

TiC–30 wt % Fe composite by pressure-assisted electrothermal explosion

V.T. Telepa[†], V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov

[†]magnetic@ism.ac.ru

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, 8 Academician Osip'yan St., 132432 Chernogolovka, Russia

The present work considers the possibilities of fabrication of a superhard refractory TiC-based material (cermet) by means of electrothermal explosion (ETE) method combined with pressure compaction and forming an article with a given surface shape. Varying the combustion process during exothermic process stimulated by electric current, one can obtain metal-ceramics composites (cermets) based on fused superhard refractory materials. This task has been accomplished by using ETE method under pressure in the range of high temperatures reaching the melting temperature of titanium carbide, $T_m \approx 3054$ K. The process assumes a reduction of the number of technological operations and cheapening of the production. Simplicity of the method and technological effectiveness of the process allow for combining chemical synthesis of the powders, their melting and also forming, i.e. hot pressing. The results of high-temperature synthesis of stoichiometric mixes of titanium, carbon black and iron by ETE method at $T \approx 3500$ K are presented. A TiC–30 wt. % Fe with average density $\rho = 5.15$ g/cm³, Vickers microhardness 19.37 GPa has been processed. The time of processing amounted about 7 to 10 s, heating rate 150 K/s at current density $j = 14$ MA/m². The composite has been processed in a special die mold, which allows for carrying out exothermal synthesis at a temperature as high as $T \approx 3500$ K and pressure $P = 50$ MPa with heating rate $w = 150$ K/s. According to X-ray diffraction and microstructural analysis, a complete synthesis of precursors occurred and the combustion product represented a two-phase material, i.e. a TiC–30 wt. % Fe composite (cermet). Round shaped titanium carbide particles indicate on a liquid phase origin of the system. Thus, ETE method allows for a one-stage chemical synthesis, combustion and hot pressing of powders with a preliminarily given surface shape of an article.

Keywords: electrothermal explosion (ETE), TiC–Fe composite, microhardness.

Получение композита TiC–30 вес.% Fe методом электротеплового взрыва под давлением

Телепа В.Т.[†], Щербаков В.А., Щербаков А.В.

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, 142432 Черноголовка, Россия

Представленная работа рассматривает возможности получения сверхтвердого тугоплавкого материала (кермета) на основе плавящего карбида титана методом электротеплового взрыва (ЭТВ) с силовым прессованием и формовкой изделия с задаваемой формой поверхности. Регулируя процесс горения при экзотермической реакции, стимулированной электрическим током, можно получать металлокерамические композиты (керметы) на основе плавящихся сверхтвердых тугоплавких материалов. Поставленная задача решалась с использованием метода ЭТВ под давлением в области высоких температур, достигающих температуры плавления карбида титана $T_{пл} \approx 3054$ К. Процесс предусматривает уменьшение технологических операций и удешевление производства. Простота метода и технологичность процесса позволяют объединить как химический синтез порошков, плавление, так и их формование, т.е. горячее прессование. В работе представлены результаты высокотемпературного синтеза стехиометрической смеси порошков титана, углерода (сажи), железа методом электротеплового взрыва при $T \approx 3500$ К. Получен композит TiC–30 вес.% Fe со средней плотностью $\rho = 5,15$ г/см³, микротвердостью по Виккерсу 19,37 ГПа. Время синтеза составило порядка 7–10 сек, скорость нагрева — 150 К/с при плотности тока $j = 14$ МА/м². Композит получили в специальной пресс-форме, позволяющей проводить экзотермический синтез при высокой температуре $T \approx 3500$ К и давлении 50 МПа со скоростью нагрева 150 К/сек. Рентгенограмма и микроструктурный анализ показали полный синтез исходных реагентов, и полученный материал представляет двухфазную систему — композит TiC–30 вес.% Fe (кермет). Округлые частицы карбида титана указывают на жидкофазное происхождение системы. Метод ЭТВ позволяет в одностадийном режиме проводить химический синтез, плавление и горячее прессование порошков с заранее задаваемой формой поверхности изделия.

Ключевые слова: электротепловой взрыв (ЭТВ), TiC–Fe композит, микротвердость.

1. Введение

Производство высокотемпературных твердосплавных материалов занимает одну из главенствующих проблем порошковой металлургии. В промышленности получение данных материалов производится на основе порошков карбидов, нитридов и боридов по сложной технологии. Синтез порошков трудоемкий технологический процесс, требующий постоянного совершенства. Актуальной задачей является создание новых материалов на их основе и разработка высокотемпературных технологий на их производство.

