериментальном процессе энергии составляла $W = 37 \text{ kJ}$.

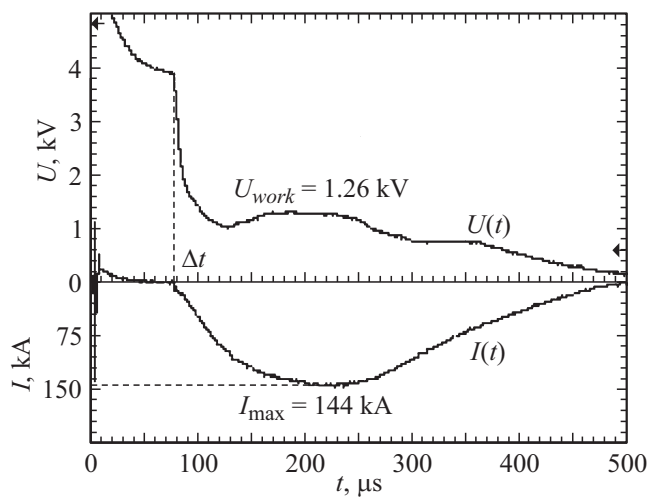


Рис. 1. Осциллограммы тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ в экспериментальном процессе.

Поскольку закладываемый в канал формирования плазменной структуры бор является полупроводниковым материалом, требовалось применение дополнительных средств для возникновения плазменной струи. В настоящей работе ее инициирование реализовалось с помощью графитизации КФПС: на внутреннюю поверхность КФПС был нанесен тонкий слой графитового аэрозоля. Инициирование плазменной струи посредством графитизации существенно отличает данное исследование от исследования, приведенного в работе [12], где применялось инициирование путем использования тонких титановых и медных проволочек, натянутых по внутренней поверхности КФПС и соединяющих центральный электрод и электрод-ствол, и в итоге не была достигнута первичная задача получения продукта с преимущественным содержанием диборида титана. Главным следствием изменения способа инициирования плазменной струи является изменение характера осциллограмм тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ (осциллограммы представлены на рис. 1). Применение проволочек приводит к появлению резкого начального процесса ($\Delta t = 20 \mu\text{s}$) и наличию характерного импульса напряжения, что объясняется электровзрывом титановых или медных проводников;

Основные данные полнопрофильного структурно-фазового анализа продукта синтеза (ω — содержание, d — размер ОКР)

Параметр	TiB ₂	TiB	$(R_{wp}/R_{exp})^2$
ω , mass.%	93.2	6.8	1.51
d , nm	50	17	

в случае графитизации КФПС имеется длительная предварительная стадия задержки ($\Delta t = 80 \mu s$) и отсутствует импульс напряжения. В последнем случае в течение времени задержки происходит прогрев прекурсора, заложенного в КФПС, и за счет того, что процесс протекает более плавно и медленно, бор наиболее полно вводится в зону реакции.

В результате проведения эксперимента был получен образец порошкообразного продукта массой ~ 3 г (в одном экспериментальном цикле), который в дальнейшем без предварительной обработки был исследован различными методами. В первую очередь продукт был проанализирован с использованием методов рентгеновской дифрактометрии. С помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK_{α} -излучение) была получена дифрактограмма продукта, изображенная на рис. 2. Дифрактограмма включает в себя совокупность максимумов интенсивности, соответствующих двум кристаллическим фазам: TiB₂ (ICDD Card N 00-07-0275; hexagonal, space group $P6/mmm$ N 191), TiB (ICDD Card N 00-06-0641; cubic, space group $Fm\bar{3}m$ N 225).

Количественный анализ фазового состава продукта осуществлен путем расчета с помощью программы PowderCell 2.0, основанной на методе Ритвельда, с использованием базы PDF4+. Результаты количественного анализа приведены в таблице, величина добротности расчета $(R_{wp}/R_{exp})^2$ свидетельствует о корректности результатов [13]. Из таблицы видно, что преимущественное содержание в продукте имеет фаза гексагонального диборида титана TiB₂ (93.2%). Кроме него в продукте имеется фаза бориды титана с содержанием 6.8%. Сравнение с результатами [12] показывает существенное различие в содержании TiB₂, что уже не просто является доказательством принципиальной возможности синтеза наноразмерных частиц TiB₂ в гиперскоростной плазменной струе, но и свидетельствует о получении нанодисперсного порошка диборида титана высокой чистоты.

