

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ TiC-WC С ЧАСТИЦАМИ В НАНОРАЗМЕРНОМ ДИАПАЗОНЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показаны возможности синтеза наноразмерных твердых растворов системы TiC-WC в условиях электроискрового диспергирования с использованием электродных пар, составленных из соответствующих металлов или металлического титана и вольфрама содержащего твердого сплава

Ключевые слова: твердые растворы, наноразмер, синтез.

RECEIVING SOLID SOLUTIONS OF TIC-WC SYSTEM WITH PARTICLES IN THE NANO DIMENSIONAL RANGE BY METHOD OF ELECTRIC SPARK DISPERGATING

Methods of the X-ray phase analysis and electronic microscopy showed possibilities of synthesis of Nano dimensional solid solutions of Tic-WC system in the conditions of electro spark dispergating with use of electrode couples made of the corresponding metals or the metal titan and tungsten of the containing firm alloy.

Keywords: solid solutions, nanosize, synthesis.

Основными компонентами широко используемых в авиационной и химической промышленности, ракетостроении и судостроении, в металлургии как конструкционный материал, активно применяемые в технике для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов, наплавки на поверхности сильно изнашивающихся деталей машин, твердых сплавов являются карбиды вольфрама и титана, и их твердые растворы, обладающих высокой твердостью, коррозионной и износостойкостью и другими необходимыми физико-механическими и физико-химическими параметрами. Свойства этих карбидов, а также изделий на их основе, сильно зависят от их дисперсности. В в так называемом нанометровом диапазоне подавляющее большинство физических, физико-химических и термодинамических свойств карбидов, также как и всех других веществ, значительно меняются, зачастую их характеристики многократно превосходят значения параметров их микропорошков, т.е. в обычном, в данном случае, микросостоянии [1].

Традиционными методами синтеза получить твердые растворы карбидов титана и вольфрама с частицами в наноразмерном диапазоне невозможно. Поэтому повсеместно проводятся поиски новых методов синтеза. В этом плане перспективным является метод электроискрового диспергирования, который известен достаточно давно, позволяет, как было установлено сравнительно недавно, получать вещества в наносостоянии, и довольно прост в аппаратурном исполнении, обладает сравнительно небольшой энергоемкостью. Причем метод электроискрового диспергирования значительно упрощает схему получения карбидов [1], так, например, карбид вольфрама получает в результате достаточно многоступенчатой схемы со множеством манипуляций, таких как получение вольфрама из его оксида, его карбидизации в реде водорода при температуре 1300°C, выдержка, измельчение и просеивание .

Для синтеза твердых растворов карбидов титана и вольфрама использована лабораторная электроэрозийная установка с РС-генератором, где электронные пары были

представлены в виде стержней из металлического титана и вольфрама и пластины из металлического титана и сплава ВК8. ВК8 представляет собой твердый сплав, который состоит из карбида вольфрама (92% масс.) и металлического кобальта (8% масс.). В качестве нейтральной жидкой среды использован при диспергировании гексан.

Продукт, полученный электроискровым диспергированием, представляют собой твердую фазу, которая отделяется декантацией. Затем он промывается чистым гексаном и спиртом, и высушивается при 90-100⁰С. Продукты электроискрового диспергирования электродной пары Ti-ВК8 дополнительно промывается 2-м раствором соляной кислоты для растворения металлического кобальта.

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что продукты электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-ВК8 в гексане состоят из двух фаз. Главной фазой в обоих продуктах является твердый раствор карбидов титана и вольфрама (Ti_xW_y)C (где x, y-мольные доли металлов) с гранцентрированной кубической решеткой.

На рис.1 представлены дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-ВК8 в гексане.

