

Макамбаева Ы.Ж., Жорокулов Д.А.

**ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН
СИНТЕЗДЕЛГЕН ТИТАНДЫН ЖАНА ВОЛЬФРАМДЫН КАТУУ
ЭРИТМЕЛЕРИНИН ТЕРМИКАЛЫК ТУРУКТУУЛУГУ**

Макамбаева Ы.Ж., Жорокулов Д.А.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
МОНОКАРБИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

Y.Zh. Makambaeva, D.A. Zhorokulov

**THERMAL STABILITY OF SOLID SOLUTIONS OF
MONOCARBIDES OF TITANIUM AND TUNGSTEN SYNTHESIZED
BY THE METHOD OF ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 546.261

Электр учкундук дисперстөө шартында синтезделген титан менен вольфрамдын кубдук монокарбиддеринин катуу эритмелерин абада 400°C чейин ысытканда алардын термикалык туруктуулугун рентген фазалык анализ методу көрсөткөн.

Негизги сөздөр: карбиддердин катуу эритмеси, электр учкундук дисперстөө, ысытуу, термикалык туруктуулук.

Методом рентгенофазового анализа показано, что твердые растворы кубических монокарбидов титана и вольфрама, синтезированные в условиях электроискрового диспергирования, термически устойчивы при нагревании в воздухе до 400°C.

Ключевые слова: твердый раствор карбидов, электроискровое диспергирование, нагревание, термическая устойчивость.

By the method of X-ray diffraction analysis showed that solid solutions of cubic titanium and tungsten monocarbides synthesized under the conditions of electrospark dispersion are thermally stable when heated in air up to 400 °C.

Key words: solid solution of carbides, electrospark dispersion, heating, thermal stability.

Объединение карбидов металлов IV-й (TiC) и VI-й (WC) групп в квазибинарную систему WC-TiC позволяет получить уникальное сочетание компонентов с сильными Me-C (для TiC) и Me-Me (для WC) связями, что может быть положено в основу получения материалов с уникальным структурным состоянием и высокими функциональными, прежде всего механическими, свойствами [1].

Структура на основе относительно простой кубической границентрированной решетки и высокие функциональные характеристики исходных составляющих, делает квазибинарную систему WC-TiC весьма перспективной для ее промышленного использования [2].

Свойства твердого раствора карбидов титана и вольфрама (TiW)C, а также изделий на их основе,

сильно зависят от его дисперсности. В нанодисперсном состоянии многие физические, химические и термодинамические свойства карбидов меняются значительно, зачастую многократно превосходя значения параметров их микропорошков [3].

С использованием традиционных методов синтеза трудно получить твердые растворы карбидов титана и вольфрама в наноразмерном состоянии. Ранее [4] показано, что для синтеза сложного карбида (TiW)C перспективным является метод электроискрового диспергирования, который отличается достаточно простым аппаратным оформлением, невысокими энергетическими затратами и упрощением схемы синтеза карбидных соединений [5].

Целью данной работы является изучение термической устойчивости твердого раствора (TiW)C синтезированного методом электроискрового диспергирования.

Для изучения термической устойчивости твердого раствора (TiW)C продукты совместного электроискрового диспергирования титана и вольфрама, и титана и твердого сплава T15K6 в гексане нагревались в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 400°C в течении 30 мин. Твердый сплав T15K6 состоит из карбида вольфрама (79% масс.), карбида титана (15% масс.) и металлического кобальта (6% масс.).

Фазовый состав термически обработанных продуктов изучен методом рентгенофазового анализа, а их дифрактограммы сняты на дифрактометре RINT-2500 HV.

Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом и сплавом T15K6 до и после термической обработки представлены на рисунках 1, 2, а результаты их расчета приведены в таблицах 1, 2.

