

УДК 661.88

**А. А. Сивков, Е. П. Найден,
Д. Ю. Герасимов** (г. Томск, Россия)

**Прямой динамический синтез
нанодисперсного нитрида титана
в высокоскоростной импульсной струе
электроэрозионной плазмы**

Показана возможность получения нанодисперсного TiN в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Процесс реализуется в кратковременном ($\sim 10^{-3}$ с) цикле работы ускорителя с титановыми электродами. Основной расходный материал нарабатывается электроэрозионным путем с поверхности ускорительного канала. В зависимости от удельной подведенной энергии, диссипированной в канале, частицы порошка могут иметь как сферическую, так и неправильную форму, и размеры 10—300 нм.

Ключевые слова: *прямой синтез, нанодисперсный TiN, магнитоплазменный ускоритель, гиперсверхзвуковая струя.*

Высокотвердые тугоплавкие соединения, в частности, соединения титана (TiN, TiC, Ti₂CN, TiB₂ и др.), микротвердость которых достигает значений более 20 ГПа, в нанодисперсном кристаллическом состоянии могут стать сырьевой основой для изготовления консолидированных объемных сверхтвердых материалов (СТМ) [1].

В этой связи разработка новых, простых и производительных методов прямого синтеза нанодисперсных высокотвердых материалов является актуальной задачей. К ряду таких методов можно отнести прямое получение нанодисперсных кристаллических материалов в высокоскоростной импульсной струе плотной электроэрозионной плазмы. Струя генерируется импульсным сильноточным (порядка 10^5 А) коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) эрозионного типа [2]. Его конструкция базируется на классическом Z-пинч ускорителе, основными элементами которого являются центральный электрод (металлический стрежень диаметром 10—12 мм) и электрод-ствол с цилиндрическим ускорительным каналом (УК) (отрезок металлической трубы длиной до 250 мм, внутренним диаметром до 20 мм и толщиной стенки 2—5 мм). Ускоритель называется “эрозионным” потому, что основной материал, необходимый для синтеза требуемого продукта, нарабатывается электроэрозионным путем с цилиндрической поверхности УК, по которой перемещаются опорные пятна ускоряемого сильноточного разряда типа Z-пинч. Система может работать с любыми металлами и сплавами, пригодными для изготовления электродов указанной геометрии. Титан во всех отношениях является одним из наиболее “удобных” расходных материалов. Это послужило предпосылкой для проведения исследований по реализации динамического синтеза нанодисперсного нитрида титана в среде газообразного азота.

© А. А. СИВКОВ, Е. П. НАЙДЕН, Д. Ю. ГЕРАСИМОВ, 2008

Метод является прямым и относительно простым, так как процесс полностью реализуется в кратковременном (порядка 10^{-3} с) цикле работы КМПУ. Основной расходный материал (титан) нарабатывается электроэрозионным путем с поверхности УК и в состоянии расплава захватывается ускоряемым разрядом. При температуре в несколько тысяч градусов он переходит в плазменное состояние, ускоряется до гиперзвуковых скоростей и выносится из УК в виде плазменной струи в пространство цилиндрической камеры-реактора (диаметром 0,31 м, длиной 0,75 м и объемом $0,056 \text{ м}^3$), заполненное технически чистым азотом при близком к атмосферному давлению и комнатной температуре.

Электропитание КМПУ осуществляется от импульсного источника — емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи C до $48 \cdot 10^{-3}$ Ф и зарядным напряжением $U_3 = 3\text{—}4$ кВ.

Динамические характеристики плазменной струи на этапе ее формирования в заполненном пространстве камеры-реактора анализировали по кадрам фотографии, полученным с помощью высокоскоростной фотоустановки ВФУ-1 (рис. 1). Как видно из рисунка, основное распыление выносимого материала происходит с фронта головной ударной волны за первым прямым скачком уплотнения при интенсивном охлаждении вещества. Видимо в это время при снижении температуры и возникают условия протекания реакции плазмохимического синтеза TiN. Следует ожидать, что дисперсность получаемого продукта должна зависеть от энергии струи и скорости ее истечения, т. е. с их увеличением размер частиц должен уменьшаться.

