

## Особенности структурных и физико-химических превращений, инициируемых высоковольтными электрическими разрядами в композиции порошков Fe—Ti—C

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

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
Николаев, sizonenko43@ Rambler.ru

\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев,  
gbag@ Rambler.ru

*Исследованы особенности структурно-фазовых и физико-химических превращений, инициируемых высоковольтными электрическими разрядами в суспензии композиционных порошков Fe—Ti—C в углеводородной жидкости. Установлены закономерности связи параметров обработки с дисперсностью, фактором формы, удельной поверхностью и фазовым составом получаемых порошков. Показано, что электроразрядная обработка порошков приводит к увеличению твердости консолидированного материала.*

**Ключевые слова:** высоковольтный электрический разряд, композиционные порошки, измельчение, давление в канале разряда, фазовый состав.

Известно, что для создания композиционных материалов необходимы порошки с заданным диапазоном размеров и морфологией поверхности. Поэтому одной из важных технологических операций при изготовлении изделий методами порошковой металлургии является подготовка исходных порошковых смесей, от качества которых в значительной степени зависят свойства получаемых материалов [1]. Как правило, подготовку порошков осуществляют механическим измельчением, что способствует их активации и позволяет изменить структуру твердых тел, ускорить процессы диффузии, зародить активные центры на свежееобразованной поверхности и т. д. [2, 3]. Однако традиционные механические методы измельчения порошков до микро- и наноразмеров имеют существенные недостатки, ограничивающие их применимость [4, 5]. В частности, механический размол и перемешивание требуют длительного времени обработки, к тому же происходит окисление порошков и загрязнение шихты материалом инструмента.

Наиболее эффективными методами воздействия на различные дисперсные системы являются физические методы, способствующие изменению физико-химических свойств гетерогенных систем. Один из таких методов — высоковольтный электрический разряд (ЭР) в жидкости [6—10].

Многочисленные циклические динамические нагрузки при электроразрядном воздействии способствуют тому, что твердые частицы претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию до тех пор, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала, в результате чего образуется трещина и происходит раскол материала [11, 12]. При измельчении не только уменьшается размер частиц, но и изменяется кристаллическая структура в поверхностном слое и энергетическое состояние поверхности и может возникать двойной электрический слой, особенно при воздействии на композицию различных веществ. В результате этих процессов изменяется реакционная способность твердых веществ, вследствие чего между ними инициируются химические реакции [11].

Если проводить ЭР обработку порошков в углеводородной жидкости, то, в отличие от обработки в воде, можно избежать окисления частиц обрабатываемого металла и, учитывая, что разложение плазменным каналом углеводородов приводит к синтезу твердофазного нанокремнезема, можно обеспечить условия для появления новых соединений карбидов металлов [13—15]. В связи с этим возникла необходимость в постановке данных исследований.

Цель работы — исследование особенностей структурно-фазовых и физико-химических превращений, инициируемых воздействием высоковольтных ЭР в суспензии композиционных порошков Fe—Ti—C в углеводородной жидкости.

## Объекты и методы исследования

Электроразрядному воздействию подвергали суспензии композиционных порошков 70% Fe + 25% Ti + 5% C (по массе) в керосине. Исследования проводили на специально разработанном стенде с индуктивностью разрядного контура  $\sim 0,7 \cdot 10^{-6}$  Гн, подробное описание которого приведено в работе [10]. Как известно, предел прочности при растяжении для Fe составляет 0,25 ГПа, а для Ti — 0,34 ГПа [3]. Для достижения таких давлений на фронте волны сжатия-растяжения подбирали параметры разрядного контура, которые обеспечивали пиковые давления в канале разряда 0,5—1 ГПа. Для теоретической оценки электрических, энергетических и гидродинамических характеристик разряда при исследованиях регистрировали осциллограммы разрядного тока и напряжения.

С целью оценки результатов ЭР воздействия выполнен компьютерный гранулометрический анализ порошков до и после обработки по микрофотографиям, полученным на оптическом (Биолам-И) и электронном (РЭММА-102) микроскопах, а также рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН-3.

