

2001 190
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Д 02.99.90

На правах рукописи

УДК. 546.78: 661.8... 621.9 + 621.789.1 (043.3)

Жорокулов Дуйшеналы Абдимамамович

**ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫЙ СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СЛОЖНЫХ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 02.00.01 - НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

БИШКЕК – 2000

Работа выполнена на кафедре химии и химической технологии
Ошского технологического университета.

Научный консультант:

академик НАН КР, доктор химических наук, профессор Асанов У.А.

Научные руководители:

член-корр. НАН КР, доктор химических наук, профессор Мурзубраимов Б.М.

доктор химических наук, профессор Сатывалдиев А.С.

Официальные оппоненты:

член-корр. НАН КР, доктор химических наук, профессор Усубакунов М.У.

к.х.н., доцент Муксумова З.С.

Ведущая организация:

Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов.

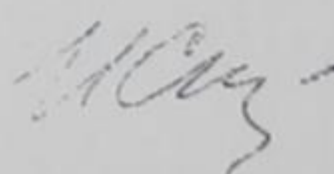
Защита состоится «19» 01 2000 г. в 9⁰⁰ часов на заседании Межведомственного диссертационного совета Д 02.99.90 при Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267.

Отзывы направлять по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267, ИХиХТ НАН Кыргызской Республики, Ученому секретарю Межведомственного диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НАН Кыргызской Республики (г. Бишкек, пр. Чуй, 265а).

Автореферат разослан «30» 11 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Стрельцова И.Ф.

*Урмат тугу
Шарипа Тарбековна
Сизге
качалоюор
30. 11. 2000.*

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Карбиды тугоплавких переходных металлов обладают рядом свойств, которые делают эти соединения особо интересными в качестве конструкционных и инструментальных материалов. Наиболее важным свойством карбидов является высокая твердость. Это свойство имеет особое значение при использовании их в качестве спеченных и литых твердых сплавов, для изготовления износостойких деталей, для получения износостойких покрытий и т.д. Высокие температуры плавления, очень высокие значения теплопроводности и электропроводности, высокие критические температуры сверхпроводимости, хорошая химическая стойкость и каталитические свойства, а также высокие значения модуля упругости - таковы лишь немногие из важных свойств, характерных для карбидов.

За последние годы возрос интерес исследователей к многокомпонентным карбидным соединениям тугоплавких переходных металлов, т.к. сложные карбиды, содержащие два и более металлов, приобретают более высокие, ценные свойства, но получение многокомпонентных сложных карбидов традиционными методами связано с определенными трудностями по созданию высоких температур (до 2000°C и более), инертной или восстановительной атмосферы, получением гомогенных смесей индивидуальных карбидов, по проведению высокоскоростной закалки продуктов синтеза и т.д. Поэтому поиск новых методов получения многокомпонентных сложных карбидов является актуальным.

Перспективность электроэрозионного метода для синтеза карбидных соединений тугоплавких переходных металлов подтверждена в работах академика Асанова У.А. и его сотрудников, которые показали, что энергия искрового разряда достаточна для превращения в жидкое и парообразное состояние любой металл или сплав. Высокие температура или давление, возникающие в момент искрового разряда, создают благоприятные термодинамические условия для осуществления высокотемпературного синтеза соединений тугоплавких металлов, в том числе карбидных соединений.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является изучение закономерностей направленного электроэрозионного синтеза сложных карбидов четверных систем: Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C, изучение фазового состава и термических свойств полученных многокомпонентных карбидных соединений.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучение условий синтеза многокомпонентных сложных карбидов тугоплавких переходных металлов при электроэрозии систем: сплав (Mo-V) - Ti, сплав (W-Mo) - V и сплав (W-Mo) - Nb в среде жидких углеводородов;
- изучение стабильности синтезированных многокомпонентных карбидов в условиях высокотемпературного отжига в атмосфере водорода;
- установление кристаллохимических характеристик синтезированных сложных карбидов;
- изучение морфологии карбидных частиц продуктов электроэрозии систем: сплав (Mo - V) - Ti, сплав (W-Mo) - V и сплав (W-Mo) - Nb до и после высокотемпературного отжига;
- изучение термических свойств синтезированных сложных карбидов.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ. Исследования являются частью тематического плана кафедры химии и химической технологии технологического факультета Ошского технологического университета.

