Уральский федеральный университет

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ УЛЬТРА- И- НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШОКВ TiC- Mo, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕНОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ

Студент

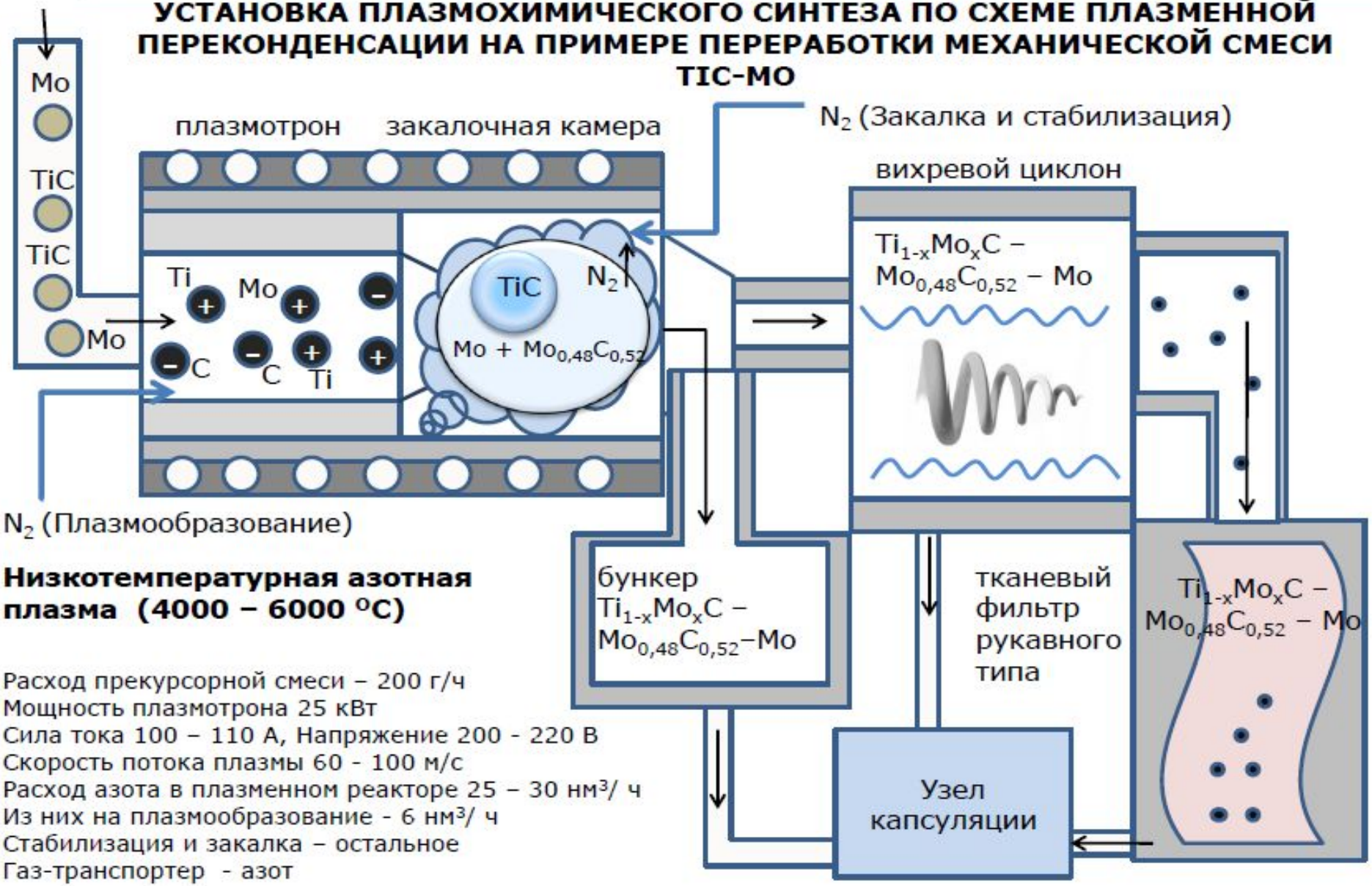
Козлова В.В.

