

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДА ТИТАНА

С.А. Ковалева<sup>1</sup>, В.И. Жорник<sup>1</sup>, Т.Ф. Григорьева<sup>2</sup>, С.В. Восмериков<sup>2</sup>,  
Т.Ю. Киселева<sup>3</sup>, Е.Т. Девяткина<sup>2</sup>, Н.З. Ляхов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственное научное учреждение Объединенный институт машиностроения  
НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь;  
e-mail: [sveta\\_kovaleva@tut.by](mailto:sveta_kovaleva@tut.by)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия;

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,  
Воробьевы горы, Москва, 119991, Россия

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRA-FINE COMPOSITES BASED ON IRON AND TITANIUM CARBIDE

S.A. Kovaliova<sup>1</sup>, V.I. Zhornik<sup>1</sup>, T.F. Grigorieva<sup>2</sup>, S.V. Vosmerikov<sup>2</sup>, T.Yu. Kiseleva<sup>3</sup>,  
E.T. Devyatkina<sup>2</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,  
12 Akademicheskaya str., Minsk, 220072 Belarus;  
e-mail: [sveta\\_kovaleva@tut.by](mailto:sveta_kovaleva@tut.by)

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry  
of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
18 Kutateladze str., Novosibirsk, 630128 Russia;

<sup>3</sup>Moscow State University n.a. M.V. Lomonosov, Department of Physics, Vorobyovy gory, Moscow,  
119991 Russia

Композиты Fe/TiC получены методом двухстадийного механохимического синтеза. На первом этапе получены высокодисперсные порошки карбида титана в процессе механической активации (МА) высокоэнергетической системы титан-углерод, на втором – осуществлено сплавление частиц TiC с порошком железа. Полученные продукты механической активации исследованы методами рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что формирование TiC завершается в течение 4 мин МА с образованием частиц размером 0.1–0.5 мкм, а сплавление композитов Fe/TiC происходит в течение 2 мин механической обработки.

Composites Fe/TiC are obtained via two-stage mechanochemical synthesis method in a high-energy planetary ball mill. At the first stage, highly dispersed powders of titanium carbide were obtained in the process of mechanical activation (MA) of the high-energy system titanium – carbon, at the second stage - the fusion of TiC particles with iron powder was carried out. Highly dispersed powders of titanium carbide and composite Fe/TiC were investigated by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and high resolution electron microscopy. It was found that the formation of TiC is completed within 4 min MA with the formation of particles of size 0.1–0.5 μm, and the fusion of composites Fe/TiC occurs within 2 min of mechanical processing.

### Введение

Композиционные материалы с металлической матрицей в последнее время получили широкое распространение [1]. Введение частиц карбида титана TiC в матрицу из железа

улучшает физико-механические и триботехнические свойства получаемых композитов [2]. Сфера применения таких композиционных порошков достаточно широка: получение износостойких, коррозионностойких, жаростойких покрытий; создание безвольфрамовых твердых сплавов; получение магнитно-абразивных субмикронных порошков и абразивных паст и др. Эффективным методом получения композитов в разнородных системах является механохимический синтез [3].

Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза композитов на основе железа и карбида титана с применением совместной механической активации.

### Экспериментальная часть

В работе использовались порошки титана марки ПТОМ, ламповой сажи ПМ-15 и карбонильного железа Р-10.

Механохимический синтез осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, масса шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин.

Дифракционные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре D8 Advance с излучением  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), а также на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения с использованием жесткого (энергия кванта 33.7 кэВ) синхротронного излучения [4].

Мессбауэровские спектры снимались при комнатной температуре на установке MS1104 Em в геометрии на прохождение с использованием радиоактивного источника  $\text{Co}57(\text{Rh})$  активностью 50 мкИ. Диапазон скоростей относительного движения источника и поглотителя составлял интервал [12, -12] мм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась относительно стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Анализ спектров осуществлялся как с использованием модельной расшивки на компоненты с помощью программы Univem MS, так и путем восстановления функции распределения сверхтонких параметров спектра - с помощью программы SPecRelax.

Исследования морфологических характеристик выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения OXFORD INSTRUMENT (Англия).