## Результаты экспериментальных исследований

Установлено (рис. 1, 2), что ЭР обработка приводит к существенному изменению размеров частиц композиции порошковой смеси и при удельной энергии воздействия 0,13 МДж/дм<sup>3</sup> средний размер частиц уменьшается от  $\sim 15$  до  $\sim 5$  мкм. Увеличение энергии до 2,67 МДж/дм<sup>3</sup> приводит к существенному уменьшению размера частиц, наблюдается образование значительного количества (более 60% (мас.)) частиц размером меньше 0,7 мкм (рис. 3). Форма частиц изменяется на более округлую, средний фактор формы по Салтыкову  $F$  ( $F = \frac{4\pi S}{P^2}$ , где  $S$  — площадь проекции частицы;  $P$  — периметр проекции частицы) изменился с 0,65 до 0,95.

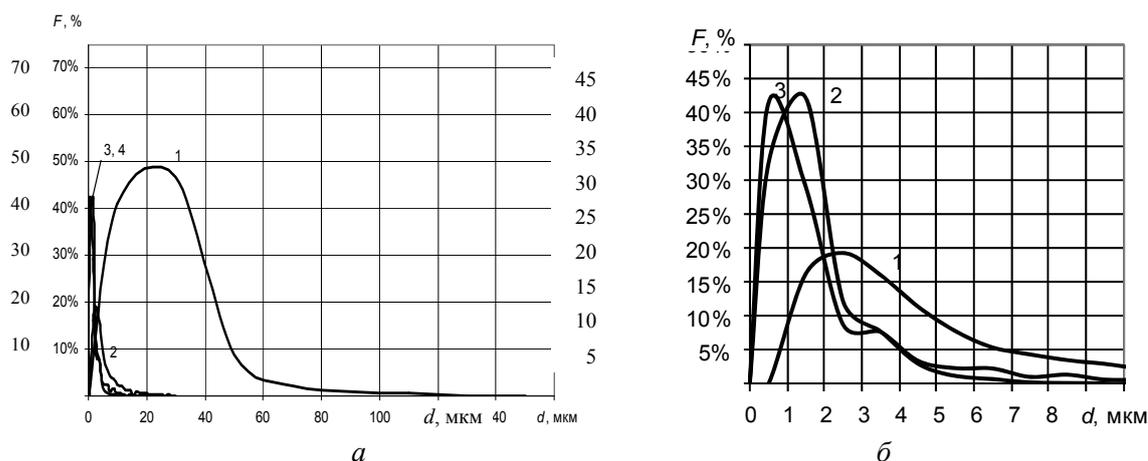


Рис. 1. Распределение частиц порошка Fe—Ti—C по размерам: *а* — исходный порошок (1) и обработанный при удельной энергии воздействия 0,13 (2), 0,67 (3) и 2,67 МДж/дм<sup>3</sup> (4); *б* — после обработки при удельной энергии воздействия 0,13 (1), 0,67 (2) и 2,67 МДж/дм<sup>3</sup> (3).

Вполне закономерной и прогнозируемой является близкая к линейной зависимость снижения размера частиц порошка от давления в канале разряда и, соответственно, на фронте волны давления (рис. 4).

Электроразрядное воздействие при удельной энергии 0,13 МДж/дм<sup>3</sup> приводит к увеличению удельной поверхности порошков в  $\sim 8$  раз (рис. 5), а повышение удельной энергии до 0,67 МДж/дм<sup>3</sup> способствует незначительному ее уменьшению с последующим возрастанием после 2,67 МДж/дм<sup>3</sup>. Подобная зависимость существует и при проведении механохимического синтеза карбида титана из порошков титана и графита в планетарных мельницах, что объясняется активным образованием зародышей новых фаз [5].

Рентгенофазовый анализ исходных порошков состава 70% Fe + + 25% Ti + 5% C, как и следовало ожидать, показал наличие трех фаз: железа, титана и графита (рис. 6, *а*). В обработанных порошках четко установить фазовый состав сложно, фазы имеют относительно нестехиометрический состав. Это свидетельствует о том, что формирование фаз с наиболее выраженным стехиометрическим составом проходит не до конца либо изменяется фазовый состав.