Группа: х-450001

Цели и задачи

- Целью настоящей работы являлось - получение титан-молибденового карбида Ti1-nMonC в индивидуальной форме в виде нанокристаллических и ультрадисперсных порошков в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной (4000 – 6000°C) плазме с последующей структурно-морфологической аттестацией методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии. Формирование закономерностей фазо- и структурообразования, протекающих в условиях жидкофазного спекания в вакууме ультра- и нанодисперсных порошковых «core-shell»-структур TiC - Mo при 1500^0C в течение 40 мин.
- Задачи :
- 1. Плазменная переконденсация смесей TiC и Mo
- 2. Структурно-морфолгическая аттестация полученных композиций методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии с учетом данных EDX - анализа.
- 3. Разработка модели формирования нанокристаллических частиц TiC-Mo с «core-shell»-структурой в условиях плазменной переконденсации.

УСТАНОВКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПО СХЕМЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ TIC-MO



Низкотемпературная азотная плазма (4000 – 6000 °C)

Расход прекурсорной смеси – 200 г/ч
Мощность плазмотрона 25 кВт
Сила тока 100 – 110 А, Напряжение 200 - 220 В
Скорость потока плазмы 60 - 100 м/с
Расход азота в плазменном реакторе 25 – 30 нм³/ ч
Из них на плазмообразование - 6 нм³/ ч
Стабилизация и закалка – остальное
Газ-транспортер - азот

Результаты эксперемента и их обсуждение

В ходе плазменной переконденсации внизкотемпературной азотной плазме были получены разнодисперсные фракции микрокристаллических, ультра- и нанодисперсных порошков на основе титан-молибденового карбидаТ$i_{1-n}Mo_nC_x$. Сведения о фазовом составеи средний размер частиц каждой из фаз представлены в таблице1 и на рисунке 1.

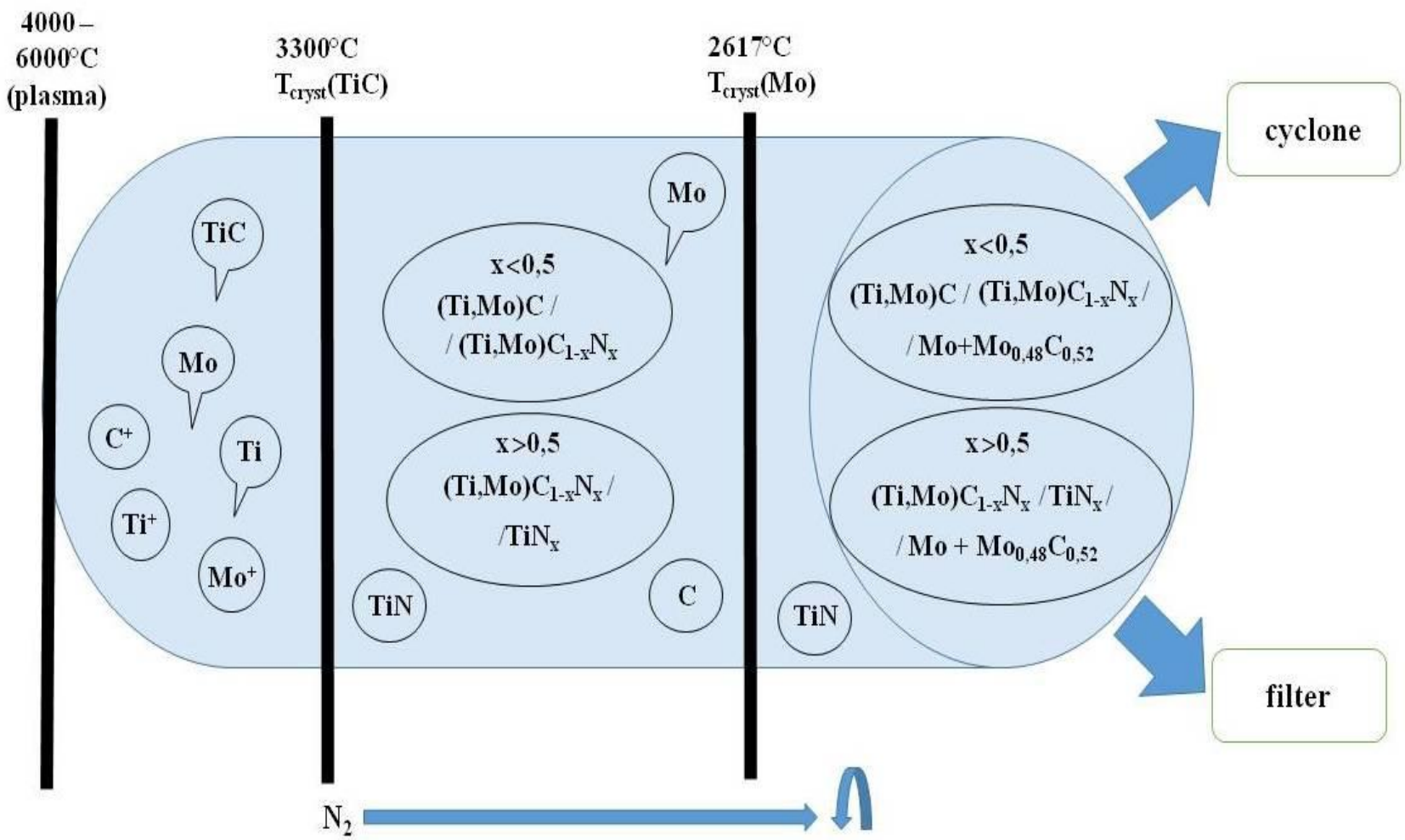
Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа переконденсированных фракций TiC-Mo.