Перспективным направлением в этом случае может служить самораспространяющийся высоко температурный синтез (СВС), открытый академиком А.Г. Мерзановым и его сотрудниками [1,2]. СВС — это особая форма горения в смесях химических элементов и соединений, приводящих к образованию неорганических, тугоплавких материалов. Благодаря высокой температуре синтеза ($\approx 10^3$ К) и высокой скорости реакции ($10^{-3} - 10^{-2}$ м/сек) конечные продукты обладают хорошей чистотой и структурной однородностью. Высокие температуры в зоне реакции облегчают диффузионные процессы и обеспечивают очистку продуктов синтеза от примесей [1–4].

Одной из разновидностей СВС-технологии — синтез неорганических соединений в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ), в котором стимулирование экзотермического взаимодействия порошковых реагентов осуществляется с помощью электрического тока, пропускаемого через вещество — джоулевый нагрев [5]. При осуществлении ЭТВ при скоростях нагрева $10^2 - 10^5$ К/с удается добиться равномерного распределения температуры по объему, что позволяет синтезировать ряд соединений, синтез которых другими методами невозможен [6].

Интересным объектом для решения подобных проблем может служить система TiC-Fe, как с научной точки (исследование режимов теплового взрыва), так и с технологической. Выбранное соединение используется (как основа) для получения магнитоабразивных и сверхтвердых тугоплавких материалов, карбосталей, безвольфрамовых твердых сплавов и т.д. Карбостали, в некоторых вариантах, превосходят твердые сплавы по износостойкости, термостойкости и пластичности. Этот класс материалов используется в вентиллях, подшипниках скольжения, т.к. имеют низкий коэффициент трения.

Технологически процесс синтеза TiC-Fe методом ЭТВ (в общем) составляет несколько минут, при спекании порошков — часами. Одновременно с синтезом возможно проводить силовое компактирование материала с заданной формой поверхности, используя пластические свойства продуктов горения при высоких температурах [7].

Постановка задачи. Исходя из вышеизложенного предлагается разработать новый принцип консолидации порошков при получении карбидосталей методом ЭТВ на основе плавного карбида титана под давлением, т.е. совместить процессы химического синтеза структурообразования, плавления и горячего прессования. Измерить основные параметры полученных изделий (материала).

2. Материалы и методы исследования

Эксперименты по получению композита TiC-30 вес.% Fe проводили на установке, описанной в работах [4,5]. Основные узлы: пневматический пресс 50 т; трансформатор тока мощностью 60 кВт с максимальным током до 6 кА; тиристорный регулятор электрической мощности; системы регистрации электрических и тепловых параметров. Конечный материал получали в специальной пресс-форме, позволяющей проводить экзотермический синтез при высоких температурах, порядка 3500 К, давлениях до 100 МПа, скорости нагрева $50 \div 300$ К/сек. В работе использовали стехиометрическую смесь порошков титана (марки ПТМ $d < 45$ мкм, удельной поверхностью $0,03$ м²/г), сажи (марки П804Т с удельной поверхностью $(13 \div 15)$ м²/г, дисперсностью $< 0,2$ мкм) и карбонильного железа (марки ОСЧ 13-2 $d < 5$ мкм). Исходные порошки сушили при температуре 450 К и смешивались в «пьяной бочке» [8, 276 с]. Из полученной смеси формовали цилиндрические образцы диаметром 12 и 20 мм, высотой 17 мм и относительной плотностью 0,6. Высокая плотность исходной заготовки обеспечивает высокую прочность и электропроводность системы.

Образец помещали в пресс-форму и сжимали давлением 50 МПа. Затем включали электрический нагрев и нагревали до температуры воспламенения, при которой происходил электротепловой взрыв. Одновременно с синтезом материала происходит горячее компактирование образца. ЭТВ под давлением позволил в одну стадию осуществить экзотермический синтез композита и прессование горячего продукта до минимальной остаточной пористости.

В ходе эксперимента регистрировали температуру образца, а также действующие значения электрического тока и напряжения. Полученный композит изучали методом рентгеноструктурного (ДРОН-3) и микроструктурного анализа на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения, микротвердость измеряли на ПМТЗ; плотность определяли методом гидростатического взвешивания.

3. Результаты и обсуждение

На рис.1 представлена рентгенограмма синтезированного композита. Видно, что дифракционные пики соответствуют стехиометрическому TiC и железу Fe (α), Fe (γ), это указывает на полное превращение исходных реагентов в конечный продукт. Таким образом композит (кермет) представляет двухфазную систему, где железо является металлической связкой.