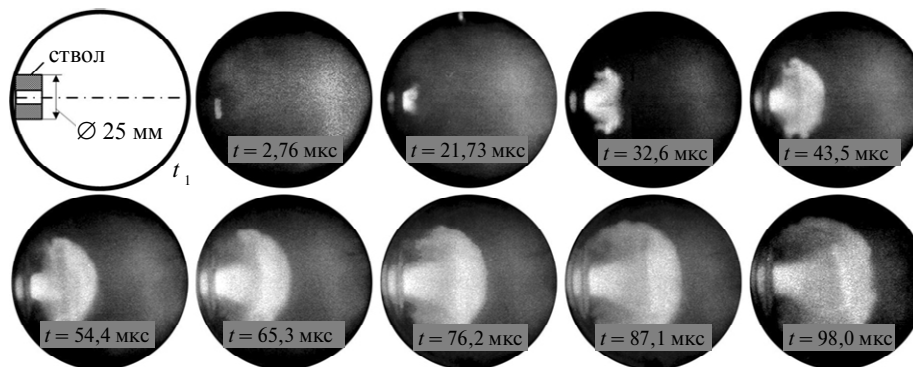


Рис. 1. Фотограмма гиперзвуковой плазменной струи, истекающей из УК титанового ствола. Условия эксперимента: $C = 48 \cdot 10^{-3}$ Ф, $U_3 = 3,0$ кВ, $W = 113$ кДж, $p = 1,0$ атм; t_1 — момент выхода плазмы из УК.

Ранее было установлено [3], что при заданных геометрии УК и материале электродов основным фактором, определяющим величину эродированной массы m и скорость плазменного течения v на срезе ствола является величина подведенной и диссипированной в ускорительном канале энергии W . При этом величина удельного электроэрозионного износа m/W прямопропорциональна удельной подведенной энергии W/V (V — объем УК). Подведенную энергию определяли интегрированием кривой мощности разряда, полученной по осциллограммам тока $i(t)$ и напряжения $U(t)$ на электродах КМПУ (рис. 2).

Вынесенную из УК массу определяли взвешиванием ствола до и после плазменного выстрела.

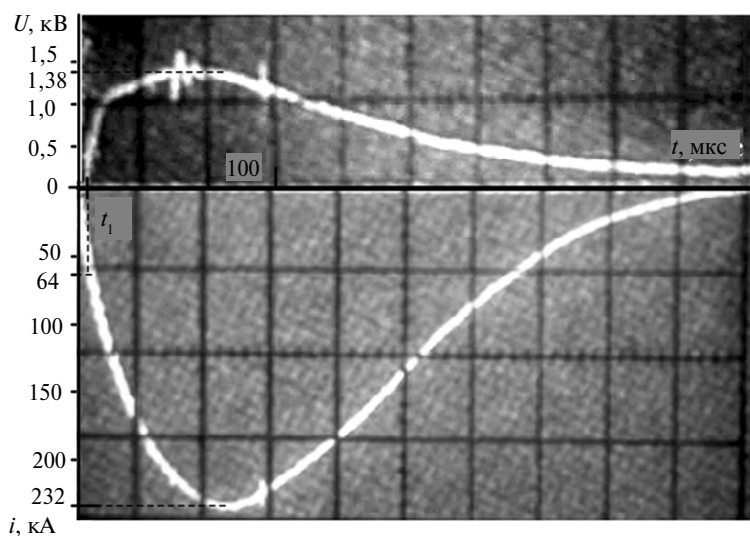


Рис. 2. Типичные осциллограммы напряжения на электродах $u(t)$ и рабочего тока $i(t)$. Условия эксперимента см. на рис. 1.

Отбор полученного продукта динамического синтеза проводили через несколько часов после осаждения взвешенной фракции на стенки камеры при комнатной температуре.

Аналитические исследования наиболее мелкой фракции, которая составляет не менее 50 % от m , проводили с использованием методов рентгеновской дифрактометрии (дифрактометры Дрон-4 ($FeK\alpha$) и Shimadzu XRD6000 ($CuK\alpha$)), электронной растровой (Philips SEM 515) и просвечивающей (Philips SM 30) микроскопии.