Фракция	Фазовый состав, масс.%; a, b, c,(±0.0001 Å)	ρ,г/см^3	$S_{уд}$, м^2/г	d, мкм
TiC-Mo (бункер)	Mo (пр. гр. Im-3m) (37.95%), a = 3.1459 TiC (пр. гр. Fm-3m) (17.50%), a = 4.2336 $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (пр. гр. Pnnm) (44.55%), a = 5.1255, b = 4.7848, c = 2.9709	5.2491	0.2928	3.9039
TiC-Mo (циклон)	Mo (пр. гр. Im-3m)(25.95%),a = 3.1454 TiC (пр. гр. Fm-3m) (31.92%),a = 4.2341 $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (пр. гр. Pnnm) (42.13%), a= 5.1289, b = 4.7753, c = 2.9709	4.8229	1.1663	1.0667
TiC-Mo (фильтр)	Mo (пр. гр. Im-3m)(12.28%), a = 3.1419 TiC (пр. гр. Fm-3m)(34.55%), a = 4.2354 $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (пр. гр. Pnnm)(9.99%), a = 5.1268, b = 4.8054, c = 2.9643 TiO_2 (пр. гр. P42/mnm) (43.18%), a = 4.5860, c = 2.9637	4.1198	14.3249	0.1017

Таблица 3 - Температуры кипения и плавления фазовых составляющих переконденсированной композиции TiC – Mo – Co.

Фаза	$t_{кип}$, °C	$t_{крист}$, °C
TiC	4300	3300
Mo	4885	2617
Ti	3287	1670
MoC	-	2700

Рисунок - 6 Механизм формирования «core-shell»-структуры TiC-Mo при переконденсации во вращающемся цилиндрическом токе азота