Отмечается существенное уменьшение интенсивности всех дифракционных максимумов и значительное их уширение, что может быть обусловлено с диспергированием части порошка, негетогенностью вновь образовавшихся соединений, увеличением микронапряжений, вызванных структурными искажениями и дефектами в кристаллическом строении (рис. 6, б—г).

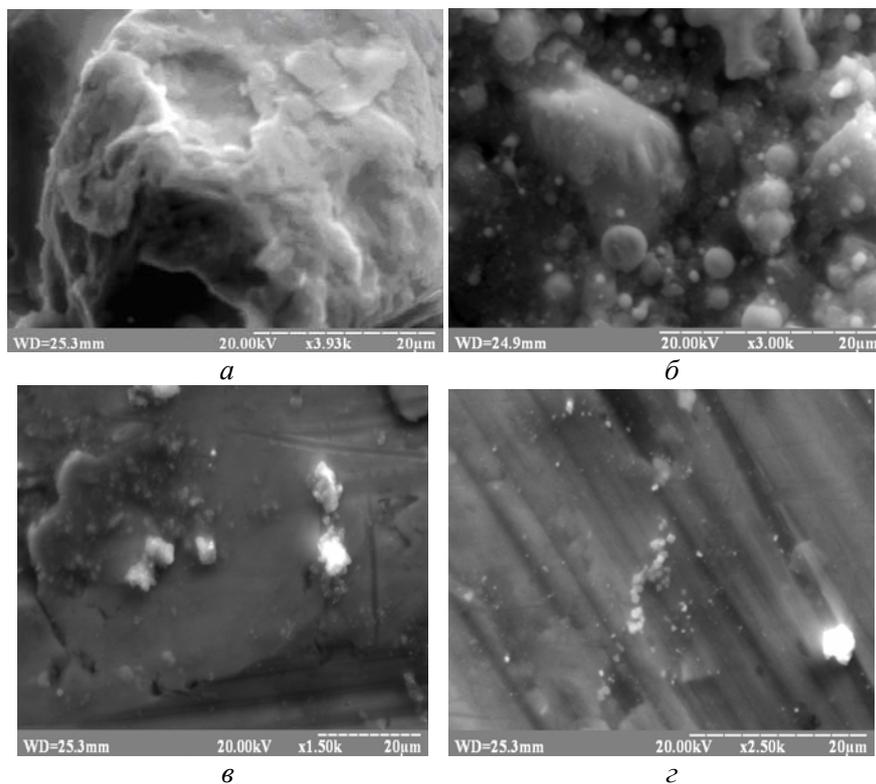


Рис. 2. Микрофотографии порошка Fe—Ti—C на алюминиевой подложке до (а) и после обработки при удельной энергии воздействия 0,13 (б), 0,67 (в) и 2,67 МДж/дм<sup>3</sup> (г).

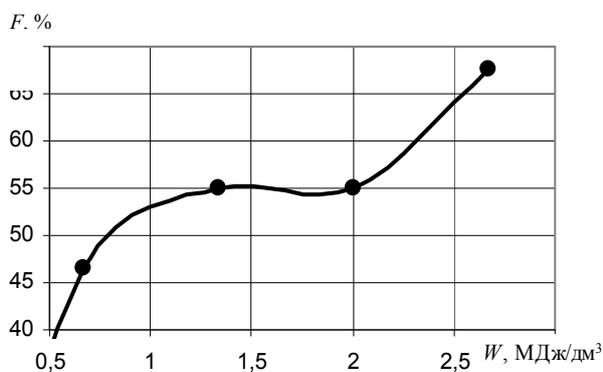


Рис. 3. Зависимость содержания частиц размером менее 0,7 мкм от удельной энергии воздействия.