На рис.2 представлена микроструктура композита TiC-30 вес. % Fe. На отшлифованной поверхности видно, что композит содержит две фазы: карбид титана (темные области) и железо (светлые области). Металлическая связка заполнила пространство между частицами карбида титана. В структуре наблюдаются частицы TiC округлой формы со средним размером 1–5 мкм.

Зерна образца состоят из синтезированного карбида титана и связки железа с титаном. При достижении тем-

температуры плавления железа (1840 K) связка растекается по образцу, окружая почти каждую частицу. Скорость растекания расплавленной связки зависит от пористости образца, температуры синтеза и давления. Металлическая связка расчленила частицы TiC, что приводит к уменьшению их размеров — увеличивая дисперсность системы. Размер светлых участков $1,0 \div 2$ мкм. Округлые частицы TiC указывают на жидкофазное происхождение композита.

Рентгенограмма и микроструктурный анализ показали полный синтез двухфазной системы карбида титана со связкой железа. Введение в исходную систему железа повышает плотность синтезируемого продукта, уменьшая пористость материала. Влияние металлической связки обусловлено тем, что после плавления она заполняет поры и скрепляет частицы карбида титана.

Для получения высокой температуры и уменьшения времени синтеза — электротепловой взрыв проведен с максимально возможной плотностью тока $j = 14$ МА/М² скоростью нагрева $W = 150$ К/с. Подобный режим позволяет уменьшить время предварительного нагрева образца (7–10 сек — до самовоспламенения) и проводить синтез при температурах порядка 3500 K и давлениях 50 МПа (температура плавления карбида титана 3054 K).

Синтез композита проведен с одновременным приложенным давлением (горячее прессование), что позволило получить плотные образцы диаметром 12 и 20 мм, по размерам пресс-формы, т.е. задаваемой формой поверхности с плотностью 5,15 г/см³, т.е. $\approx 93\%$ от теоретической, общая пористость системы 10,5%, из них 1,6% — открытая. Микротвердость по $H_V = 19,37$ ГПа.

Представленный метод, сочетая экзотермический синтез с давлением, позволяет получать плотные композиты TiC-Fe. В процессе синтеза происходит самоочистка — выделение газообразных продуктов из образца [1], которое увеличивается с ростом температуры. Давление, температура (плотность тока) и скорость нагрева можно рассматривать как основополагающиеся параметры регулирования структуры конечного продукта. Проведя процесс в различных режимах, можно изменять физико-механические параметры системы, т.е. эксплуатационные характеристики материала, и упрощает технологический процесс получения металлокерамики.

4. Выводы

1. Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) при $T \geq 3500$ K, давлении 50 МПа, плотности тока 14 МА/М² синтезирован металлокерамический композит (карбид титана) с 30% металлической связкой железа. Время синтеза 7 сек.

2. Рентгено- и микроструктурные анализы показали полное превращение исходных реагентов в конечный продукт — TiC-30 вес.% Fe.

3. Средняя плотность образцов составляет $\approx 5,15$ г/см³, микротвердость по Виккерсу 19,37 ГПа.

4. Дисперсность образцов увеличилась в среднем в 10 раз от исходного сырья (титана) 45 мкм до $1 \div 5$ мкм (TiC) в конечном продукте.

5. Разработанный метод позволяет в одностадийном

режиме совместить: синтез, формообразование, плавление, горячее прессование и получение конечного продукта с задаваемой формой поверхности. Процесс занимает не более 10 с. Подобный процесс в малотоннажном

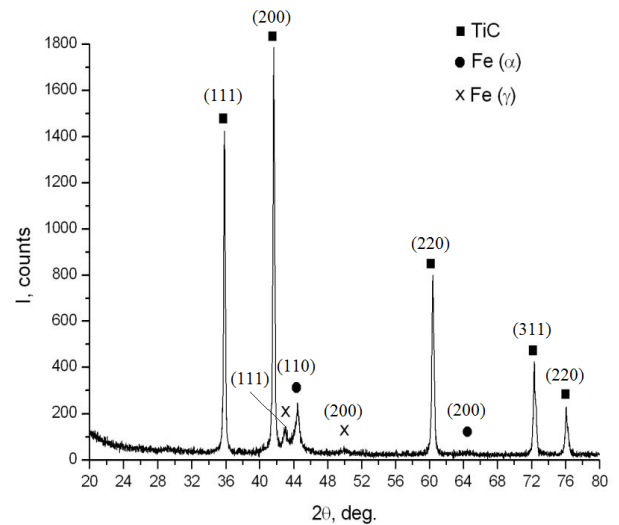


Рис. 1. Рентгенограмма композита TiC-30 вес% Fe. Параметр решетки TiC 4,332 Å.