МЕХАНИЗМ

$$Ti_{1-n}Mo_nC_x + Mo + [Mo_{0.42}C_{0.58}]_{тв} \xrightarrow{650\text{-}680^\circ} Ti_{1-n}Mo_nC_x + [Ti\text{-}Mo] + [Mo_{0.42}C_{0.58}] \xrightarrow{\text{растворение } 1500^\circ C}$$

$$(1\text{-}n)\,[Ti]_{р\text{-}р} + n[Mo]_{р\text{-}р} + x[C] + 3[Ti]_{р\text{-}р} + [Mo]_{р\text{-}р} + 0{,}42[Mo]_{р\text{-}р} + +0{,}58[Co] \xrightarrow{\text{переосаждение}}$$

$$[Ti_{1-n}Mo_nC_x]_{р\text{-}р} + [Mo_{1-n}Ti_nC_x]_{р\text{-}р} \xrightarrow{\text{охлаждение}} Ti_{1-n}Mo_nC_x\text{(темная фаза на РЭМ)} + Mo_{1-n}Ti_nC_x\text{(светлая фаза на РЭМ)}$$

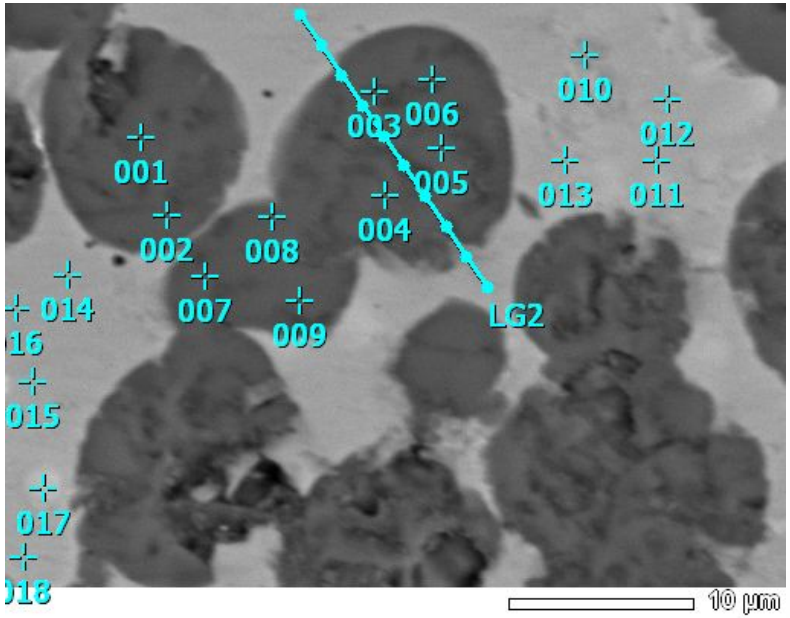
Результаты рентгенофазового анализа фракций TiC-Co, после переконденсации

№ п/п	Фракция	Фазовый состав, масс. %, a, b, c, (±0.0001 Å)	ρ, г/см^3	$S_{уд}$, м^2/г	d, мкм
1	1TiC-Co (циклон)	Co (Fm-3m), (13.16%), a = 3.5514; TiN (Fm-3m), (36.62%), a = 4.2459; Mo (Im-3m), (5.76%), a = 3.1527; $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (Pnnm), (44.47%), a = 5.1535, b = 4.8235, c = 2.9723	5.3092	1.5243	0.7414
2	1TiC-Co (фильтр)	Co (Fm-3m), (25.11%), a = 3.5494; TiN (Fm-3m), (40.24%), a = 4.2408; Mo (Im-3m), (1.79%), a = 3.1503; $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (Pnnm), (22.33%), a = 5.1448, b = 4.8235, c = 2.9702; TiO_2 (Pmnm), (10.52%), a = 4.748, c = 2.9349	4.8778	8.8812	0.1385
3	2TiC-Co (циклон)	Co (Fm-3m), (16.92%), a = 3.5398; TiN (Fm-3m), (33.41%), a = 4.2326; Mo (Im-3m), (4.50%), a = 3.1422; $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (Pnnm), (45.17%), a = 5.1302, b = 4.7952, c = 2.9638	5.2619	1.8885	0.6038
4	2TiC-Co (фильтр)	Co (Fm-3m), (26.08%), a = 3.5480; TiN (Fm-3m), (44.69%), a = 4.2375; Mo (Im-3m), (1.27%), a = 3.1474; $Mo_{0.48}C_{0.52}$ (Pnnm), (25.90%), a = 5.1413, b = 4.7960, c = 2.9719; TiO_2 (Pmnm), (2.06%), a = 4.7635, c = 2.9219	4.6690	10.9226	0.1177

