



УДК 546.261'82'74-047.84-022.532

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>Научная статья  
Research article

# Плазмохимический синтез высокодисперсных структур «ядро–оболочка» из механической смеси карбида титана с никелидом титана

Ю. А. Авдеева<sup>1</sup>✉, И. В. Лужкова<sup>1</sup>, А. М. Мурзакаев<sup>2</sup>, А. Н. Ермаков<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

Россия, 620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup> Институт электрофизики УрО РАН

Россия, 620216, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

✉ y-avdeeva@list.ru

**Аннотация.** Проведены исследования, направленные на формирование ультрадисперсных и нанокристаллических структур «ядро–оболочка» на основе тугоплавких соединений титана с никелем в ходе плазмохимического синтеза механической смеси TiC и TiNi в низкотемпературной азотной плазме. Охлаждение происходило в интенсивно закрученном потоке газообразного азота в закалочной камере. Продукты переработки сепарировались в условиях циклона вихревого типа и тканевого фильтра рукавного типа. После переработки продукты подвергались капсулированию, направленному на понижение пирофорности для длительного хранения полученных высокодисперсных порошков в нормальных условиях. Переработанные порошковые продукты плазмохимического синтеза исследовались методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и измерения плотности. Дополнительно, для уточнения среднего размера частиц, проводились измерения удельной поверхности по методике ВЕТ. Результаты аппаратных исследований показали наличие ультра- и нанодисперсных частиц со структурой «ядро–оболочка» в порошковых продуктах. Эти частицы включали карбидно-нитридные соединения титана в качестве тугоплавкого ядра и металлический никель в виде металлической оболочки. Дополнительно зафиксировано присутствие сложного титан-никелевого нитрида  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ . Нанокристаллическая фракция по результатам прямых измерений характеризуется средним размером частиц  $18,9 \pm 0,2$  нм. На основе полученных результатов исследований была сформирована химическая модель кристаллизации структур «ядро–оболочка»  $TiC_xN_y-Ni$ , реализуемая в условиях закалочной камеры со скоростью кристаллизации  $10^5$  °C/с. Для составления модели использовались справочные данные о температурах кипения и кристаллизации элементов и соединений, входящих в состав высокодисперсных композиций и зафиксированных рентгенографически, а также зависимости  $\Delta G(t)$  для TiC и TiN.

**Ключевые слова:** никелид титана, карбид титана, плазмохимический синтез, низкотемпературная плазма, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

**Благодарности:** Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 124020600024-5).

**Для цитирования:** Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Мурзакаев А.М., Ермаков А.Н. Плазмохимический синтез высокодисперсных структур «ядро–оболочка» из механической смеси карбида титана с никелидом титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(3):5–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>

# Plasma-chemical synthesis of highly dispersed core–shell structures from a mechanical mixture of titanium carbide and titanium nickelide

Yu. A. Avdeeva<sup>1</sup> , I. V. Luzhkova<sup>1</sup>, A. M. Murzakaev<sup>2</sup>, A. N. Ermakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

91 Pervomaiskaya Str., Yekaterinburg, Sverdlovsk Region 620990, Russia

<sup>2</sup> Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

106 Amundsen Str., Yekaterinburg, Sverdlovsk Region 620216, Russia

 y-avdeeva@list.ru

**Abstract.** In this paper, we studied the formation of ultrafine and nanocrystalline core–shell structures based on refractory compounds of titanium with nickel during plasma-chemical synthesis of a mechanical mixture of TiC and TiNi in a low-temperature nitrogen plasma. Cooling took place in an intensely swirling nitrogen flow in a quenching chamber. The derived products were separated in a vortex-type cyclone and a bag-type fabric filter. After processing, the products were subjected to encapsulation aimed at reducing the pyrophoricity for long-term storage of the resulting finely dispersed powders under normal conditions. X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy were used to study the resulting powder products of plasma-chemical synthesis, and density measurements were conducted. Additionally, to define the average particle size more accurately, the specific surface was measured using the BET method. The instrumental research revealed the presence of ultra- and nanodispersed particles with a core–shell structure in the powder products. These particles included titanium carbide-nitride compounds as a refractory core and metallic nickel as a metallic shell. In addition, the presence of complex titanium-nickel nitride  $Ti_{0.7}Ni_{0.3}N$  was recorded. According to direct measurements, the average particle size of the nanocrystalline fraction is  $18.9 \pm 0.2$  nm. The obtained research results enabled us to develop a chemical model of crystallization of  $TiC_xN_y-Ni$  core–shell structures, which is implemented in a hardening chamber at a crystallization rate of  $10^5$  °C/s. To fabricate the model, we used the reference data on the boiling and crystallization temperatures of the elements and compounds being a part of highly dispersed compositions and recorded by X-ray diffraction, as well as the  $\Delta G(t)$  dependences for TiC and TiN.

**Keywords:** titanium nickelide, titanium carbide, plasma-chemical synthesis, low-temperature plasma, X-ray phase analysis, high-resolution transmission electron microscopy

**Acknowledgements:** The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme No. 24020600024-5).

**For citation:** Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Murzakaev A.M., Ermakov A.N. Plasma-chemical synthesis of highly dispersed core–shell structures from a mechanical mixture of titanium carbide and titanium nickelide. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):5–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>

## Введение

Нанокристаллическое состояние вещества в настоящее время широко исследуется [1–5] ввиду ряда уникальных физико-химических и физико-механических свойств, определенных высокой дисперсностью частиц. Так, например, к наиболее производительным способам формирования нанокристаллических материалов можно отнести плазмохимический синтез в низкотемпературной газовой плазме [6]. С точки зрения фундаментальных исследований [7], в условиях плазмохимического синтеза в низкотемпературной газовой плазме протекают «квазиравновесные» процессы, позволяющие использовать закономерности равновесной термодинамики для расчета конечного состояния реагирующей системы.

