

Джуманазарова А.К., Макамбаева Ы.Ж.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ TiC-WC
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

Dzhumanazarova A.K., Makambaeva Y.Zh.

**SYNTHESIS OF NANOSCALESOLID SOLUTIONS OF TiC-WC
METHOD OF ELECTRICSPARK DISPERSION**

УДК: 546.261

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показаны возможности синтеза наноразмерных твердых растворов системы TiC-WC в условиях электроискрового диспергирования с использованием электродных пар, составленных из соответствующих металлов или металлического титана и вольфрамсодержащего твердого сплава.

By X-ray diffraction and electron microscopy shows the possibility of synthesis of nanoscalesolid solutions of TiC-WC in terms of electric-dispersion us in gelectrode pairs consisting of the respective metals or metal titanium and tungsten carbide.

Традиционными компонентами твердых сплавов, используемых в авиационной промышленности, ракетостроении, металлургии, при металлообработке и изготовлении режущих инструментов, являются карбиды вольфрама и титана, и их твердые растворы, т.к. они обладают высокими физико-механическими и физико-химическими параметрами. Свойства этих карбидов, а также изделий на их основе, сильно зависят от их дисперсности. В нанометровом диапазоне многие физические, химические и термодинамические свойства карбидов меняются значительно, зачастую многократно превосходя значения параметров их микропорошков.

С использованием традиционных методов синтеза трудно получить твердых растворов карбидов титана и вольфрама в наноразмерном состоянии. Поэтому проводятся поиски новых методов синтеза. В этом плане перспективным является метод электроискрового диспергирования, который отличается достаточно простым аппаратным оформлением, невысокими энергетическими затратами и упрощением схемы синтеза карбидных соединений [1].

Для синтеза твердых растворов карбидов титана и вольфрама использована лабораторная электроэрозийная установка с RC-генератором, где элект-

родные пары были составлены из металлического титана и вольфрама в виде строжней, из металлического титана и сплава ВК8 в виде пластины. Твердый сплав ВК8 состоит из карбида вольфрама (92% масс.) и металлического кобальта (8% масс.). В качестве жидкой среды использован гексан.

Продукты синтеза в условиях электроискрового диспергирования представляют собой твердую фазу, которая отделяется декантацией. Затем промывается чистым гексаном и спиртом, и высушивается при 90-100°C. Продукты электроискрового диспергирования электродной пары Ti-WK8 дополнительно промывается 2Н раствором HCl для растворения металлического кобальта.

Фазовый состав продуктов изучен методом рентгенофазового анализа, а их дифрактограммы сняты на дифрактометре RINT-2500 HV. Дисперсность продуктов установлена методом электронной микроскопии. Микрофотографии продуктов сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

На рис.1 представлены дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 в гексане.

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что продукты электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 в гексане состоят из двух фаз. Главной фазой в обоих продуктах является твердый раствор карбидов титана и вольфрама (Ti_xW_y)C (где x, y-мольные доли металлов) с гранцентрированной кубической решеткой.

Общими условиями образования твердых растворов между карбидами являются их изоморфизм и размерное соответствие [2]. Эти условия соблюдаются при электроискровом диспергировании электродных пар Ti-W и Ti-WK8, т.к. в этих условиях образуются изоморфные кубические

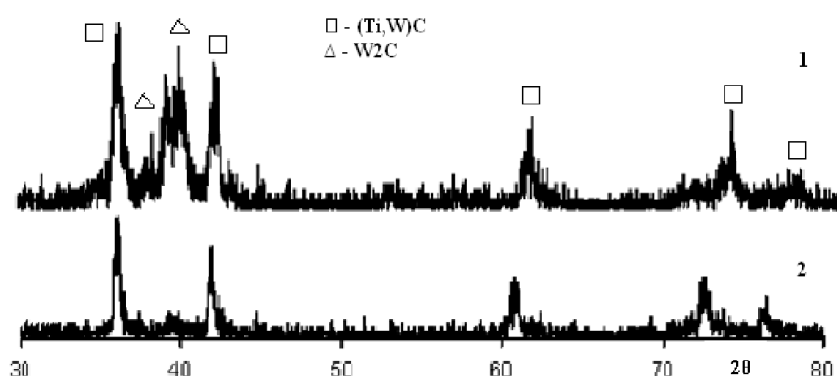


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W (1) и Ti-WK8 (2) в гексане

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что продукты электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 в гексане состоят из двух фаз. Главной фазой в обоих продуктах является твердый раствор карбидов титана и вольфрама $(Ti_xW_y)C$ (где x, y -мольные доли металлов) с гранецентрированной кубической решеткой.

Общими условиями образования твердых растворов между карбидами являются их изоморфизм и размерное соответствие [2]. Эти условия соблюдаются при электроискровом диспергировании электродных пар Ti-W и Ti-WK8, т.к. в этих условиях образуются изоморфные кубические монокарбиды титана и вольфрама с достаточно близкими значениями периодов решеток. Твердый раствор $(Ti_xW_y)C$ можно рассматривать как твердый раствор замещения, где в узлах кристаллической решетки карбида титана атомы титана замещены на атомы вольфрама.

