

Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С.

**ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ
МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН (Ti,W)C ТАТААЛ КАРБИДИНИН
ТЕРМИКАЛЫК КЫЧКЫЛДАНУУГА ТУРУКТУУЛУГУ**

Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С.

**ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ СЛОЖНОГО
КАРБИДА (Ti,W)C СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

Y.Zh. Makambaeva, A.S. Satyvaldiev

**THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF COMPLEX
CARBIDE (Ti,W)C SYNTHESIZED BY THE METHOD
OF ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 546.261

Электр учкундук дисперстөө методу менен синтезделген (Ti,W)C татаал карбиди бирдей шартта синтезделген титандын жана вольфрамдын карбиддерине салыштырмалуу абадагы кычкылтек менен жогору температурада кычкылдануусун дифференциалдык-термикалык анализ методу көрсөттү. (Ti,W)C татаал карбидинин кычкылдануусу 530°C баиталат жана процесс 980°C аяктайт, ал эми бул процесстин экзотермикалык эффектиси 840°C температурасы менен мүнөздөлөт. Электр учкундук дисперстөө шартында синтезделген титан карбидинин кычкылдануусу 420-900°C температуралык интервалда жүрөт, ал эми ага туура келген экзотермикалык эффект DTA ийри сызыгында 750°C байкалат. Вольфрам карбиддеринин кычкылдануусун мүнөздөгөн интенсивдүү экзотермикалык эффект вольфрамды гександа электр учкундук дисперстөө продуктысынын дериватограммасынын DTA ийри сызыгында 515°C байкалат. Процесс 430-700°C температуралык интервалда жүрөт.

Негизги сөздөр: татаал карбид, кычкылдануу, туруктуулук, электр учкундук дисперстөө, дифференциалдык-термикалык анализ.

Методом дифференциально-термического анализа показано, что сложный карбид (Ti,W)C, синтезированный при совместном электроискровом диспергировании титана и вольфрама, обладает более высокой температурой окисления кислородом воздуха, чем индивидуальные карбиды титана и вольфрама, синтезированные в идентичных условиях. Начало окисления сложного карбида (Ti,W)C происходит при 530°C, процесс завершается при 980°C, а экзотермический эффект данного процесса характеризуется температурой 840°C. Окисление синтезированного в условиях электроискрового диспергирования карбида титана происходит в температурном интервале 420-900°C, а соответствующий экзотермический эффект на кривой

DTA наблюдается при 750°C. На кривой DTA дериватограммы продукта электроискрового диспергирования вольфрама в гексане наблюдается интенсивный экзотермический эффект при 515°C, который характеризует окисление карбидов вольфрама. Процесс протекает в интервале температур 430-700°C.

Ключевые слова: сложный карбид, окисление, стойкость, электроискровое диспергирование, дифференциально-термический анализ.

Using differential thermal analysis, it was shown that complex (Ti,W)C carbide synthesized by the joint electric-spark dispersion of titanium and tungsten has a higher oxidation temperature with atmospheric oxygen than individual titanium and tungsten carbides synthesized under identical conditions. The onset of oxidation of complex carbide (Ti,W)C occurs at 530°C, the process ends at 980°C, and the exothermic effect of this process is characterized by a temperature of 840°C. The oxidation of titanium carbide synthesized under electrospark dispersion conditions occurs in the temperature range of 420-900°C, and the corresponding exothermic effect on the DTA curve is observed at 750°C. On the DTA curve of the derivative of the electrospark dispersion of tungsten in hexane, an intense exothermic effect is observed at 515°C, which characterizes the oxidation of tungsten carbides. The process takes place in the temperature range 430-700°C.

Key words: complex carbide, oxidation, resistance, electrospark dispersion, differential thermal analysis.

Введение. Сложный карбид (Ti,W)C, представляющий собой твердый раствор кубических карбидов титана и вольфрама, используется для получения твердых сплавов с повышенными физико-механическими свойствами. Значительное повышение функциональных свойств твердых сплавов возможно только при использовании сложного карбида (Ti,W)C нанометрового размера [1].

