

Насирдинова Г.К.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

УДК: 621.789.1:546.261+541.49

Гравиметрическим методом изучено взаимодействие ультрадисперсных карбидов титана и вольфрама, синтезированных в условиях искрового разряда, с кислородом воздуха при нагревании до 900⁰С. Установлено, что химическая активность карбида титана значительно ниже, чем у кубического монокарбида вольфрама.

With an engraving method is taught reaction of high degrees with carbide of titan and wolfram, condition of synthesis in fire section with oxygen in air by heating till 900⁰С. It is arranged that chemical action carbides titan more decrease than cube of mono carbide wolfram.

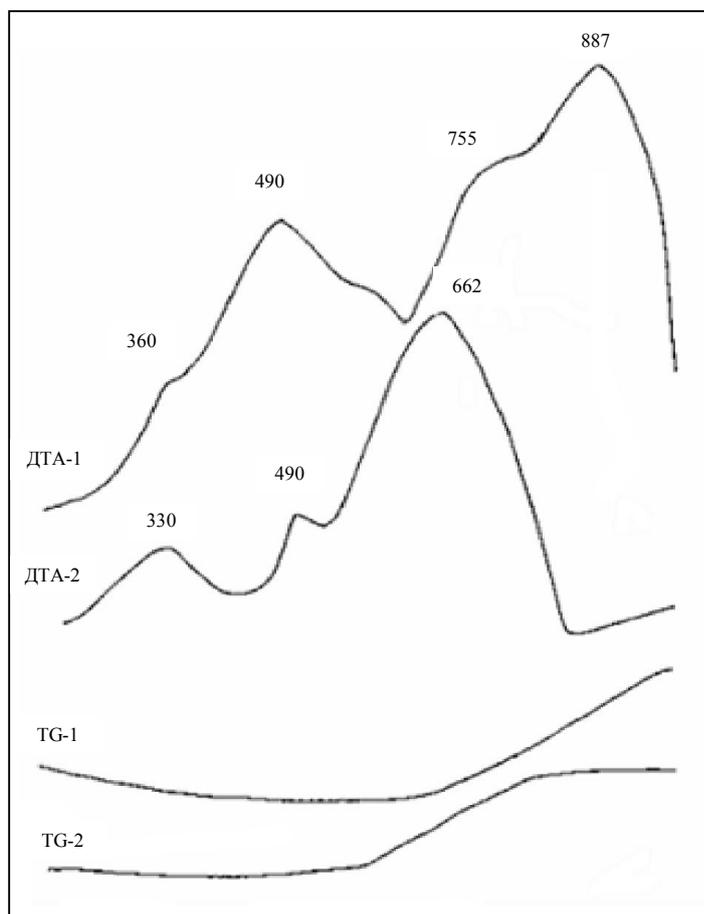
Ранее [1, 2] показано, что при электроискровом диспергировании металлических титана и вольфрама или твердых сплавов типа ВК и ТН в жидких углеводородах образуются высокодисперсные карбиды титана и вольфрама. В системе Ti-C существует один монокарбид титана TiC с гранцентрированной кубической решеткой и широкой областью гомогенности от TiC_{0,47} до TiC_{0,96} [3]. Нами методом рентгенофазового анализа на основе расчета периода решетки установлено образование кубического монокарбида титана по содержанию углерода близкой к предельному, т.е. TiC [2]. В отличие от системы Ti-C в системе W-C существуют две карбидные соединения - монокарбид WC и полукарбид W₂C, которые имеют несколько структурных модификаций, устойчивых в разных температурах и концентрациях [4]. Наиболее стабильной в системе W-C является низкотемпературная модификация монокарбида вольфрама αWC с простой гексагональной решеткой. В условиях искрового разряда синтезируется высокотемпературная модификация монокарбида вольфрама β-WC, которая имеет гранцентрированную кубическую решетку [1]. Кроме того, в составе карбидных продуктов электроискрового диспергирования вольфрама или твердых сплавов типа ВК в небольшом количестве до 10% содержится высокотемпературная модификация полукарбида вольфрама β-W₂C с гексагональной

решеткой.