Организация структур «ядро–оболочка» заданного состава в ходе синтеза ультра- и нанодисперс-

ных материалов на основе тугоплавких соединений IV–VIA подгрупп Периодической системы Менделеева с участием таких металлов, как Ni и Co, позволяет формировать композитные порошковые продукты, пригодные к непосредственному использованию. Одним из технологических примеров может служить применение наноматериалов, полученных в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, на основе тугоплавких соединений титана, ванадия, циркония и других элементов IV–VIA подгрупп, в качестве модификаторов литейного производства сталей и цветных сплавов, как это описано в [8–10]. В процессе внепечной обработки сталей нанокристаллические материалы различными способами вводятся в ковш, относительно равномерно распределяются по всему объему расплава стали или цветного сплава, выполняя роль

искусственных зародышей в процессе кристаллизации. Металлические составляющие композитных нанокристаллических частиц, в свою очередь, служат буферным слоем между расплавом и тугоплавким ядром, предохраняя последнее от преждевременного твердофазного растворения. Введение микроколичеств таких модификаторов улучшает физико-механические характеристики литых материалов с сохранением их заданного химического состава.

С другой стороны, тугоплавкие соединения на основе элементов IV–VIA подгрупп Периодической системы, обладающие высокими значениями твердости, применяются в качестве основы инструментальных материалов [11]. Связующими фазами являются металлы и их интерметаллидные соединения, позволяющие формировать металлокерамические композиции, где матрица, представленная зернами тугоплавких соединений, в процессе высокотемпературного спекания в вакууме с участием жидкой фазы пропитывается металлическим расплавом. Закономерности таких процессов для различных порошковых композиций на основе карбонитрида титана  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  ранее были описаны в работах [12–16].

Основная цель представленной работы – изучение закономерностей формирования ультрадисперсных и нанокристаллических частиц со структурой «ядро–оболочка» в условиях плазмохимического синтеза механической смеси  $TiC-TiNi$  (1:1) в низкотемпературной азотной плазме.

## Методика исследований

В качестве исходных компонентов шихты для плазмохимического синтеза использовались микрокристаллические порошки карбида титана (50 мкм) и никелида титана (40 мкм). Для осуществления плазмохимического синтеза применялась промышленная плазмохимическая установка, описанная в работе [6], производительность которой может достигать 1 т/ч, что подтверждает целесообразность технологии в плане ее себестоимости.

Мощность плазмохимической установки (ФГУП ГНИИХТЭОС, г. Саратов) составляла 25 кВт, напряжение – 200–220 В, сила тока – 100–110 А, скорость потока плазмы – 55 м/с, расход газообразного азота в плазменном реакторе – 25–30 м<sup>3</sup>/ч (из них на плазмообразование – 6 м<sup>3</sup>/ч, стабилизацию и закалку – 19–24 м<sup>3</sup>/ч). Расход исходной механической смеси составлял 200 г/ч.

Переработанный ультрадисперсный и нанокристаллический порошок пневмотранспортом перемещался для сепарации в циклон вихревого типа и тканевый фильтр рукавного типа. В качестве газотранспортера использовался азот. После остывания

производился медленный напуск воздуха в узлы сепарации для формирования тонкой пассивирующей оксидной пленки. Следующим этапом пассивации являлось капсулирование в специализированном узле плазмохимической установки (капсуляторе), обеспечивающем длительное хранение высокодисперсных материалов в нормальных условиях. Более подробно технологическая схема плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, выполненного по схеме плазменной переконденсации, описана в работе [6].

Переработанные в виде ультрадисперсного и нанокристаллического порошков структуры «ядро–оболочка» исследовались методами рентгенографии (рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD 7000,  $CuK_{\alpha}$ -катод, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100, Япония). Результаты рентгенографических исследований обрабатывались с применением программного обеспечения WinXPOW (база данных ICDD) для определения фазового состава полученных структур «ядро–оболочка». Кристаллографические параметры фазовых составляющих уточнялись в программном пакете «PowderCell 2.3» с применением картотеки ICSD, размещенной на электронной платформе «Springer Materials». Обработка электронно-микроскопических изображений на предмет измерения размеров частиц производилась в программном обеспечении «Measurer» с дополнительной обработкой в стандартных математических редакторах для построения гистограмм распределения и определения среднего размера частиц. Высокоразрешенные изображения обрабатывались в программном обеспечении «DigitalMicrograph 7.0». Результаты измерений межплоскостных расстояний сопоставлялись с картотекой базы данных ICDD для уточнения фазового состава и определения локальных состояний дополнительно обнаруженных фаз.

Плотность конечных продуктов синтеза оценивалась с помощью гелиевого пикнометра (AccuPyc II 1340 V1.09, Micromeritics, США). Измерения удельной поверхности по методике BET проводились на анализаторе удельной поверхности (Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03t), США). На основе данных о плотности и удельной поверхности был рассчитан средний размер частиц для каждой из переработанных фракций [17].

## Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенографических исследований фракций структур «ядро–оболочка», полученных в процессе плазмохимического синтеза в низкотем-

пературной азотной плазме механической смеси TiC с TiNi, представлены на рис. 1 и в таблице. Тугоплавкая фаза в обеих фракциях дисперсных материалов представлена кубическими соединениями.

В процессе уточнения параметров элементарных ячеек было установлено, что при кристаллизации в условиях закалочной камеры со скоростью  $10^5$  °C/c

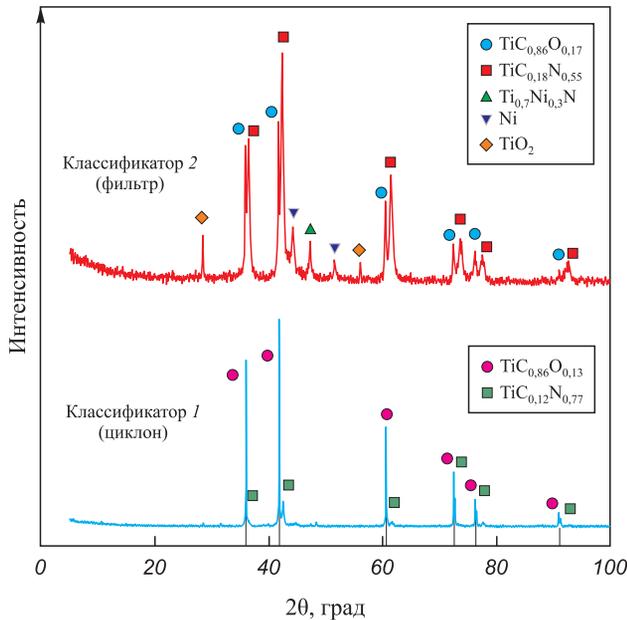


Рис. 1. Рентгенограммы высокодисперсных фракций, полученных из механической смеси TiC–TiNi (1:1) в процессе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of highly dispersed fractions obtained from a mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma

в каждой из фракций формируется оксикарбидная и карбонитридная фазы различного состава, как указано в таблице. Состав карбонитрида формируется с преобладающим количеством азота в неметаллической подрешетке.