Ранее [2] установлено, что при совместном электроискровом диспергировании титана и вольфрама в жидких углеводородах происходит образование нанодисперсного сложного карбида (Ti,W)C с кубической решеткой типа NaCl со средним размером частиц 20-30 нм. Известно, что нанопорошки карбидов металлов характеризуются повышенной химической активностью, которая проявляется в снижении температуры начало их окисления по сравнению с крупнозернистыми [3].

Цель работы. В работе [4] для тестирования термической устойчивости нанодисперсных материалов предлагают использовать метод дериватографического анализа. Поэтому целью данного исследования является изучение термоокислительной стойкости нанодисперсного сложного карбида (Ti,W)C, синтезированного в условиях электроискрового диспергирования, при нагревании на воздухе методом дифференциально-термического анализа.

Материалы и методы исследования. Для сравнения термоокислительной стойкости сложного карбида (Ti,W)C со стойкостью карбидов титана и вольфрама были сняты также дериватограммы продуктов электроискрового диспергирования титана и вольфрама. Синтез сложного карбида (Ti,W)C, и карбидов титана и вольфрама проводился в гексане при электроискровом диспергировании электродных пар, составленных из соответствующих металлов, при энергии единичного разряда 0,05 Дж.

Дифференциально-термический анализ карбидов проводился на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey. Дериватограммы карбидов снимались в воздушной среде и в интервале температур 20-1000°C. Нагревание образцов проводилось со скоростью 10 град/мин. В качестве стандартного вещества использован прокаленный оксид алюминия Al₂O₃. Масса образцов составила 50 мг при чувствительности весов 50 мг.

Результаты исследования и их обсуждение. Дериватограмма продукта совместного электроискрового диспергирования титана и вольфрама в гексане представлена на рисунке 1.

На кривой DTA дериватограммы продукта электроискрового диспергирования системы Ti-W имеются четыре экзотермических эффекта. Слабые экзотермические эффекты при 350°C и 415°C относятся к окислению свободного углерода и в результате масса

образца уменьшается на 2%. Экзотермические эффекты при 645°C и 840°C относятся к окислению карбидных соединений. Слабый экзотермический эффект при 645°C, по всей вероятности, относится к окислению полукарбида вольфрама W₂C, находящегося в составе продукта, а экзотермический эффект средней интенсивности при 840°C относится к окислению сложного карбида (Ti,W)C.

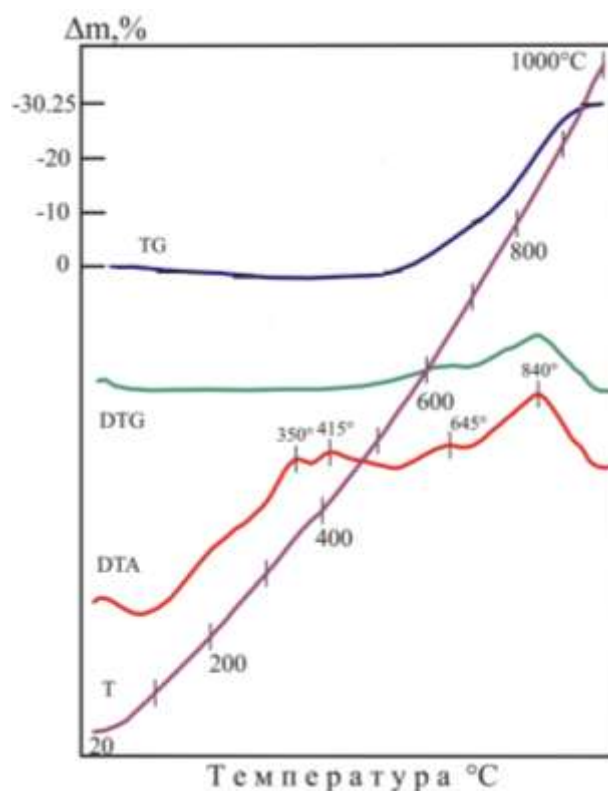
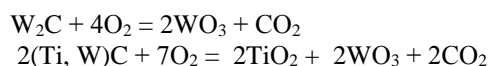


Рис. 1. Дериватограмма продукта совместного электроискрового диспергирования титана и вольфрама.