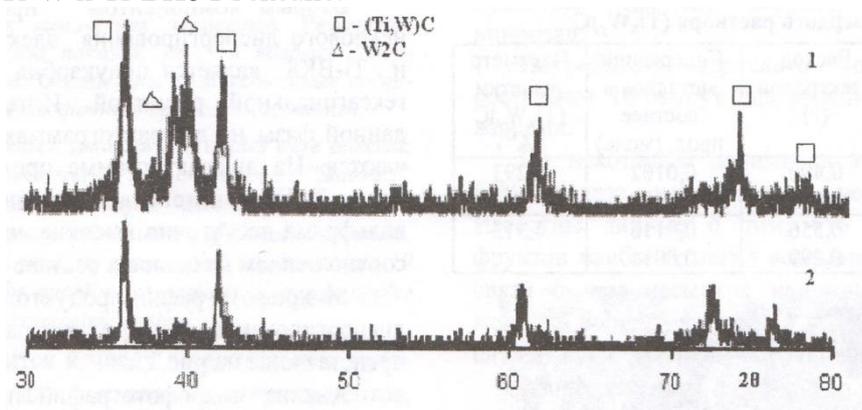


Рис.1. Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-ВК8 (2) в гексане.

Согласно литературным данным [3] 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 2520⁰С в системе W-C существует высокотемпературная модификация монокарбида вольфрама (β-WC) с гранцентрированной 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. В условиях искрового разряда основным карбидным продуктом электроискрового диспергирования вольфрама является кубический монокарбид вольфрама, т.к. карбидизация вольфрама в этих условиях протекает при температуре превышающей 3000⁰С и синтезированные карбидные частицы попадая в жидкость с температурой 30-40⁰С охлаждаются очень высокой скоростью, т.е. происходит закалка карбидов, это способствует сохранению монокарбида вольфрама с гранцентрированной кубической решеткой [1]. Параметр решетки карбида β-WC составляет 4,248 Å.

Ранее [2] показано, что при электроискровом диспергировании сплава ВК8, состоящего из гексагонального монокарбида вольфрама, этот карбид претерпевает фазовое и химическое превращения и в результате образуются монокарбид вольфрама (WC) с гранцентрированной кубической решеткой и полукарбид вольфрама W₂C плотно упакованной гексагональной решеткой.

Таким образом, при электроискровом диспергировании электродных пар Ti-W и Ti-WK8 в гексане создается условие для синтеза твердых растворов кубических карбидов вольфрама и титана.

Синтезированные твердые растворы $(Ti_xW_y)C$ отличаются по значению параметра кристаллической решетки (табл 1.).

Таблица 1

Расход электродов и значение параметра решетки твердого раствора $(Ti_xW_y)C$

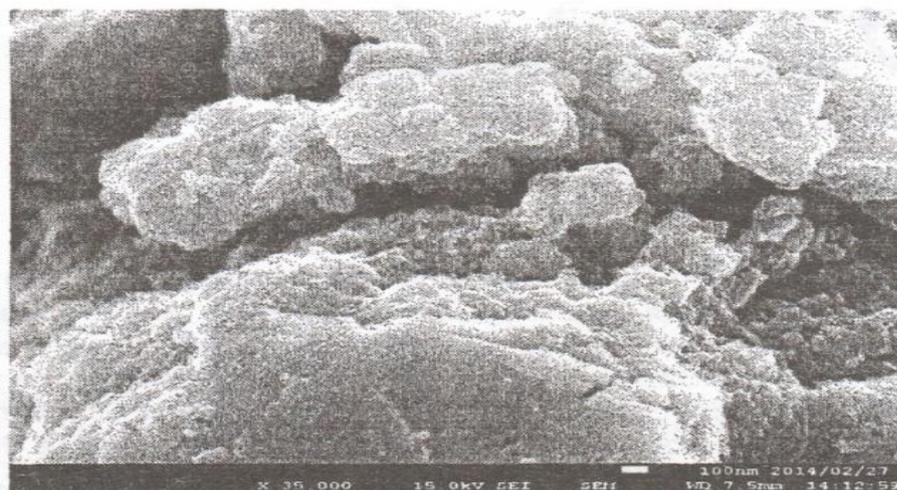
Электроды	Расход электродов (г)	Содержание металлов в составе прод. (моль)	Параметр решетки $(Ti_xW_y)C$ (A^0)
Ti	0,490	0,0102	4,293
W	0,505	0,0027	
Ti WK8	0,556 0,299	0,0116 0,0014	4,312

В работе [5] 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.

