

Синтез нанодисперсных карбидов металлов при электрическом взрыве проводников в жидком углеводороде

О. Б. Назаренко, А. П. Ильин

Проведен анализ условий формирования карбидов металлов при электрическом взрыве (ЭВ) на примере вольфрамовых, титановых и алюминиевых проводников в жидком предельном углеводороде декане. Выход карбидов в конечных продуктах электрического взрыва проводников (ЭВП) определяется значением верхней границы их температурной устойчивости: в полученных порошках наблюдается повышенное содержание карбидных фаз металлов, устойчивых до более высоких температур.

Ключевые слова: электрический взрыв проводников, нанопорошки, карбиды металлов.

Analysis of conditions of the metal carbides formation at electrical explosion of tungsten, titanium and aluminium wires in liquid saturated hydrocarbon decane is carried out. The output of carbides depends on the values of the upper warm-up border of chemical compounds stability: higher content of thermally stable carbides phases in obtained powders is observed.

Keywords: electrical explosion of wires, nanopowder, metal carbides.

Введение

Карбиды металлов давно привлекают к себе внимание специалистов в области физикохимии и технологии материалов благодаря высоким значениям твердости, модуля упругости и прочности, химической инертности и др. Их использование представляет интерес для производства режущего инструмента, деталей конструкций, работающих в условиях высоких температур как модификаторов литейных сплавов для дисперсионного упрочнения композиционных материалов на основе металлов, сплавов, керамик [1 – 6]. Характеристики твердых сплавов во многом определяются размером зерна карбидной фазы. Применение нанодисперсных порошков карбидов металлов приводит к существенному улучшению свойств изготавливаемых изделий.

Карбиды — тугоплавкие соединения, поэтому при получении их традиционными методами возникают трудности, особенно при получении сферических частиц. Один из методов синтеза порошков

карбидов металлов нанодисперсного диапазона размеров частиц — ЭВП в углеродсодержащих средах.

Применимость метода ЭВП для синтеза таких карбидов металлов, как LaC_2 , TiC , ZrC , NbC , Nb_2C , Ta_2C , MoC , W_2C , при взрывах в ацетилене, разбавленном аргоном, была показана в работе [7]. При взрыве алюминиевых проволок в этане, изобутане и ацетилене был получен карбид алюминия Al_4C_3 [8]. Карбиды вольфрама, тантала и титана получены при ЭВП в ацетилен-аргоновой и пропан-аргоновой средах [9]. Из результатов работ [7 – 9] следует, что ЭВП в газовых средах приводит к образованию продуктов, в составе которых в значительных количествах сохраняются остаточные металлы, а карбиды имеют дефицит по углероду (W_2C , WC_{1-x} , Ta_2C). Для увеличения выхода карбидов и получения фаз, более насыщенных углеродом, необходимо повышать давление в разрядной камере, что технически не всегда оправдано, либо использовать более плотные конденсированные среды. Кроме того,

использование индивидуальных газообразных углеводородов в электроразрядных установках нецелесообразно из-за их повышенной пожароопасности, поэтому для получения карбидов металлов методом ЭВП в газовых средах использовали смесь углеводородов с инертным газом.

При взрыве проводников в конденсированных средах концентрация активных реагентов значительно выше, чем при взрыве в газах, что позволяет увеличить выход химических соединений и изменить их фазовый состав. Принципиальная возможность синтеза карбидов металлов при пиролизе углеводородных жидкостей в процессе ЭВП показана в работе [10], но подробные данные о свойствах продуктов взрыва отсутствуют.

Цель данной работы — установление зависимости состава и свойств нанопорошков карбидов металлов от энергетических параметров, а также изучение условий формирования карбидов металлов в процессе ЭВП.

Материалы и методики экспериментов

Принципиальная схема установки для получения нанопорошков карбидов металлов методом ЭВП в жидких средах показана на рис. 1. Установка работает следующим образом. От высоковольтного источника питания 1 заряжается ёмкостной накопитель энергии 2. Механизм подачи проволоки 3 обеспечивает автоматическое поступление взрываемого отрезка проволоки 4 в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода 5 срабатывает коммутатор 6, происходит разряд ёмкостного накопителя на этот отрезок проволоки — и он взрывается.