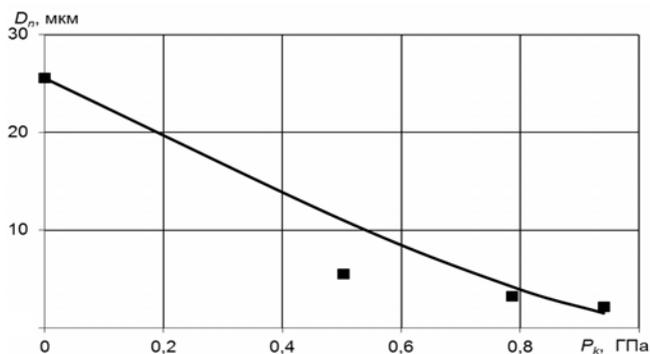


Рис. 4. Зависимость диаметра частиц, соответствующего пику распределения частиц по размерам  $D_{\text{пик}}$ , от давления в канале разряда  $P_k$  при  $W = 2,67$  МДж/дм<sup>3</sup>.

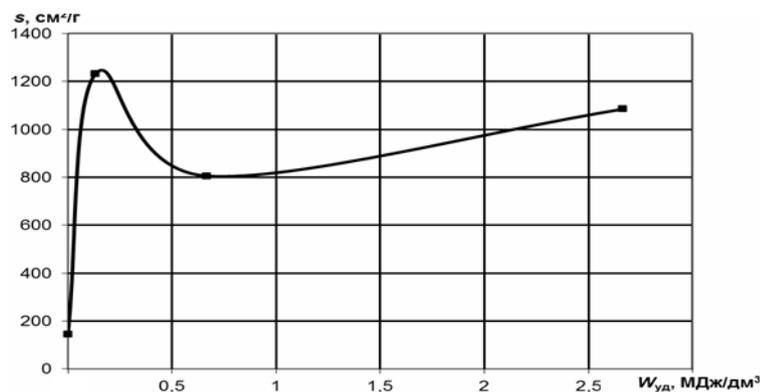


Рис. 5. Зависимость изменения удельной поверхности порошка от удельной энергии воздействия.

Уменьшение на рентгенограмме интенсивности интерференционных линий, свидетельствующих о наличии в образцах порошка углерода (рис. 6, в, з), объясняется тем, что углерод, который имеет малый коэффициент поглощения, в сочетании с сильнопоглощающим  $\alpha$ -Fe хорошо отображается только при значительном его содержании.

Таким образом, интенсивное механическое воздействие волн сжатия-растяжения 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, способствующее иницированию химических превращений и росту интенсивности взаимодействия [2, 12]. Рентгенограммы (рис. 6, б—з) свидетельствуют, что при ЭР воздействии в диапазоне исследуемых параметров происходит взаимодействие между компонентами порошковой смеси и нанокремнеземом, синтезируемым из жидкой углеводородной среды низкотемпературной плазмой канала разряда, в результате чего образуются карбиды TiC и Fe<sub>3</sub>C и интерметаллид Fe<sub>2</sub>Ti. Активный нанокремнезем под действием волн сжатия-растяжения может проникать как в структуру порошка (с образованием TiC и Fe<sub>3</sub>C), так и распределяться на его поверхности. Гидропотоки при ЭР обработке порошков обеспечивают их интенсивное перемешивание.

Также вызывает интерес появление линий модификаций железа, свидетельствующих о перестройке его объемно центрированной кубической решетки при ЭР воздействии.

Поскольку известно, что уровень физико-механических свойств определяется дисперсностью зерен структуры [16], можно было прогнозировать, что ЭР воздействие на порошки Fe—Ti—C будет способствовать увеличению твердости материала после их прессования (при  $P \sim 0,65$  ГПа) и спекания в вакууме (при  $\sim 1050$  °С). Твердость материала исследовали по методике Виккерса и Роквелла. Твердость по Виккерсу (HV10) у спеченных образцов из исходного порошка составила 5,8 ГПа, по Роквеллу — от 50 до 52 HRC. После ЭР обработки порошков твердость образцов по Виккерсу возросла и составила 8,8 ГПа, по Роквеллу — от 63 до 64 HRC. Для сравнения, твердость твердых сплавов в зависимости от содержания кобальта в их составе и размера зерен карбидных фаз составляет в среднем 8—12 ГПа по Виккерсу и 73—76 HRC по Роквеллу [4, 17].

### Выводы

Результаты исследований позволили установить закономерности связи параметров ЭР воздействия с изменением дисперсности, фактора формы, удельной поверхности и фазового состава порошков 70% Fe + 25% Ti + 5% C.

