

Макамбаева Ы.Ж.

**ТИТАНДЫ ВОЛЬФРАМ ЖАНА АНЫН КУЙМАЛАРЫ МЕНЕН
БИРГЕ ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕНЕН НАНОӨЛЧӨМДӨГҮ
(TiW)C КАТУУ ЭРИТМЕСИН СИНТЕЗДӨӨ**

Макамбаева Ы.Ж.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА (TiW)C
ПРИ СОВМЕСТНОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ
ТИТАНА С ВОЛЬФРАМОМ И ЕГО СПЛАВАМИ**

Y.Zh. Makambaeva

**SYNTHESIS OF NANOSIZED SOLID SOLUTION (TiW)C AT THE JOINT
ELECTRO-DISPERSED TITANIUM TUNGSTEN AND ITS ALLOYS**

УДК: 546.261

Титанды вольфрам жана ВК, ТК куймалары менен бирге гександа электр учкундук дисперстөөдө титандын жана вольфрамдын кубдук монокарбиддеринин наноөлчөмдөгү катуу эритмелеринин пайда болушу көрсөтүлгөн.

***Негизги сөздөр:** титан, вольфрам, вольфрамдын куймалары, титандын монокарбиди, вольфрамдын монокарбиди, катуу эритмелер, электр учкундук дисперстөө.*

Показано, что при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом и сплавами ВК, ТК в гексане происходит образование наноразмерных твердых растворов кубических монокарбидов титана и вольфрама.

***Ключевые слова:** титан, вольфрам, сплавы вольфрама, монокарбид титана, монокарбид вольфрама, твердые растворы, электроискровое диспергирование.*

It is shown that at joint electro-spark dispersion of titanium with tungsten and tungsten and cobalt hard alloys and titanium and tungsten and cobalt hard alloys in hexane, there is formation of nanoscale solid solutions of cubic monocarbides titanium and tungsten.

***Key words:** titanium, tungsten, tungsten alloys, monocarbide titanium, tungsten monocarbide, solid solutions, electro-spark dispersion.*

Основными компонентами широко используемых в технике твердых сплавов являются карбиды вольфрама и титана, и их твердые растворы, т.к. они обладают высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами. Свойства этих карбидов, а также изделий на их основе, сильно зависят от их дисперсности. В нанодисперсном состоянии многие физические, химические и термодинамические свойства карбидов меняются значительно, зачастую многократно превосходя значения параметров их микропорошков [1].

С использованием традиционных методов синтеза трудно получить твердые растворы 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 [2].

Целью данной работы является изучение возможности синтеза твердых растворов монокарбидов титана и вольфрама при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом и его сплавами. Для синтеза твердого раствора монокарбидов титана и вольфрама электроискровому диспергированию подвергались электродные пары, где один электрод изготовлен из металлического титана, а второй электрод из металлического вольфрама или сплава ВК8, или сплава Т15К6 на электроэрозионной установке с RC-генератором. Твердый сплав ВК8 состоит из карбида вольфрама (92% масс.) и металлического кобальта (8% масс.), а твердый сплав Т15К6 состоит из карбида вольфрама (79% масс.), карбида титана (15% масс.) и металлического кобальта (6% масс.). В качестве жидкой среды использован гексан.

Продукты синтеза совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом и сплавами ВК8, Т15К8 в гексане представляют собой твердую фазу, которая отделяется от жидкой фазы декантацией. Затем промываются чистым гексаном и спиртом, и высушиваются при 90-100°C. Продукты совместного электроискрового диспергирования титана со сплавами ВК8 и Т15К6 дополнительно промываются 2Н раствором HCl для растворения металлического кобальта.

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

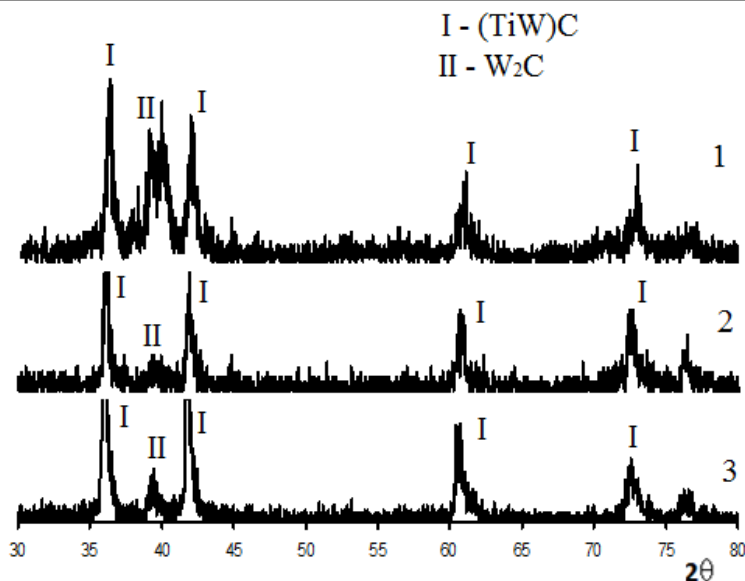


Рис. Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом (1), сплавами BK8 (2) и T15K6 (3) в гексане.