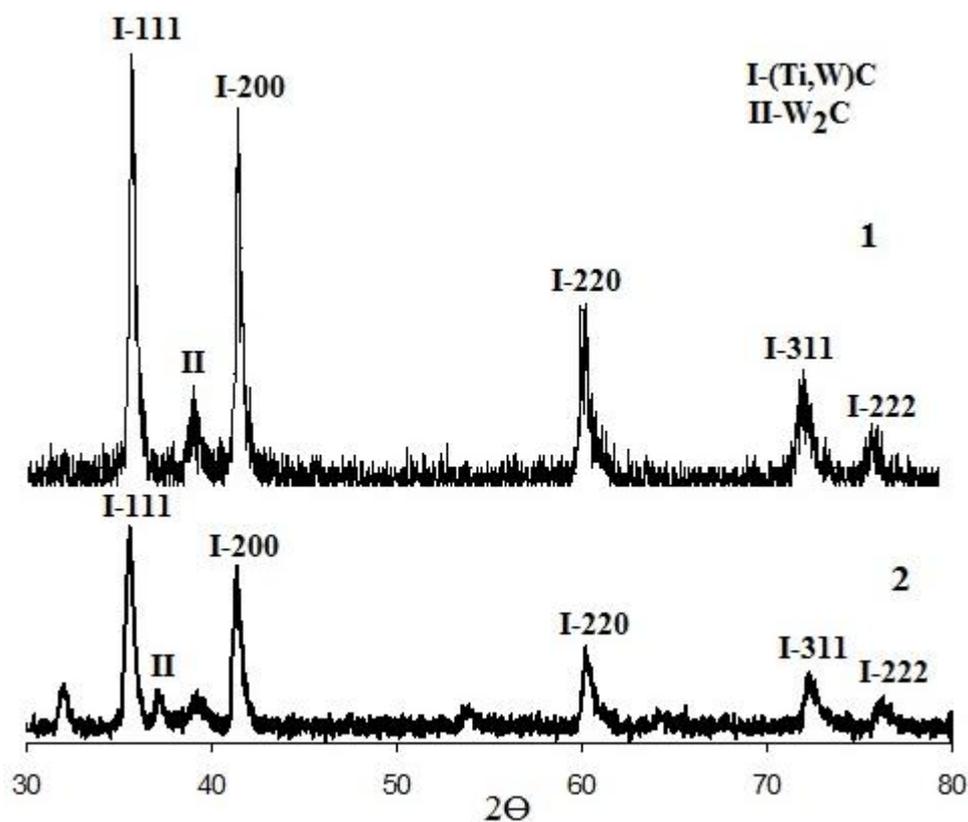


Рис. 1. Дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом до (1) и после термообработки (2)

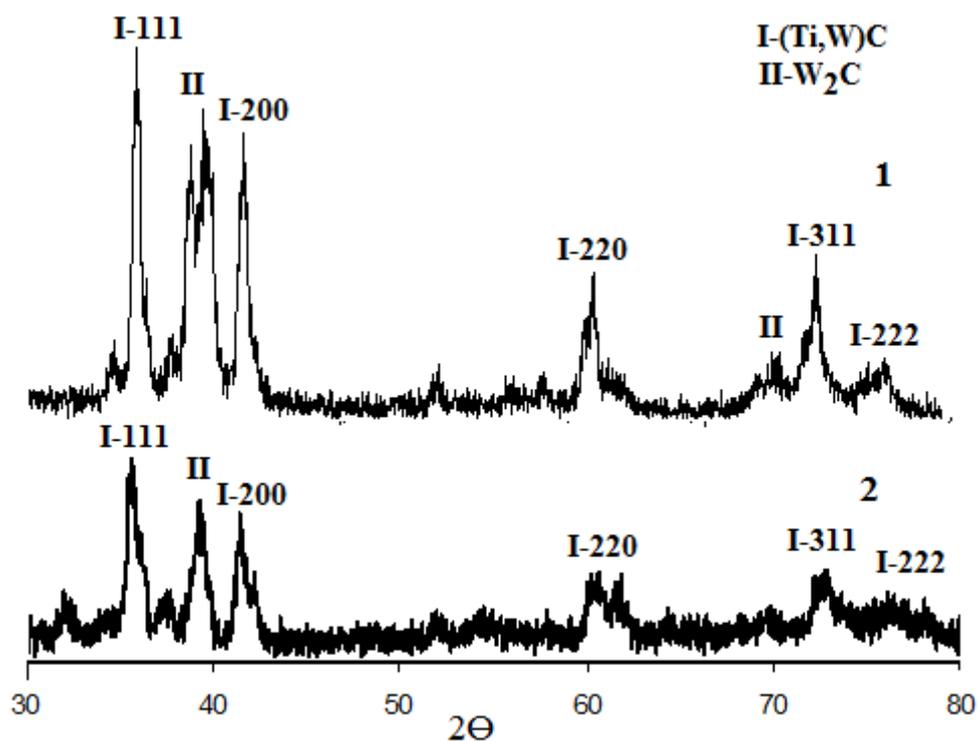


Рис.2. Дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования титана со сплавом Т15К6 до (1) и после термообработки (2).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограмм продукта совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом до и после термообработки

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, A°	(Ti _x W _y)C		W ₂ C		
			hkl	a, A°	hkl	a, A°	c, A°
1	100	2,4776	111	4,292			
2	27	2,3559			002		4,712
3	67	2,2769			101	2,992	4,714
4	72	2,1463	200	4,293			
5	50	1,5176	220	4,292			
6	12	1,3423			103	2,992	4,714
7	55	1,2951	113	4,295			
8	22	1,2389	222	4,292	201	2,996	4,711
400°C							
1	100	2,5149	111	4,356			
2	19	2,3568			002		4,714
3	65	2,2824			101	2,998	4,716
4	55	2,1739	200	4,349			
5	34	1,5229	220	4,325			
6	23	1,5029			110	3,006	
7	5	1,3464			103	2,998	4,716
8	30	1,3046	113	4,327			
9	19	1,2485	222	4,325			

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограмм продукта совместного электроискрового диспергирования титана со сплавом T15K6 до и после термообработки

