

PACS numbers: 52.80.-s, 61.05.cp, 61.43.Gt, 81.05.Ni, 81.07.Wx, 81.20.Ev

## Электроразрядный синтез наноразмерных металл-углеродных композиционных порошков

О. Н. Сизоненко, Г. А. Баглюк\*, А. И. Райченко\*, А. А. Мамонова\*,  
Э. И. Тафтай, Е. В. Липян, А. С. Торпаков, А. Д. Зайченко,  
Д. А. Гончарук\*

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
просп. Октябрьский, 43<sup>а</sup>,  
54018 Николаев, Украина*

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Представлены экспериментальные исследования воздействия высоковольтного электрического разряда на суспензию композиционных порошков 70% Fe + 25% Ti + 5% C и 20% Fe + 64% Ti + 16% C (по массе) в углеводородной жидкости. Показано, что в результате воздействия изменяется гранулометрический и химический составы, удельная поверхность, форма частиц порошков и синтезируются наноразмерные карбиды металлов TiC, Fe<sub>3</sub>C и интерметаллид Fe<sub>2</sub>Ti.

Наведено результати експериментальних досліджень впливу високовольтного електричного розряду на суспензію композиційних порошків 70% Fe + 25% Ti + 5% C та 20% Fe + 64% Ti + 16% C (за масою) у вуглеводневій рідині. Показано, що в результаті впливу змінюються гранулометричний і хемічний склади, питома поверхня, форма частинок порошків і синтезуються нанорозмірні карбіди металів TiC, Fe<sub>3</sub>C та інтерметалід Fe<sub>2</sub>Ti.

The impact of high-voltage electric discharge on a suspension of composite powders, 70% Fe + 25% Ti + 5% C and 20% Fe + 64% Ti + 16% C (by weight), in a hydrocarbon liquid is presented. As shown, as a result of the impact, the particle sizes, a chemical composition, a surface area, and a particle shape of powders are changed; the nanosize TiC, Fe<sub>3</sub>C metal carbides and Fe<sub>2</sub>Ti intermetallics are synthesized.

**Ключевые слова:** высоковольтный электрический разряд, механохимический синтез, диспергирование, композиционные порошки.

*(Получено 21 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание новых композиционных материалов невозможно без применения порошков с заданным диапазоном размеров и морфологией поверхности. Эти характеристики порошков влияют на структуру материала, его физико-механические, теплофизические и эксплуатационные характеристики [1].

Одним из эффективных путей существенного повышения основных физико-механических и эксплуатационных свойств материалов является диспергирование структуры этих материалов до нанодисперсного уровня. Такой подход может реализовываться как на стадии получения исходных материалов, так и в процессе изготовления изделий и заготовок [1].

С помощью метода механической активации удается изменить структуру твердых тел, ускорить процессы диффузии, зародить активные центры на свежееобразованной поверхности и т.д. [2, 3]. Возможность механического активирования твердофазных реакций была установлена более 150 лет назад. Механическая энергия подобно электромагнитному излучению и подводу тепла инициирует многие химические превращения. К механическому воздействию относят измельчение, прессование порошков, холодную обработку (для металлов), действие взрывной волны.

Наиболее эффективными методами воздействия на различные дисперсные системы являются физические методы, которые способствуют изменению их свойств. Одним из таких методов действия на физико-химические свойства гетерогенных систем является высоковольтный электрический разряд [4–7]. Электрический разряд в жидкости (ЭР), в сущности, представляет собой электрический взрыв, который характеризуется выделением энергии в канале разряда в течение микросекунд. Высокая концентрация энергии в канале приводит к возникновению ударных волн, которые трансформируются в акустические с широким спектром частот, мощных гидротоков, кавитации, электромагнитных и термических полей. Многократные циклические динамические нагрузки при электроразрядном воздействии способствуют тому, что твердые частицы претерпевают сначала упругую, затем пластическую деформацию до тех пор, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предел прочности материала. Тогда образуется трещина и происходит раскол материала [8, 9].

При измельчении происходит уменьшение размера частиц, изменение кристаллической структуры вблизи поверхности, изменение энергетического состояния поверхности, возникновение двойного электрического слоя, особенно при воздействии на композицию различных веществ [10]. В результате этих процессов изменя-

ется реакционная способность твердых веществ, и инициируются химические реакции между твердыми веществами. Реакционная способность изменяется не столько за счет увеличения поверхности вследствие измельчения, сколько вследствие накопления в твердом теле различного рода дефектов. Наиболее важной группой дефектов для процессов растворения являются протяженные дефекты — дислокации, и существует корреляция между изменением плотности дислокаций и скоростью растворения.

