

Synthesis of the WC–W₂C composite by electro-thermal explosion under pressure

V. T. Telepa[†], M. I. Alymov, V. A. Shcherbakov, A. V. Shcherbakov, V. I. Vershinnikov

[†]magnetic@ism.ac.ru

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS, 8 Osipyan str., Chernogolovka, 142432, Russia

The WC–W₂C composite was synthesized by means of electro thermal explosion (ETE) under pressure. The method comprises preparing a mixture of tungsten and soot powders, cold pressing of the pellet and heating it with Joule heat until an exothermic synthesis reaction occurs under quasi-static compression conditions. Stimulation of the process by electric current makes it possible to synthesize the composite and to consolidate it to a minimum residual porosity. The purpose was to synthesize the WC–W₂C composite by ETE processing of a tungsten and carbon black powders mixture under pressure. It was shown that in the synthesis the initial reagents were completely converted into the equilibrium final product containing 77.1 wt.% of WC and 22.9 wt.% of W₂C. With increasing compression pressure up to 96 MPa, the maximum heating temperature of the target product by a combined heat source reached 3300 K. This temperature was below the melting point of tungsten (3695 K) but above the melting point of the target product (WC and W₂C). The microstructure formation of the WC–W₂C composite prepared under the conditions of ETE was studied. It was shown that the composite contains W₂C particles of needles. The length of the particles exceeds 10 μm, and their average thickness is 45 – 100 nm. The WC–W₂C composite has a density of 12.5 g/cm³ and Vickers microhardness of 16 GPa. The results obtained show that the ETE under pressure is promising for production of superhard composites.

Keywords: electrothermal explosion (ETE), ceramic composites, W₂C, WC.

УДК: 536.46.621.762

Синтез композита WC–W₂C методом электротеплового взрыва под давлением

Телепа В. Т.[†], Алымов М. И., Щербаков В. А., Щербаков А. В., Вершинников В. И.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, 142432, Россия

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением синтезирован композит WC–W₂C. Способ включает приготовление смеси порошков вольфрама и сажи, формование шихтовой заготовки и нагрев джоулевым теплом до осуществления экзотермической реакции синтеза в условиях квазиизостатического сжатия. Процесс подготовки и проведение ЭТВ занимает не более одной минуты. Стимулирование процесса электрическим током позволяет осуществить синтез композита и его консолидацию до минимальной остаточной пористости. Задачей исследования являлся поиск условий синтеза композита WC–W₂C методом электротеплового взрыва смеси порошков вольфрама и углеродной сажи под давлением. В экспериментах шихтовые заготовки нагревали со скоростью 1300 К/с при плотности электрического тока 2,0 МА/м². Показано, что при синтезе исходные реагенты полностью превращаются в конечный продукт, содержащий 77,1 масс.% WC и 22,9 масс.% W₂C, наличие свободного углерода составляло примерно 0,1 ÷ 0,08%. При давлении сжатия 96 МПа максимальная температура нагрева целевого продукта комбинированным источником тепла (теплота экзотермической реакции и джоулевый нагрев) достигала 3300 К. Изучена микроструктура композита WC–W₂C, полученного в условиях ЭТВ. Показано, что композит содержит частицы W₂C и WC пластинчатой формы, равномерно распределенные в объеме образца. Длина частиц превышает 10 мкм, а средняя толщина составляет 45 ÷ 100 нм. Композит WC–W₂C имеет плотность 12,5 г/см³ и микротвердость по Виккерсу 16 ГПа. Экспериментальные результаты показали, что ЭТВ под давлением является перспективным способом получения сверхтвердых композитов.

Ключевые слова: электротепловой взрыв (ЭТВ), керамический композит, W₂C, WC.

1. Введение

В рамках проведения работ по совершенствованию технологических процессов получения тугоплавких сверхтвердых веществ перспективно использовать энергетически эффективный и экологически чистый метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1 – 5]. Электротепловой взрыв (ЭТВ) является разновидностью СВС, в котором стимулирование экзотермической реакции синтеза осуществляется электрическим током [6 – 8]. Дополнительный источник нагрева позволяет расширить возможности СВС за счет использования химических систем с низким тепловым эффектом реакции. Например, синтез карбида вольфрама с использованием смеси порошков вольфрама и сажи в режиме СВС невозможно осуществить без дополнительного подогрева [6 – 8].

Целью настоящей работы является получение композита WC–W₂C методом электротеплового взрыва смеси порошков вольфрама и сажи в условиях квазиизостатического сжатия.