Фаза Ni кубической модификации (пр. гр. *Fm-3m*), по результатам рентгенографии, наблюдается только во фракции тканевого фильтра, где ее количество определено в размере 5 мас. % (см. таблицу). Одновременно с этим на рентгенограмме порошковой композиции из фильтра присутствует сложный титан-никелевый нитрид  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  в количестве 5 мас. %. Исходя из данных рентгенограмм (см. рис. 1), титан-никелевый нитрид  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ , визуализация которого была представлена в работе [18], находится в сильнодеформированном состоянии, ответственном за изменение интенсивностей [19]. Это характеризуется преимущественной ориентацией кристаллической решетки, в соответствии с [20], что может быть обеспечено высокой скоростью кристаллизации получаемых порошков. Вопросы практического получения и идентификации  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  на примере структуры «ядро–оболочка» TiN–Ni, исследованной в рамках просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, изложены в работе [21]. Фаза  $TiO_2$  рутильной модификации формируется в процессе принудительного подкисления путем медленного натекания воздуха в классификаторы 1 и 2, ее доля составляет 2 мас. %.

Измерения пикнометрической плотности и удельной поверхности методом ВЕТ, представленные в таблице, показали, что сформированные структуры «ядро–оболочка» отличаются по значениям плотности. Этот эффект можно связать с количественным наполнением переработанных композиций.

**Фазовый состав, плотность ( $\rho$ ), удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и расчетное значение среднего размера полученных частиц ( $d_{ср}$ ) из механической смеси TiC–TiNi (1:1) после плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме**

**Phase composition, density ( $\rho$ ), specific surface area ( $S_{sp}$ ) and the calculated value of the average size of the resulting particles ( $d_{av}$ ) from the mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) after plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma**

Фракция	Фазовый состав	Пространственная группа	Доля фазы, мас. %	Параметр решетки, нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{ср}$ , мкм
Классификатор 1 (циклон)	TiC <sub>0,86</sub> O <sub>0,13</sub>	<i>Fm-3m</i>	86	$a = 0,43162$	5,99	5,27	0,19
	TiC <sub>0,12</sub> N <sub>0,77</sub>	<i>Fm-3m</i>	14	$a = 0,42496$			
Классификатор 2 (фильтр)	TiC	<i>Fm-3m</i>	44	$a = 0,43222$	5,66	106,00	0,01
	TiC <sub>0,18</sub> N <sub>0,55</sub>	<i>Fm-3m</i>	44	$a = 0,42606$			
	Ni	<i>Fm-3m</i>	5	$a = 0,35406$			
	TiO <sub>2</sub>	<i>P42/mnm</i>	2	$a = 0,44860$			
				$c = 0,29859$			
Ti <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> N	<i>P-6m2</i>	5	$a = 0,29735$ $c = 0,28934$				

Визуализация структуры «ядро–оболочка» на примере нанокристаллической фракции из классификатора 2 – тканевого фильтра рукавного типа – подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 2).

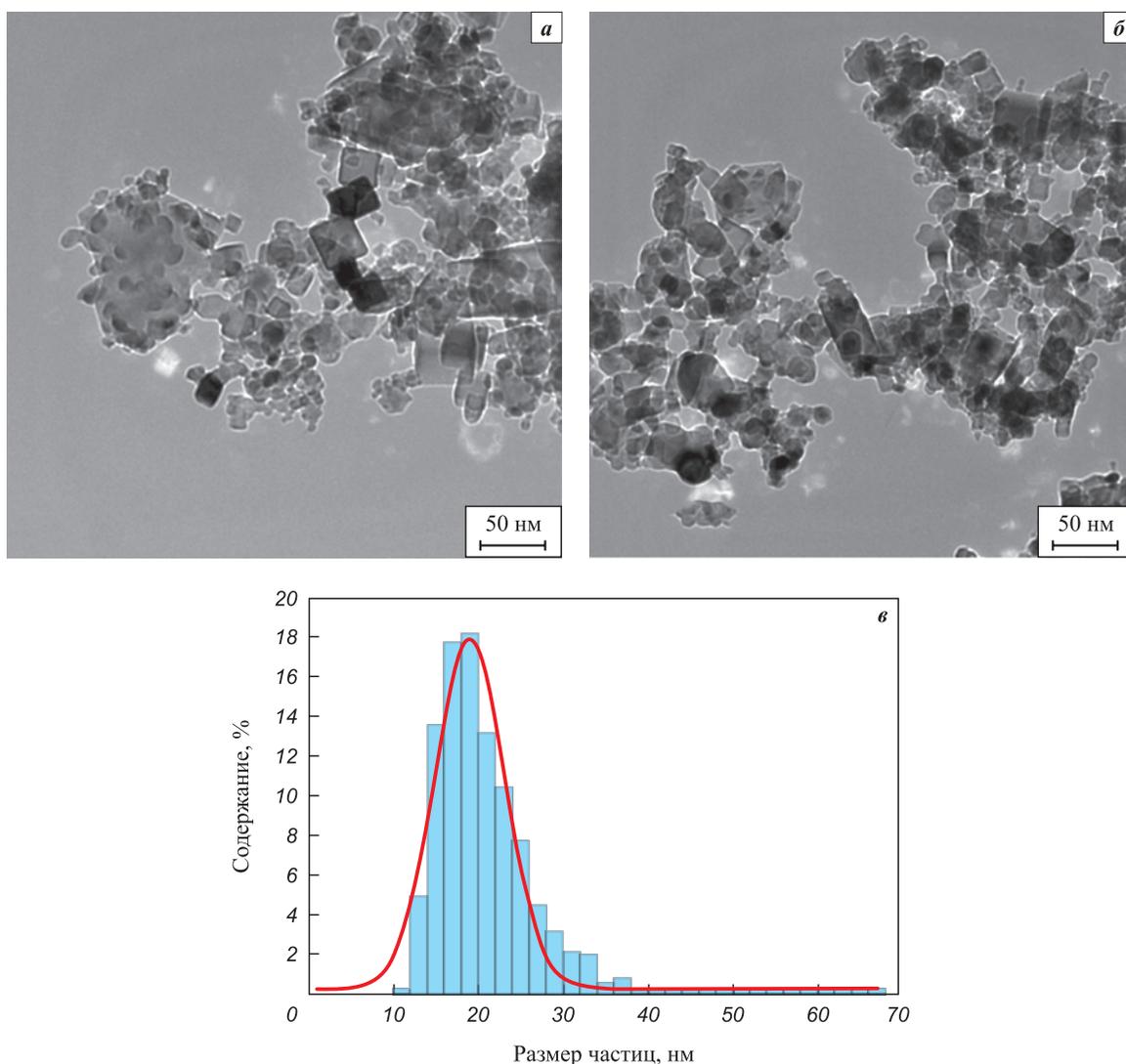
На рис. 2, *а, б* представлена общая картина, по которой можно судить о том, что фракция из фильтра действительно является нанодисперсной, так как средний размер частиц по результатам 767 измерений равен  $18,9 \pm 0,2$  нм – гистограмма распределения размеров частиц приведена на рис. 2, *в*.