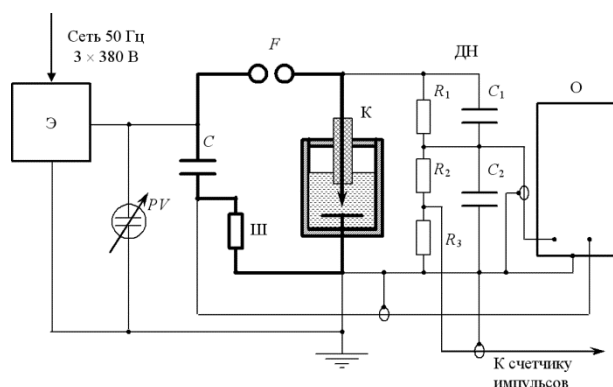
К особенностям химических реакций между твердыми веществами относится то, что реакция происходит не по всему объему твердых, вступающих в химическое взаимодействие между собой веществ, и даже не по всей их поверхности, а на контактах реагирующих частиц [11]. Поэтому число контактов между реагирующими веществами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного химического процесса. Потому измельчение компонентов циклическими ударными волнами и смешение их гидропотоками, которые сопровождают высоковольтные электрические разряды, позволяют предотвратить агрегацию частиц одного и того же компонента [12].

В последнее время твердофазные процессы, инициируемые ударно-волновым воздействием, стали предметом интенсивных исследований. Причиной этого являются перспективы использования таких реакций в технике, особенно в связи с созданием новых нетрадиционных, так называемых, сухих технологических процессов, более экологически чистых и экономически более выгодных по сравнению с существующими.

Цель работы — исследование особенностей ЭР синтеза карбидов металлов в композиции порошков Fe–Ti–C.

## 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

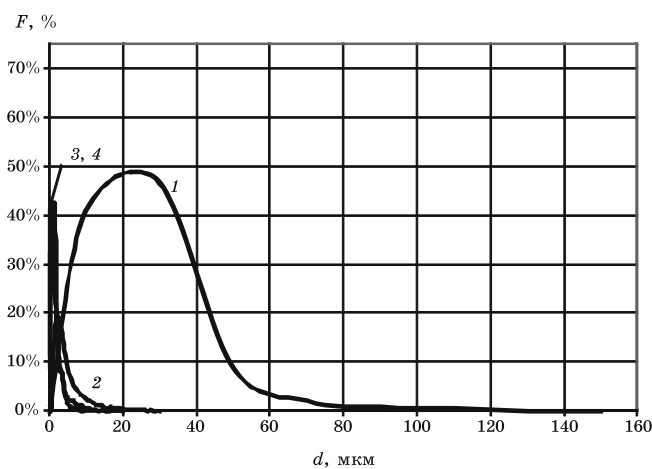
ЭР воздействию подвергались суспензии композиционных порошков 70% Fe + 25% Ti + 5% C и 20% Fe + 64% Ti + 16% C (по массе) в органической жидкости. Исследования выполнены на специально разработанном стенде (рис. 1). Параметры контура были подобраны так, чтобы разряд был близким к критическому. В процессе исследований скорость ввода энергии изменяли в диапазоне от 6,4 до 33,5 ГА/с, давление в канале разряда — от 850 до 1050 МПа, температура в канале — от  $36 \cdot 10^3$  до  $45 \cdot 10^3$  К, что способствовало созданию ударных волн в суспензии. Для оценки воздействия выполнялся компьютерный гранулометрический анализ порошков до и после воздействия по микрофотографиям, полученным на оптическом (Биолам И) и электронном (РЭММА-102) микроскопах, а также рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CoK_{\alpha}$  и фильтра.