Работа выполнена на кафедре по госбюджетной теме: "Разработка физико-химических основ электрофизической технологии синтеза химических соединений тугоплавких переходных металлов" в период с 1996 по 2000 год.

Научная новизна. Впервые синтезированы сложные карбиды $(Me_1, Me_2, Me_3)C$, $(Me_1, Me_2, Me_3)_2C$ при электроэрозии систем: сплав (Mo-V)-Ti, сплав (W-Mo) - V и сплав (W-Mo) - Nb в жидких углеводородах. Установлена зависимость состава многокомпонентных карбидов тугоплавких металлов от состава соответствующих металлических сплавов и электрических полярностей электродов.

Исследованы фазовые превращения многокомпонентных карбидов при высокотемпературной обработке в атмосфере водорода, а также геометрическое строение и размеры карбидных частиц до и после отжига.

Изучены термические свойства синтезированных сложных карбидов.

Практическая ценность. Результаты исследований могут быть использованы для направленного синтеза многокомпонентных карбидов тугоплавких переходных металлов с определенными свойствами.

Сложные карбиды четверных систем: Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C, полученные в условиях электроэрозии можно использовать для создания маловольфраменных и безвольфраменных композиционных материалов, заменяющих дефицитный и дорогостоящий карбид вольфрама.

На защиту выносятся следующие положения:

- закономерности карбидизации систем тугоплавких переходных металлов: Mo-V-Ti, W-Mo-V и W-Mo-Nb в условиях электроэрозионного процесса;

- кристаллохимические характеристики полученных многокомпонентных карбидов тугоплавких переходных металлов.

-устойчивость многокомпонентных карбидов систем: Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C при высокотемпературном отжиге в атмосфере водорода;

-данные о фазовых и химических превращениях при отжиге многокомпонентных карбидов.

-данные о геометрической форме и размере частиц многокомпонентных карбидов;

-данные дериватографического исследования синтезированных сложных карбидов систем Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международной научно-теоретической конференции "Нетрадиционные методы техники и технологии" (РУз, г. Фергана, 1997 г.) и на Международной научной конференции "Традиции и новации в культуре университетского образования" (Бишкек, 1998 г.).

Публикации. По результатам исследования опубликованы 8 статей и 1 тезисы доклада.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, изложенных на 115 страницах машинописного текста, включая 29 таблиц и 24 рисунков, библиографию из 114 наименований.

Содержание работы

Во введении изложено обоснование выбора темы и ее актуальности, формулируется цель и основные положения, выносимые на защиту, обсуждается научная новизна, практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор литературы об электроэрозионном методе синтеза карбидных соединений тугоплавких переходных металлов.

Явление электрической эрозии представляет собой сложный физико-химический процесс, характеризующийся очень малой длительностью искрового разряда (10^{-7} - 10^{-8} с), высокой температурой в канале разряда (10^4 - 10^5 К).

Электроэрозионный процесс характеризуется следующими особенностями: исходными веществами являются металл (сплав) и жидкий диэлектрик; перевод исходных веществ в активное состояние осуществляется импульсами высококонцентрированных потоков электронов; высокие температура и давление, возникающие в момент искрового разряда, создают благоприятные термодинамические условия для синтеза карбидных соединений, которые невозможно или трудно синтезировать традиционными методами; синтез карбидных соединений осуществляется под слоем жидких углеводородов в отсутствие влаги и воздуха, что позволяет получать бескислородные карбидные соединения; процесс сопровождается

эффективной закалкой образующихся продуктов, способствующий сохранению нестабильных в обычных условиях соединений.

Во второй главе приведены методика электроэрозионного синтеза многокомпонентных карбидов тугоплавких переходных металлов и методы их исследования.

Для проведения электроэрозионного синтеза сложных карбидов использована лабораторная тиристорная установка с одиночными электродами. Синтез осуществлялся при следующих электрических параметрах: питающее напряжение - 220 В, частота следования импульсов - 50 Гц, емкость разрядного контура - 4 мкф. Это соответствует значению энергии единичного электрического импульса равной 0,1 Дж.

В качестве диэлектрической среды использованы жидкие углеводороды гексан или гептан.

Для получения многокомпонентных карбидных соединений тугоплавких переходных металлов электроэрозии подвергали сплавы системы Mo-V с титаном, а сплавы системы W-Mo с ванадием и ниобием. Сплавы Mo-V и W-Mo выплавлялись из металлокерамических вольфрама, молибдена и электролитического ванадия через 10 ат.% на электронно-лучевой установке. Металлические электроды были изготовлены в виде стержней из иодидного титана, электролитического ванадия и металлокерамического ниобия.