Наличие структуры «ядро–оболочка» определяется присутствием высококонтрастных областей на периферии зерен, а сами зерна имеют как округлую, так и угловатую форму, как показано на рис. 3.

На рис. 3 представлены результаты фиксации металлического никеля (участок 1) и карбида титана TiC (участок 2). По результатам измерений межплоскостных расстояний на участке 1 металлический Ni кубической (пр. гр. *Fm-3m*) модификации характеризуется межплоскостными расстояниями  $d_{200} = 0,1797$  нм,  $d_{111} = 0,2054$  нм,  $d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 0,2087$  нм. На участке 2 идентифицированные плоскости принадлежат TiC (пр. гр. *Fm-3m*),  $d_{111} = 0,2533$  нм.

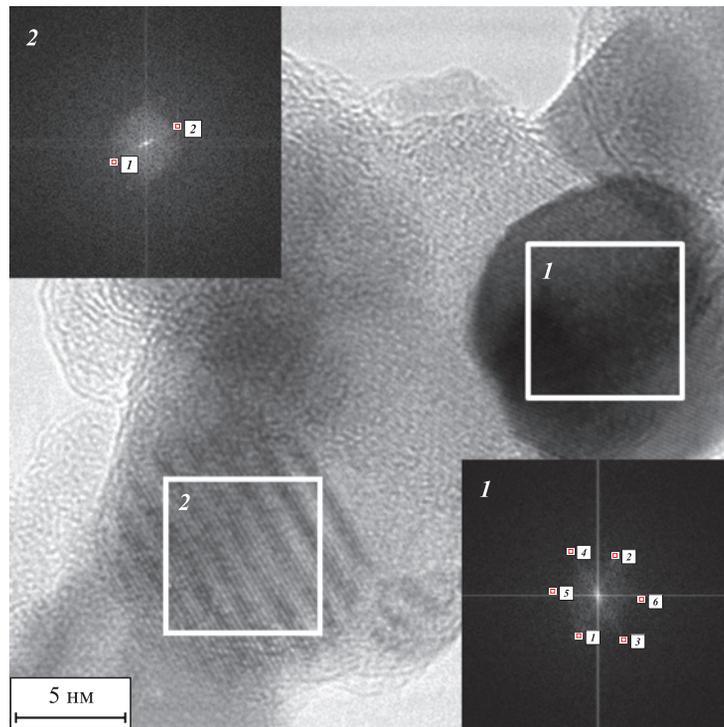
Гексагональная модификация Ni представлена в виде плоскости (002) с межплоскостным расстоянием  $d_{002} = 0,2189$  нм на участке электронно-микроскопического изображения, приведенном на рис. 4.

Наличие титан-никелевого нитрида  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  гексагональной модификации (пр. гр. *P-6m2*,



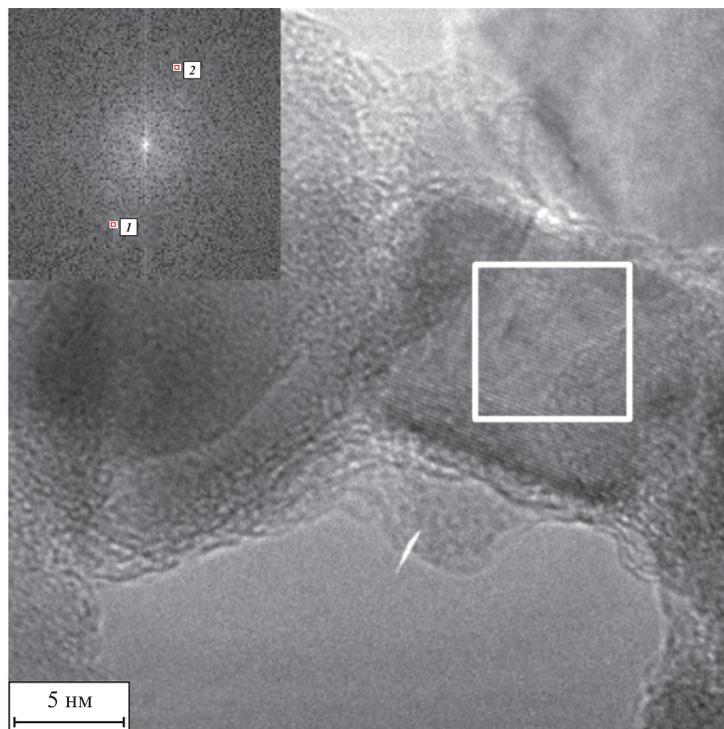
**Рис. 2.** ПЭМ ВР нанокристаллического порошка со структурой «ядро–оболочка», полученного из порошковой механической смеси TiC–TiNi (1:1) в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме (*а, б*), и гистограмма распределения размеров частиц, построенная на основе прямых измерений (*в*)