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, A°	(Ti _x W _y)C		W ₂ C		
			hkl	a, A°	hkl	a, A°	c, A°
Ti-T15K6							
1	100	2,4973	111	4,325			
2	15	2,2857			101	2,995	4,717
3	81	2,1619	200	4,324			
4	43	1,5275	220	4,324			
5	26	1,3028	113	4,321			
6	14	1,2474	222	4,321	201	2,995	4,717
400°C							
1	100	2,5218	111	4,368			
2	11	2,3556			002		4,711
3	9	2,2924			101	3,001	4,708
4	80	2,1880	200	4,376			
5	32	1,5362	220	4,345			
6	22	1,3049	113	4,328			
7	6	1,2485	222	4,325	102	3,001	4,708

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что продукты электроискрового диспергирования

систем Ti-W и Ti-T15K6 в гексане состоят из двух фаз. Главной фазой продуктов является твердый раствор монокарбидов титана и вольфрама (TiW)C с гранцентрированной кубической решеткой (рис. 1, 2, табл. 1, 2), а вторым компонентом является полукарбид вольфрама W₂C с гексагональной решеткой.

Результаты расчета дифрактограмм термически обработанных продуктов электроискрового диспергирования систем Ti-W и Ti-T15K6 показывают, что твердый раствор (TiW)C при нагревании в воздухе до 400°C, не зависимо от условий получения, практически остается без изменений. Наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки данного твердого раствора на 0,025-0,043 A° (таблица 3). Это возможно связано с внедрением атома кислорода в кристаллическую решетку твердого раствора карбидов.

Карбид титана обладает сравнительно высокой стойкостью против окисления. Окисление порошка карбида титана начинается при температуре около 450°C с образованием TiO₂ [6]. Интенсивное окисление TiC начинается при температурах выше 1100°C [7]. Согласно данным авторов [8] при окислении карбида титана на начальной стадии образуется твердый раствор между TiC и TiO, который препятствует дальнейшему окислению. При температурах выше 1100°C кислород диффундирует через слой твердого раствора, образуя TiO.

При нагревании на воздухе или в кислороде монокарбид вольфрама медленно окисляется до WO₃ [9]. Тонкий порошок WC начинает быстро окисляться при 500-520°C.

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц твердого раствора (TiW)C до и после термообработки по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера – Селякова [10]:

$$d = \frac{\lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos\theta},$$

где d – размер ОКР, нм; λ_{Cu} – длина волны излучения медного анода (0,1540 нм); θ – угол рассеяния; β – физическое уширение линии на дифрактограмме $\beta = \frac{\omega \cdot \pi}{180}$, ω – ширина дифракционного максимума на половине его высоты.

Результаты расчета размеров ОКР частиц твердого раствора (Ti_xW_y)C представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значение параметра решетки (a) и размеров ОКР (d) частиц твердого раствора (TiW)C до и после термообработки

№	Электродная пара	До термообработки		После термообработки	
		a, A°	d, нм	a, A°	d, нм
1	Ti-W	4,293	17,2	4,336	11,5
2	Ti-T15K6	4,323	24,1	4,348	12,0

Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наноразмерных частиц твердых растворов (TiW)C при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом, сплавом T15K6 (табл. 3). Размеры частиц твердых растворов (TiW)C до термической обработки составляют от 17 до 25 нм в зависимости от природы второго электрода. После термической обработки размеры частиц сложного карбида (TiW)C почти 2 раза уменьшаются.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа показывают, что твердый раствор монокарбидов титана и вольфрама с кубической решеткой является термически устойчивым при нагревании до 400°C в воздухе.

Литература:

1. Шовкопляс О.А., Соболев О.В. Закономерности формирования напряженно-деформированного состояния в ионно-плазменных конденсатах системы TiC-WC // ФИП, 2013, т. 11, №4. - С.431-438.
2. Соболев О.В. Структура, субструктурные характеристики и напряженное состояние нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов квазибинарной карбидной системы WC-TiC // ФИП PSE, 2007, т. 5, №1-2. - С.101-109.
3. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Бинчуров А.С. и др. Разработка эффективных путей управления структурой и свойствами твердосплавных композитов, модифицированных наночастицами // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2014, №7. - С. 270-289.
4. Макамбаева Ы.Ж. Синтез наноразмерного твердого раствора (Ti,W)C при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом и его сплавами // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2016, №7. - С. 114-116.
5. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. - Бишкек: КГНУ, 1995. - С. 187.
6. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. - М.: Атомиздат, 1970. - С. 12-29.
7. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - М.: Металлургия, 1973. - С. 399.
8. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. - К.: Наук. думка, 1968. - С. 84.
9. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. - Киев: Наук.думка, 1981. - С. 192.
10. Авчинникова Е.А., Воровьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ, 2013, сер.7, №3. - С. 12-16.

Рецензент: к.хим.н., доцент Жаснакунов Ж.К.