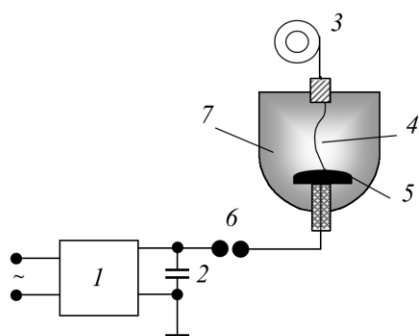


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 — источник питания; 2 — накопитель энергии; 3 — механизм подачи проволоки; 4 — взрываемый проводник; 5 — высоковольтный электрод; 6 — коммутатор; 7 — взрывная камера, заполненная жидким углеводородом.

Ток в контуре измеряли с помощью омического шунта и осциллографа С8-17, напряжение на взрывающемся проводнике — с использованием омического делителя напряжения. Подключение накопителя энергии к взрываемым проводникам проводили с помощью управляемого разрядника. ЭВП осуществляли в режиме “быстрого взрыва” с бесконечной паузой тока. Величину удельной введенной в проводник до взрыва энергии (e) регулировали путем изменения зарядного напряжения, величины зарядной ёмкости или длины взрываемого проводника — от значений 0,4 до $1,5e_c$ (e_c — энергия сублимации материала проводника). Параметры электрического контура экспериментальной установки: ёмкость накопителя энергии $C = 1$ мкФ; напряжение зарядки накопителя энергии $U = 15 - 30$ кВ; индуктивность разрядного контура $L = 1,0$ мГн. Для получения нанопорошков взрывали вольфрамовые, титановые и алюминиевые проводники диаметром 0,2; 0,39 и 0,25 мм, соответственно, и длиной 60 – 160 мм. Содержание примесей металлов в алюминиевом и титановом проводниках составляло ~0,4 масс. %, а в вольфрамовом ~0,5 масс. %. В качестве рабочей среды использовали жидкий предельный углеводород декан $C_{10}H_{22}$.

Полуколичественный рентгено-фазовый анализ (РФА) состава полученных порошков проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием CuK_α -излучения медной трубки. Дисперсность и форма частиц определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840. Термический анализ осуществляли с использованием дериватографа Q-1500 в режиме линейного нагрева в интервале 20 – 1000°C со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха.

Результаты исследований и обсуждение

ЭВ вольфрамовых проводников в декане уже при малых значениях энерговывода ($e/e_c = 0,4$) приводит, согласно данным РФА и термического анализа [11], к образованию карбидов вольфрама WC_{1-x} и W_2C с примесью остаточного вольфрама. С ростом введенной в проводник энергии от 0,4 до $1,1e/e_c$ относительное содержание карбида вольфрама WC_{1-x} увеличивается, а относительное содержание непрореагировавшего металла уменьшается (рис. 2).

Для системы W – C известна низкотемпературная модификация α -WC, высокотемпературная модификация β -WC и ряд модификаций W_2C , отличающихся параметрами решетки [12]. Высокотемпературная модификация β -WC кристаллизуется в виде гранецентрированной кубической решетки