Fig. 1. Diffraction pattern of synthesized TiC-30 wt % Fe composite. Lattice parameter 4.332 Å.

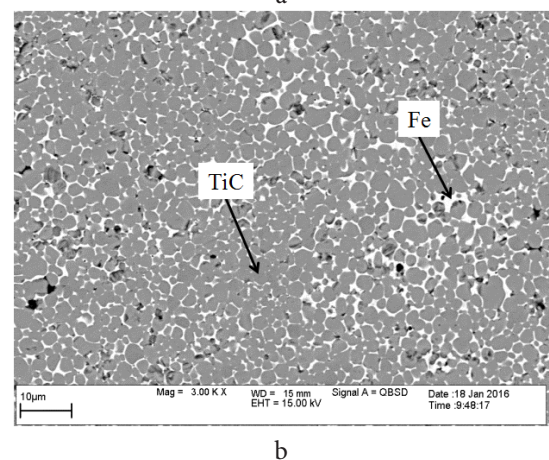
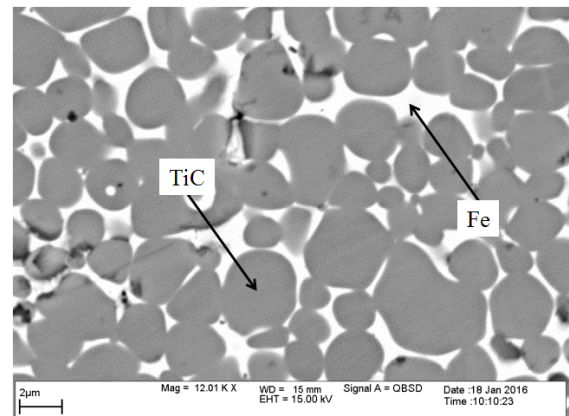


Рис. 2. Микроструктура композита TiC-30 вес% Fe, полученная при давлении 50 МПа: увеличение (а) $\times 12000$ и (б) $\times 3000$.

Fig. 2. SEM image of TiC-30 wt % Fe composite obtained at $P = 50$ MPa at different magnification (a) $\times 12000$ and (b) $\times 3000$.

производстве, основанный на методах порошковой металлургии, занимает несколько часов.

Получены образцы дискообразной формы диаметром 10 и 20 мм, высотой 7 и 15 мм.

Литература/References

1. A. G. Merzhanov. Combustion and Synthesis of Materials. Chernogolovka. Izd. ISMAN. (1998) 511 p [inRussian] [А.Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка Изд-во ИСМАН (1998), 511 с.].
2. A. G. Merzhanov, A. S. Mukasyan, Tverdoplamennoe gorenje (Solid-Flame Combustion), Moscow: Torus Press, 2007. [inRussian] [А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. Твердопламенное горение, Изд-во Москва «Торус пресс» (2007) 336 с.]
3. A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan. Combustion for Materials Synthesis. Boca Ration — London — New York, CRC Press. (2015) 421 p [inRussian] [А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М. Физматлит. 2012. 398 с.].
4. S. S. Kiparisov, Yu. V. Levinskii, A. P. Petrov, Karbid titana: Poluchenie, svoistva, primeneniye (Titanium Carbide: Preparation, Properties, Application), Moscow: Metallurgiya, 1987. [inRussian] [С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. Карбид титана, получение, свойство, применение. Изд-во Москва «Металлургия» (1987) 216 с.]
5. V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, V. T. Telepa and A. V. Shcherbakov. Int. J. Self-Propag High-Temp. Synth. **25** (1), 39–42 (2015).
6. V. A. Shcherbakov, V. T. Telepa, A. V. Shcherbakov. Ind. J. Self-Propag High-Temp. Synth. **24** (4) 251–252 (2015).
7. V. A. Shcherbakov, V. T. Telepa and A. V. Shcherbakov. Composites and nanostructures **8** (1) 70 (2016) [in Russian] [В. А. Щербakov, В. Т. Телера, А. В. Щербakov. Композиты и наноструктуры. **8** (1) 70 (2016)].
8. S. S. Kiparisov, G. A. Libenson, Poroshkovaya metallurgiya (Powder Metallurgy), Moscow: Metallurgiya, 1991. [inRussian] [С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон, Порошковая металлургия, Москва «Металлургия» (1991) 431 с.]