При окислении карбидов образуются оксиды металлов:



Эти процессы приводят к увеличению массы образца на 30%.

Дериватограммы продуктов электроискрового диспергирования титана и вольфрама приведены на рисунке 2.

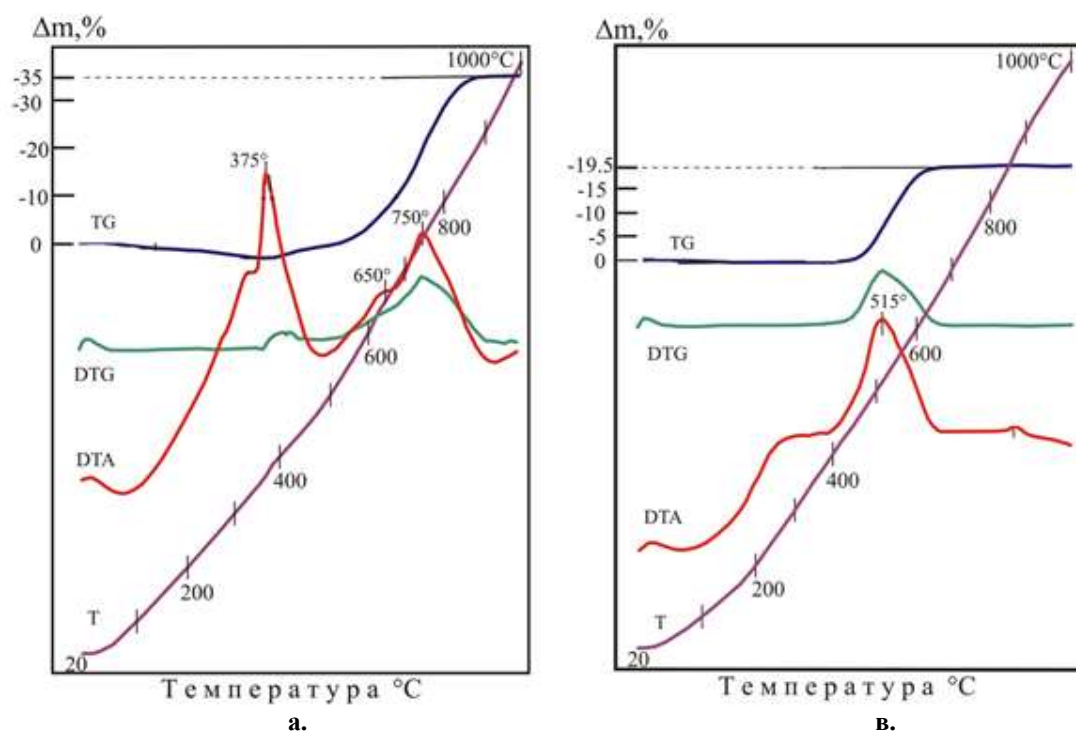
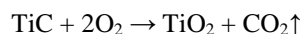


Рис. 2. Дериватограммы продуктов электроискрового диспергирования титана (а) и вольфрама (в).

Основным компонентом продукта электроискрового диспергирования титана в гексане является нанодисперсный карбид титана TiC со средним размером частиц 10-20 нм и в небольшом количестве содержится свободный углерод [5].

На кривой DTA дериватограммы продукта электроискрового диспергирования титана наблюдаются две интенсивные экзотермические эффекты, связанные с процессами окисления компонентов продукта. Интенсивный экзотермический эффект при 375°C относится к окислению сажи, поэтому масса образца уменьшается на 2%. Интенсивный экзотермический эффект при температуре 750°C можно отнести к процессу окисления карбида титана. При окислении карбида титана образуются диоксиды титана и углерода:



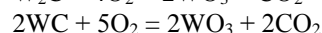
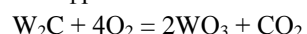
К конечной температуре (1000°C) масса образца возрастает на 33%, что соответствует полному окислению карбида титана по вышеуказанному уравнению. Температурный интервал данного процесса составляет 420-900°C.