После жидкофазного спекания (1500 °С, 40 мин)

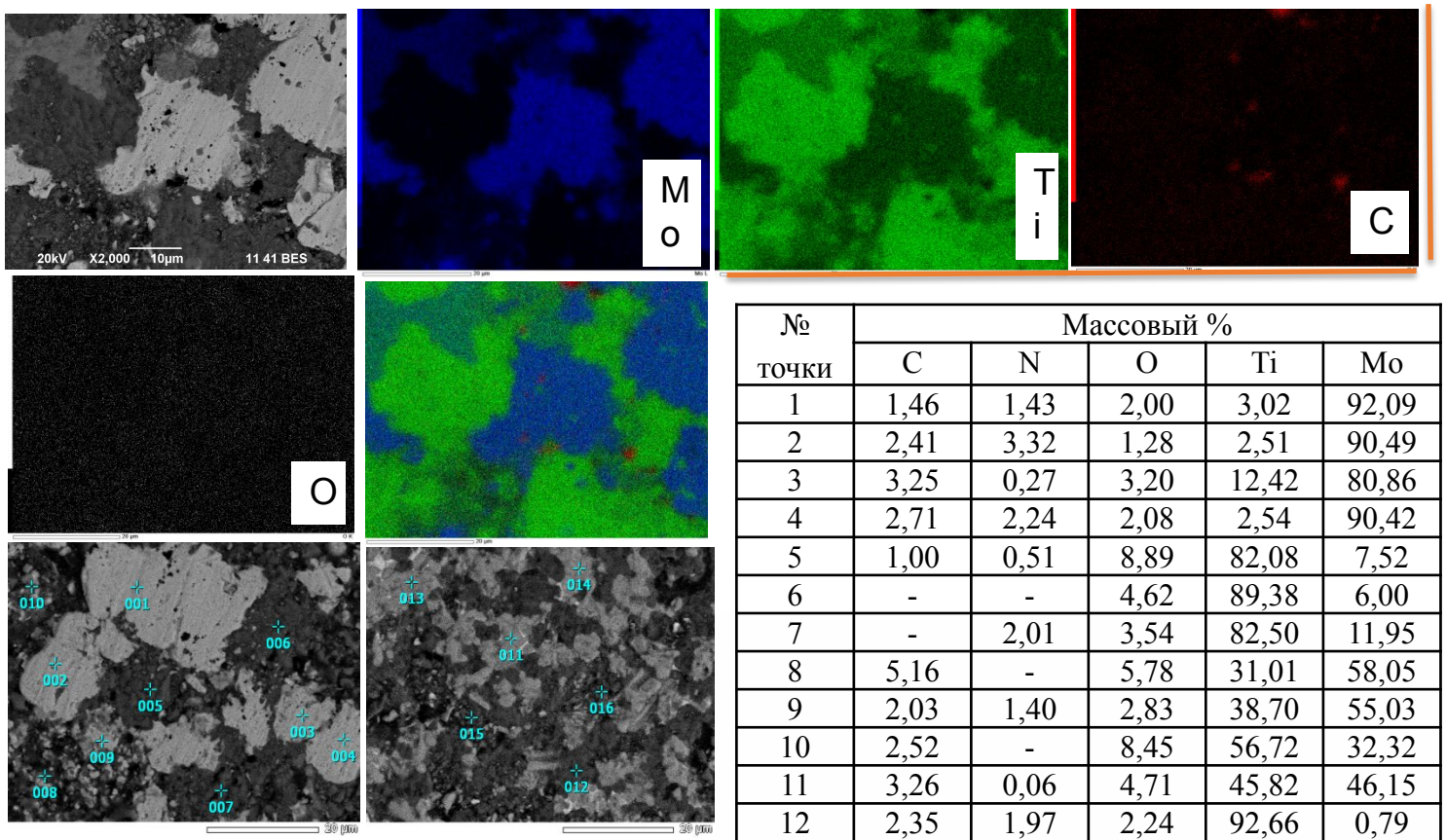
№ п/п	Фракция	Фазовый состав, масс. %, a, b, c, (±0.0001 Å)	$S_{уд}$, $м^2/г$
1	1TiC-Co (циклон), спеченный	TiN (Fm-3m), (100%), a = 4.2526	4.5383
2	1TiC-Co (фильтр), спеченный	Ti_2O_3 (R-3c), (48.05%), a = 5.1394, c = 13.5901; TiN (Fm-3m), (40.99%), a = 4.2133; $TiCo_3$ (Pm-3m), (10.96%), a = 3.5898	21.9053
3	2TiC-Co (циклон), спеченный	TiN (Fm-3m), (100%), a = 4.2522	5.4961
4	2TiC-Co (фильтр), спеченный	Ti_2O_3 (R-3c), (30.14%), a = 5.1344, c = 13.5534; TiN (Fm-3m), (38.90%), a = 4.2154; $TiCo_3$ (Pm-3m), (30.96%), a = 3.5980	15.6068

