

*Насирдинова Г.К., Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С.*

**ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН ТИТАНДЫН ЖАНА  
ВОЛЬФРАМДЫН НАНОДИСПЕРСТҮҮ КАРБИДДЕРИН СИНТЕЗДӨӨ**

*Насирдинова Г.К., Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С.*

**СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

*G.K. Nasirdinova, Y.Zh. Makambaeva, A.S. Satyvaldiev*

**SYNTHESIS OF NANODISPERSED CARBIDES OF TITANIUM AND TUNGSTEN  
BY THE METHOD OF ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 546.261

*Электр учкундук дисперстөө методу менен титандын жана вольфрамдын нанодисперстүү карбиддерин синтездөө үчүн эффективдүү метод болору көрсөтүлдү.*

**Негизги сөздөр:** нанодисперстүү, титан карбиди, вольфрамдын монокарбиди, вольфрамдын полукарбиди, синтез, электр учкундук дисперстөө.

*Показано, что метод электроискрового диспергирования является эффективным методом синтеза нанодисперсных частиц карбидов титана и вольфрама.*

**Ключевые слова:** нанодисперсный, карбид титана, монокарбид вольфрама, полукарбид вольфрама, синтез, электроискровое диспергирование.

*It is shown that the method of electrospark dispersion is an effective method for synthesis of nano-dispersed particles of carbides titanium and tungsten.*

**Key words:** nano-dispersed, titanium carbide, tungsten monocarbide, tungsten semicarbide, synthesis, electrospark dispersion.

Карбиды титана и вольфрама относятся к бескислородным тугоплавким соединениям, которые являются основой современных материалов, предназначенных для работы в экстремальных условиях действия высоких температур, давлений, скоростей, агрессивных сред и т.д. При этом все большее значение приобретает применение нанопорошков карбидов, которые обеспечивают существенное улучшение свойств материалов на его основе [1].

В литературе давно обсуждается проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверх мелкозернистых материалов из них. Существующие традиционные технологии, основанные на различных методах их получения достаточно сложны, как правило, они являются многостадийными и длительными по времени, требуют громоздкого и дорогостоящего оборудования, больших энергозатрат и выполнения требований безопасности и экологичности [1].

Нанодисперсные карбиды титана и вольфрама используются для создания различных наноструктурированных материалов, таких как твердые сплавы с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, дисперсноупрочненные и модифицированные конструкционные сплавы с повышенными

эксплуатационными характеристиками, а также в качестве катализаторов [1].

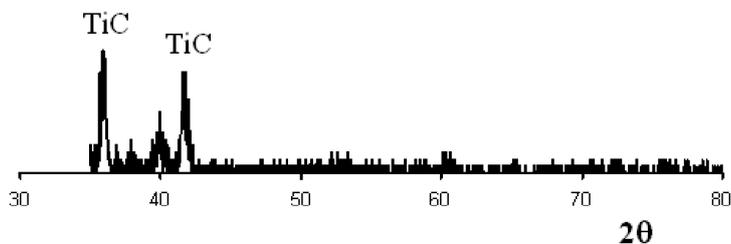
Разработка новых методов синтеза наноразмерных карбидов, позволяет расширить области использования высокодисперсных карбидов. Одним из перспективных методов получения карбидов в нанодисперсном состоянии может стать метод электроискрового диспергирования, который сочетает простую технологию с малыми энергозатратами и позволяет получать продукты высокой степени дисперсности [2].

Для синтеза карбидов титана и вольфрама методом электроискрового диспергирования использована лабораторная установка с RC-генератором. В качестве электродов использованы стержни соответственно из титана или вольфрама, а в качестве жидкой среды – гексан.

Продукты электроискрового диспергирования металлов находятся в составе твердой фазы, которая отделялась от жидкой фазы декантацией и промывалась спиртом и высушивалась при 90-100°C.

Фазовый состав продуктов изучался методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра RINT-2500 HV. Дисперсность продуктов установлена методом электронной микроскопии. Микрофотографии продуктов сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования титана и вольфрама в гексане представлены на рисунках 1 и 2.



**Рис. 1.** Дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования титана в гексане.

Анализ дифрактограммы показывает, что продукт электроискрового диспергирования титана в гексане состоит из одной фазы, которая представляет

собой монокарбид титана с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. В системе Ti-C существует одно карбидное соединение TiC. Ti-C имеет широкую область гомогенности от  $TiC_{0,47}$  до  $TiC_{0,96}$ . Состав карбида титана при эвтектической температуре близок к  $TiC_{1,0}$ . Карбид титана, относится к фазам внедрения, т.е. кристаллическая структура карбида базируется на плотных упаковках, образованных атомами металла, в октаэдрические пустоты которых внедрены атомы углерода. Карбид титана имеет кубическую кристаллическую структуру типа B1, с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Величина периода решетки карбида титана меняется в зависимости