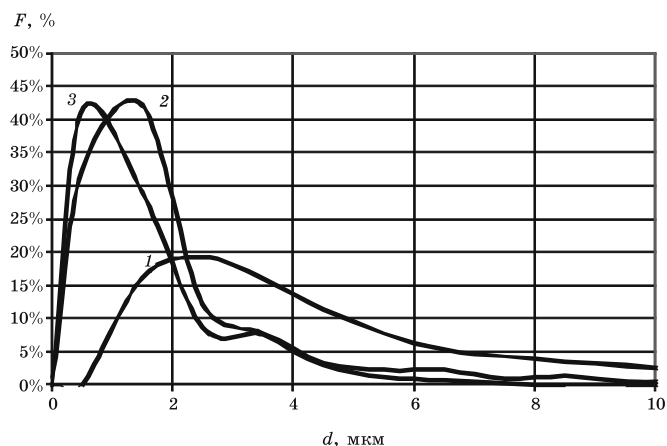
**Рис. 1.** Схема испытательного стенда: Э — энергетическая часть; PV — киловольтметр; C — накопительная емкость; Ш — шунт; F — воздушный разрядник; К — разрядная камера;  $R_1, R_2, R_3, C_1, C_2$  — элементы делителя напряжений ДН; О — запоминающий осциллограф.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

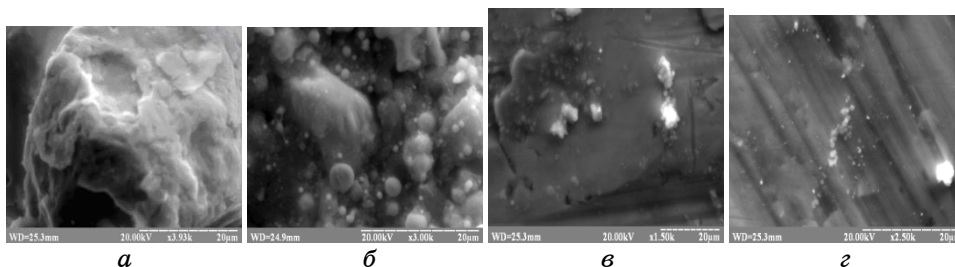
Установлено (рис. 2–4), что ЭР обработка приводит к существенному изменению размеров частиц композиции порошковой смеси, уже при удельной энергии воздействия  $133 \text{ кДж/дм}^3$  средний размер частиц уменьшается от  $\approx 15 \text{ мкм}$  до  $\approx 5 \text{ мкм}$ . Увеличение энергии до  $2667 \text{ кДж/дм}^3$  способствует уменьшению размера частиц размером менее  $1 \text{ мкм}$ , при этом наблюдается образование не менее



**Рис. 2.** Распределение частиц порошка по размерам: исходный порошок (1) и обработанный при удельной энергии воздействия  $133 \text{ кДж/дм}^3$  (2),  $667 \text{ кДж/дм}^3$  (3) и  $2667 \text{ кДж/дм}^3$  (4).



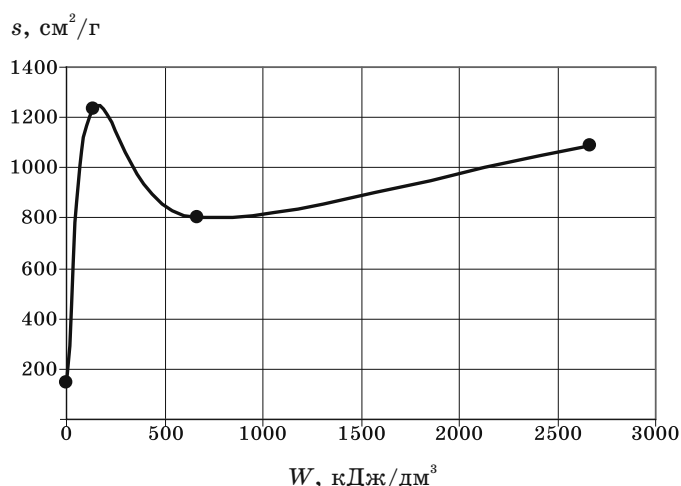
**Рис. 3.** Распределение частиц порошка по размерам после обработки при удельной энергии воздействия 133 кДж/дм<sup>3</sup> (1), 667 кДж/дм<sup>3</sup> (2) и 2667 кДж/дм<sup>3</sup> (3).



**Рис. 4.** Микрофотографии порошка на алюминиевой подложке до обработки (а) и обработанного при удельной энергии воздействия 133 кДж/дм<sup>3</sup> (б), 667 кДж/дм<sup>3</sup> (в) и 2667 кДж/дм<sup>3</sup> (г).