Для изучения многокомпонентных сложных карбидов использован рентгенофазовый анализ, который проводился по методу порошка с регистрацией дифракционных линий с помощью сцинтиляционного счетчика. Расчет параметра решетки проводился на основе измерения дальних углов отражения. Точность определения периодов решеток, установленная методом наименьших квадратов, составляла $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Морфология сложных карбидов изучена методом электронной микроскопии. Элементный состав некоторых синтезированных соединений устанавливался химическим анализом. Для изучения поведения синтезированных сложных карбидов при высоких температурах они подвергались отжигу при 1400°C в атмосфере водорода. Термическая устойчивость соединений на воздухе изучена дериватографическим методом анализа на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи.

В третьей главе приведены экспериментальные данные о сложных карбидах четверной системы Mo-V-Ti-C, синтезированных при электроэрозии системы сплав (Mo-V) - Ti в среде жидкого углеводорода.

Установлено, что в условиях электроэрозионного процесса происходит карбидизация трехкомпонентной металлической системы Mo-V-Ti. Карбидные продукты электроэрозии системы сплав (Mo-V) - Ti, независимо от соотношения металлов в сплаве Mo-V и полярности электродов, имеют одинаковый фазовый состав и состоят из сложных карбидов $(\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Ti}_z)\text{C}$ и $(\text{Mo}_{x1}\text{V}_{y1}\text{Ti}_{z1})\text{C}$ (табл. 1,2).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы карбидных продуктов электроэрозии системы сплав $(\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{0,4})(+)$ - $\text{Ti}(-)$ в гексане

Экспериментальные данные		Фазовый состав				
I	d, Å°	$(\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Ti}_z)\text{C}$		$(\text{Mo}_{x1}\text{V}_{y1}\text{Ti}_{z1})_2\text{C}$		
		hkl	a, Å°	hkl	a, Å°	c, Å°
100	2,4861	111	4,306			
20	2,2902			101	3,003	4,739
72	2,1541	200	4,308			
8	1,7707			102	3,003	4,739
30	1,5221	220	4,305			
23	1,2982	311	4,306			
10	1,2425	222	4,304			

Таблица 2

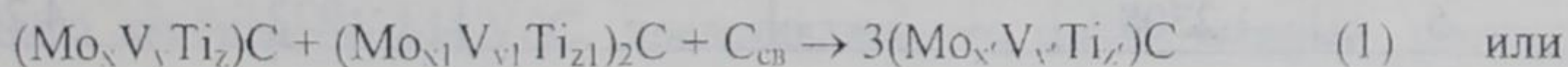
Результаты расчета дифрактограммы карбидных продуктов электроэрозии системы сплав $(\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{0,7})(-)$ - $\text{Ti}(+)$ в гексане

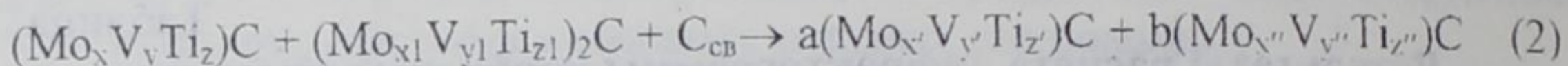
Экспериментальные данные		Фазовый состав				
I	d, Å°	$(\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Ti}_z)\text{C}$		$(\text{Mo}_{x1}\text{V}_{y1}\text{Ti}_{z1})_2\text{C}$		
		hkl	a, Å°	hkl	a, Å°	c, Å°
78	2,4596	111	4,260			
100	2,2767			101	2,992	4,696
67	2,1306	200	4,261			
32	1,7440			102	2,992	4,696
38	1,5077	220	4,264			

Сложный карбид $(\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Ti}_z)\text{C}$ представляет собой твердый раствор кубических монокарбидов молибдена, ванадия и титана, поэтому это карбидное соединение имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl, а сложный карбид $(\text{Mo}_{x1}\text{V}_{y1}\text{Ti}_{z1})_2\text{C}$ является твердым раствором полуккарбидов и имеет плотноупакованную гексагональную (ГПУ) решетку.

Содержание металлов в составе синтезированных сложных карбидов зависит от соотношения молибдена и ванадия в сплаве Mo-V и от полярности электродов.