Карбиды вольфрама и титана широко используются для создания твердых сплавов, которые применяются для изготовления различных деталей, работающих достаточно жестких условиях. Поэтому определенный интерес представляет изучение химических свойств карбидов титана и вольфрама, синтезированных в условиях искрового разряда. Необходимо отметить, что в литературе [5] приведены химические свойства гексагональной модификации монокарбида вольфрама, т.к. получение кубического WC связана определенными трудностями.

Ранее [6,7] нами изучены термические свойства карбидных продуктов электроискрового диспергирования вольфрама и титана. Было установлено, что на дериватограммах имеются несколько экзотермических эффектов, которые относятся к процессам окисления свободного углерода и карбидов, т.к. дериватограммы снимались на воздухе (рис.).

Рис. Кривые ДТА и TG дериватограммы карбидных продуктов титана (1) и вольфрама (2), полученных при электро-искровом диспергировании титана и вольфрама в гексане.



Поэтому высушенные при температуре 200^oC карбидные продукты электроискрового диспергирования титана и вольфрама обрабатывали при температурах 350^oC, 500^oC и 900^oC в течении по 30 минут в муфельной печи (табл.).

Таблица

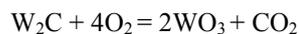
Окисление карбидных продуктов, синтезированных при электроискровом диспергировании титана и вольфрама, при нагревании на воздухе

Состав карбидных продуктов	Изменение массы образцов в %		
	350 ^o C	500 ^o C	900 ^o C
TiC, C _{св}	- 12,5%	+1,0%	+2,3%
WC, W ₂ C, C _{св}	- 5,3%	+4,4%	+7,4%

Высушенные карбидные продукты, не зависимо от природы карбидов, представляют собой черные порошкообразные вещества. Согласно литературным данным [3,4] карбиды титана и вольфрама представляют собой серые вещества, а в составе карбидных продуктов находится свободный углерод, который образуется в результате термического пиролиза молекул жидких углеводородов, используемых в качестве диэлектрической среды при проведении процесса синтеза карбидов в условиях искрового разряда. Действительно при нагревании карбидных продуктов при 350^oC на воздухе происходит окисление свободного углерода, представляющего собой рентгеноаморфную модификацию углерода-сажи. На это указывает изменение цвета образцов после нагревания при температуре 350^oC. Свободный углерод находится на поверхности карбидных частиц в адсорбированном состоянии. После окисления углерода карбидный продукт титана представляет собой вещество серого цвета, а карбидный продукт вольфрама приобретает серый цвет с зеленоватым оттенком, что может указать на частичное окисление карбидных частиц вольфрама. При этом масса образца карбидного продукта титана уменьшается на 12,5%, а масса образца карбидных продуктов вольфрама уменьшается на 5,3%. Различное изменение массы образцов при этой температуре можно объяснить различным содержанием углерода в составе этих карбидных продуктов. Содержание свободного углерода полученных в условиях искрового разряда в составе карбидных продуктов может достигать более 50%, поэтому карбидные продукты предварительно отделяется, от свободного углерода используя его

адсорбционные свойства. Поэтому содержание свободного углерода в образцах карбидных продуктов трудно контролировать, и оно зависит от степени удаления углерода.

На кривых ДТА дериватограмм карбидных продуктов титана и вольфрама имеется экзотермический эффект при 490^oC, поэтому они были обработаны при 500^oC. При этой температуре массы образцов карбидных продуктов увеличиваются. Увеличение массы карбидного продукта титана составляет всего 1%, а массы карбидного продукта вольфрама - 4,4%. Необходимо отметить, что цвет карбидного продукта титана не изменяется, а цвет карбидного продукта вольфрама становится более зеленоватым. Согласно литературным данным [3] из карбидов металлов более химически устойчивым является монокарбид титана, причем взаимодействие карбида титана с кислородом в начале сопровождается образованием твердого раствора TiC - TiO, т.е. оксикарида. Поэтому мы наблюдаем незначительное увеличение массы карбидного продукта титана. Масса карбидного продукта вольфрама увеличивается значительно, что можно объяснить окислением полукарбида вольфрама W₂C:

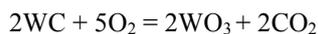


На дериватограммах карбидных продуктов, полученных в условиях искрового разряда, интенсивные экзотермические эффекты наблюдаются при температурах выше 600-700^oC. Поэтому для выяснения природы экзотермических процессов, протекающих при температурах выше 600-700^oC, карбидные продукты, обработанные при температуре 500^oC, отжигались при 900^oC на воздухе. При этих условиях увеличение массы образцов карбидов титана и вольфрама соответственно составляет 2,3% и 7,4%. Цвет карбидного продукта титана не меняется, и остался серым, а цвет карбидного продукта вольфрама стал темнозеленым.

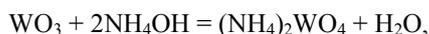
Отсюда предполагаем, что карбид титана и карбиды вольфрама, полученных в условиях искрового разряда, при нагревании на воздухе до 900^oC не окисляются до конца.

Интенсивное окисление карбида титана начинается при температурах выше 1100^oC, т.к. при более низких температурах образовавшийся оксикарид TiC_xO_y препятствует протеканию процесса окисления карбида титана, а при температурах выше 1100^oC резко увеличивается скорость диффузии кислорода через слой твердого раствора и соответственно окисление карбида титана [8].

При температуре 900^oC из карбидов вольфрама происходит окисление кубического монокарбида вольфрама по уравнению:



Согласно этому уравнению при полном окислении монокарбида увеличение массы образца должно составить 16%, а у нас увеличение массы образца составляет 7,4%. Отсюда можно предположить, что окисление высокодисперсных карбидных частиц вольфрама, полученных в условиях искрового разряда, происходит неполностью. Поэтому для отделения неокисленных карбидных частиц вольфрама, карбидный продукт вольфрама, обработанный при температуре 900°C, растворялся в растворе аммиака. Где происходит растворение оксида вольфрама по уравнению:



а карбиды отделяются. Действительно расчеты показывают, что после отжига при 900°C карбидов вольфрама неокисленными остаются 42% карбидных частиц. Согласно литературным данным [5] порошкообразный гексагональный монокарбид вольфрама активно окисляется на воздухе начиная с температуры 500°C.

Таким образом, на основе гравиметрического изучения окисления кислородом воздуха при нагревании до 900°C карбидных продуктов титана и вольфрама, полученных в условиях искрового разряда, можно предположить о том, что синтезированные ультрадисперсные карбиды титана и вольфрама обладают определенной химической устойчивостью.

Литература:

1. Сатывалдиев А.С., Насирдинова Г.К., Мищенко С.С., Дронов Е.О. Синтез ультрадисперсных карбидов тугоплавких металлов в условиях искрового разряда //IV Международный симпозиум по теорет. и приклад. плазмохимии. - Иваново: 2005. – С. 303-305.
2. Satyvaldiev A., Nasirdinova G., Dronov E., Asanov U. Spark Erosion Synthesis of Titanium Nanocrystalline Carbides //Materials science and Technology, 2006, vol 4. – P. 381-392.
3. Стопмс Э. //Тугоплавкие карбиды. - М.: Атомиздат, 1970.-С.12 - 29.
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. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.Н. Карбиды вольфрама. – К.: Наук. думка, 1974.- 175С.
6. Насирдинова Г.К. Дериватографическое исследование ультрадисперсных карбид-ных соединений вольфрама, синтезиро-ванных в условиях искрового разряда //Вестник КГУ им. И. Арабаева, 2008.-С.223-227.
7. Насирдинова Г.К. Окисление ультрадисперсного карбида титана, синтезиро-ванного в условиях искрового разряда //Известия ВУЗов, 2008, №7-8-С.37-39.
8. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение.- М.: Металлургия, 1987.-217с.