40% (по массе) частиц размером меньше 300 нм. При этом изменяется первоначальная форма частиц на более округлую, средний фактор формы по Салтыкову  $F = 4\pi S/P^2$  (где  $S$  — площадь проекции частицы,  $P$  — периметр проекции частицы) изменился от 0,65 до 0,85–0,95.

ЭР воздействие при удельной энергии 133 кДж/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению удельной поверхности порошков  $\cong 8$  раз (рис. 5), а увеличение удельной энергии до 667 кДж/дм<sup>3</sup> способствует незначительному ее уменьшению с последующим возрастанием после удельной энергии 2667 кДж/дм<sup>3</sup>. Подобная зависимость существует и при выполнении механохимического синтеза карбида титана из порошков карбида и графита в планетарных мельницах. Это можно объяснить активным образованием зародышей новых фаз после

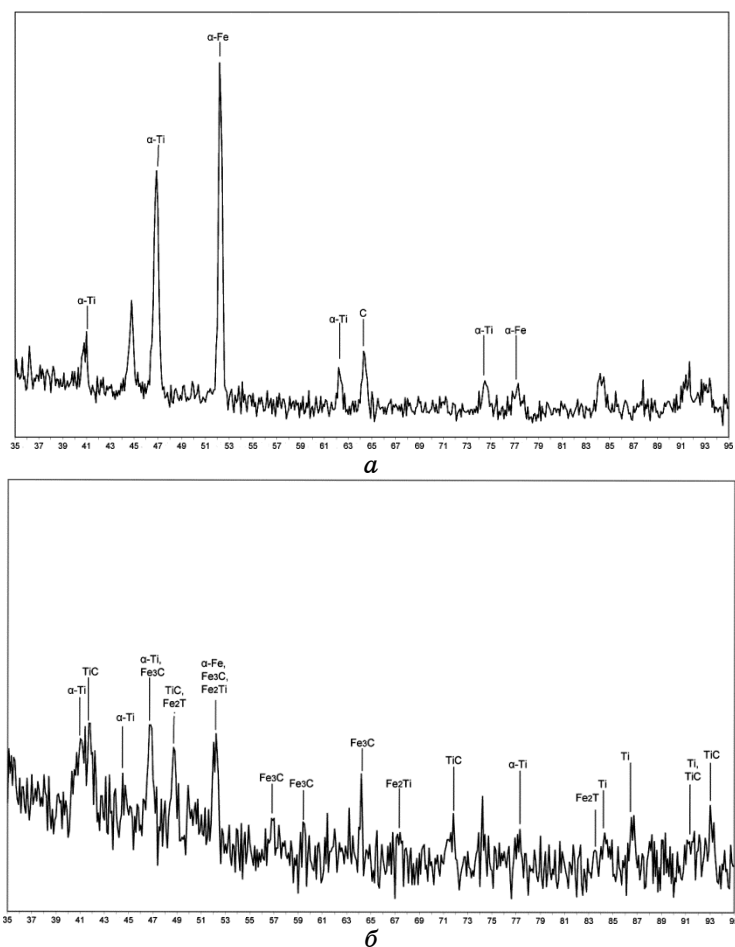


**Рис. 5.** Зависимость изменения удельной поверхности порошка от удельной энергии воздействия.

удельной энергии  $1000 \text{ кДж}/\text{дм}^3$ . Подобная зависимость существует и при выполнении механохимического синтеза карбида титана из порошков карбида и графита в планетарных мельницах. Это можно объяснить активным образованием зародышей новых фаз после воздействия при  $667 \text{ кДж}/\text{дм}^3$ .

Рентгенофазовый анализ исходных порошков состава  $70\% \text{ Fe} + 25\% \text{ Ti} + 5\% \text{ C}$  и  $20\% \text{ Fe} + 64\% \text{ Ti} + 16\% \text{ C}$  показал наличие трех фаз — железа, титана и графита (рис. 6, а), а во всех обработанных порошках тяжело чётко установить фазовый состав. Все фазы имеют относительно нестехиометрический состав. Это свидетельствует о том, что процесс формирования фаз с наиболее выраженным стехиометрическим составом не проходит до конца, либо идёт изменение фазового состава.