Результаты EDX-анализа композита 2TiC-Co (циклон), спеченного при 1500°C в течение 40 мин



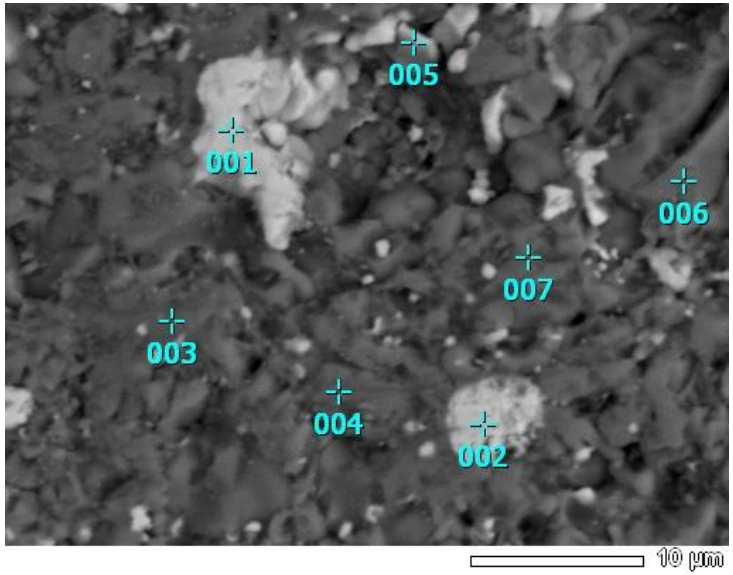
точка	Химический состав, (±2 масс%)					
	C	N	O	Ti	Co	Mo
1	0,73	2,01	4,6	92,21	0,43	0,02
2	0,53	1,23	4,74	92,59	0,92	0
3	1,4	1,77	4,2	91,37	0,76	0,5
4	1,11	2,22	4,48	91,57	0,63	0
5	0,68	1,83	5,56	90,84	0,76	0,34
6	1,1	1,73	4,21	92,25	0,7	0
7	1,13	0,95	4,97	91,99	0,8	0,16
8	1,63	2,99	3,88	89,44	1,9	0,15
9	1,78	1,08	4,22	92,42	0,5	0
10	1,64	0	0,66	43,08	42,24	12,58
11	1,83	0,37	0,85	40,76	46,94	9,24
12	1,78	0,57	1,2	41,14	40,58	14,73
13	1,48	0,51	0,41	39,99	52,39	5,21
14	1,49	1,41	0	39,22	54,86	3,02
15	1,21	1,06	0	38,18	52,01	7,54
16	1,35	1,17	0	38,87	55,02	3,59
17	1,88	0,87	1,57	37,96	42,81	14,9
18	1,65	1,11	0,24	38,57	53,45	4,98