2. Методика эксперимента

В работе использовали смесь порошков вольфрама марки ПВН (размер частиц менее 25 мкм, удельная поверхность 5 – 10 м²/г) и сажи марки П804Т (дисперсностью менее 0,2 мкм, удельная поверхность 13 – 15 м²/г). Содержание сажи в смеси составляло 6,10% масс. (точность взвешивания 10⁻⁴ г). Выбор указанного количества углерода проводился исходя из стехиометрии WC, экспериментального подбора массы и многочисленных литературных данных. Для получения стехиометрического WC смесь теоретически должна содержать 6,12% углерода. Литературные данные различных авторов предлагают содержание углерода 6,05 – 6,20% масс. [1,9,10].

Исходные порошки предварительно сушили в муфельной печи при температуре 450 К для удаления влаги. Смешение смеси проводили в шаровом барабане объемом 1 л в течение 4 часов при соотношении стальных шаров и шихты 10:1. Приготовленную смесь порошка вольфрама с углеродом после смешения взвешивали в необходимую массу и засыпали в пресс-форму. Синтез композита проводили на экспериментальной установке, описанной в [12,13]. Электропроводящим пуансоном установки сжимали порошок давлением 96 МПа и фиксировали его постоянным на весь период синтеза. Использование давления при ЭТВ позволяет обеспечить надежный контакт электрической цепи, проводить горячее прессование образца; формование изделий заданной формы с одновременным уплотнением. Использовали напряжение 10 В и плотность тока 2,0 МА/м². Регулятор мощности тока позволяет, при необходимости, изменять плотность тока изменением напряжения.

Эксперимент проводился при следующих условиях: масса образца 20 г, давление в пресс-форме, установленное до начала нагрева реакционной смеси, 96 МПа, электрическое напряжение 10 В при мощности трансформатора 60 КВт. Проходящий электрический ток ини-

цирует СВС процесс. Максимальная плотность тока, проходящего через образец, 2,0 МА/м², скорость нагрева 1300 К/с. После выключения электрического тока пресс-форма с образцом остывала около 2 часов. Выбранное давление в 96 МПа обеспечивало: прессование образца в пресс-форме и получение замкнутой электрической цепи. Температуру в центре образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой диаметром 100 мкм с частотой слежения 10 кГц.

Для дальнейшего исследования использовали шлифование и полирование образцов по стандартным методикам. Изучали поперечный разрез образцов. Микроструктуру полученных композитов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus A. Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3» с использованием монохроматического Cu-K_α излучения, компьютерной программы “CrystallographicaSearchMatch” и базы дифракционных данных PowderDiffractionFile (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Микротвёрдость образцов по Виккерсу (HV) измеряли с помощью прибора PMT-3 в соответствии с ГОСТ 3450-76 при нагрузке 100 г и времени выдержки под нагрузкой 10 с [14]. Для каждого образца проводилось 5 измерений. Точность измерения микротвёрдости — 5%. Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 [15] на аналитических весах с точностью 10⁻⁴ г.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В экспериментах реакционную смесь вольфрама и сажи нагревали со скоростью 1300 К/с. Максимальная температура образца, нагрев которого осуществлялся комбинированным источником, сочетающим химическое и электрическое тепловыделение, составляла 3300 К. Эта температура ниже температуры плавления вольфрама (3695 К), но выше температуры плавления целевого продукта: WC — 3058 К, W₂C — 3008 К. Время синтеза — 25 с. Время остывания на «воздухе» в пресс-форме — 2 часа.

Для определения минимального количества синтезируемой массы фазы W₂C в конечном продукте проведен экспериментальный поиск процентного содержания углерода в реакционной смеси при одинаковых условиях синтеза. Получены образцы составом C–WC, WC–W₂C (до 50% фазы W₂C), W–WC. Эксперименты проводились при давлениях 20 и 96 МПа. Точность измерения давления — 5%.

На Рис. 1 представлены рентгенограммы композитов при давлении 96 МПа (603) и 20 МПа (605), синтезированных при одинаковых тепловых и технологических режимах: плотность тока, масса, скорость нагрева диаметр пуансона и т. д. Отличием двух экспериментов было содержание углерода в смеси: 603 — 6,10%, 605 — 6,17%, фазовый состав W₂C составлял 22,9% и 34,1%, соответственно. Серия экспериментов позволила получить

процентное содержание углерода в смеси (6,10% масс.), при которой достигнута минимальная величина содержания фаз W_2C в композите WC- W_2C (603). Из этого следует, что до величины 100 МПа давление на фазовый состав синтезируемого композита не влияет. Исходя из этих данных, в дальнейшем рассматриваются экспериментальные результаты 603.