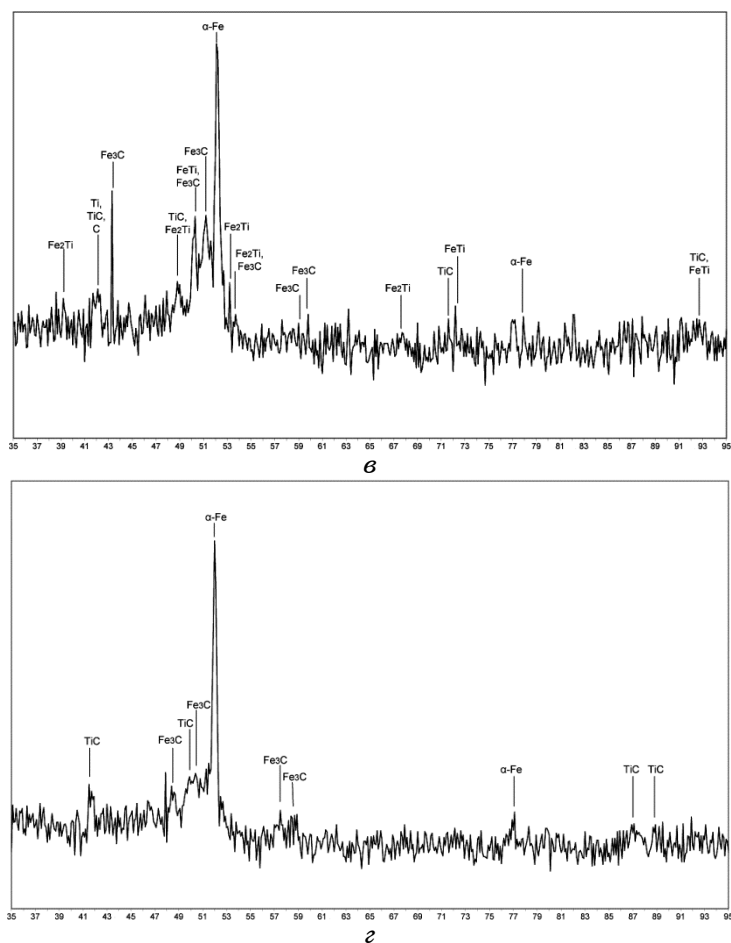
Также отмечается существенное уменьшение интенсивности всех дифракционных максимумов и значительное их уширение, что может быть связано с диспергированием части порошка, неомогенностью полученных порошков, увеличением микронапряжений, вызванных структурными искажениями и дефектами в кристаллическом строении. Уменьшение на рентгенограмме интерференционных линий, свидетельствующих о наличии в образцах порошка углерода (рис. 6, в, г), объясняется тем, что углерод, имеющий малый коэффициент поглощения, в сочетании с сильнопоглощающим  $\alpha\text{-Fe}$  хорошо отображается только при значительном его содержании. Химический анализ порошков показал увеличение содержания углерода в композиционных порошках. Это связано с тем, что при высоковольтном ЭР в углеводородной жидкости воз-



**Рис. 6.** Рентгенограммы порошка в исходном состоянии (а) и после обработки при удельной энергии воздействия 133 кДж/дм<sup>3</sup> (б), 667 кДж/дм<sup>3</sup> (в) и 2667 кДж/дм<sup>3</sup> (г).

никает область высокого давления и температур, в которой происходит деструкция и разложение молекул углеводородов. В результате этого конечными продуктами является углерод в твердой фазе и водород в газообразной, что коррелирует с результатами, изложенными в работе [13].

Интенсивное механическое воздействие ударных волн на порошковое тело приводит к его модификации за счет изменения структуры, пластической деформации, разрушения оксидных и адсорбированных слоев на поверхности частиц. Следствием этих процессов является изменение реакционной способности реагирующей смеси — механическая активация, что способствует инициированию хи-



Продолжение Рис. 6.

мических превращений и росту интенсивности взаимодействия. Уже при удельной энергии воздействия  $133 \text{ кДж/дм}^3$  наблюдается появление новых фаз (рис. 6, б).