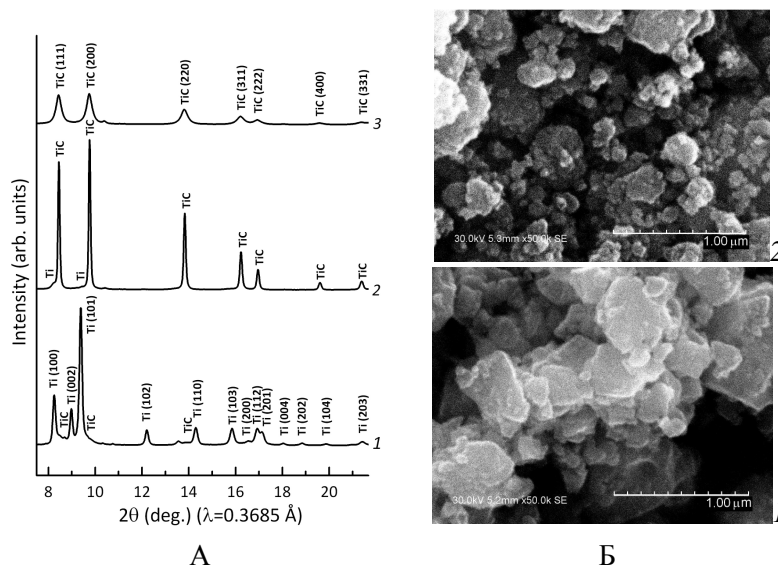
### Результаты и обсуждение

В данной работе предложен метод двухстадийного механохимического синтеза наноструктурированных композиций Fe/TiC. На первом этапе получены высокодисперсные (размер частиц 0.1–0.5 мкм) порошки карбида титана в процессе механической активации смеси титан+углерод (50:50 ат.%). На втором этапе осуществлено сплавление частиц карбида титана с порошком железа в соотношении 60 масс.% Fe: 40 масс.% TiC.

Анализ дифрактограмм образцов смеси титан+углерод после механической активации в течение 2, 4 и 20 мин показал, что уже после обработки в течение 2 мин фиксируются слабые пики карбида титана, а после 4 мин МА их интенсивность резко возрастает (рис. 1, а). Узкий профиль пиков новой фазы может свидетельствовать о быстрой кристаллизации продукта из расплава. С учетом того, что система Ti-C является высокоэнергетической ( $\Delta H_{298\text{K}} \text{ TiC} = -209 \text{ кДж/моль}$ ), в которой карбид титана TiC является типичным нестехиометрическим соединением внедрения, общая кинетика процесса будет контролироваться расплавленной фазой [5]. Наряду с карбидом титана в активированной смеси остается небольшое количество исходного титана.

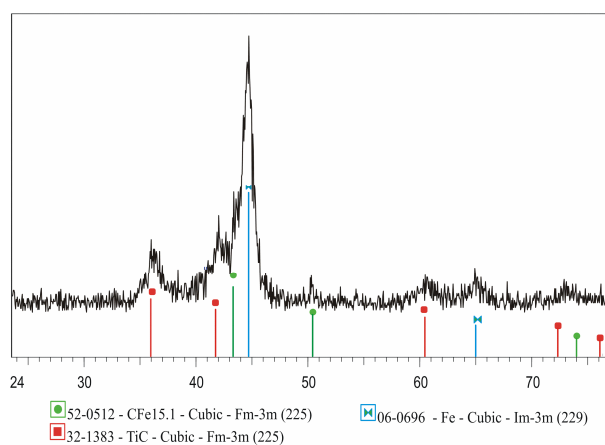
После 4 мин МА смеси Ti+C формируются агрегаты, состоящие из кристаллических частиц TiC с пластинчатой структурой и размером 0.1–0.5 мкм (рис. 1, б, фото 1). Увеличение продолжительности активации до 20 мин приводит к снижению интенсивности пиков TiC и их уширению, что обусловлено измельчением частиц карбида титана до уровня менее 0.1 мкм (рис. 1, фото 2).

По данным рентгенофазового анализа, добавление порошка железа к композиту TiC/Ti (МА 4 мин) и дальнейшая механическая активация смеси в течение 2 мин приводит к образованию композитов состава Fe/TiC (Рис. 2).



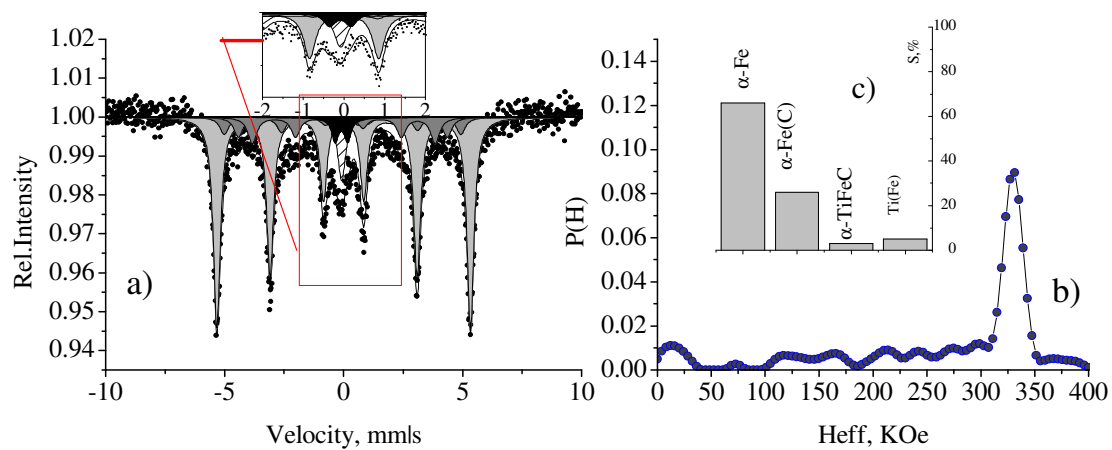
**Рис. 1** - (а) Дифрактограммы смеси титан-углерод (50:50 ат.%) после МА и (б) микроструктура порошков после МА в течение 4 мин (1) и 20 мин (2)