**Fig. 2.** HR TEM of a nanocrystalline powder with a core-shell structure obtained from a powder mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma (*a, b*) and histogram of particle size distribution plotted based on direct measurements (*c*)



**Рис. 3.** ПЭМ ВР нанокристаллических частиц порошка со структурой «ядро–оболочка», полученного из порошковой механической смеси TiC–TiNi (1:1) в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, с учетом присутствия металлического Ni (участок 1) и карбида титана TiC (участок 2)

**Fig. 3.** HR TEM of nanocrystalline powder particles with a core–shell structure obtained from a powder mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma, taking into account the presence of metallic Ni (plot 1) and titanium carbide TiC (plot 2)



**Рис. 4.** Локализованное состояние металлического Ni гексагональной модификации по результатам ПЭМ ВР и быстрого преобразования Фурье

**Fig. 4.** Localized state of hexagonal metallic Ni according to the results of HR TEM and fast Fourier transform

$d_{100} = 0,2543$  нм) наряду с гексагональным Ni (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $d_{100} = 0,2250$  нм) и кубическим TiC (пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $d_{111} = 0,2568$  нм) представлено на рис. 5.

В заключение ПЭМ-исследований на рис. 6 приводится пример наличия ограниченных частиц карбида титана TiC кубической модификации – состав пред-

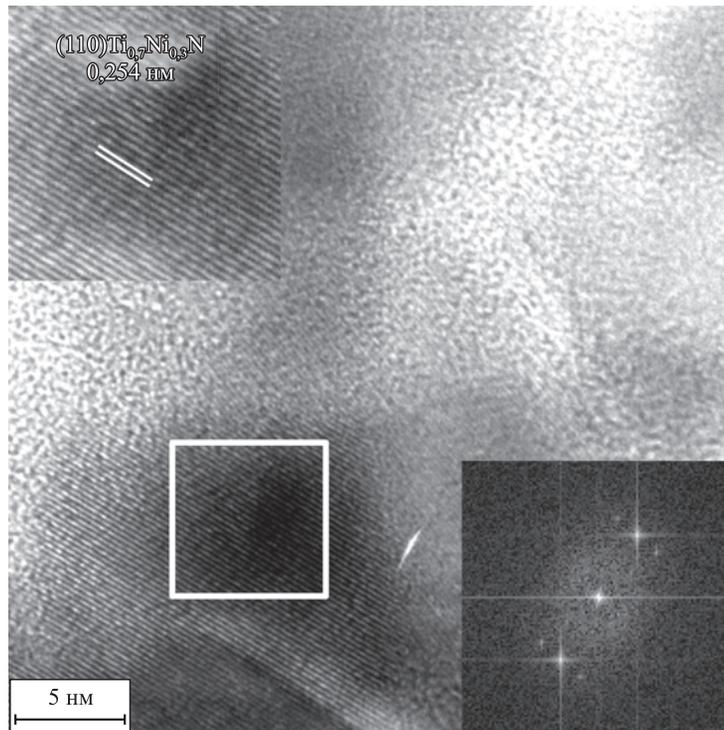


Рис. 5. Локализованное состояние  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  (пр. гр.  $P-6m2$ ) по результатам ПЭМ ВР  
 Fig. 5. Localized state of  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  ( $P-6m2$  space group) according to the results of HR TEM

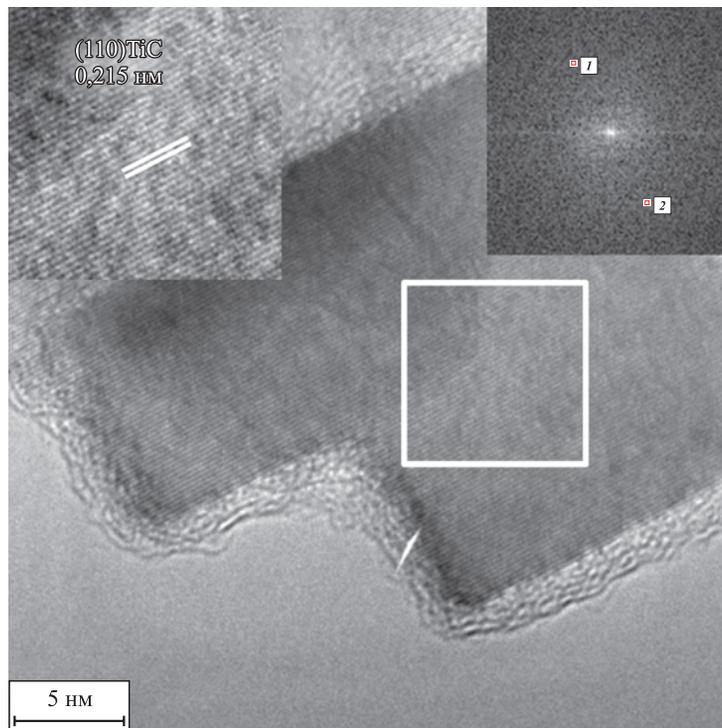


Рис. 6. Ограниченная нанокристаллическая частица TiC, покрытая аморфным слоем металлического никеля  
 Fig. 6. Faceted nanocrystalline TiC particle coated with an amorphous layer of metallic nickel

ставленной ограниченной частицы интерпретируется плоскостью (200) TiC (пр. гр. *Fm-3m*),  $d_{200} = 0,2150$  нм.