Синтезированы карбиды TiC, Fe<sub>3</sub>C и интерметаллид Fe<sub>2</sub>Ti округлой формы ( $F \sim 0,95$ ) с размером частиц 0,7—0,1 мкм.

Удельная поверхность частиц обработанного порошка увеличивается в  $\sim 8$  раз, при этом наблюдается неравномерность этого процесса, вероятно, из-за активного образования зародышей новых фаз.

Твердость у спеченных образцов после ЭР обработки порошков возросла и составила 8,8 ГПа по Виккерсу (HV10) и 63—64 HRC по Роквеллу, что приближает их к вольфрамовым твердым сплавам.

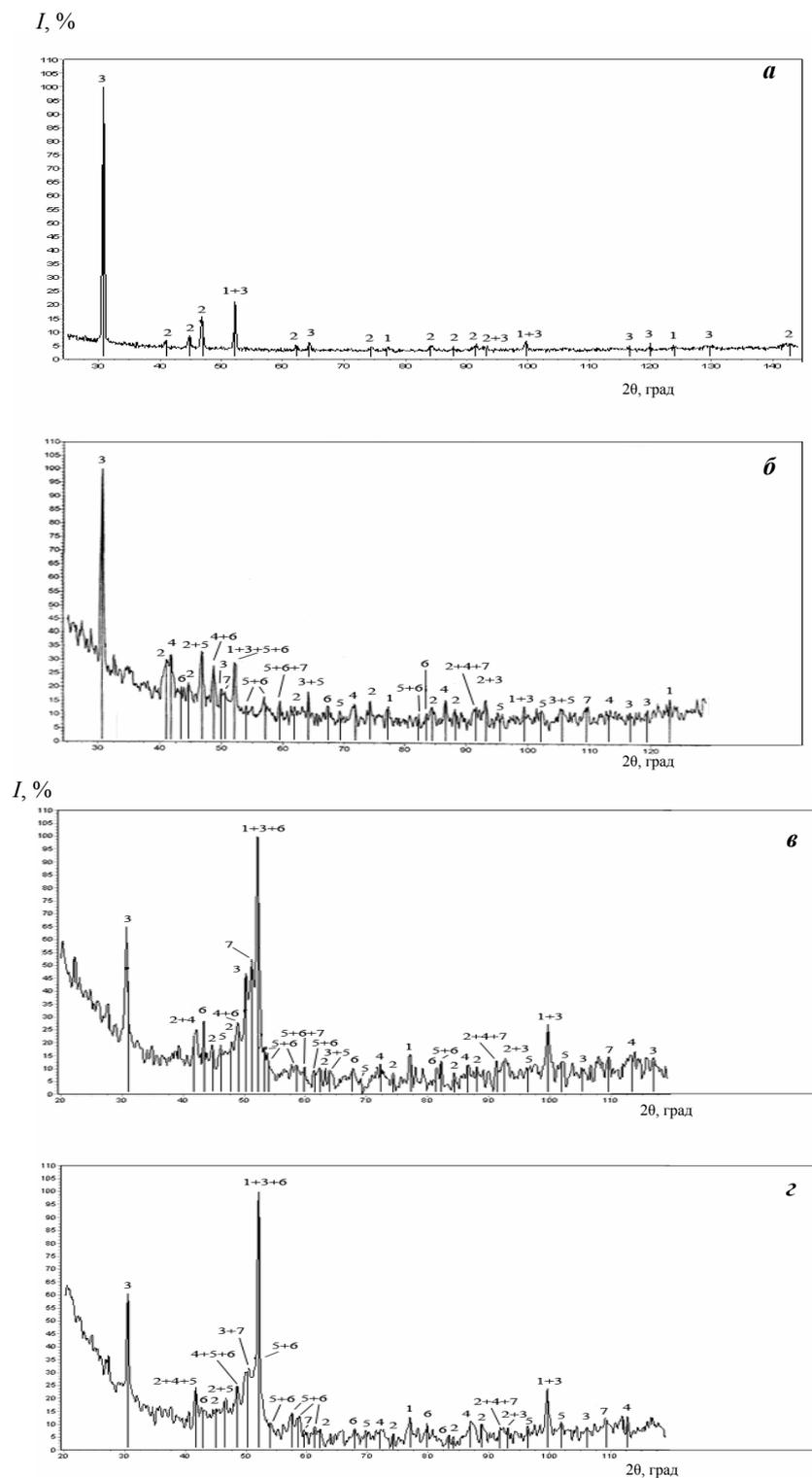


Рис. 6. Рентгенограммы порошка в исходном состоянии (а) и после обработки при удельной энергии воздействия 0,13 (б), 0,67 (в) и 2,67 МДж/дм<sup>3</sup> (з): 1 —  $\alpha$ -Fe; 2 —  $\alpha$ -Ti; 3 — графит C; 4 — TiC; 5 — Fe<sub>3</sub>C; 6 — Fe<sub>2</sub>Ti; 7 —  $\gamma$ -Fe.

1. *Тугоплавкие соединения*: (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова, И. М. Винницкого. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
2. *Болдырев В. В.* Использование механохимии в создании “сухих” технологических процессов // Соросовский образовательный журн. — 1997. — № 12. — С. 48—52.
3. *Гуляев А. П.* Металловедение. — М.: Металлургия, 1977. — 649 с.
4. *Андреевский Р. А.* Порошковое материаловедение. — М.: Металлургия, 1991. — 207 с.
5. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. — М.: Наука, 1972. — 308 с.

6. *Каляцкий И. И., Курец В. И., Цукерман В. А., Филькеништейн Г. А.* Основы электроимпульсной дезинтеграции и перспективы ее применения в промышленности // Обогащение руд. — 1980. — № 1. — С. 6—11.
7. *Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А.* Электроимпульсная дезинтеграция материалов. — Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2002. — 324 с.