Наблюдается увеличение параметра решетки железа (до  $a_{\text{Fe}}=2.874 \text{ \AA}$ ) и уменьшение параметра карбида титана ( $a_{\text{TiC}}= 4.296 \text{ \AA}$ ). Средний размер кристаллитов железа составляет  $L_{\text{Fe}}\sim 29 \text{ нм}$ . Повышение уровня микронапряжений до значения  $\epsilon=1.768$  может свидетельствовать о значительной концентрации дефектов, в то время как уменьшение параметра решетки карбида титана  $a_{\text{TiC}}$  обусловлено малым размером кристаллитов  $L_{\text{TiC}} = 4.6 \text{ нм}$  [6].



**Рис. 2** - Дифрактограмма композита Fe/TiC после 2 мин МА

В результате механохимического синтеза образуются многокомпонентные композиционные частицы, в которых топологический и композиционный ближний порядок во многом определяет их свойства. Мёссбауэровский спектр композита Fe/TiC представлен на рис. 3 (а). Его профиль является суперпозицией спектров от различных локальных структур железа: кристаллических фаз, межфазных/межзеренных границ. Эффекты разупорядочения и нестехиометрии отражаются в уширении линий и появлении распределений сверхтонких параметров спектра. В спектре выделяется магниторасщепленная часть с наличием распределения сверхтонких магнитных полей и центральная немагнитная уширенная компонента. Результат восстановления распределения функции распределения сверхтонких полей  $P(H)$ , проведенный для разделения вкладов различного локального упорядочения или окружения атомов железа в магнитных частицах, приведен на рис.3.(б) Основной пик на  $P(H)$  при  $H_{\text{eff}}=330 \text{ кОе}$  и несколько более слабых пиков (309, 273, 238 кОе вплоть до 100 кОе) соответствуют оцк фазе  $\alpha\text{-Fe}$  (66 %) и неупорядоченным состояниям (~26 %) на межзеренных границах или дефектных поверхностях частиц железа.



**Рис. 3** – (а) Мёссбауэровский спектр композита Fe/TiC с компонентами модельной расшифровки, (б) функция распределения сверхтонких полей P(H) и (с) фазовый состав композита

Анализ спектра выявляет две составляющие, немагнитные при комнатной температуре (эта часть спектра представлена на врезке): 1) дублет с параметрами, близкими к определяемым в работах [7, 8] (табл. 1) и 2) синглет, которые соответствуют фазе Ti(Fe) (твёрдый раствор атомов Fe в фазе Ti) [9].

В данной работе показана возможность получения наноструктурированных композитов состава Fe/TiC в режиме двухстадийного механохимического синтеза с регулированием скорости экзотермической реакции в системе Ti-C без использования техники высоких давлений и температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0001).

#### Список использованных источников:

1. *Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Metallurgy, 1987.
2. *Persson P., Jarfors A., Savage S.*//J. Mater. Process. Technol. 2002. - V. 127. - P. 131–39.
3. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах (отв. ред. Е.Г. Аввакумов). Новосибирск: Параллель, 2008.
4. *Ancharov A., Manakov A., Mezentsev N., Sheromov M., Tolochko B., Tsukanov V.*//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. - V. A 470. - P. 80-83.
5. *Lyakhov N et al.* 15-th Israel-Russian Bi-National Workshop, Ekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 2016. P. 84-91.
6. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998.
7. *Follstaedt D., Knapp J. et al.*//Appl. Phys. Lett. 1980. - V. 37. - P. 330-333.
8. *Follstaedt D., Yost F. et al.*//Appl. Phys. Lett. 1983. - V. 43. - P. 358-360.
9. *Stupel M., Ron M., Weiss B.*//J. Appl. Phys. 1976. - V. 47. - P. 6-12.