

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА WC-W₂C МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.Т. Телепа*, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, В.И. Вершинников

Федеральное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
magnetic@ism.ac.ru

В рамках проведения работ по совершенствованию технологических процессов получения WC и снижению содержания примесей используется перспективный, экологически чистый метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–3]. Разновидностью метода СВС является электротепловой взрыв (ЭТВ), в котором стимулирование экзотермической реакции осуществляется электрическим током [3]. Электрический ток, проходя через синтезируемую смесь, позволяет безградиентно нагревать электропроводящий образец.

Процесс СВС, совмещенный с электротепловым нагревом (взрывом) под давлением, можно рассматривать как путь совершенствования технологии получения WC: снижение содержания вредных примесей (режим самоочистки от кислорода, азота); регулирование размеров зерен; уменьшение времени синтеза; отказ от защитных сред; возможность совмещения режима синтеза с прессованием конечного продукта [3].

Постановка задачи. Исследование возможности синтеза системы W-C методом электротеплового взрыва под давлением. В работе использовали стехиометрическую смесь порошка вольфрама марки ПВН (25 мкм), с удельной поверхностью 1,7–2,4 м²/г, сажи марки П804Т с 13–15 м²/г, дисперсностью менее 0,2 мкм. Исходные порошки сушили при температуре 400 К, смешивали в «пьяной бочке». Полученную смесь (20 г) засыпали в пресс-форму, и с помощью поршня создавали давление. Включали электрический нагрев и нагревали до температуры воспламенения, при которой происходил электротепловой взрыв. Синтез проводили при давлениях 96 МПа и 20 МПа и скорости нагрева 1300 К/с. Температуру и время синтеза регулировали изменением величины электрического тока и напряжения. Регулируемая плотность тока позволяет устранить разброс исходных характеристик смеси: различные размеры частиц, чистота поверхности (окисные пленки), разброс давления пуансона и т.д.

Полученный материал изучали методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализов на автоэмиссионном сканирующем электронном

микроскопе сверхвысокого разрешения. Микротвердость измеряли на ПМТЗ, плотность – методом гидростатического взвешивания.

Система W–C состоит из вольфрама, углерода и двух устойчивых фаз карбида: W_2C – низший карбид вольфрама и δ -WC – высший карбид вольфрама, обозначают просто WC, образуя металлическую гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ). Существующие модификации фазы W_2C обусловлены различным видом распределения атомов углерода (ϵ - W_2C , γ - W_2C) – низший и высокотемпературный карбиды, соответственно. Температурная область существования двух последних фаз ниже 3058 К [2].

Исходя из условий эксперимента: плотность тока, скорость нагрева, давление провели синтез системы W–C. Для синтеза выбран вариант – получение плавленого карбида вольфрама: скорость нагрева 1300 К/с, давление 96 МПа и 20 МПа, плотность тока $2,0 \cdot 10^6$ А/м², напряжение 10 В.

На рисунке 1 показана рентгенограмма продуктов ЭТВ, полученных при давлении 96 МПа, время синтеза 25 с. Рентгенограммы WC– W_2C были получены для давлений 20 МПа и 96 МПа. Вид рентгенограммы образцов, полученных при давлении 96 МПа идентичен по положению и интенсивности пиков рентгенограмме образцов, синтезированных при давлении 20 МПа.

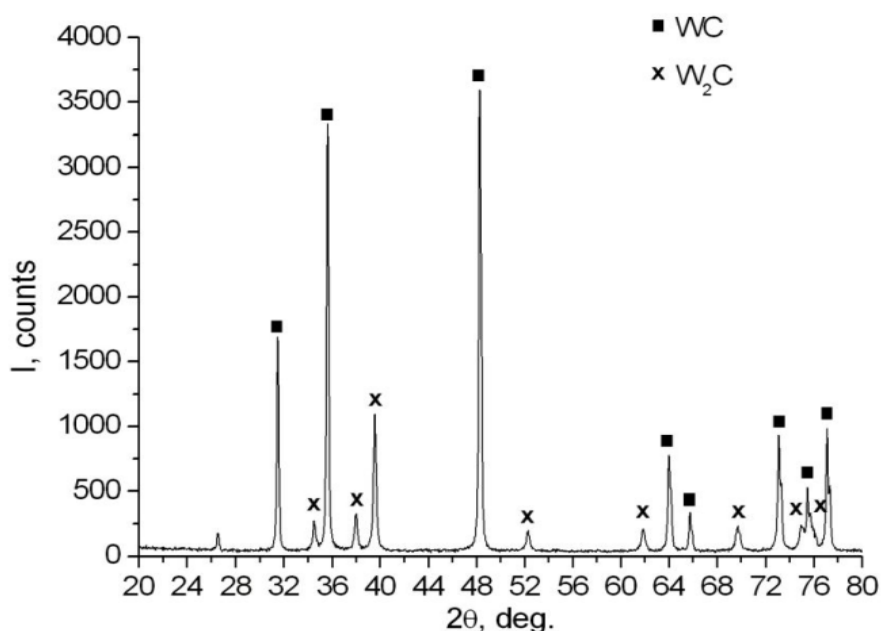


Рисунок 1. Рентгенограмма синтезированной системы WC– W_2C , полученной методом ЭТВ под давлением 96 МПа.