Показано, что при отжиге в восстановительной атмосфере сложные карбиды системы Mo-V-Ti-C претерпевают фазовые и химические превращения, в зависимости от соотношения металлических компонентов, по следующим схемам:





где a и b - стехиометрические коэффициенты, $a + b = 3$; $x, x_1, x', x'', y, y_1, y', y'', z, z_1, z', z''$ - атомные доли металлических компонентов сложных карбидов и $x + y + z = 1, x_1 + y_1 + z_1 = 1, x' + y' + z' = 1, x'' + y'' + z'' = 1$, но $x \neq x_1 \neq x' \neq x'', y \neq y_1 \neq y' \neq y'', z \neq z_1 \neq z' \neq z''$.

Различное поведение сложных карбидов системы Mo-V-Ti-C при отжиге, по всей вероятности, связано с количественным соотношением металлов в соединениях $(\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Ti}_z)\text{C}$ и $(\text{Mo}_{x_1}\text{V}_{y_1}\text{Ti}_{z_1})_2\text{C}$ (табл. 3, 4).

Таблица 3

Результаты расчета дифрактограммы отожженных при 1400°С в атмосфере водорода твердых продуктов электроэрозии системы сплав $(\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{0,4})^{(+)} - \text{Ti}(-)$ в гексане

Экспериментальные данные		Фазовый состав	
		$(\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Ti}_{0,7})\text{C}$	
I	d, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰
93	2,4853	111	4,305
100	2,1531	200	4,306
41	1,5229	220	4,307
17	1,2997	311	4,310
7	1,2435	222	4,308

Таблица 4

Результаты расчета дифрактограммы отожженных при 1400°С в атмосфере водорода твердых продуктов электроэрозии системы сплав $(\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{0,4})^{(-)} - \text{Ti}(+)$ в гексане

Экспериментальные данные		Фазовый состав			
		$(\text{Mo}_{x'}\text{V}_{y'}\text{Ti}_{z'})\text{C}$		$(\text{Mo}_{x''}\text{V}_{y''}\text{Ti}_{z''})\text{C}$	
I	d, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰
68	2,4721	111	4,282		
100	2,4616			111	4,264
53	2,1462	200	4,292		
64	2,1317			200	4,263
19	1,5207	220	4,301		
26	1,5086			220	4,267
9	1,2945	311	4,293		
16	1,2869			311	4,268
2	1,2416	222	4,301		
5	1,2308			222	4,264

Присутствие в составе отожженных карбидных продуктов электроэрозии систем сплав (Mo-V) - Ti карбидных соединений только с кубической решеткой можно объяснить стабилизирующим эффектом монокарбида титана, который устойчив в обычных условиях.

Продукты электроэрозии удаляются из лунки в жидком и парообразном состояниях и конденсируются в виде частиц различных геометрических форм и размеров, поэтому изучение морфологии многокомпонентных сложных карбидов представляет определенный интерес. Дифференциальные кривые распределения частиц сложных карбидов $(Mo_xV_yTi_z)C$ и $(Mo_{x1}V_{y1}Ti_{z1})_2C$ по размерам показывают, что независимо от состава сплава и полярности электродов, их частицы имеют примерно одинаковую дисперсность (рис. 1).

Основная масса карбидных частиц имеют линейные размеры 4-5 мкм и сферическую геометрическую форму. При отжиге, в результате фазовых и химических превращений, частицы сложных карбидов становятся более крупными и меняют геометрическую форму, приобретают форму плит.

Методом дифференциально-термогравиметрического анализа изучены термические свойства продуктов электроэрозии системы сплав (Mo-V) - Ti в среде жидких углеводородов. Дериватограммы этих продуктов, независимо от количественных соотношений металлов в сплаве Mo-V и электрической полярности электродов, имеют одинаковый вид и на кривых ДТА наблюдаются два очень интенсивных экзотермических эффекта с максимумами соответственно при 440-490°C и 680-720°C. Первый экзотермический эффект соответствует процессу окисления свободного рентгеноаморфного углерода, а широкий экзоэффект с максимумом в области 680-720°C относится к процессам окисления сложных карбидов $(Mo_xV_yTi_z)C$ и $(Mo_{x1}V_{y1}Ti_{z1})_2C$. Окисление свободного углерода сопровождается уменьшением массы образца, а при окислении сложных карбидов наоборот увеличивается масса образца (кривые ТГ). Результаты анализа дериватограмм многокомпонентных сложных карбидов системы Mo-V-Ti-C указывают на значительное повышение температуры окисления сложных карбидов по сравнению с окислением индивидуальных карбидов молибдена, ванадия и титана.