8. *Сизоненко О. Н., Малюшевский П. П., Горovenko Г. Г.* Разрядно-импульсная технология дробления и измельчения абразивных материалов // Основные проблемы разрядно-импульсной технологии. — К.: Наук. думка, 1980. — С. 12—20.
9. *Deves R., Aspimvall D., Simao J., Lee H. G.* Electrical discharge machining and surface alloying. The process, parameters and state of play // Mater. World. — 2003. — **11**, No. 5. — P. 16—18.
10. *Сизоненко О. Н. и др.* Влияние высоковольтного электрического разряда на изменение композиции поверхности дисперсных порошков 60Fe50TiC и свойств спеченных материалов // Вестник национального техн. ун-та “ХПИ”: Сб. науч. трудов. Тематический вып. № 39 “Техника и электрофизика высоких напряжений”. — Харьков, 2009. — С. 177—184.
11. *Ковтун В. И. и др.* Структурные и фазовые изменения в порошках оксидов меди, кобальта и титана, обработанных ударными волнами // Порошковая металлургия. — 2008. — № 9/10. — С. 149—157.
12. *Linde R. K., DeCarli P. S.* Polymorphic behavior of titania under dynamic loading // J. Chem. Phys. — 1969. — **50**, No. 1. — P. 319—325.
13. *Богуславский Л. З. и др.* Электровзрывной метод получения фуллеренов // Электронная обработка материалов. — 2002. — № 4. — С. 30—34.
14. *Пат. 77370 України.* Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О. І. Вовченко, В. І. Городян, Н. І. Кускова, Є. П. Разменов, І. С. Швець. — Опубл. 15.11.2006; Бюл. № 3.
15. *Сизоненко О. Н., Баглюк Г. А., Мамонова А. А. и др.* Влияние электроразрядного воздействия на композицию порошков Fe—Ti—В<sub>4</sub>C // Міжвуз. зб. “Наукові нотатки”. — Луцьк, 2011. — Вип. 31. — С. 333—343.
16. *Андриевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. — 2000. — **89**, № 1. — С. 91—112.
17. *Stiglich J. J., Zhengui Y., Sudrshan T. S.* Nano-grained tungsten carbide-cobalt (WC/Co) // Working paper. Fairfax: Materials Modification, Print.