При исследовании в одинаковых условиях проводили по три-четыре плазменных выстрела. Исходные данные и усредненные результаты аналитических исследований полученного продукта приведены в таблице в порядке убывания величин W , W/V , ϑ (опыты 1, 2, 3).

По микрофотографиям с разным увеличением (рис. 3), полученным на растровом электронном микроскопе, видно, что порошкообразные продукты, синтезированные в опытах 1, 2, 3, представляют собой довольно крупные агломераты мелких частиц. Следует отметить, что агломерированность есть характерное состояние для ультрадисперсных порошков, получаемых электрофизическими методами, в частности, методом электрического взрыва проволочек [4]. Размер и визуально оцениваемая плотность агломератов (см. рис. 3, а) уменьшаются с уменьшением подведенной энергии и скорости струи. Из фотографий (см. рис. 3, б) хорошо видно, что округлые (сферические) образования с рыхлой поверхностью действительно являются скоплениями очень мелких частиц. Размер этих частиц заметно увеличивается с уменьшением энергии ускорителя и скорости плазменного течения.

Причем из фотографии с наибольшим увеличением (см. рис. 3, в) следует, что порошок, полученный в опыте 3, состоит преимущественно из сферических частиц с основным диапазоном размера от 30 до 300 нм при небольшой доле частиц, размер которых близок к 400 нм. Растровые изображения порошкообразных продуктов, полученных в опытах 1, 2 и 3 (см. рис. 3, в) не дают возможности оценить размер частиц, показывая лишь то, что в опыте 1 частицы значительно мельче, чем в опытах 2 и 3.

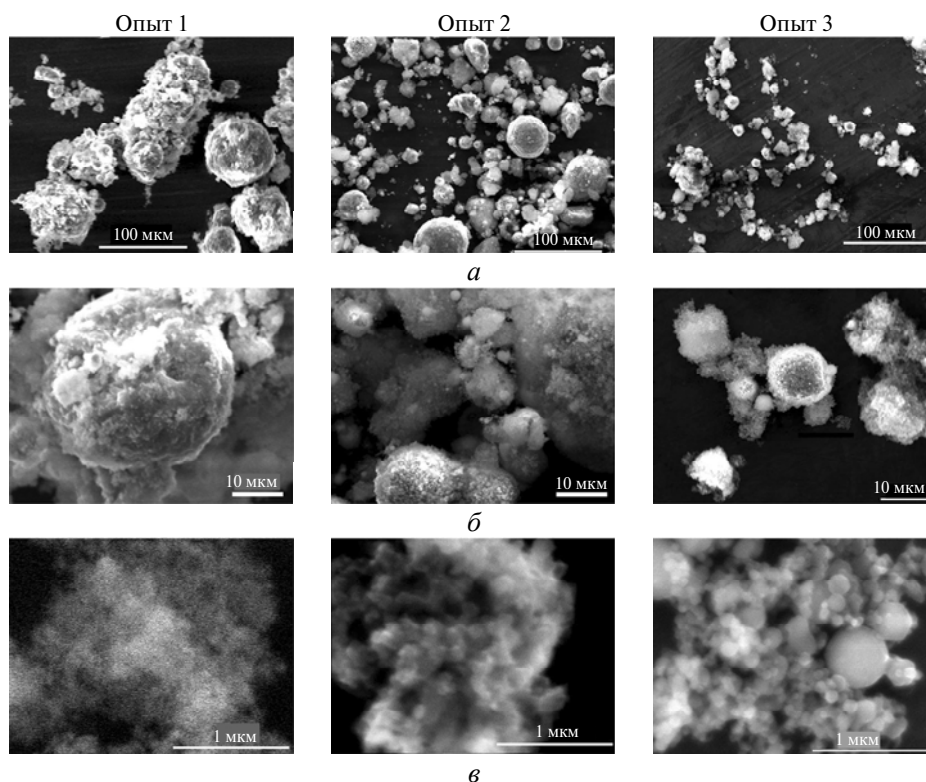


Рис. 3. Микрофотографии порошкообразных продуктов динамического синтеза в опытах 1, 2 и 3 (см. таблицу) при различном увеличении.

