

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 (в разы); 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 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 методом рентгеноструктурного (ДРОН-3) и микроструктурного анализа 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 $\delta-WC$ – высший карбид вольфрама – обозначают просто WC, образуя металлическую гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку. Существующие модификации фазы W_2C обусловлены различным видом распределения атомов углерода ($\epsilon-W_2C$, $\gamma-W_2C$) – низший и высокотемпературный карбиды, соответственно. Температурная область существования двух последних фаз ниже 3058K [2].

Исходя из условий эксперимента: плотность тока, скорость нагрева, давление - провели синтез системы W-C. Для синтеза выбран вариант - получение плавного карбида вольфрама: скорость нагрева 1300 K/c, давление 96 МПа, 20 МПа, плотность тока $2,0 \cdot 10^6$ A/m², напряжение 10 В.

На рис.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 при давлении 96 МПа идентичен 20 МПа по положению и интенсивности пиков.

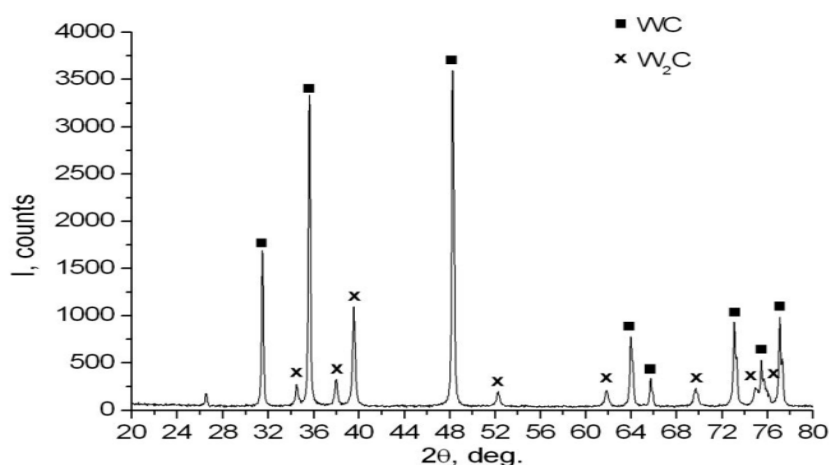


Рис.1. Рентгенограмма синтезированной системы WC- W_2C , полученной методом ЭТВ под давлением 96 МПа

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 содержание 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.

На рис. 2а представлена микроструктура и элементный состав керамического

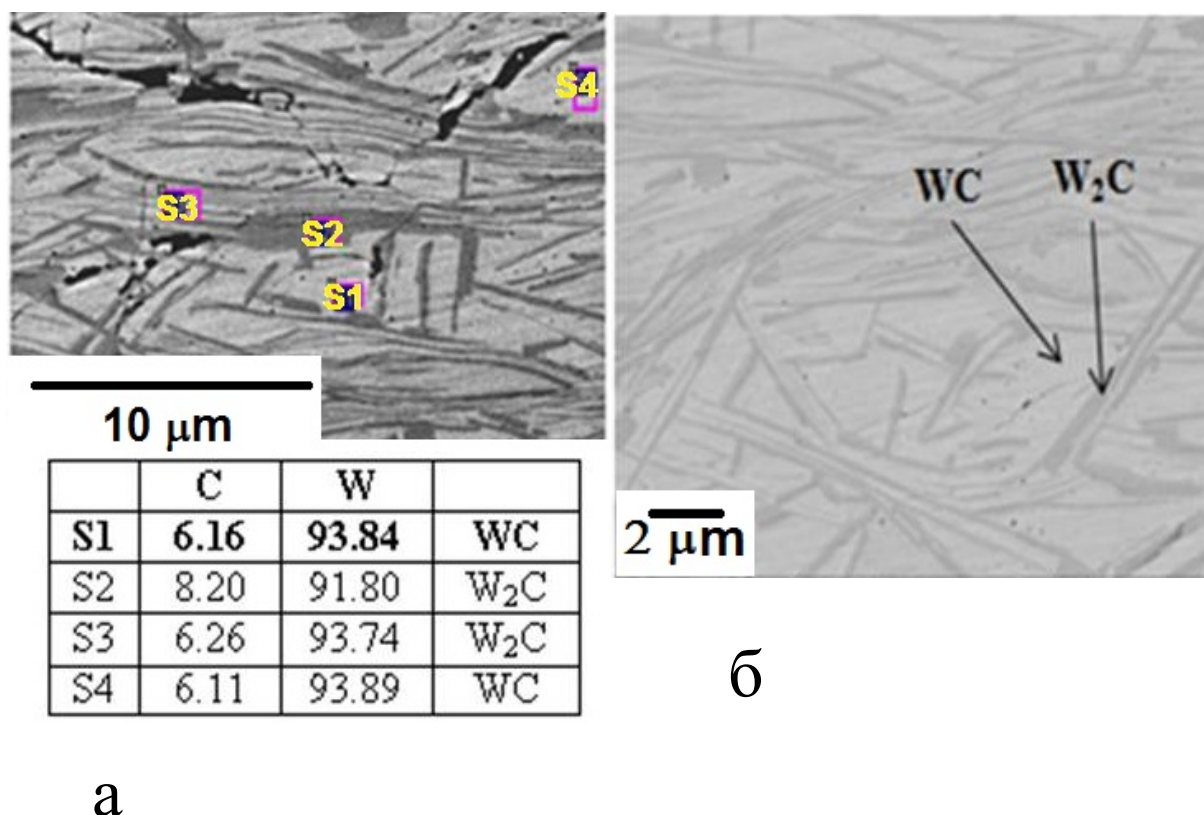


Рис.2. Микроструктура и химический состав керамики $WC-W_2C$.

композита, полученного при давлении 96 МПа. Синтезированный композит имеют 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. 687-708 (2006).
- [3] V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov *Jnt. J. of Self-Propag High-Temp. Synth.* 4. 251-252 (2015).