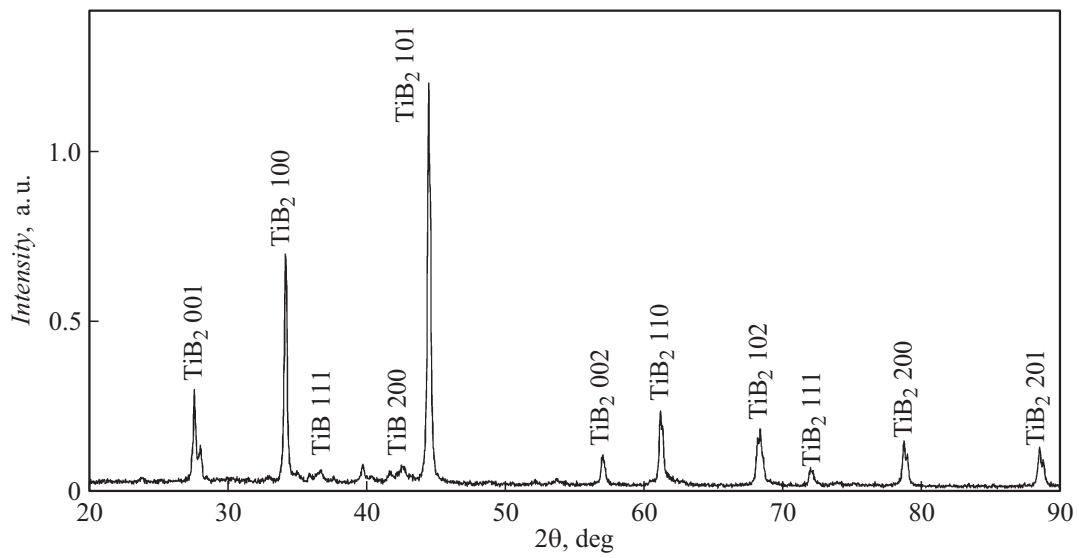


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного порошкообразного продукта.

Величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитаны с помощью формулы Дебая–Шеррера. ОКР косвенно свидетельствует о среднем размере частиц в продукте. Судя по значениям размера ОКР, основная доля частиц всех кристаллических фаз является наноразмерной, при этом величина ОКР диборида титана значительно превышает то же значение для бориды титана, что указывает на заметное различие размеров частиц данных фаз.

Исследование микроструктуры порошкообразного продукта синтеза производилось средствами просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа Philips CM 12. На рис. 3, *a* показан светлопольный микроснимок, на котором видно характерное скопление частиц продукта синтеза. Подавляющее большинство частиц представляет собой многогранники, проекции которых на плоскость изображения имели форму, близкую к кругу, с размерами до 140 nm. По совокупности всех имеющихся в наличии микроснимков (выборка объектов 1000) проводился анализ размеров частиц, построена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 3, *b*). На гистограмме виден отчетливый максимум при величине в 40 nm, расчетное значение среднего размера частиц составляет $d_{av} = 49$ nm, что близко к значению для ОКР, рассчитанному для фазы TiB₂. Это указывает на принадлежность подавляющего большинства видимых на микроснимке кристаллических объектов к фазе диборида титана.

На рис. 3, *c* приведена картина электронной дифракции на выделенной области указанного выше скопления, представляющая собой совокупность точечных рефлексов, которые преимущественно соответствуют межплоскостным расстояниям для фазы диборида титана. На рис. 3, *d* показано темнопольное изображение, полученное в рефлексах TiB₂ (101), на котором выделяются объекты в виде призм с шести- (объекты 1 на светло- и темнопольном снимках) и двенадцатиугольным основанием (объекты 2) — типичные гексагональные и дигексагональные частицы, соответствующие простым фигурам для пространственной группы диборида титана и форме кристаллов Вульфа.