Согласно литературным данным [3] термоокислительная стабильность порошков карбида титана за-

висит от дисперсности карбидных частиц. Установлено, что порошок карбида титана с размером частиц 2-4 мкм окисляется в интервале температур 450-800°C и полнота окисления составляет 50% в результате образования окикарбида TiC_xO_y . Нанопорошки карбида титана со средним размером частиц 20-50 нм окисляются в диапазоне температур 260-800°C с образованием конечного продукта в виде TiO_2 .

Ранее [6] установлено, что при электроискровом диспергировании вольфрама в гексане происходит образование полукарбида W_2C с гексагональной решеткой и монокарбида WC с кубической решеткой, частицы которых имеют размер 10-20 нм.

На кривой DTA дериватограммы продукта электроискрового диспергирования вольфрама наблюдается интенсивный экзотермический эффект при 515°C, который характеризует окисление карбидов вольфрама. Окисление карбидов вольфрама происходит в интервале температур 430-700°C с образованием триоксида вольфрама:



Окисление карбидов вольфрама приводит к увеличению массы образца на 20%.

Ранее [7] методом рентгенофазового анализа показано, что нанодисперсный порошок сложного карбида (Ti,W)C, синтезированный методом электроискрового диспергирования, при нагревании до 400°C

не подвергается окислению кислородом воздуха..

Определенные из дериватограмм температурные параметры окисления сложного карбида (Ti,W)C, и карбидов титана, и вольфрама приведены в таблице.

Таблица

Температурные параметры окисления сложного карбида (Ti, W)C, и карбидов титана и вольфрама

№	Карбидное соединение	Температурные параметры окисления		Изменение массы, %
		t макс., °C	Темп. интервал, °C	
1.	(Ti,W)C	840	530-980	30
2.	TiC	750	420-900	33
3.	WC, W ₂ C	515	430-700	20

Из таблицы видно, что термоокислительная стойкость нанодисперсного сложного карбида (Ti,W)C выше, чем стойкость нанопорошков карбидов титана и вольфрама. Температура начало окисления нанопорошка сложного карбида (Ti,W)C на 100°C выше чем температура начало окисления нанокарбидов титана и вольфрама.

Таким образом, методом дифференциально-термического анализа показано, что сложный карбид (Ti,W)C, синтезированный при совместном электроискровом диспергировании титана и вольфрама, обладает более высокой температурой окисления кислородом воздуха, чем индивидуальные карбиды титана и вольфрама, синтезированные в идентичных условиях.

Литература:

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. - М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2005. - 414 с.
2. Макамбаева Ы.Ж. Синтез наноразмерного твердого раствора (Ti,W)C при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом и его сплавами. // Журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана». - 2016. - №7. - С. 114-116.

3. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Антонова Е.В. и др. О коррозионной стойкости высокодисперсных порошков карбидов некоторых переходных металлов // Научный вестник НГТУ, 2015.- Т.58.- №1.- С.271-281.
4. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова А.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета, 2009. - Т.314. - №3. - С. 35-40.
5. Макамбаева Ы.Ж., Насирдинова Г.К., Чолпонбай кызы Н., Сатывалдиев А.С. Получение нанодисперсных порошков карбида титана методом электроискрового диспергирования. // Журнал «Наука и новые технологии». - 2015. - №1. - С. 34-36.
6. Насирдинова Г.К., Мамбеталиева Б.Р., Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С. Синтез наноразмерных карбидных соединений вольфрама методом электроискрового диспергирования. // Журнал «Известия вузов». - 2015. - №2. - С. 89-91.
7. Макамбаева Ы.Ж., Жорокулов Д.А. Термическая устойчивость твердых растворов монокарбидов титана и вольфрама, синтезированных методом электроискрового диспергирования. // Журнал «Известия вузов Кыргызстана». - 2017. - №11. - С. 9-12.