Согласно литературным данным [3] в системе W-C существует два карбида – полукарбид W_2C и монокарбид WC с гексагональной решеткой, причем наиболее стабильным в указанной системе является монокарбид. При температуре выше $2520^{\circ}C$ в системе W-C существует высокотемпературная модификация монокарбида вольфрама (β -WC) с гранецентрированной кубической решеткой типа NaCl. Данная модификация монокарбида вольфрама при нормальном охлаждении претерпевает фазовое и химическое превращения. Поэтому кубический монокарбид вольфрама невозможно получить традиционными методами синтеза карбидных соединений. В условиях искрового разряда основным карбидным продуктом электроискрового диспергирования вольфрама является кубический монокарбид вольфрама, т.к. карбидизация вольфрама в этих условиях протекает при температуре превышающей $3000^{\circ}C$ и синтезированные карбидные частицы попадая в жидкость с температурой $30-40^{\circ}C$ охлаждаются очень высокой скоростью, т.е. происходит закалка карбидов, это способствует сохранению монокарбида вольфрама с гранецентрированной кубической решеткой [1]. Параметр решетки карбида β -WC составляет $4,248 \text{ \AA}$.

В системе Ti-C существует только один карбид - монокарбид титана (TiC) с гранецентрированной кубической решеткой типа NaCl с параметром $4,328 \text{ \AA}$ [4].

Ранее [1] показано, что при электроискровом диспергировании сплава WK8, состоящего из гексагонального монокарбида вольфрама, этот карбид претерпевает фазовое и химическое превращения и в результате образуются монокарбид вольфрама (WC) гранецентрированной кубической решеткой и полукарбид вольфрама (W_2C) плотноупакованной гексагональной решеткой.

Таким образом, при электроискровом диспергировании электродных пар Ti-W и Ti-WK8 в гексане создается условие для синтеза твердых растворов кубических карбидов вольфрама и титана.

В работе [5] отмечается, что в системе TiC-WC существуют твердые растворы на основе карбида титана с переменной концентрацией WC. Содержание карбида вольфрама в составе твердого раствора зависит от температуры и содержания связанного углерода в карбиде титана.

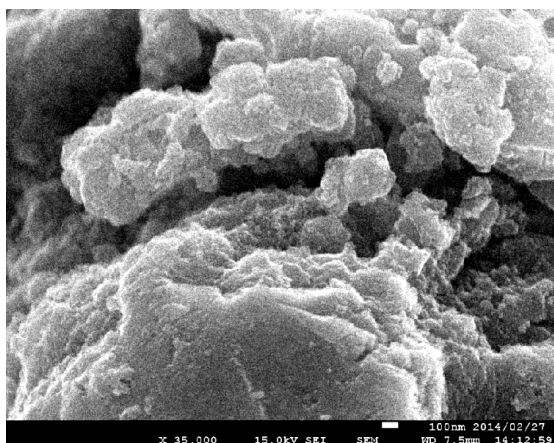
Синтезированные твердые растворы $(Ti_xW_y)C$ отличаются по значению параметра кристаллической решетки (таблица).

Значение параметра решетки твердого раствора $(Ti_xW_y)C$, полученного при диспергировании электродной пары Ti-W, значительно меньше, чем значение параметра решетки твердого раствора кубических карбидов, синтезированных при диспергировании электродной пары Ti-WK8.

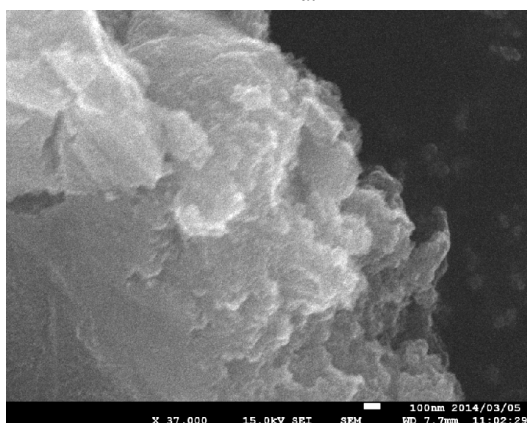
Таблица

Расход электродов и значение параметра решетки твердого раствора $(Ti_xW_y)C$

№	Электроды	Расход электродов (г)	Содержание металлов в составе прод. (моль)	Параметр решетки $(Ti_xW_y)C$ (\AA)
1	Ti	0,490	0,0102	4,293
	W	0,505	0,0027	
2	Ti	0,556	0,0116	4,312
	WK8	0,299	0,0014	



а.



б.

Рис. 2. Микрофотографии продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W (а) и Ti-WK8 (б) в гексане

Это можно объяснить различным соотношением карбидов титана и вольфрама в составе твердых растворов карбидов. В составе продуктов электроискрового диспергирования электродной пары Ti-W содержание вольфрама почти два раза больше, чем в продукте электродной пары Ti-WK8 и соответственно в составе твердого раствора карби-

дов системы Ti-W содержание вольфрама будет больше, а значение параметра решетки меньше.

Вторым компонентом продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 является полукарбид вольфрама W_2C с гексагональной решеткой. Интенсивности линий данной фазы на дифрактограммах продуктов различаются. На дифрактограмме продукта электродной пары Ti-W интенсивности линий полукарбида вольфрама достаточно высокие, что также связано с соотношением металлов в составе продуктов.

Микрофотографии продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 представлены на рис.2.

Анализ микрофотографий продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 показывает, что продукты представляют собой нанодисперсные системы, состоящие из сферических частиц с размерами 20-30 нм.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показывают возможности синтеза наноразмерных твердых растворов системы TiC-WC в условиях электроискрового диспергирования с использованием электродных пар, составленных из соответствующих металлов или металлического титана и вольфрам содержащего твердого сплава.

Литература:

1. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Бишкек: КГНУ, 1995. – 187 с.
2. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. – 423 с.
3. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.Ч. Карбиды вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1974. – 173 с.
4. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 456 с.
5. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. - М.: МИСИС, 2001. – 428 с.

Рецензент: к.х.н. Жаснакунов Ж.