Основные условия и усредненные результаты опытов по получению порошка TiN

№ опыта	W , кДж	W/V , кДж/см ³	ρ , атм. (азот)	m , г	ϑ , км/с	Средний размер частиц (ОКР), нм	$D_{\min}-D_{\max}$, нм
1	113	1,2	1,0	16,74	3,5	30,0	10—200
2	81	1,0	1,0	12,64	3,2	40,0	25—250
3	70	0,8	1,0	33,95	2,0	90,0	30—300
4	100	1,2	2,0	14,45	—	25,0	10—150

Эти экспериментально установленные факты могут быть объяснены тем, что с уменьшением вводимой в разряд энергии и скорости струи снижается интенсивность распыления продукта в неизменном объеме камеры-реактора. Частицы в среднем становятся большими по размеру и естественно уменьшается их удельная поверхность. При этом, в отсутствие искусственной циркуляции газообразной среды со взвешенными частицами, естественная циркуляция интенсивнее в случае более высокоэнергетического выстрела. Это, в совокупности с фактором удельной поверхности обеспечивает формирование более крупных агломератов. То есть, более мелкие частицы в циркуляционных потоках движутся интенсивнее и дольше по времени, и имеют большую вероятность присоединиться к образовавшимся агломератам. Аналогичная закономерность наблюдается при электровзрывном получении субмикрон-

ных порошков с усилением принудительной циркуляции газообразной среды со взвешенными частицами [4].

На рис. 4 приведена типичная дифрактограмма порошкообразного продукта, полученного в одном из плазменных выстрелов опыта 2 (таблица), снятая на дифрактометре Дрон-4 ($\text{FeK}\alpha$) с никелевым фильтром. Расшифровка и анализ этой и других аналогичных дифрактограмм показывает, что синтезированный дисперсный продукт представляет собой кристаллическую фазу кубического TiN ($a = 2,229 \pm 0,02 \text{ \AA}$) со следами TiO_2 (рутил). Большая погрешность определения параметра решетки обусловлена существенным инструментальным уширением дифракционных линий, что не позволяет судить о степени возможного растворения кислорода в соединении TiN . Анализ физического уширения дифракционных рефлексов, проведенный с помощью программы полнопрофильного анализа "PowderCell 2.4" показывает, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР), совпадающий со средним размером частиц, определенным методом электронной микроскопии во всех случаях (таблица) составляет от единиц до нескольких десятков нанометров, что также дает основание считать получаемый порошкообразный продукт нанодисперсным. Причем этот размер явно коррелирует с величинами W и ϑ , т. е. увеличивается с их уменьшением.

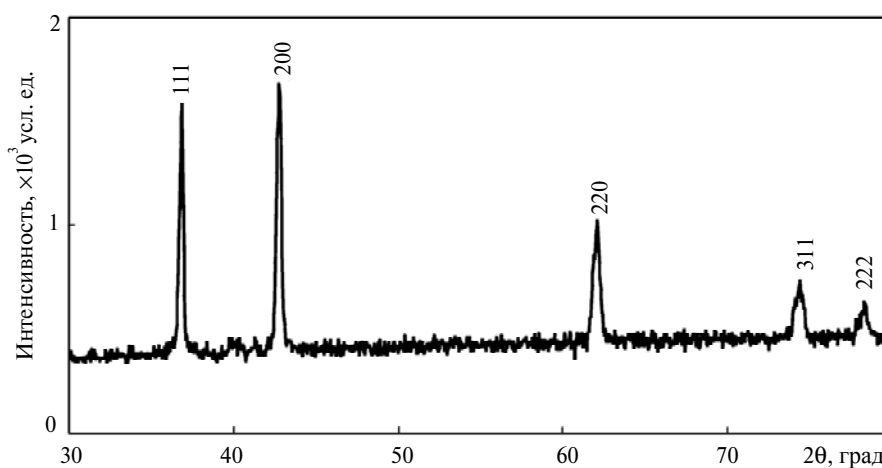


Рис. 4. Рентгенограмма нанодисперсного порошка TiN с ГЦК структурой.