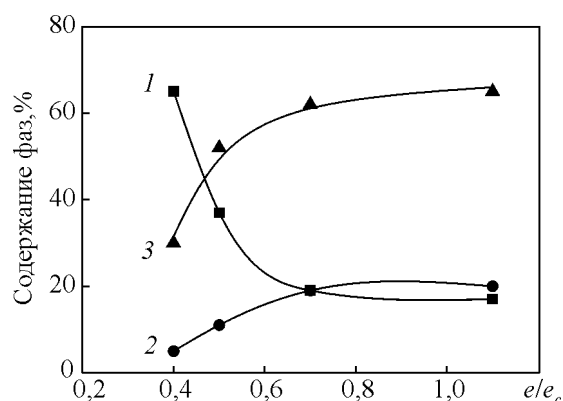


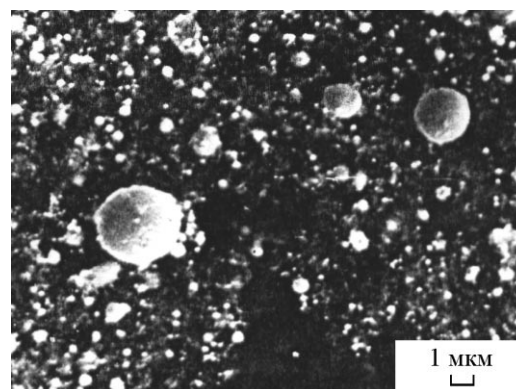
Рис. 2. Зависимость фазового состава продуктов ЭВ вольфрамовых проводников в декане от введенной в проводник энергии: W (1), W_2C (2) и WC_{1-x} (3).

(ГЦК), которая устойчива выше 2800 К. Фазу β -WC можно рассматривать как нестехиометрический ГЦК-карбид WC_{1-x} , где $0 \leq x \leq 0,41$. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной, согласно [13], нестехиометрический карбид переходит через температуру упорядочения и стремится в упорядоченное состояние. Превращения порядок – беспорядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода [13] со скачкообразным изменением объема. В то же время процесс упорядочения является диффузионным, поэтому превращение происходит не мгновенно, а в течение нескольких десятков минут. Высокие температуры синтеза карбида вольфрама в процессе электровзрыва и быстрое охлаждение образующихся порошков приводят к стабилизации метастабильного неупорядоченного состояния карбида WC_{1-x} .

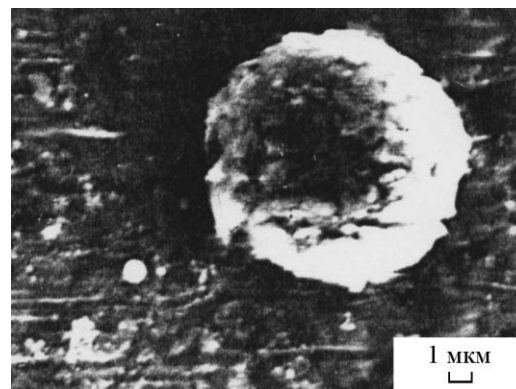
Зависимость фазового состава порошков, полученных при ЭВ титановых проводников в жидком углеводороде — декане, от величины введенной в проводник энергии установлена в [14]. С увеличением введенной в проводник энергии от 0,7 до 1,3 e/e_c наблюдается рост содержания карбида титана в конечных продуктах. Содержание остаточного титана невелико даже при $e/e_c = 0,7$ и составляет 15 %, а при $e/e_c \geq 1,3$ на дифрактограммах присутствуют рефлексы только карбида TiC.

По сравнению с ЭВП в газообразных углеводородах продукты ЭВП в декане более насыщены углеродом, причиной чего является повышение плотности окружающей среды (динамической вязкости) и большее время нахождения продуктов при высокой температуре в зоне химического взаимодействия.

В случае ЭВ алюминиевых проводников в декане основным конечным продуктом даже при достаточно



а



б

Рис. 3. Микрофотографии порошков, полученных при ЭВ вольфрамовых (а) и алюминиевых (б) проводников в декане.

высоком значении введенной энергии ($e/e_c = 1,5$) является металлический алюминий [11]. Относительное содержание карбида алюминия составляет не более 40 %.

Анализ микрофотографии на рис. 3а, полученной с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что продукты ЭВ вольфрамовых проводников в декане представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму с гладкой поверхностью, их диаметр составляет от 5–3 до 0,1 мкм и менее. Наблюдается общая для продуктов ЭВП в любой среде (газовой, жидкой, твердой) тенденция уменьшения размеров частиц порошков с увеличением введенной в проводник энергии.

Порошки, полученные ЭВ алюминиевых проводников в декане, состоят из частиц диаметром 10–0,1 мкм, форма которых также близка к сферической, но поверхность имеет рыхлую структуру. Кроме того, имеется мелкая, трудноразрешимая при получении снимков фракция (диаметр частиц менее 0,1 мкм), образующая рыхлые ассоциаты (рис. 3б).