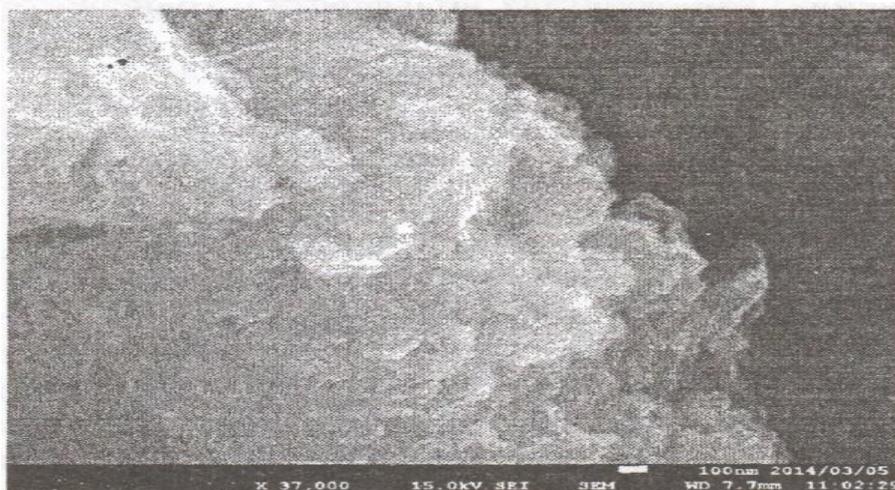
Значение параметра решетки твердого раствора $(Ti_xW_y)C$, полученного при диспергировании электродной пары Ti-W, значительно меньше, чем значение параметра решетки твердого раствора кубических карбидов, синтезированных при диспергировании электродной пары Ti-WK8.

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 почти два раза больше, чем в продукте электродной пары Ti-WK8 и соответственно в составе твердого раствора карбидов системы Ti-W содержание вольфрама будет больше, а значение параметра решетки меньше.

Вторым компонентом продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WK8 является полукарбид вольфрама W_2C и с гексагональной решеткой. Интенсивности линий данной фазы на дифрактограммах продуктов различаются. На дифрактограмме продукта электродной пары Ti-W интенсивности линий полукарбида вольфрама достаточно высокие, что также связано с соотношением металлов в составе продуктов [6].



а.



б.

Рис.2. Микрофотографии продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W(а) и Ti-WC8 (б) в гексане

Микрофотографии продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WC8 представлены на рис.2.

Анализ микрофотографий продуктов электроискрового диспергирования электродных пар Ti-W и Ti-WC8 показывает, что продукты представляют собой нанодисперсные системы, состоящие из сферических частиц с размерами 20-30 нм.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показывают возможности синтеза наноразмерных твердых растворов системы TiC-WC в условиях электроискрового диспергирования с использованием электродных пар, составленных из соответствующих металлов или металлического титана и вольфрамосодержащего твердого сплава.

Литература:

1. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. – 423 с.
2. Панов В.С., Чувлин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001.-428 с.
3. Самсонов В.С., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.Ч. Карбиды вольфрама. - Киев: Наукова думка, 1974.-456 с.
4. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.-173 с.

5. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Исследование карбидных продуктов электроискрового диспергирования твердых сплавов, содержащих вольфрам, титан //К.П.Х., 1995, т. 68, вып. 1. - С. 123-126.
6. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов.- Бишкек: КГНУ, 1995.-187 с.