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований синтеза в системе титан–бор в гиперскоростной струе плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Главным итогом работы является получение порошкообразного продукта массой ~ 3 g (в одном экспериментальном цикле), который, судя по исследованию продукта несколькими аналитическими

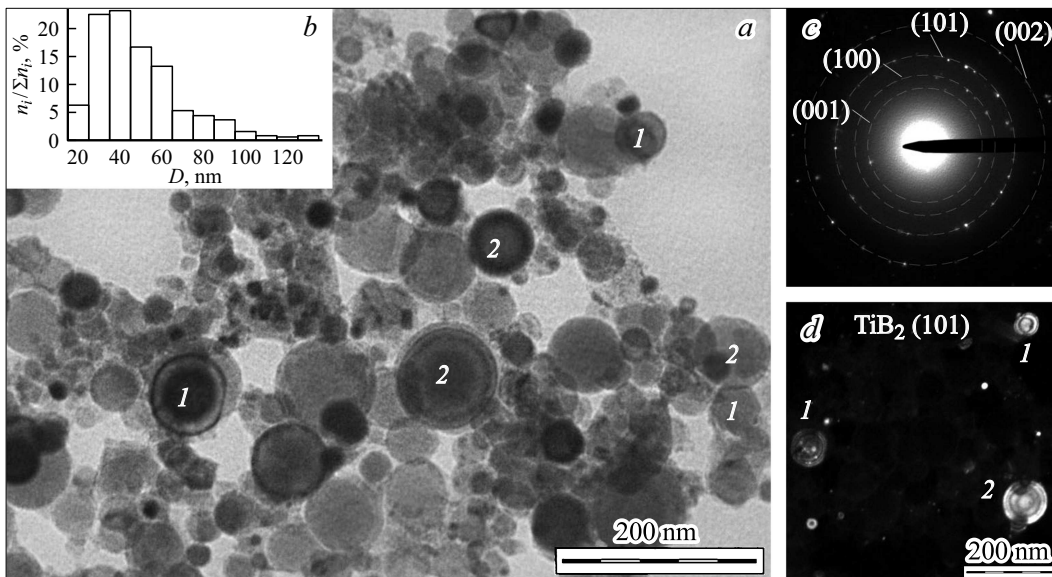


Рис. 3. Результаты исследования продукта синтеза методами просвечивающей электронной микроскопии: *a* — светлопольный микроснимок скопления частиц, *b* — гистограмма распределения частиц продукта по размерам, *c* — картина электронной дифракции соответствующего скопления, *d* — темнопольный микроснимок скопления частиц в свете рефлекса TiB_2 (101).

методиками, преимущественно (более 90%) содержит кристаллическую фазу диборида титана TiB_2 в виде наноразмерных гексагональных и дигексагональных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00049) и программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

- [1] Андреевский Р.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 5. С. 540–554.
- [2] Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. // Ultra-High temperature ceramics: materials for extreme environment applications. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc, 2011. 441 p.
- [3] Xiang H., Feng Z., Li Z., Zhou Y. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. N 22. P. 225902.
- [4] Shen Y., Li X., Hong T., Geng J., Wang H. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 655. P. 265–268.
- [5] Carenco S., Portehault D., Boissière C., Mézailles N., Sanchez C. // Chem. Rev. 2013. V. 113. N 10. P. 7981–8065.
- [6] Tang J. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 365. P. 202–208.
- [7] Klébert S., Keszler A.M., Sajó I., Drotár E., Bertóti I., Bódis E., Fazekas P., Károly Z., Szépvölgyi J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. N 3. P. 3925–3931.
- [8] Demirskiy D., Agrawal D., Ragulya A. // Ceram. Int. 2014. V. 40. N 1B. P. 1303–1310.
- [9] Nozari A., Heshmati-Manesh S., Ataie A. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 33. P. 107–112.
- [10] Bao K., Wen Y., Khangkhamano M., Zhang S. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. N 5. P. 2266–2272.
- [11] Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Никитин Д.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 23. С. 21–27.
- [12] Nikitin D., Sivkov A., Gerasimov D., Evdokimov A. // Proc. of the 11th Int. Forum on strategic technology (IFOST-2016). Novosibirsk, 2016. P. 170–172.
- [13] Tripathi A.K., Mathpal M.C., Kumar P., Singh M.K., Mishra S.K., Srivastava R.K., Chung J.S., Verma G., Ahmad M.M., Agarwal A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 23. N 1. P. 136–143.