На рисунке представлены дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом и сплавами BK8, T15K6 в гексане, а результаты их расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного электроискрового диспергирования титана с вольфрамом, сплавами BK8 и T15K6 в гексане

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, Å	(Ti _x W _y)C		W ₂ C		
			hkl	a, Å	hkl	a, Å	c, Å
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
Ti-BK8							
1	100	2,4893	111	4,311			
2	19	2,2758			101	2,996	4,713
3	75	2,1560	200	4,312			
4	47	1,5230	220	4,308			
5	50	1,3008	113	4,314			
6	28	1,2453	222	4,314	201	2,996	4,713
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

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что продукты электроискрового диспергирования

систем Ti-W, Ti-BK8 и Ti-T15K6 в гексане состоят из двух фаз. Главной фазой продуктов является твердый раствор монокарбидов титана и вольфрама (TiW)C с гранецентрированной кубической решеткой (рис., табл. 1).

Общими условиями образования твердых растворов между карбидами являются их изоморфизм и размерное соответствие [3]. Эти условия соблюдаются при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом, сплавами BK8 и T15K6, т.к. в этих условиях образуются изоморфные кубические монокарбиды титана и вольфрама с достаточно близкими значениями периодов решетки. Твердый раствор (TiW)C можно рассматривать как твердый раствор замещения, где в узлах кристаллической решетки карбида титана атомы титана замещены на атомы вольфрама.

Согласно литературным данным [4] в системе W-C существует два карбида – полукарбид W₂C и монокарбид WC с гексагональной решеткой, причем наиболее стабильным в указанной системе является монокарбид. При температуре выше 2520°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. Карбидным продуктом электроискрового диспергирования вольфрама является кубический монокарбид вольфрама, т.к. карбидизация вольфрама в этих условиях протекает при температуре превышающей 3000°C и синтезированные карбидные частицы попадая в жидкость с температурой 30-40°C охлаждаются очень высокой скоростью, т.е. происходит закалка карбидов, это способствует сохранению монокарбида вольфрама с гранецентрированной кубической

решеткой [2]. Параметр решетки карбида β -WC составляет 4,248 Å.

В системе Ti-C существует только один карбид - монокарбид титана (TiC) с гранцентрированной кубической решеткой типа NaCl с параметром 4,328 Å [5].

Ранее [6] показано, что при электроискровом диспергировании сплава BK8, состоящего из гексагонального монокарбида вольфрама, этот карбид претерпевает фазовое и химическое превращения и в результате образуются монокарбид вольфрама (WC) гранцентрированной кубической решеткой и полукарбид вольфрама (W_2C) плотноупакованной гексагональной решеткой.

Результаты рентгенофазового анализа показывает, что при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом, сплавами BK8 и T15K6 в гексане создается условие для синтеза твердых растворов кубических карбидов вольфрама и титана.

В работе [7] 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 (TiW)C отличаются по значению параметра кристаллической решетки (таблица 2).

Таблица 2

Расход электродов, значение параметра решетки (a) и размер ОКР (d) частиц твердого раствора (TiW)C

№	Электроды	Расход электродов (г)	Содержание металлов в составе прод. (моль)	a, Å	d, нм
1	Ti W	0,490 0,505	0,0102 0,0027	4,293	17,2
2	Ti BK8	0,556 0,299	0,0116 0,0014	4,312	25,2
3	Ti T15K6	0,554 0,451	0,0111 0,0018	4,323	24,1

Значение параметра решетки твердого раствора (TiW)C, полученного при совместном диспергировании титана с вольфрамом, значительно меньше, чем значение параметра решетки твердых растворов кубических карбидов, синтезированных при совместном диспергировании титана со сплавами BK8 и T15K6.

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 больше (в молях), чем в продуктах электродных пар Ti-BK8 и Ti-T15K6. Поэтому в составе твердого раствора системы Ti-W содержание вольфрама будет больше, а значение параметра решетки меньше.

Вторым компонентом продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W, Ti-BK8 и Ti-T15K6 является полукарбид вольфрама

W_2C с гексагональной решеткой.

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц твердого раствора (TiW)C по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера – Селякова [8]:

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

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 2.

Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наноразмерных частиц твердых растворов (TiW)C при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом, сплавами BK8 и T15K6 (табл.2). Размеры частиц твердых растворов (TiW)C составляют от 17 до 25 нм в зависимости от природы второго электрода. Наименьшие размеры (17,2 нм) имеют частицы твердого раствора (TiW)C, синтезированные в системе Ti-W, а относительно более крупные частицы этого твердого раствора образуются в системе Ti-BK8.

Таким образом, при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом, и его сплавами происходит образование наноразмерных твердых растворов кубических монокарбидов титана и вольфрама.

Литература:

1. 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.
2. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Б.: КГНУ, 1995. – 187 с.
3. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. – 423 с.
4. Самсонов Г.В., Витрянко В.К., Чаплыгин Ф.Ч. Карбиды вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1974. – 173 с.
5. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 456 с.
6. Макамбаева Ы.Ж., Молдоканова Д.А., Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С. Фазовый состав и дисперсность продуктов электроискрового диспергирования твердого сплава BK8 // Известия ВУЗов, 2015, №2. – С.92-94.
7. Панов В.С., Чувиллин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
8. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ, 2013, сер.7, №3. – С. 12-16.
9. Осмонканова Г.Н., Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С. «Фазовый состав и дисперсность продуктов совместного электроискрового дисп. меди с никелем и цинком». Наука, новые технологии Кыргызстана №4, 2016. С. 65.

Рецензент: к.х.н., и.о. доцента Насирдинова Г.К.