Анализ полученных результатов по синтезу карбидов показал, что при одинаковой введенной в

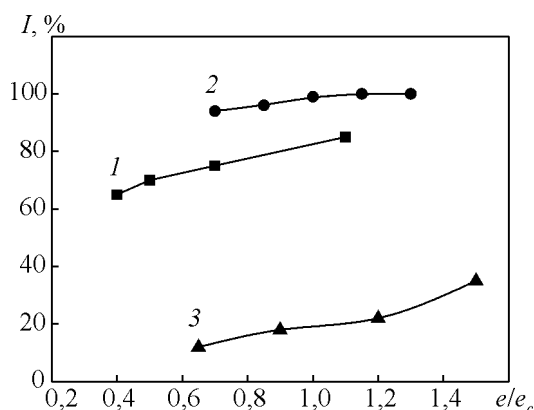


Рис. 4. Зависимости интенсивности 100%-ных рентгеновских рефлексов WC_{1-x} (1), TiC (2) и Al_4C_3 (3) от величины введенной в проводник энергии.

проводник энергии выход карбида алюминия Al_4C_3 значительно меньше выхода карбидов вольфрама и титана (рис. 4). Низкий выход карбида алюминия при ЭВП можно объяснить, если проанализировать зависимость изобарно-изотермического потенциала ΔG реакции образования карбида алюминия от температуры [15, 16].

ЭВП — быстропротекающий и неравновесный процесс, средняя скорость охлаждения продуктов ЭВП составляет 10^7 К/с, но в диапазоне температур протекания химических реакций (ниже 5000 К) скорость охлаждения относительно невысока и не превышает 10^3 К/с. Поэтому к анализу механизма химических реакций в условиях ЭВП может быть привлечен такой термодинамический параметр как энергия Гиббса. Как известно, знак энергии Гиббса ΔG позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса, в том числе химической реакции. Условием принципиальной возможности процесса является $\Delta G < 0$.

В процессе взрыва и разлета продуктов диспергирования проводников происходит одновременно разрушения компонентов окружающей проводник среды и накопление активных атомов, молекул, кластеров (углерода, азота, кислорода и т.д. в зависимости от состава среды). Продукты диспергирования проводников вступают в химическое взаимодействие с компонентами среды на такой стадии разлета и охлаждения, когда их температура снижается до термодинамически вероятной для протекания той или иной химической реакции: $\sim 5000 - 4000$ К. При достаточном охлаждении (~ 500 К) химический процесс затухает: фактором, ограничивающим протекание процесса, является кинетический параметр — активационный барьер. Уменьшение скорости

химического взаимодействия, несмотря на термодинамическую разрешенность реакций ($\Delta G < 0$) и смещение равновесия в системе металл — окислитель в направлении образования продуктов окисления, связано с нарастанием торможения диффузии окислителя через слой образовавшихся химических соединений.

Существенный фактор, влияющий на выход химических соединений в условиях ЭВП, — время взаимодействия, так как процесс является кратковременным ($\sim 100 - 1000$ мкс). Время химического взаимодействия определяется временем нахождения продуктов ЭВП между верхней температурной границей устойчивости T_v химического соединения и нижней температурной границей T_n , при которой скорость реакция становится мала.

Температурный предел устойчивости карбида алюминия ограничивается 3000 К. В случае ЭВ алюминиевых проводников в декане химическая реакция сначала протекает в газовой фазе, а затем, при более низких температурах, ниже температуры кипения алюминия (2720 К), за счет диффузии атомов углерода в частицу алюминия: $4Al_{(ж)} + 3C_{(г)} = Al_4C_{3(тв)}$. По мере протекания реакции на поверхности металлической частицы образуется сплошной слой карбида алюминия, ограничивающий диффузию атомов углерода к металлу. Это подтверждают и микрофотографии — частицы имеют сферическую форму с рыхлой поверхностью (рис. 3б).

