

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ В АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ПРОДУКТАХ ПОСЛЕ СВС

Шкодич Н. Ф.

Профессор, доктор физико-математических наук Рогачев А.С.

ИСМАН РАН, г. Черноголовка,

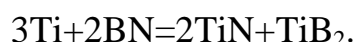
N.F.Shkodich@mail.ru

Эффективным средством, позволяющим целенаправленно влиять на структурное состояние реакционной шихты и параметры СВС, обеспечивая тем самым возможность регулирования механизмов фазо- и структурообразования материалов в процессе синтеза является предварительная механическая активация.

Обзор литературы по механоактивации показал, что данный процесс не сводится к простому увеличению свободной энергии твердого тела, а в большей или меньшей мере всегда сопровождается изменением физического состояния, химических свойств и состава измельчаемого вещества. Сверхтонкое измельчение в результате механической активации сопровождается изменением дефектности кристаллической структуры, вплоть до полной аморфизации вещества.

Сочетание методов механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяют синтезировать материалы с уникальным комплексом свойств физико-химических и механических свойств.

В качестве объекта исследования была выбрана система Ti-BN. Шихтовая смесь готовилась из расчета образования двухфазных продуктов реакции на основе титана и нитрида бора в заданном стехиометрическом соотношении согласно реакции:



Смесь Ti+BN приготавливалась сухим смешением исходных компонентов в требуемых весовых пропорциях в фарфоровых ступках. Предварительную механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона (центростремительное ускорение шаров 90g). Данные составы в заданных массовых соотношениях загружались в барабаны мельницы вместе с измельчающими телами. Шихта подвергалась обработке при соотношениях масс шаров (Ш) и материала (М) Ш:М=20:1. Продолжительность помола составляла 3,6,9,12,и 15 минут (рис.1.).

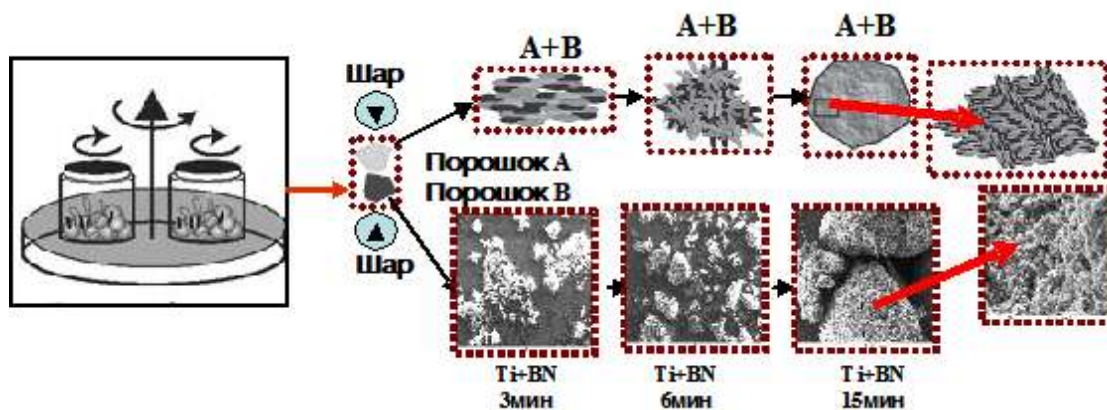


Рисунок 1. Механизм образования композитных частиц в смеси Ti+BN в процессе механической активации.

Продукты из активированных смесей Ti+BN получали методом СВС. Экспериментальные исследования температуры и скорости горения проводились в камере постоянного давления в атмосфере аргона при давлении 1 атм. С увеличением времени механической активации наблюдалось увеличение скорости горения смеси. Снижение температуры горения отмечалось при увеличении времени активации от 0 до 1 минуты. В промежутке от 1 до 6 минут активации температура горения менялась незначительно. Дальнейшая активация вновь приводила к снижению температуры горения.

Экспериментальное исследование структурных характеристик активированных порошков, а также их СВС-продуктов были выполнены методом рентгеноструктурного анализа в Университете Эрланген-Нюрнберг на кафедре кристаллографии и структурной физики (Германия, Эрланген).