На кривых ДТА отожженных карбидных продуктов электроэрозии систем сплав (Mo-V)-Ti, в зависимости от фазового состава имеются по одному или по два очень интенсивных экзоэффекта, которые соответствуют процессам окисления определенных сложных карбидов.

В четвертой главе приведены результаты исследования многокомпонентных сложных карбидов системы W-Mo-V-C, синтезированных в условиях электроэрозионного процесса.

Карбидные продукты электроэрозии системы сплав (W-Mo) - V, независимо от соотношения вольфрама и молибдена в сплаве W-Mo и от электрической полярности электродов, являются однофазными и состоят из сложного карбида $(W_xMo_yV_z)C$, представляющего собой твердый раствор

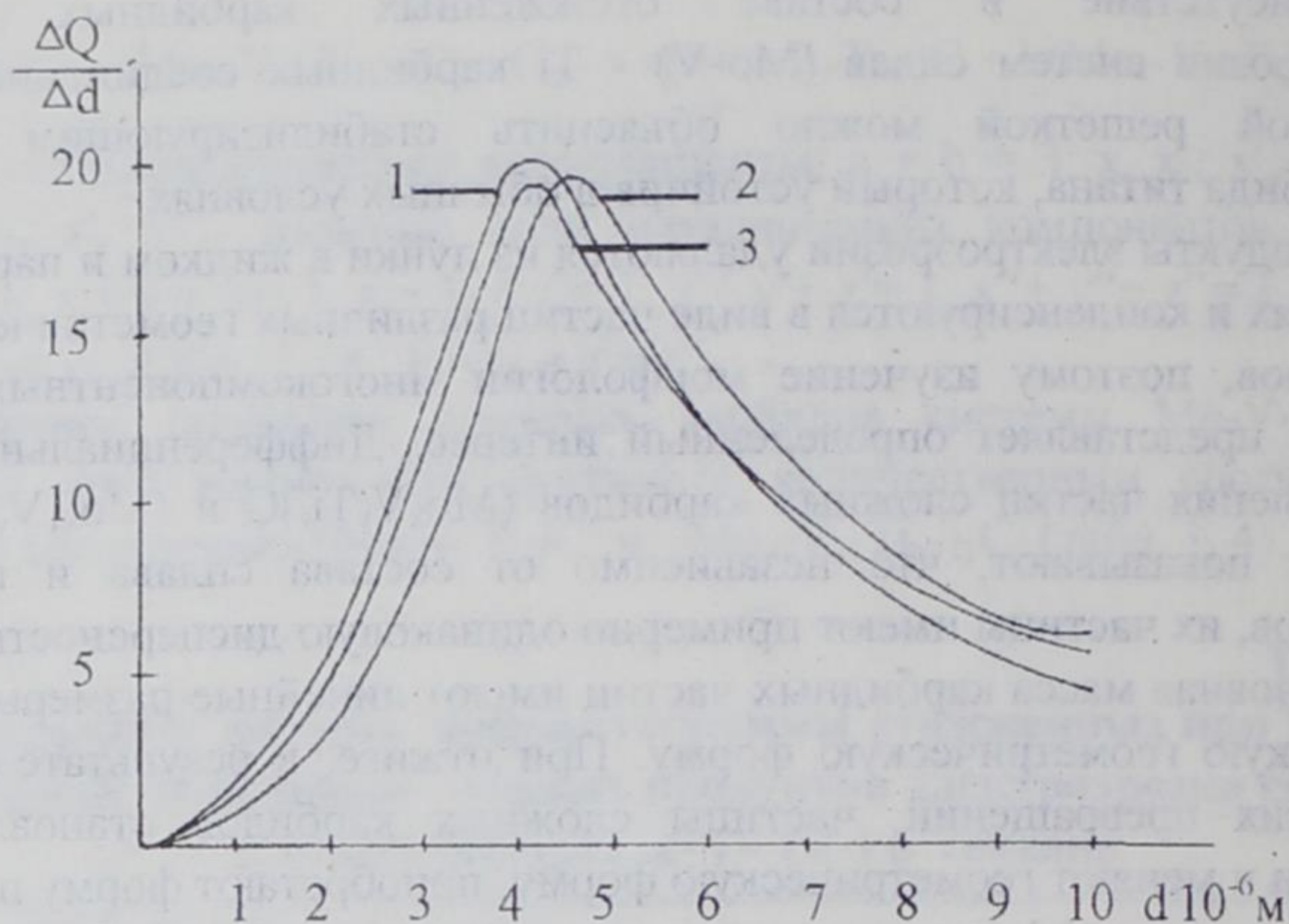


Рис.1. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц карбидных соединений электроэрозии системы сплав (Mo-V) - Ti:

- 1 - $(\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{0,7}) (+) - \text{Ti} (-)$; 2 - $(\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{0,4}) (-) - \text{Ti} (+)$;
 3 - $(\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{0,2}) (+) - \text{Ti} (-)$.

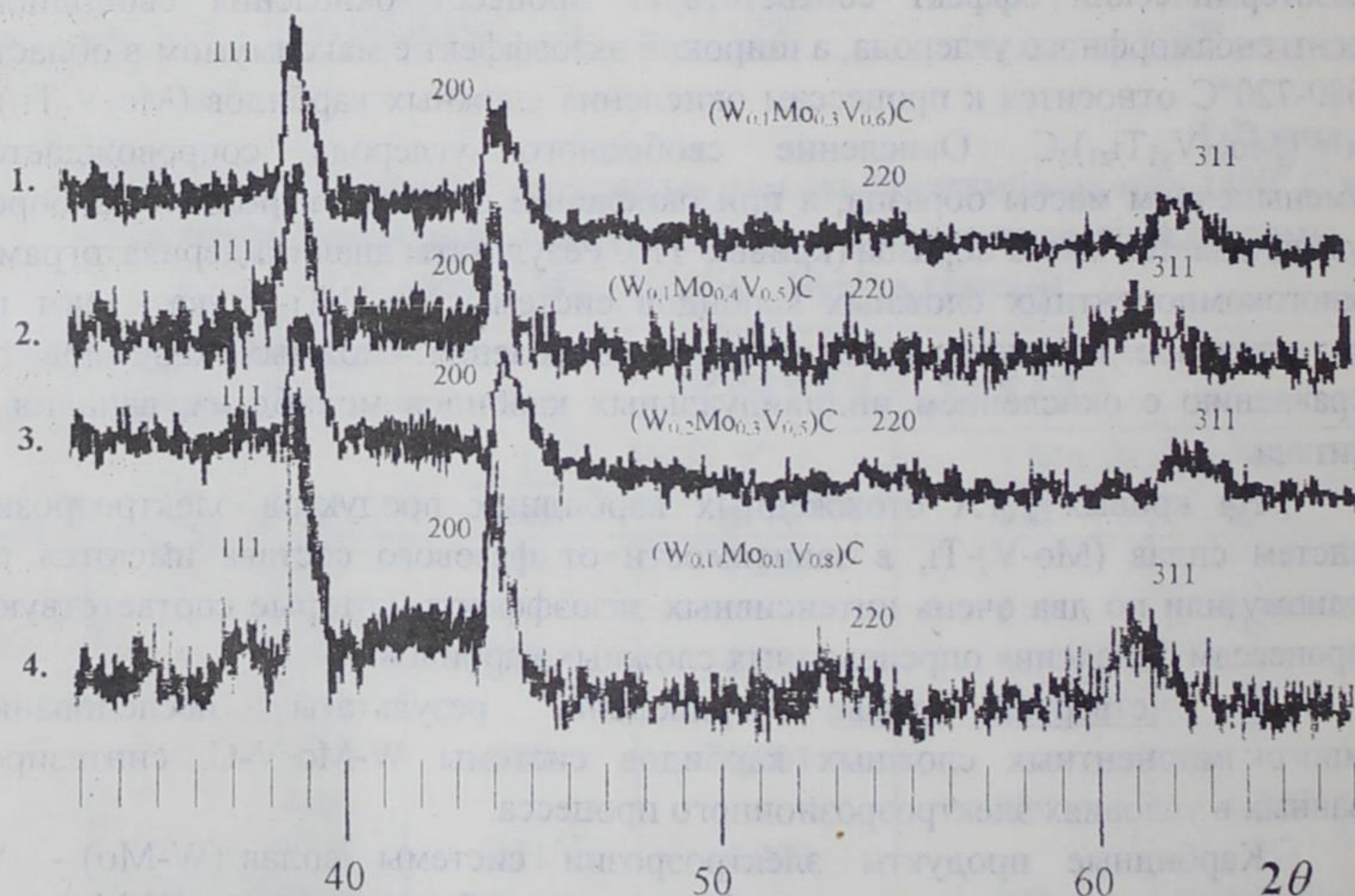


Рис. 2. Дифрактограммы карбидных продуктов электроэрозии системы сплав (W - Mo) - V при различных полярностях сплава и ванадия в среде гексана: 1 - $(\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}) (-) - \text{V} (+)$; 2 - $(\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}) (+) - \text{V} (-)$;
 3 - $(\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}) (+) - \text{V} (-)$; 4 - $(\text{W}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}) (+) - \text{V} (-)$.

кубических монокарбидов вольфрама WC_{1-x} , молибдена MoC_{1-x} и ванадия VC_{1-x} (рис. 2).

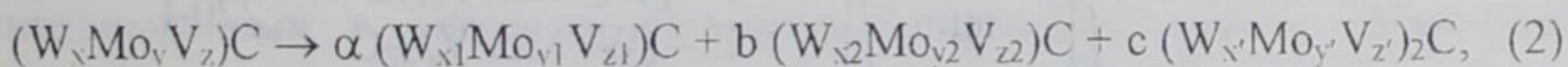
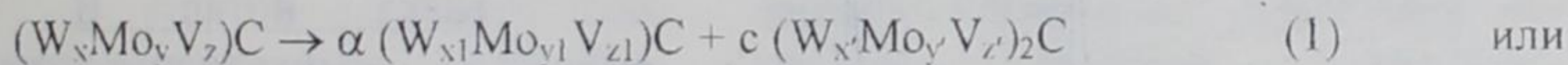
Сложный карбид $(W_xMo_yV_z)C$ имеет ГЦК-решетку типа NaCl. Синтезированные сложные карбиды $(W_xMo_yV_z)C$ отличаются по содержанию металлических компонентов, что подтверждают периоды кристаллических решеток. Зависимость количественного содержания вольфрама, молибдена и ванадия в составе сложных карбидов $(W_xMo_yV_z)C$ от соотношения металлов в сплаве W-Mo и от полярности электродов представлена в табл. 5.

Таблица 5