Карты распределения и результаты EDX-анализа композита TiMoC (бункер), спеченного при 1500°С в течение 40 мин



№ точки	Массовый %				
	C	N	O	Ti	Mo
1	1,46	1,43	2,00	3,02	92,09
2	2,41	3,32	1,28	2,51	90,49
3	3,25	0,27	3,20	12,42	80,86
4	2,71	2,24	2,08	2,54	90,42
5	1,00	0,51	8,89	82,08	7,52
6	-	-	4,62	89,38	6,00
7	-	2,01	3,54	82,50	11,95
8	5,16	-	5,78	31,01	58,05
9	2,03	1,40	2,83	38,70	55,03
10	2,52	-	8,45	56,72	32,32
11	3,26	0,06	4,71	45,82	46,15
12	2,35	1,97	2,24	92,66	0,79
13	1,93	-	-	57,48	40,59
14	3,07	1,59	0,37	51,02	43,95
15	2,80	-	12,47	70,06	14,67
16	2,07	0,50	6,21	67,50	23,72

Результаты EDX-анализа композита TiMoC (фильтр), спеченного при 1500°С в течение 40 мин



№ точки	Массовый %					
	C	N	O	Ti	Co	Mo
1	4,43	2,26	1,69	3,93	-	87,69
2	5,23	2,58	1,99	4,74	-	85,45
3	-	-	14,75	82,37	0,18	2,70
4	-	1,91	4,46	92,67	-	0,96
5	-	0,74	3,39	28,84	-	67,02
6	-	0,85	17,47	80,80	-	0,88
7	-	4,10	6,24	88,97	-	0,69

Прогноз применения результатов выполненной дипломной научно-исследовательской работы

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение
1. Количественные показатели		
1.1 Затраты на выполнение исследований всего, в том числе:	руб.	162458
Затраты на материалы и реактивы;	руб.	8200
Стоимость израсходованной в процессе исследования электроэнергии;	руб.	3472,5
Заработная плата работников, участвующих в исследовании;	руб.	11367,6
Страховые взносы;	руб.	2372,5
Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования	руб.	78218,4
Услуги сторонних организаций	руб.	1666,7
Накладные расходы.	руб.	21059,54
1.2 Количество полученного продукта	кг	0,5
1.3 Количество сырья, пошедшего на анализ	кг	0,003
1.4 Температура синтеза	К	4273 - 6273
1.5 Время синтеза	часов	77
2. Качественные показатели		
Внешний вид и формула продукта	Мелкодисперсный порошок черного цвета состава Ti(Mo)C	

Выводы

- Методом плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации во вращающемся цилиндре газообразного азота в условиях низкотемпературной азотной плазмы сформированы три самостоятельных порошковых фракции на основе титан-молибденового карбида.
- Все полученные фракции по результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии содержат в своем составе дополнительные фазовые составляющие в виде металлического Mo кубической модификации (пр. гр. Im-3m) и его сильнодефектного карбида $Mo_{0,48}C_{0,52}$ орторомбической модификации (пр.гр. Pnnm).
- На основе полученных данных о фазовом и дисперсном составе всех композиций, содержащих титан-молибденовый карбид, предложена схема фазообразования, основанная на разделении закалочной камеры температурными барьерами, соответствующими температурам кристаллизации зафиксированных фазовых составляющих. Необходимо дополнить, что предложенная схема фазообразования протекает в условиях охлаждения парогазовой смеси со скоростью 10^5°C/c с учетом влияния вращающегося цилиндра газообразного азота в закалочной камере, выступающего в роли охладителя реактивного парогазового потока.

Благодарю за внимание