

Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

G.K. Nasirdinova, A.S. Satyvaldiev

SYNTHESIS OF NANOSIZED CARBIDE OF TUNGSTEN AND TITANIUM IN THE CONDITIONS OF SPARK DISCHARGE

УДК: 621.789.1:546.261+541.49

Методом оптической спектроскопии изучены возможности экстракции наноразмерных карбидов вольфрама и титана, синтезированных в условиях искрового разряда, различными растворителями.

By the method of optical spectroscopy there have been studied the possibilities of extraction of nanosized carbide of tungsten and titanium synthesized in the conditions of spark discharge by different solvents.

Карбиды вольфрама и титана находят широкое применение в качестве материалов машиностроительной, атомной, химической промышленности, для получения инструментальных и конструкционных твердых сплавов, при производстве абразивов, защитных покрытий, износостойких материалов. Эти карбиды обладают высокой температурой плавления, большой твердостью, высокими огнеупорными и антикоррозионными свойствами. Механические свойства твердых сплавов во многом определяются размерами зерна карбидной фазы. Поэтому последние годы интенсивно развиваются исследования по созданию наноматериалов на основе ультра- и нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана [1,2]. Применение наноразмерных карбидов должно привести к существенному улучшению свойств тугоплавких материалов и характеристик изделий из них. Промышленное производство наноматериалов требует поиска новых и развития существующих технологий их синтеза.

Карбиды вольфрама и титана в промышленности получают прямым синтезом из элементов или гидридов металлов при сплавлении, или спекании в инертной атмосфере или в вакууме, взаимодействием оксидов металлов с избытком углерода в инертной или восстановительной атмосфере, взаимодействием металлов с углеродсодержащим газом, осаждением из газовой фазы при взаимодействии карбониллов металлов с водородом [3].

Для получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков карбидов вольфрама и титана используют механосинтез, плазмохимический синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и другие [4].

Метод синтеза карбидов тугоплавких металлов в условиях низковольтного искрового разряда имеет следующие особенности: исходные реагенты металл (сплав) и жидкий углеводород, их

активация осуществляется потоками электронов, а термодинамические параметры искрового разряда создают условия для осуществления процесса карбидообразования и эффективной закалки образующихся продуктов, и в результате способствуют образованию карбидных частиц достаточно высокой дисперсности [5]. Ранее [6,7] нами показано, что при электроискровом диспергировании металлического вольфрама, и титана или твердых сплавов типа ВК (WC-Co) и ТН (TiC-Ni) в среде жидких углеводородов (гексан, бензин) происходит образование высокодисперсных карбидных продуктов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой карбидных продуктов электроискрового диспергирования вольфрама и сплава ВК-8 (содержание Co-8%) является монокарбид вольфрама β -WC с ГЦК – решеткой типа NaCl с небольшой примесью полукарбида W_2C . Титан и сплав ТН-20 (содержание металлосвязки-21%) в этих условиях образуют монокарбид TiC также с ГЦК - решеткой. Методом электронной микроскопии определена дисперсность синтезированных карбидных частиц и показано, что содержание наноразмерных карбидов ($d < 100$ нм) в продуктах синтеза в зависимости от природы диспергируемого материала и состава диэлектрической среды составляет 50-70%.

Целью данной работы является экстракция наноразмерных карбидов различными растворителями, а также изучение стабилизирующей способности этих растворителей по отношению к нанокарбидам. В качестве растворителя использованы вода, этиловый спирт (96%), 0,3%-ные растворы глицерина и желатины в воде. Суспензии карбидных частиц готовились интенсивным перемешиванием порошка карбида вольфрама или титана, полученного в условиях искрового разряда соответствующим растворителем магнитной мешалкой. Полученные суспензии нанокарбидов вольфрама и титана изучались методом оптической спектроскопии. Регистрацию спектров оптического поглощения проводили с помощью спектрофотометра СФ-46 (200-1100 нм) на воздухе при комнатной температуре в ультрафиолетовой области спектра в кварцевых кюветах относительно использованного растворителя.

На рисунках 1,2 приведены спектры поглощения суспензии наноразмерных карбидов вольфрама и титана в соответствующих растворите-

лях через 24 часа после приготовления. Предварительными экспериментами установлено, что полученные суспензии не имеют максимумы поглощения в видимой области электромагнитного излучения.

Спектры поглощения суспензий карбидов вольфрама и титана независимо от природы растворителей состоят из одного максимума различной интенсивности при длине волны электромагнитного излучения 300 нм. Самый интенсивный максимум имеют спектры суспензии карбидов вольфрама и титана в воде, причем оптическая плотность полосы поглощения спектра суспензий карбида титана выше, чем оптическая плотность полосы поглощения спектра суспензии карбида вольфрама. В этиловом спирте максимальную интенсивность имеет полоса поглощения суспензии карбида титана, причем оптическая плотность этой полосы в два раза превышает оптическую плотность максимума спектра суспензии карбида вольфрама в этом же растворителе. Максимумы поглощения спектров суспензии карбидов вольфрама и титана в растворах глицерина и желатины в воде резко отличаются. Значение оптической плотности максимумов поглощения суспензии карбида титана в растворах глицерина и желатины в воде практически совпадает. Значение оптической плотности полосы поглощения суспензии карбида вольфрама в растворе глицерина значительно выше, чем для соответствующей полосы в растворе желатины.