Более убедительные данные о размерах и геометрии частиц порошков TiN , а также дополнительная информация о кристаллической структуре получены с использованием просвечивающей электронной микроскопии и анализа дифракционных картин. Так, из микрофотографий (рис. 5) видно, что при $W/V \geq 1,0 \text{ кДж/см}^3$ и средней скорости струи $\vartheta > 3,0 \text{ км/с}$ (опыты 1 и 2) частицы порошка имеют как округлую, так и неокруглую форму с естественной огранкой. В основном, размер частиц не превышает 250 нм. Судя по практически одинаковой плотности изображения близких по размеру, но разных по форме частиц, можно предположить, что они представляют одну кристаллическую фазу — кубический TiN . Это предположение подтверждается анализом дифракционных картин, в частности, электронограмм отдельных частиц, темнопольные изображения которых показаны рядом со светлопольным снимком скопления частиц. На электронограммах присутствуют

дифракционные рефлексы, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (200), (220) кубической решетки.

Наличие гало на этой электронограмме свидетельствует о присутствии аморфизированной составляющей этой фазы или очень мелких, порядка 1 нм, частиц. Возможно, бесформенное образование в центре светлопольного снимка является их скоплением (см. рис. 5, *a*).

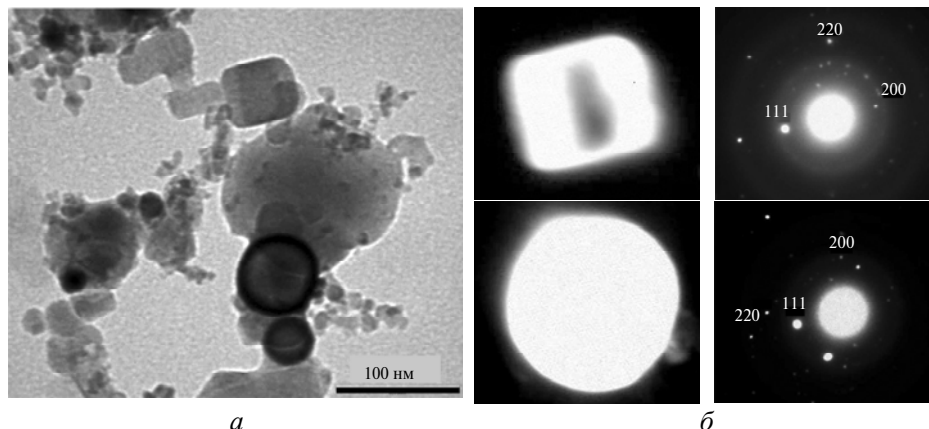


Рис. 5. Электронная микрофотография нанодисперсного порошка (светлопольное изображение) (*a*) и темнопольное изображение (*б*) отдельных кристаллов с соответствующими им электронограммами.

При уменьшении удельной энергии (опыт 3) происходит формирование частиц сферической формы с меньшими, в среднем, размерами (см. рис. 3, *в*). Еще меньшие по размерам сферические частицы TiN формируются при максимальной для данной серии экспериментов удельной энергии, но при давлении азота 2,0 атм (рис. 6). Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что форма частиц определяется скоростью охлаждения и кристаллизации из парогазовой фазы. При достаточно быстром охлаждении расплавленной синтезированной фазы формируются мелкие кристаллиты. При снижении скорости фронта струи процесс кристаллизации твердых частиц происходит медленнее и за счет этого успевают сформироваться частицы округлой формы. Кроме того, снижение скорости охлаждения может быть вызвано повышением температуры на фронте головной ударной волны и на границе струи при повышении внешнего давления (опыт 4, см. таблицу).