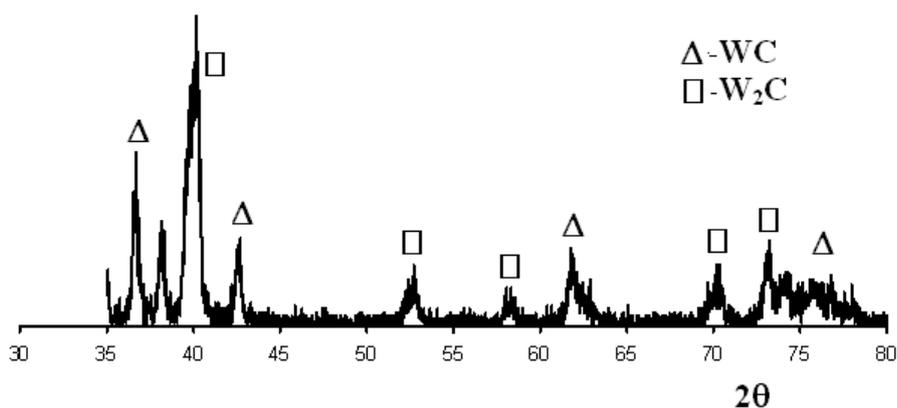


Рис. 2. Дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования вольфрама в гексане.

от содержания связанного углерода и кислорода, т.к. очень сложно получить бескислородного карбида титана стехиометрического состава. Поэтому период решетки стехиометрического карбида титана (TiC) с минимальным содержанием кислорода считается равным 0,4328 нм [3].

Анализ дифрактограммы продукта электроискрового диспергирования вольфрама в гексане показывает, что он состоит из двух фаз. На дифрактограмме имеются линии характерные для полукарбида вольфрама ( $W_2C$ ) и кубического монокарбида вольфрама ( $\beta-WC$ ). Результаты расчета дифрактограммы подтверждают эти предположения. Действительно, полукарбид вольфрама имеет гексагональную решетку с параметрами  $a=0,2980$  нм и  $c=0,4702$  нм, а фаза  $\beta-WC$  имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с периодом 0,4230 нм. Согласно литературным данным [4] в системе W-C существуют две карбидные соединения - монокарбид WC и полукарбид  $W_2C$  вольфрама. Эти карбиды имеют несколько структурных модификаций, устойчивых в разных температурах и концентрациях. У монокарбида вольфрама существуют низкотемпературная  $\alpha-WC$  (или  $\delta-WC$ ) и высокотемпературная  $\beta-WC$  (или  $\gamma-WC_{1-x}$ ) модификации. Наиболее стабильной в системе W-C является низкотемпературная модификация монокарбида вольфрама, образующаяся из расплава и твердого углерода в результате перитектической реакции при 2600°C. По

данным авторов [4] параметры элементарной ячейки данной карбидной фазы составляет  $a = 0,2906$  нм и  $c=0,2837$  нм. Высокотемпературная модификация монокарбида вольфрама  $\beta-WC$  существует при температуре выше 2525°C и имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, относящейся к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  ( $O_n^5$ ), и структурой B1 [4]. В работе [5] указано, что кубический монокарбид вольфрама существует при высоких температурах и его можно сохранить с применением сверхскоростной закалки или малыми (менее 1% ат.) добавками d-металлов IV группы.

Полукарбид вольфрама  $W_2C$  в зависимости от температуры существует в трех модификациях:  $\beta-W_2C$ ,  $\beta'-W_2C$  и  $\beta''-W_2C$ . Эти модификации отличаются по степени упорядоченности атомов углерода в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов вольфрама. Высокотемпературная модификация  $\beta-W_2C$  стабильна в температурном интервале от 2670-2720K до температуры плавления 3000-3050K и имеет гексагональную структуру типа  $L - '3$ , относящейся к пространственной группе  $R\bar{6}_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ), с неупорядоченным размещением атомов углерода и структурных вакансий в неметаллической подрешетке. Параметры элементарной ячейки этого карбида характеризуются следующими значениями –  $a=0,2996$  нм и  $c = 0,4724$  нм.  $\beta-W_2C$  имеет область гомогенности от  $WC_{0,34}$  до  $WC_{0,52}$  [4].

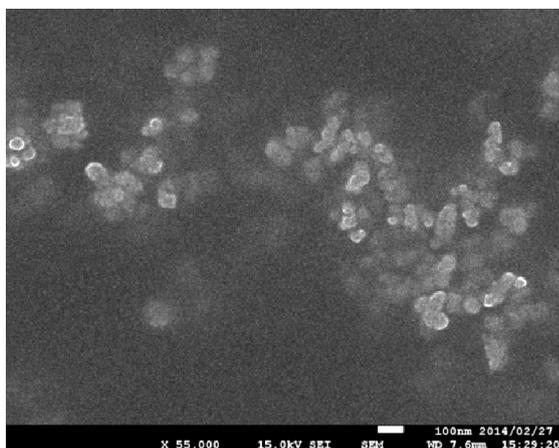
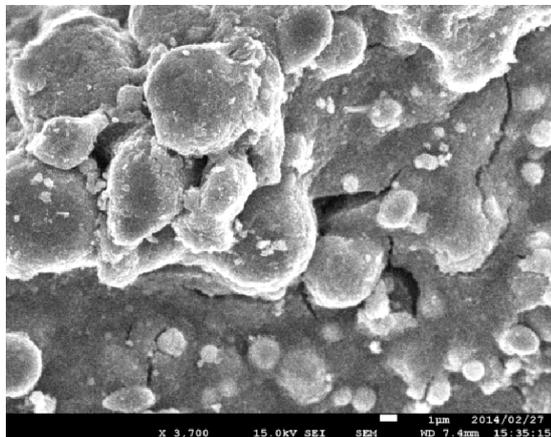
Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в условиях электроискрового разряда осуществляется реакция карбидообразования в результате взаимодействия высокодисперсных частиц металлов с углеродом, находящимся в молекуле гексана. Высокоскоростная закалка образовавшихся частиц карбидов способствует сохранению высокотемпературной модификации монокарбида вольфрама ( $\beta-WC$ ).