По данным рентгенографического анализа композит 603 содержит 77,1% масс. WC и 22,9% масс. W_2C . Периоды решеток WC ($a=2,906$ А, $c=2,837$ А) и W_2C ($a=2,999$ А, $c=4,731$ А) соответствуют литературным данным [9–11]. Расчетное содержание связанного углерода составляет: в фазе WC — 4,703%, W_2C — 0,7236%. Общее количество связанного углерода — 5,426%, т.е. общий процент недостающего углерода составил 11%. Состав синтезированного композита отличается от расчетного, так как вместо однофазного продукта — WC, на образование которого рассчитывался состав реакционной смеси, получен двухфазный продукт — WC- W_2C — обусловлено недостатком углерода, часть углерода была израсходована на восстановление оксида вольфрама, присутствующего на поверхности частиц вольфрама и кислорода воздуха, находящегося в порах в исходной смеси. В композите 603 обнаружен не прореагировавший свободный углерод 0,08% масс. Таким образом, реакция синтеза прошла полностью, и получен равновесный состав композита WC- W_2C .

На Рис. 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 W_2C (темные). Содержание фазы WC более высокое, чем W_2C , что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Частицы распределены в виде чередующихся слоев в объеме композита, длина их составляет $4 \div 10$ мкм, а толщина — $45 \div 100$ нм (Рис. 2б).

Измерение физико-механических характеристик показало, что керамический композит WC- W_2C , 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 плавленого карбида вольфрама [8].

4. Выводы

Впервые методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением с использованием смеси порошков вольфрама и сажи синтезирован керамический композит WC- W_2C . 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 W_2C , имеющих толщину $45 \div 100$ нм. Определены физико-механические характеристики полученного композита — плотность составляет $12,5$ г/см³, а микротвердость по Виккерсу — 16 ГПа.

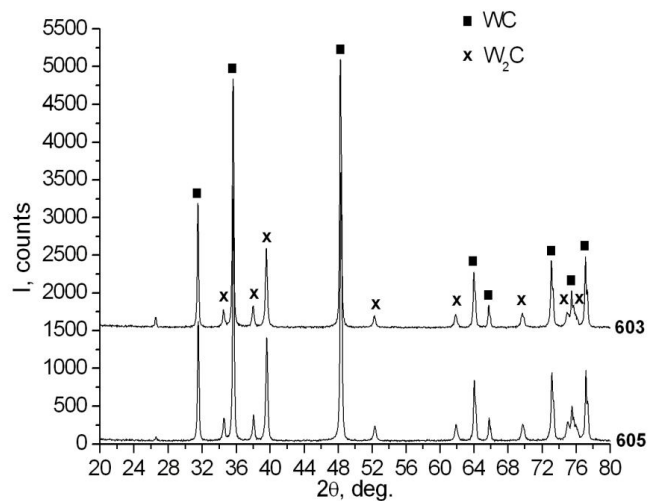
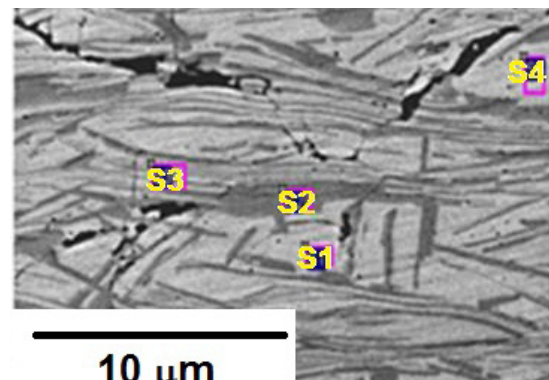


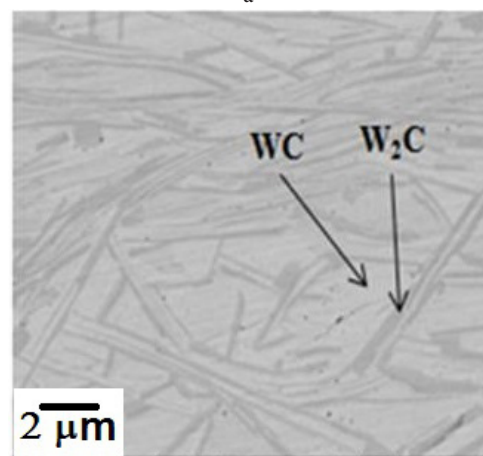
Рис. 1. Рентгенограмма композита WC- W_2C , полученного при давлениях: 96 МПа (603) и 20 МПа (605).