Прецизионные дифракционные исследования активированных порошков выполняли в $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении на автоматизированном Huber Guinier дифрактометре. Измерения проводили при напряжении в трубке 40 кВ и токе 30 мА в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и в интервале углов 2θ от 8° до 90° . Время экспозиции в каждой точке составляло 1200 сек. Полуширину функции разрешения прибора определяли в специальном эксперименте на стандартном (NIST Standard Reference Powder 660a) порошкообразном образце гексаборида лантана LaB_6 .

Полученные дифракционные спектры содержат пики исходных компонентов Ti(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) и BN(002), (100), (101), (102) для активированных образцов и пики TiN (111), (200), (311), (222) и TiB_2 (100), (101), (201) для СВС-продуктов.

Интенсивность дифракционных пиков Ti с увеличением времени механической активации уменьшается и происходит их уширение. Дифракционные рефлексы, соответствующие BN с увеличением времени активации стремительно уширяются и уже к трем минутам их интенсивность сравнимы с уровнем фона. Данное явление свидетельствует о разрушении кристаллической структуры нитрида бора в процессе механической активации.

Анализ профиля спектра с нахождением положений линий и их индцирование (hkl) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки был проведен с использованием программы Fullprof. Для описания профиля дифракционных линий использовалась псевдо-Фойгта функция, являющаяся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца

Уточнение кристаллической структуры Ti+BN обеспечивалось применением метода Ритвельда, основанный на нахождении степени соответствия между измеренной и теоретической дифрактограммой, вычисленной по модели предполагаемой структуры. Вычисление (уточнение) параметров кристаллической решетки – межплоскостных расстояний и углов между атомными плоскостями исследуемого кристаллического вещества проводилось с использованием статистических моделей.

Методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с помощью программы «FullProf» были определены размеры кристаллитов и величина микронапряжений в наноматериалах

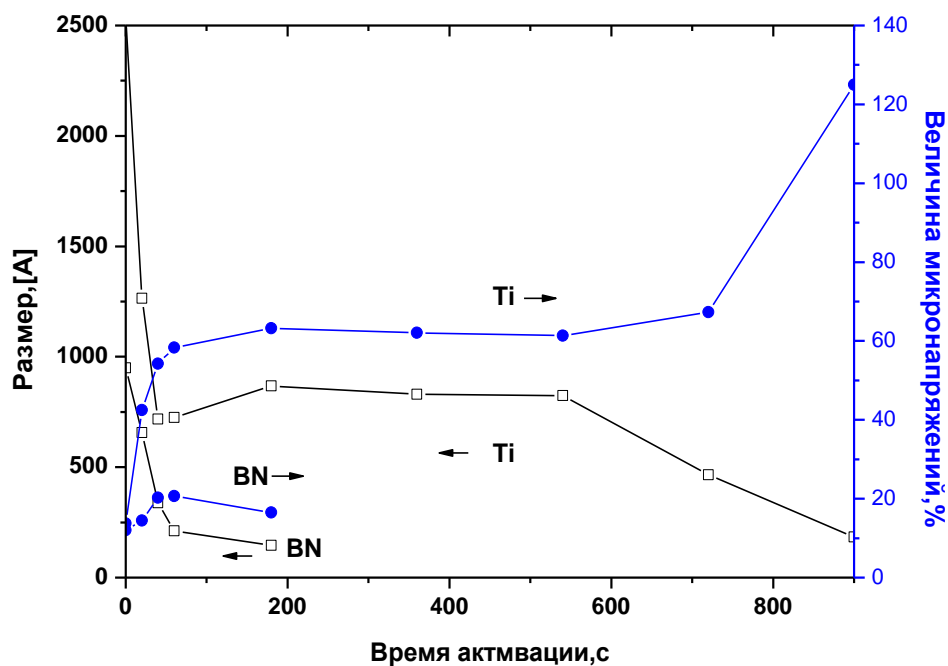


Рисунок 2. Зависимость размера частиц и величины микронапряжений в смеси Ti+BN от времени активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

После непродолжительной активации (от 0 до 40 секунд) наблюдалось резкое уменьшение размера кристаллитов в смеси Ti+BN. Затем в промежутке от 40 секунд до 9 минут размер частиц Ti и BN оставался постоянным. Дальнейшая активация от 9 до 15 минут вновь приводила к уменьшению частиц Ti и BN в смеси (рис.2.).

Установлено, что с увеличением времени активации размер частиц смеси Ti+BN уменьшался в несколько раз. Изменение величины внутренних напряжений в смеси Ti+BN носило обратный характер.