Многие исследователи метод электроискрового (электроэрозионного) диспергирования рассматривают как один из перспективных методов получения ультра – и нанодисперсных карбидных соединений тугоплавких металлов [4, 5].

В работе [6] авторы предполагают, что в условиях низковольтного импульсного электрического разряда происходит формирование наночастиц, низкоразмерных кластерных соединений и метастабильных кристаллических структур. Поэтому определенный интерес представляет изучение дисперсности и морфологии частиц карбидов, синтезированных в условиях искрового разряда. Для этой

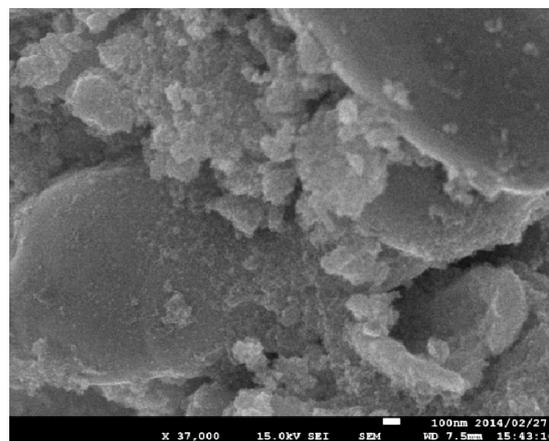
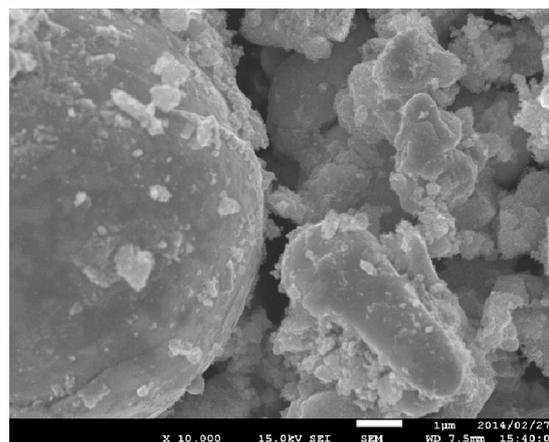
цели нами использован метод электронной микроскопии.

На рисунках 3 и 4 представлены микрофотографии частиц карбидов титана и вольфрама, полученных методом электроискрового диспергирования.



**Рис. 3.** Микрофотографии частиц карбида титана, синтезированного методом электроискрового диспергирования.

На микрофотографиях частиц карбидов (рис.3, 4) хорошо видны агрегаты различных размеров и форм, состоящих из высокодисперсных частиц. На микрофотографиях в масштабе 100 нм хорошо видны отдельные частицы сферической формы с размерами менее 20-30 нм. Отсюда можно предположить о том, что первичные частицы карбидов, синтезированные методом электроискрового диспергирования, являются нанодисперсными, которые подвергаются коагуляции с образованием агрегатов более крупных размеров. Необходимо отметить достаточно узкое распределение синтезированных первичных наночастиц карбидов по размерам.



**Рис. 4.** Микрофотографии частиц карбидов вольфрама, синтезированных методом электроискрового диспергирования.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что метод электроискрового диспергирования является эффективным методом получения нанодисперсных карбидов титана и вольфрама в углеродсодержащих жидких средах, т.к. формирование наночастиц в этих условиях происходит с высокой скоростью при больших градиентах температуры и давления.

#### Литература:

1. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений //Успехи химии, 1994, т.63, №5. – С. 431-448.
2. Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E. Spark – eroded particles: Influence of processing parameters //Journal of applied physics, 2004, vol. 95, №3. – P. 823 – 840.
3. З.Гусев А.И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti-C.//Успехи химии, 2002, т.71, №6.– С.507-532.
4. Курлов А.С., Гусев А.И. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы W-C //Неорганические материалы, 2006, т.42, №2 - С. 156-163.
5. Великанова Т.Я., Еременко В.Н., Бондар А.А. и др. Влияние легирования на структуру и свойства литых сплавов WC<sub>1-x</sub>//Порош.металлургия, 1981, №2.- С.53 - 58.
6. Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда // - Б.: 2002.-264 с.

Рецензент: д.хим.н. Шыйтыева Н.