В результате электроразрядного воздействия на порошки происходит взаимодействие между компонентами порошковой смеси, а также, вероятно, жидкой углеводородной среды, в результате чего образуются карбиды TiC и Fe<sub>3</sub>C и интерметаллид Fe<sub>2</sub>Ti. Интересно появление линий модификаций железа, свидетельствующих о перестройке его объемноцентрированной кубической решетки под воздействием давления ударной волны от канала разряда. Образование карбидов TiC и Fe<sub>3</sub>C в результате ЭР свидетельствует о том, что активный нанокремний, аллотропная модификация которого будет зависеть от типа жидкости, под действием ударных волн мо-



жет проникать как в структуру порошка, так и распределяться на его поверхности, а гидросток создает его интенсивное перемешивание.

Анализируя результаты этих исследований, можно прогнозировать, что использование высоковольтного электрического разряда в суспензии композиционных порошков в углеводородной жидкости будет способствовать их активации как в результате измельчения частиц, значительного развития удельной поверхности и изменения фактора формы, так и срыва с поверхности частиц примесей и адсорбционных пленок, изменения состава функционального покрова поверхности, изменения химического состава, стехиометрического состава и микроструктуры поверхности частиц.

#### 4. ВЫВОДЫ

Результаты исследований позволили установить связь между параметрами воздействия на композицию порошков, дисперсностью материала и фактором формы и показали возможность ЭР синтеза карбидов титана, железа и интерметаллидов в композиции порошков Fe-Ti-C.

Синтезированы карбиды TiC, Fe<sub>3</sub>C и интерметаллид Fe<sub>2</sub>Ti, размер частиц которых составляет от 700 до 100 нм. Форма частиц в основном округлая (средний фактор формы по Салтыкову изменился от 0,65 до 0,85–0,95).

Удельная поверхность частиц порошка увеличивается в  $\cong 8$  раз, при этом наблюдается неравномерность процесса увеличения удельной поверхности, вероятно, из-за активного образования зародышей новых фаз.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рагуля, В. В. Скороход, *Консолидированные наноструктурные материалы* (Киев: Наукова думка: 2007)
2. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, *Успехи физ. наук*, **66**, вып. 2: 213 (1958).
3. А. Б. Соловьева, В. Л. Жорин, Н. С. Ениколопян, *Докл. АН СССР*, **240**, № 1: 125 (1978).
4. Л. Ф. Алимов, Г. Н. Гаврилов, А. Г. Рябинин и др., *Использование энергии электрического разряда для дробления, бурения скальных пород и производства строительных материалов* (Ленинград: Изд-во Ленинградского высшего ордена Ленина Краснознаменного командного училища железнодорожных войск и военных сообщений им. М. В. Фрунзе: 1975).
5. Г. Н. Гаврилов, Г. Г. Горовенко, П. П. Малюшевский и др., *Разрядноимпульсная технология обработки минеральных сред* (Киев: Наукова думка: 1979).
6. В. И. Курец, А. Ф. Усов, В. А. Цукерман, *Электроимпульсная дезинтеграция материалов* (Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН: 2002).

7. K. Inoue, *Method of Electrically Sintering Discrete Bodies*. No. US19640356714 (Патент. 3340052, США, МКИ В22F3/105; В22F3/11; В22F7/08; С22С32/00; С23С24/10; В22F3/105; В22F3/11; В22F7/06; С22С32/00; С23С24/00, опубл. 5.09.1967).
8. Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко, О. Н. Сизоненко, Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, Г. А. Петасюк, Э. И. Тафтай, *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления: Сб. науч. трудов* (Киев: Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ: 2009), с. 12.
9. О. Н. Сизоненко, Г. А. Баглюк, А. И. Райченко, А. И. Ивлиев, Е. В. Липян, *Вестник национального технического университета «ХПИ»: Сб. науч. трудов. Сер. «Техника и электрофизика высоких напряжений»*, с. 39 (2009).
10. Г. С. Ходаков, *Физика измельчения* (Москва: Наука: 1972).
11. В. В. Болдырев, *Успехи химии*, 75, вып. 3: 203 (2006).
12. Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко, О. Н. Сизоненко, Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, Ю. В. Нестеренко, Э. И. Тафтай, А. С. Торпаков, Е. В. Липян, А. Д. Зайченко, *Прогресивні технології і системи машинобудування: Міжнародний зб. наукових праць*, вип. 40: 98 (Донецьк: 2010).
13. Н. И. Кускова, А. Н. Ющишина, А. П. Малюшевская, П. Л. Цолин, Л. А. Петриченко, А. А. Смалько, *Электронная обработка материалов*, 32, № 10: 1401 (2010).