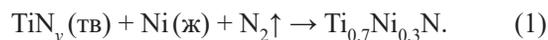
Обобщая изложенные результаты рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, можно сформулировать химическую модель организации структур «ядро–оболочка» в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме с последующей кристаллизацией в интенсивно закрученном потоке газообразного азота (рис. 7). В основу модели положены физико-химические свойства всех интерпретированных фазовых составляющих, к которым можно отнести температуры кипения, конденсации и кристаллизации [22; 23], а также функциональные зависимости  $\Delta G(t)$  в условиях равновесного состояния [24]. Дополнительно были привлечены сведения о смачиваемости тугоплавких соединений [22] расплавом металлического никеля для обоснования металлической оболочки на периферии нанокристаллических тугоплавких частиц.

В рамках модели поток низкотемпературной плазмы с механической смесью TiC и TiNi при входе в закалочную камеру, заполненную азотом, разделяется температурными барьерами. В качестве температурного барьера выбираются температуры кипения или кристаллизации всех фазовых составляющих, определенных рентгенографически.

Имея в виду, что интервал существования низкотемпературной плазмы ограничен температурами 4000–6000 °С, в качестве первого температурного барьера, ответственного за кристаллизацию тугоплавких компонент формирующихся структур «ядро–оболочка», можно обозначить переход карбида титана из газообразного состояния в твердое,

описанное в работах [25–28], температура которого равна 4300 °С [23]. Учитывая значительный переизбыток газообразного азота во всем объеме закалочной камеры, в этих условиях можно констатировать его взаимодействие с твердофазным TiC с последующим образованием карбонитрида  $TiC_xN_z$  (см. таблицу). Функциональные зависимости  $\Delta G(t)$  для этих процессов [24] и данные о фазообразовании в системе Ti–C–N [29] подтверждают возможность организации взаимных твердых растворов с широкими областями гомогенности. Одновременно с этим, при кристаллизации тугоплавких компонент в условиях закалочной камеры допускается формирование на поверхности наночастиц нитридов титана  $TiN_y$ , изоморфных соединениям Ti–C–N.

Отдельно следует упомянуть, что никель при прохождении температурного интервала 4300–3930 °С находится в газообразном состоянии вплоть до температуры перехода из газообразного состояния в жидкое, равной 2730 °С [30] и являющейся вторым температурным барьером. По мере перехода температуры кипения жидкий никель активно взаимодействует с тугоплавкими зернами. В этих условиях происходит формирование титан-никелевого нитрида  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  [21] в соответствии с теорией зародышеобразования Б. Чалмерса [31], отдельные положения которой приведены в [8] по уравнению реакции



При этом следует отметить, что сложный нитрид  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  и его аналог  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  были зафиксированы методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии ранее в работах [21; 32–34].

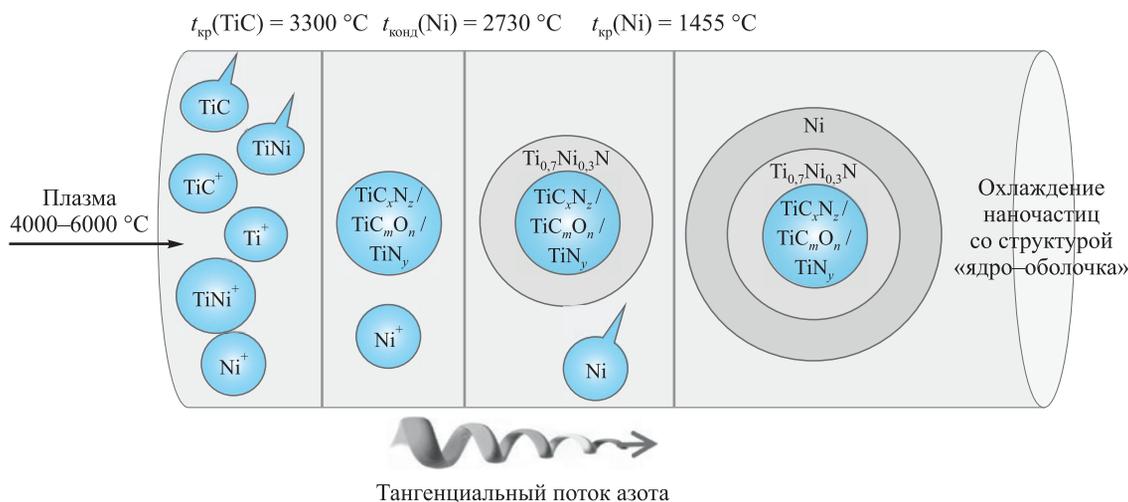


Рис. 7. Химический механизм формирования структуры «ядро–оболочка» в ходе плазмохимического синтеза порошковой смеси TiC–TiNi (1:1) в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 7. Chemical mechanism of formation of a core–shell structure during plasma-chemical synthesis of the powder mixture of TiC and TiNi (1:1) in a low-temperature nitrogen plasma

Реакция (1) протекает в интервале температур от 1600 °C [18] до 1455 °C, соответствующей температуре кристаллизации металлического никеля и являющейся третьим температурным барьером в излагаемой модели. По мере кристаллизации никеля химических взаимодействий в сформированных структурах «ядро–оболочка» не происходит, и на данном этапе можно допускать только охлаждение всех полученных композиций. Далее смесь переработанных фракций транспортируется для разделения в классификаторах 1 и 2.

## Заключение

В результате плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме из механической смеси карбида титана TiC с никелидом титана TiNi в соотношении 1:1 были получены ультрадисперсная и нанокристаллическая фракции частиц со структурой «ядро–оболочка».