Fig. 1. XRD of the WC- W_2C ceramic composite obtained at $P=96$ МПа (603) and 20 МПа (605).



	C	W	
S1	6.16	93.84	WC
S2	8.20	91.80	W_2C
S3	6.26	93.74	W_2C
S4	6.11	93.89	WC

a



b

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

Fig. 2. SEM images and EDS results for WC- W_2C ceramic.

Литература/References

1. A.G. Merzhanov. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka, ISMAN (1998) 511 p. (in Russian) [А. Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черногоровка, ИСМАН (1998) 511 с.]
2. V.I. Yuxhvid, V.A. Gorshkov, V.N. Borsh, P.A. Miloserdov, N.V. Sachkova, M.I. Alymov. Letters on Materials. 7(3), 332 (2017). (in Russian) [В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Борщ, П.А. Милосердов, Н.В. Сачкова, М.И. Алымов. Письма о материалах. 7(3), 332 (2017).] DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-332-336
3. A.S. Shchukin, A.E. Sytshev. Letters on Materials. 7(3), 244 (2017). (in Russian) [А.С. Щукин, А.Е. Сычев. Письма о материалах. 7(3), 244 (2017).] DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-244-248
4. A.S. Ustyukhin, A.V. Ankudinov, V.A. Zelenskiy, I.M. Milyaev, M.I. Alymov. Letters on Materials. 7(3), 249 (2017). (in Russian) [А.С. Устюхин, А.В. Анкудинов, В.А. Зеленский, И.М. Миляев, М.И. Алымов. Письма о материалах. 7(3), 249 (2017).] DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-249-253
5. I.V. Saikov, M.I. Alymov, S.G. Vadchenko, I.D. Kovalev. Letters on Materials. 7(4), 465 (2017). (in Russian) [И.В. Сайков, М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев. Письма о материалах. 7(4), 465 (2017).] DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-465-468
6. V.T. Telepa, V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov. Letters on Materials. 6(4), 286 (2016). (in Russian) [В.Т. Телепа, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков. Письма о материалах. 6(4), 286 (2016).] DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-286-289
7. V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov, N.V. Sachkova. Letters on Materials. 6(3), 217 (2016). (in Russian) [В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, М.И. Алымов, Н.В. Сачкова. Письма о материалах. 6(3), 217 (2016).] DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-217-220
8. V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov. Letters on Materials. 7(4), 398 (2017). (in Russian) [В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, М.И. Алымов. Письма о материалах. 7(4), 398 (2017).] DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-398-401
9. A.S. Kurlov, I.A. Gusev. Advances in Chemistry. 75(7), 687 (2006). (in Russian) [А.С. Курлов, И.А. Гусев. Успехи химии. 75(7), 687 (2006).] DOI: 10.1002/chin.200701226
10. G.V. Samsonov, V.K. Vitryanyuk, F.I. Chaplygin. Carbide volframa (Tungsten Carbides). Kiev, Naukova Dumka (1974) 176 p. (in Russian) [Г.В. Самсонов, В.К. Витрянчук, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. Киев, Наукова думка (1974) 176 с.]
11. I.P. Borovinskaya, T.I. Ignatieva, V.I. Vershinnikov, O.M. Miloserdova, V.N. Semenova. Powder metallurgy. (9-10), 3 (2008). (in Russian) [И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.И. Вершинников, О.М. Милосердова, В.Н. Семенова. Порошковая металлургия. (9-10), 3 (2008).] DOI: 10.1007/s11106-008-9051-1
12. V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov. Compos. Nanostr. 9(1), 70 (2016) (in Russian) [В.А. Щербаков, В.Т. Телепа, А.В. Щербаков. Композиты и наноструктуры. 9(1), 70 (2016).]
13. V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov. Int. J. of Self-Propag High-Temp. Synth. 24(4), 251 (2015). (in Russian) [В.А. Щербаков, В.Т. Телепа, А.В. Щербаков. Международный журнал Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. 24(4), 251 (2015).] DOI: 10.3103/S1061386215040111
14. GOST R ISO 6507-1 2007. Metals and alloys. Hardness testing Vickers. (in Russian) [ГОСТ Р ИСО 6507-1 – 2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу.]
15. GOST 25281-82. Powder metallurgy. Method of determination of formings density. (in Russian) [ГОСТ 25281-82. Металлургия порошковая. Методы определения плотности формовок.]