Для карбидов вольфрама и титана верхняя граница температурной устойчивости существенно выше. Морфология частиц указывает на возможность образования карбидов вольфрама в виде жидкой фазы (рис. 3а): частицы имеют сферическую форму с гладкой поверхностью. Следовательно, в условиях ЭВП карбиды вольфрама образуются выше температуры их плавления (для W_2C , например, $T_{пл} \sim 3130$ К), за счет диффузии атомов углерода в частицу жидкого вольфрама: $2W_{(ж)} + C_{(г)} = W_2C_{(ж)}$. Основным конечным продуктом ЭВ вольфрамовых проводников в жидких углеводородах является нестехиометрический карбид вольфрама WC_{1-x} , что объясняется высокой концентрацией активных атомов углерода во время прохождения химической реакции и быстрым охлаждением образующихся порошков. Известно, что карбид вольфрама WC_{1-x} устойчив при температурах более 2800 К [12, 15]. Таким образом, высокий выход нанопорошков карбидов вольфрама является следствием их более высокой термической устойчивости в сравнении с карбидом алюминия. Аналогичное объяснение можно дать и высокому выходу карбидов титана в условиях ЭВП.

Выводы

1. Конечные продукты ЭВП в углеводородах представляют собой сферические частицы. Сохранение сферической формы электровзрывными нанопорошками карбидов металлов возможно только при осуществлении механизма диффузии окислителя (углерода) внутрь частиц. Независимо от исходного агрегатного состояния среды, в которой осуществляется взрыв, продукты диспергирования проводников взаимодействуют с газоподобной окружающей средой.

2. Повышение плотности среды, окружающей проводник при взрыве, способствует насыщению углеродом конечных продуктов. При переходе от газообразных углеводородов к жидким углеводородам в составе продуктов ЭВ вольфрамовых проводников наблюдается уменьшение содержания остаточного металла и низшего карбида W_2C и рост содержания высокотемпературной фазы WC_{1-x} .

3. На примере синтеза порошков карбидов алюминия, титана, вольфрама экспериментально показано, что выход химических соединений как конечных продуктов ЭВП определяется характером изменения энергии Гиббса, разностью между значениями верхней температурной границей устойчивости рассматриваемых химических соединений и нижней температурной границей, при которой химическая реакция прекращается, а также временем взаимодействия продуктов диспергирования с компонентами окружающей среды

Литература

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. М.: Металлургия, 1976, 556 с.
2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989, 368 с.
3. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. Физико-химические основы производства, свойства и области применения. М.: Металлургиздат, 1962, 592 с.
4. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974, 296 с.
5. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсноупрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974, 199 с.
6. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986, 190 с.
7. Cook E., Siegel B. Carbide synthesis by metal explosions in acetylene. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 1699 – 1706.
8. Johnson R.L., Siegel B. Chemistry of electrical wire explosions in hydrocarbone. J. of Electrochem. Soc., 1968, v. 115, no. 1, p. 24 – 28.
9. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Ушаков В.Я. Возможности и перспективы развития электровзрывного метода получения порошков. Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы V Всеросс. конф., Москва, 2000, с. 77 – 79.
10. Вишневецкий И.И. Исследование продуктов разложения углеводородов в высоковольтном импульсном разряде. Известия Томского политехнического университета. Органическая химия, 1977, т. 300, с. 91 – 92.
11. Назаренко О.Б. Влияние условий синтеза на свойства электровзрывных нанопорошков карбидов металлов. Известия ТПУ, 2003, т. 306, № 6, с. 62 – 66.
12. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.Ч. Карбиды вольфрама. Киев: Наукова думка, 1974, 173 с.
13. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001, 224 с.
14. Назаренко О.Б. Электровзрывная технология получения нанопорошков тугоплавких неметаллических материалов. Стекло и керамика, 2005, № 11, с. 26 – 29.
15. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1988, 320 с.
16. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. Ред. А.П. Зефилов. М.: Атомиздат, 1965, 460 с.

Назаренко Ольга Брониславовна — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, доктор технических наук, профессор. Специалист в области нанопорошков, наноматериалов, процессов, протекающих при электрическом взрыве проводников. E-mail: obnaz@mail.ru.

Ильин Александр Петрович — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области нанопорошков, наноматериалов, процессов, протекающих при электрическом взрыве проводников, процессов горения нанопорошков. E-mail: genchem@mail.ru.