Все полученные порошковые композиции были исследованы методами рентгенографии и гелиевой пикнометрии. Определена площадь удельной поверхности по методике ВЕТ. Нанокристаллическая фракция была подробно изучена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Сформированные в условиях плазмохимического синтеза ультра- и нанодисперсные композиции обладают структурой «ядро–оболочка». По данным рентгенофазового анализа, подтвержденным результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, в качестве тугоплавкого ядра выступают соединения  $TiC_xN_y/TiC_xO_z$ , покрытые оболочкой из металлического Ni, роль межфазного слоя выполняет сложный титан-никелевый нитрид  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ .

2. На основе данных рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии с учетом физико-химических особенностей обнаруженных фазовых составляющих сформулирован химический механизм организации ультрадисперсных и нанокристаллических частиц со структурой «ядро–оболочка» в условиях кристаллизации со скоростью  $10^5$  °C/с в тангенциальном потоке газообразного азота в закалочной камере плазмотрона.

3. Основной сутью химического механизма организации нанокристаллических частиц является преодоление температурных барьеров потоком плазмы с испаренными в ней элементами, входящими в состав шихты. В качестве температурных барьеров выступают температуры кристаллизации фазовых составляющих, присутствующих, по данным рентгенографии, в ультрадисперсных и нанокристаллических частицах.

## Список литературы / References

- Song M., Yang Y., Xiang M., Zhu Q., Zhao H. Synthesis of nano-sized TiC powders by designing chemical vapor deposition system in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*. 2021;380:256–264. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.11.045>
- Dorosheva I.B., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Rempel A.A. Induced surface photovoltage in TiO<sub>2</sub> sol-gel nanoparticles. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023;14(4):447–453. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-4-447-453>
- Kozlova T.O., Popov A.L., Romanov M.V., Savintseva I.V., Vasilyeva D.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Ceric phosphates and nanocrystalline ceria: selective toxicity to melanoma cells. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023;14(2):223–230. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-2-223-230>
- Balestrat M., Cheype M., Gervais C., Deschanel X., Bernard S. Advanced nanocomposite materials made of TiC nanocrystals in situ immobilized in SiC foams with boosted spectral selectivity. *Materials Advances*. 2023;(4):1161–1170. <https://doi.org/10.1039/D2MA00886F>
- Kapusta K., Drygas M., Janik J.F., Olejniczak Z. New synthesis route to kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> semiconductor nanocrystalline powders utilizing copper alloys and a high energy ball milling-assisted process. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):13320–13331. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.062>
- Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: Методы получения и способы практического применения. *Российские нанотехнологии*. 2009;4(1–2):27–39. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>
- Storozhenko P.A., Guseinov Sh.L., Malashin S.I. Nanodispersed powders: Synthesis methods and practical applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4:262–274. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>
- Tsvetkov Yu.V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects. *Pure and Applied Chemistry*. 1999;71(10):1853–1862. <https://doi.org/10.1351/pac199971101853>
- Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Коновалов Н.А., Сабуров В.П., Павленко Н.А., Галевский Г.В., Андрианова О.А., Крушенко Г.Г. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука, 1999. 307 с.
- Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Авдеева Ю.А., Дьяков А.А., Маурин Н.И. Способ модифицирования стали: Патент 2781940 (РФ). 2022.
- Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Авдеева Ю.А. Способ модифицирования стали: Пат. 2781935 (РФ). 2022.
- Pastor H. Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools. *Materials Science and Engineering: A*. 1988.105–106:401–409. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90724-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90724-0)
- Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в системе TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>–TiNi–Ti. *Металлы*. 1998;2:20–24.

- Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in the  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti}$  system. *Metally*. 1998;(2):20–24. (In Russ.).
13. Аскарова Л.Х., Щипачев Е.В., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида – нитрида титана с титан-никелевой связкой. *Неорганические материалы*. 2001;37(2):207–210.  
Askarova L.Kh., Shchipachev E.V., Ermakov A.N., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Influence of vanadium and niobium on the phase composition of cermets based on carbide-titanium nitride with a titanium-nickel bond. *Neorganicheskie Materialy*. 2001;37(2):207–210. (In Russ.).
  14. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Федоренко В.В., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в сплавах  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$  и  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$ . *Металлы*. 1998;(5):16–19.  
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Fedorenko V.V., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$  and  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$  alloys. *Metally*. 1998;(5):16–19. (In Russ.).
  15. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в сплавах  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Mo}$  и  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Mo}$ . *Металлы*. 1998;(6):24–27.  
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Mo}$  and  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Mo}$  alloys. *Metally*. 1998;(6):24–27. (In Russ.).
  16. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Особенности фазо- и структурообразования при жидкофазном спекании сплавов  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Nb}$  и  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Nb}$ . *Металлы*. 2000;(1):130–133.  
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Features of phase and structure formation during liquid-phase sintering of  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Nb}$  and  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Nb}$  alloys. *Metally*. 2000;(1):130–133. (In Russ.).
  17. Садовников С.И., Гусев А.И. Влияние размера частиц и удельной поверхности на определение плотности нанокристаллических порошков сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . *Физика твердого тела*. 2018;60(5):875–879. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.05.45780.313>  
Sadovnikov S.I., Gusev A.I. Effect of particle size and specific surface area on the determination of the density of nanocrystalline silver sulfide  $\text{Ag}_2\text{S}$  powders. *Physics of the Solid State*. 2018;60:877–881. <https://doi.org/10.1134/S106378341805027X>
  18. Bhaskar U.K., Pradhan S.K. Microstructural evolution of nanostructured  $\text{Ti}_0.7\text{Ni}_0.3\text{N}$  prepared by reactive ball-milling. *Materials Research Bulletin*. 2013;48:3129–3135. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.061>
  19. Bunaciu A.A., Udriștioiu E.G., Aboul-Enein H.Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015;45(4):289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
  20. Фульц Б., Хау Дж.М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2>
  - Fultz B., Howe J.M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, 3<sup>rd</sup> ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. 758 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2>
  21. Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Avdeeva Yu.A., Murzakaev A.M., Zainulin Yu.G., Dobrinsky E.K. Formation of complex titanium-nickel nitride  $\text{Ti}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$  in the “core-shell” structure of  $\text{TiN-Ni}$ . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019.84:104996. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104996>
  22. Mhadhbi M., Driss M. Titanium carbide: Synthesis, properties and applications. *Brilliant Engineering*. 2021;2:1–11. <https://doi.org/10.36937/ben.2021.002.001>
  23. Banaszek K., Klimek L. Wettability and surface free energy of  $\text{Ti(C,N)}$  coatings on nickel-based casting prosthetic alloys. *Archives of Foundry Engineering*. 2015;15:11–16. <https://doi.org/10.1515/afe-2015-0050>
  24. Barin I. Thermochemical data of pure substances. 3<sup>rd</sup> ed. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1995. 2003 с.
  25. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2001. 579 с.
  26. Самохин А.В., Поляков С.Н., Асташов А.Г., Цветков Ю.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. I. Постановка задачи и проверка модели. *Физика и химия обработки материалов*. 2013;(6):40–46.  
Samokhin A.V., Polyakov S.N., Astashov A.G., Tsvetkov Yu.V. Simulation of the process of synthesis of nanopowders in a plasma reactor jet type. I. Statement of the problem and model validation. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 2013;(6):40–46. (In Russ.).
  27. Самохин А.В., Поляков С.Н., Асташов А.Г., Цветков Ю.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц. *Физика и химия обработки материалов*. 2014;(3):12–17. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030149>  
Samokhin A.V., Polyakov S.N., Astashov A.G., Tsvetkov Yu.V. Simulation of the process of nanopowder synthesis in a jet-type plasma reactor. II. Nanoparticles formation. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014;5(3):224–229. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030149>
  28. Ширяева Л.С., Горбузова А.К., Галевский Г.В. Производство и применение карбида титана (оценка, тенденции, прогнозы). *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2014;2(195):100–107.  
Shiryayeva L.S. Gorbuzova A.K., Galevsky G.V. Production and application of titanium carbide (assessment, trends, forecasts). *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2014;2(195):100–107. (In Russ.).
  29. Binder S., Lengauer W., Ettmayer P., Bauer J., Debuinge J., Bohn M. Phase equilibria in the systems  $\text{Ti-C-N}$ ,  $\text{Zr-C-N}$  and  $\text{Hf-C-N}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;217(1):128–136. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01314-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01314-8)