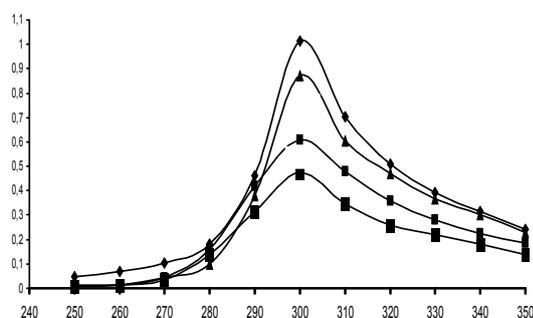


Рис.1. Спектры поглощения суспензии наноразмерного карбида вольфрама, синтезированного в условиях искрового разряда, в воде (1), в растворах глицерина (2) и желатины (3) в воде, и в этиловом спирте (4).

Согласно закону Бугера-Беера [8] оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации карбидных частиц в суспензии:

$$D = K \cdot C \cdot l,$$

где D-оптическая плотность суспензии; K- коэффициент экстракции; C-концентрация карбидных частиц; l-толщина суспензии.

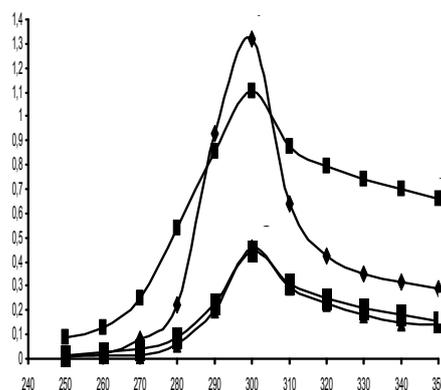


Рис.2. Спектры поглощения суспензии наноразмерного карбида титана, синтезированного в условиях искрового разряда, в воде (1), в этиловом спирте (2), и в растворах желатины (3) и глицерина (4) в воде.

Отсюда можно предположить, что чем больше значение оптической плотности суспензий, тем выше концентрация наночастиц карбидов в данной суспензии. Результаты анализа спектров показывают, что наибольшее количество карбидных наночастиц находятся в составе суспензий, полученных в воде. Это указывает на то, что для разделения наноразмерных карбидов из продуктов синтеза в условиях искрового разряда в качестве экстрагирующего растворителя предпочтительно использовать воду.

В работе [9] авторы на основе спектров поглощения суспензии MoS₂ в различных растворителях проводили оценку размеров наночастиц дисульфида молибдена. По их данным спектры суспензий имеющих максимумы в ультрафиолетовой области содержат частицы с диаметром менее 5 нм. Основываясь на данных этих авторов можно предположить о том, что появление полос поглощения в спектрах суспензий карбидов вольфрама и титана связано с присутствием наноразмерных частиц соответствующих карбидов.

Таким образом, в результате изучения спектров оптического поглощения суспензий карбидов вольфрама и титана, полученных при их электроискровом диспергировании, установлено, что в области действия единичного импульса формируются наноразмерные карбидные частицы. Стабилизация наночастиц карбида вольфрама протекает более успешно в воде. По стабилизирующей эффективности по отношению к наночастицам карбида вольфрама изученные растворители располагаются в следующей последовательности: вода, раствор глицерина в воде, раствор желатины в воде, этиловый спирт, а для наноразмерного карбида титана этот ряд имеет следующий вид: вода, этиловый спирт, раствор желатины в воде и раствор глицерина в воде.

Литература

1. Ивановский А.А. Нанокарбиды титана: синтез и моделирование // Теорет. и эксперим. химия, 2007, №1.-С.1-23.
2. Курлов А.С., Гусев А.И. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы W-C // Неорг. материалы, 2006, №2.-С. 156-163.
3. Фольковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. - М.: «Руда и металлы», 2005.- 415с.
4. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии, 1994, №5.-С.431 - 448.
5. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. - Бишкек: КГНУ, 1995.-187С.
6. Сатывалдиев А.С., Насирдинова Г.К., Мищенко С.С., Дронов Е.Д. Синтез ультрадисперсных карбидов тугоплавких металлов в условиях искрового разряда // IV Межд. симпоз. по теорет. и приклад. плазмохимии. Сб. трудов. - Иваново, 2005, т.1.- С.303 - 305.
7. Satyvaldiev A., Nasirdinova G., Dronov E., Asanov U. Spark Erosion Synthesis of Titanium Nanocrystalline Carbides //Materials science and Technology (USA), 2006, vol 4. – P. 381-392.
8. Экспериментальные методы химической кинетики. - М.: Высш. школа, 1980-375 .
9. Клименко И.В., Голубь А.С., Журавлева Т.С., Лекенко Н.Д., Новиков Ю.Н. Влияние растворителя на образование и спектры поглощения нанодисперсного дисульфида молибдена // Журн. физ. химии, 2009, №2.- С. 346-350.

Рецензент: к. хим. н. Шыйтыева Н.