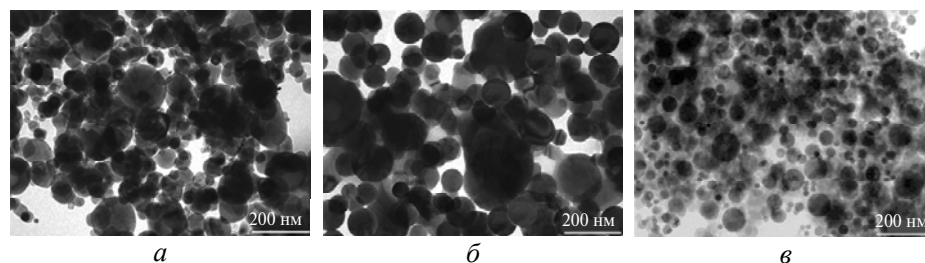


Рис. 6. Электронные микрофотографии нанодисперсных порошков, полученных в опытах 1 (*a*), 3 (*б*) и 4 (*в*).

Полученные на просвечивающем микроскопе микрофотографии (см. рис. 6) дали возможность провести оценочный анализ дисперсности порошков, синтезированных в разных условиях.

Как видно из рис. 7, распределение частиц по размерам близко к нормальному логарифмическому закону [4]. Стоит отметить, что размер частиц уменьшается с увеличением давления азота в камере-реактора (опыт 4, см. таблицу).

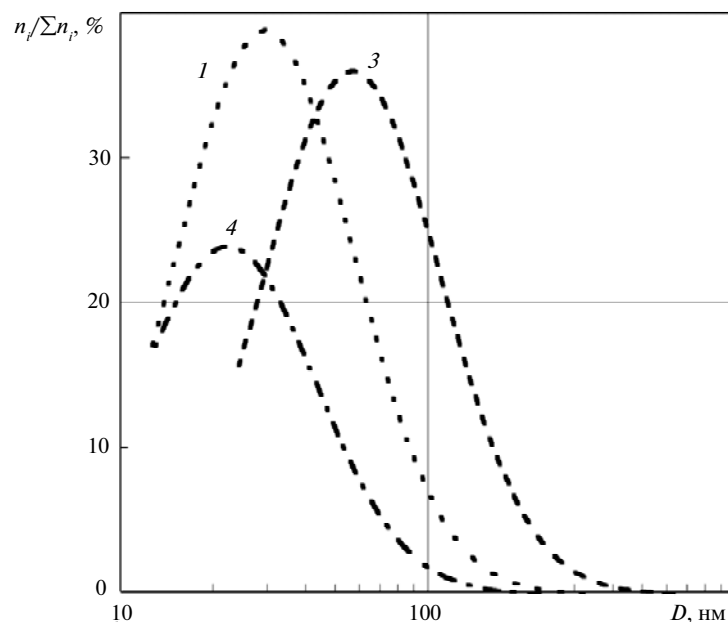


Рис. 7. Распределение синтезированных частиц по размерам, номер кривой соответствует номеру опыта, см таблицу.

Выводы

Метод на основе эрозионного КМПУ позволяет в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы осуществлять прямой динамический синтез нанодисперсных порошков нитрида титана с кубической кристаллической решеткой. В зависимости от удельной подведенной энергии, диссипированной в ускорительном канале, частицы порошка могут иметь как сферическую, так и неправильную форму.

При отсутствии принудительной циркуляции газообразной среды в ограниченном объеме камеры-реактора с увеличением подведенной к ускорителю энергии снижается размер частиц TiN, но увеличиваются размеры агломератов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 07-08-00804.

1. Андриевский Р. А. Сверхтвердые материалы на основе тугоплавких соединений // Вторая Всерос. конф. по наноматериалам "Нано-2007". IV Междунар. семинар "Наноструктурные материалы-2007 Беларусь-Россия", Новосибирск, 13—16 марта 2007: Сб. тезисов — Новосибир.: Ред.-изд. центр НГУ, 2007. — С. 349
2. Пат. 2243474 РФ. МКИ 7 F 41 B 6/00. Коаксиальный ускоритель / Д. Ю. Герасимов, А. А. Сивков. — Приор. 31.07.2003; Оpubл. 27.12.2004, Бюл. № 36.
3. Сивков А. А., Герасимов Д. Ю., Цыбина А. С. Электроэрозионная наработка материала в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе для нанесения покрытий // Электротехника. — 2005. — № 6. — С. 25—33.
4. Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение — Томск: Изд-во Томского ун-та, 2005. — 148 с.

Томский политехнический ун-т
Томский государственный ун-т

Поступила 27.02.08