30. Moghimi Z.A., Halali M., Nusheh M. An investigation on the temperature and stability behavior in the levitation melting of nickel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2006;37B:997–1005. <https://doi.org/10.1007/BF02735022>
31. Filkov M., Kolesnikov A. Plasmachemical synthesis of nanopowders in the system Ti(O,C,N) for material structure modification. *Journal of Nanoscience*. 2016;2016:1361436. <https://doi.org/10.1155/2016/1361436>
32. Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Mechanism of formation of nanocrystalline particles with core-shell structure based on titanium oxynitrides with nickel in the process of plasma-chemical synthesis of TiNi in a low-temperature nitrogen plasma. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2022;13(2):212–219. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-212-219>
33. Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Formation of titanium-cobalt nitride  $Ti_{0.7}Co_{0.3}N$  under plasma-chemical synthesis conditions in a low-temperature nitrogen plasma. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021;12(5):641–649. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-5-641-649>
34. Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н. Плазмохимический синтез наночастиц TiC–Mo–Co со структурой «ядро–оболочка» в низкотемпературной азотной плазме. *Металлы*. 2022;(5):41–49. <https://doi.org/10.1134/s0036029522090038>
- Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Plasmachemical synthesis of TiC–Mo–Co nanoparticles with a core-shell structure in a low-temperature nitrogen plasma. *Russian Metallurgy*. 2022;(9):1019–1026. <https://doi.org/10.1134/s0036029522090038>

## Сведения об авторах



## Information about the Authors

**Юлия Александровна Авдеева** – науч. сотрудник Института химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН

**ORCID:** 0000-0002-1470-0476

**E-mail:** y-avdeeva@list.ru

**Ирина Викторовна Лужкова** – науч. сотрудник ИХТТ УрО РАН

**ORCID:** 0000-0001-9123-5371

**E-mail:** key703@yandex.ru

**Айдар Маркович Мурзакаев** – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института электрофизики УрО РАН

**ORCID:** 0000-0003-4440-427X

**E-mail:** aidar@iep.uran.ru

**Алексей Николаевич Ермаков** – к.х.н., ст. науч. сотрудник ИХТТ УрО РАН

**ORCID:** 0000-0002-2746-5292

**E-mail:** ermakovihim@yandex.ru

**Yuliya A. Avdeeva** – Research Scientist at the Institute of Solid State Chemistry (ISSC) UB RAS

**ORCID:** 0000-0002-1470-0476

**E-mail:** y-avdeeva@list.ru

**Irina V. Luzhkova** – Research Scientist at the ISSC UB RAS

**ORCID:** 0000-0001-9123-5371

**E-mail:** key703@yandex.ru

**Aidar M. Murzakaev** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher at the Institute of Electrophysics UB RAS

**ORCID:** 0000-0003-4440-427X

**E-mail:** aidar@iep.uran.ru

**Alexey N. Ermakov** – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher at the ISSC UB RAS

**ORCID:** 0000-0002-2746-5292

**E-mail:** ermakovihim@yandex.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**Ю. А. Авдеева** – обработка результатов РФА, ПЭМ ВР, участие в обсуждении результатов.

**И. В. Лужкова** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**А. М. Мурзакаев** – проведение ПЭМ ВР, обработка ПЭМ ВР, участие в обсуждении результатов.

**А. Н. Ермаков** – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**Yu. A. Avdeeva** – processing the XRF and HR TEM results, participating in the discussion of the results.

**I. V. Luzhkova** – conducting experiments, participating in the discussion of the results.

**A. M. Murzakaev** – conducting HR TEM, processing the HR TEM results, participating in the discussion of the results.

**A. N. Ermakov** – determining the purpose of the work, conducting experiments, writing the article, participating in the discussion of the results.

Статья поступила 28.06.2023 г.

Доработана 16.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Received 28.06.2023

Revised 16.11.2023

Accepted 20.11.2023