Интенсивность пика W_2C при 20 МПа, нормированного к WC , составляет 24,3%, для 96 МПа – 22,9%, т.е. разброс параметров находится в рамках экспериментальной ошибки – менее 10%. Исходя из тождественности рентгенограмм, представлена одна, при давлении 96 МПа. Давление сжатия не влияет на фазовый состав продуктов ЭТВ. Результаты рентгенофазового анализа показали полное превращение исходных реагентов в конечный продукт. Фазовый состав полученного продукта WC и W_2C 77,1% и 22,9%, соответственно. Период решетки монокарбида WC $a = 2,906\text{Å}$, $c = 2,837\text{Å}$ и полукарбида W_2C $a = 2,999\text{Å}$, $c = 4,731\text{Å}$, величины совпадают с литературными данными [2]. Для двухкомпонентной системы $W-C$ адиабатическая температура горения $T=975\text{ K}$, ранее методом СВС синтез не проводился. В продуктах синтеза не обнаружено содержания вредных примесей (кислорода, азота, гидроксида вольфрама), которые обычно присутствуют при карбидотермическом способе получения карбидов. Фаза WC стабильна в широком интервале температур и не имеет области гомогенности. Поэтому, небольшое отклонение от стехиометрического состава приводит к появлению вторых фаз – W_2C , графита или вольфрама.

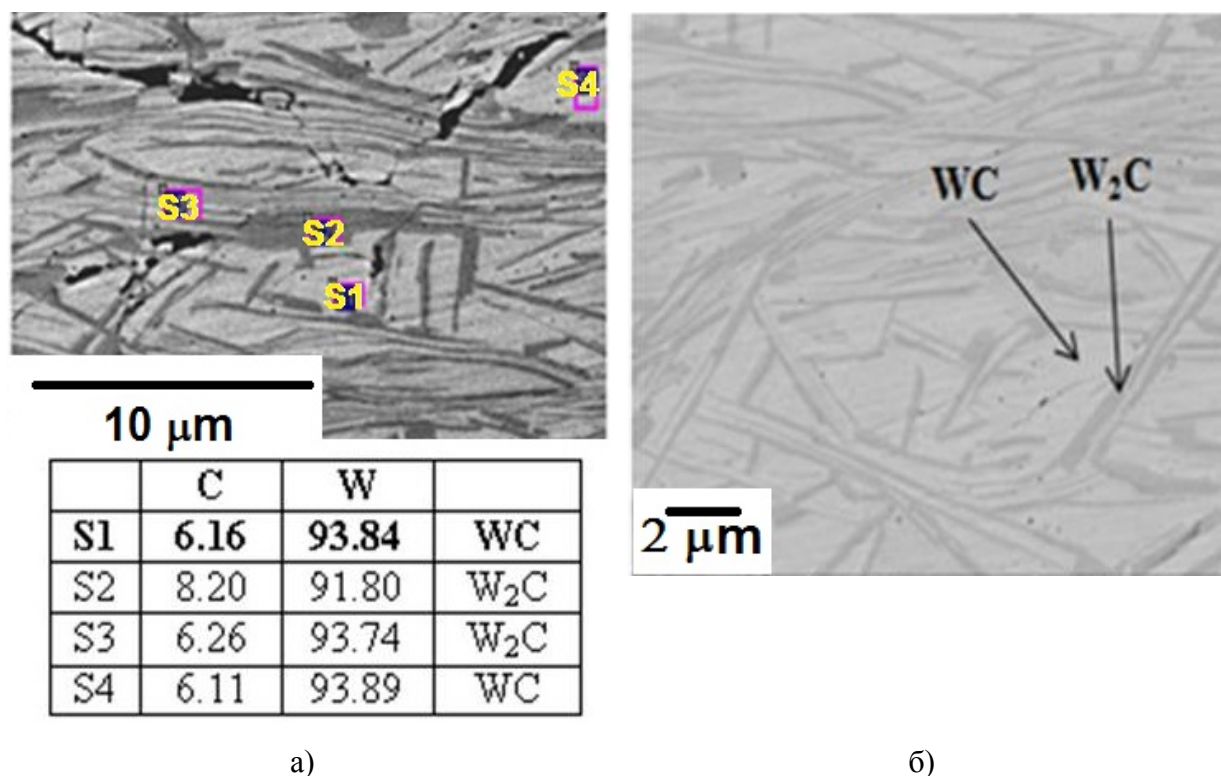


Рисунок 2. Микроструктура и химический состав керамики $WC-W_2C$.

На рисунке 2а представлена микроструктура и элементный состав керамического композита, полученного при давлении 96 МПа. Синтезированный композит имеет

слоистую структуру, состоящую из пластинчатых частиц WC (светлые) и W₂C (темные). Содержание фазы WC более высокое, чем W₂C, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Частицы распределены в виде чередующихся слоев в объеме композита, длина их составляет 4–10 мкм, а толщина – 45–100 нм (рис. 2б).

Измерение физико-механических характеристик показало, что керамический композит WC–W₂C, синтезированный при давлении 96 МПа, консолидирован до плотности 12,5 г/см³ и обладает средней микротвердостью 16 ГПа. Максимальная микротвердость композита достигает 21 ГПа, это соответствует микротвердости плавленного карбида вольфрама.

Выводы. Впервые методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением с использованием смеси порошков вольфрама и сажи синтезирован керамический композит WC–W₂C. Преимущество данного метода заключается в возможности одновременного осуществления синтеза и консолидации керамического композита. Показано, что полученный композит имеет слоистую микроструктуру, состоящую из чередующихся слоев WC и W₂C, имеющих толщину 45–100 нм. Определены физико-механические характеристики полученного композита – плотность составляет 12,5 г/см³, а микротвердость по Виккерсу – 16 ГПа.

Литература

- [1] А.Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка. Изд-во ИСМАН, 1998, 511 с.
- [2] А.С. Курлов, И.А. Гусев. Успехи химии, 7, (2006) 687–708.
- [3] V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov, Jnt. Journal of SHS, 24, (2015) 251–252.