Зависимость значения периода кристаллической решетки кубического сложного карбида $(W_xMo_yV_z)C$ от состава сплава W - Mo и полярности электродов

Сложный карбид	Полярность электродов		Соотношение расхода электродов, P_A/P_K	Период решетки, A^0
	Анод	Катод		
$(W_{0,1}Mo_{0,4}V_{0,5})C$	$W_{0,2}Mo_{0,8}$	V	0,67	4,214
$(W_{0,1}Mo_{0,3}V_{0,6})C$	V	$W_{0,2}Mo_{0,8}$	1,12	4,196
$(W_{0,2}Mo_{0,3}V_{0,5})C$	$W_{0,5}Mo_{0,5}$	V	0,65	4,212
$(W_{0,2}Mo_{0,2}V_{0,6})C$	V	$W_{0,5}Mo_{0,5}$	1,56	4,192
$(W_{0,3}Mo_{0,1}V_{0,6})C$	$W_{0,7}Mo_{0,3}$	V	0,86	4,188
$(W_{0,1}Mo_{0,1}V_{0,8})C$	V	$W_{0,7}Mo_{0,3}$	1,36	4,176

В условиях отжига сложные карбиды $(W_xMo_yV_z)C$ претерпевают диспропорционирование в зависимости от соотношения металлических компонентов по следующим схемам:



где $x, x_1, x_2, x', y, y_1, y_2, y', z, z_1, z_2, z'$ - атомные доли металлических компонентов и $x + y + z = 1, x_1 + y_1 + z_1 = 1, x_2 + y_2 + z_2 = 1, x' + y' + z' = 1$, но $x \neq x_1 \neq x_2 \neq x', y \neq y_1 \neq y_2 \neq y'$ и $z \neq z_1 \neq z_2 \neq z'$; α, b, c - стехиометрические коэффициенты, причем $\alpha + c = 1$ или $\alpha + b + c = 1$.

При отжиге диспропорционирование по схеме (1) претерпевают сложные карбиды $(W_xMo_yV_z)C$, содержащие ванадий менее 60 ат. %, если сложный карбид содержит ванадия более 60 ат. %, то в этом случае происходит диспропорционирование по второй схеме (рис.3).

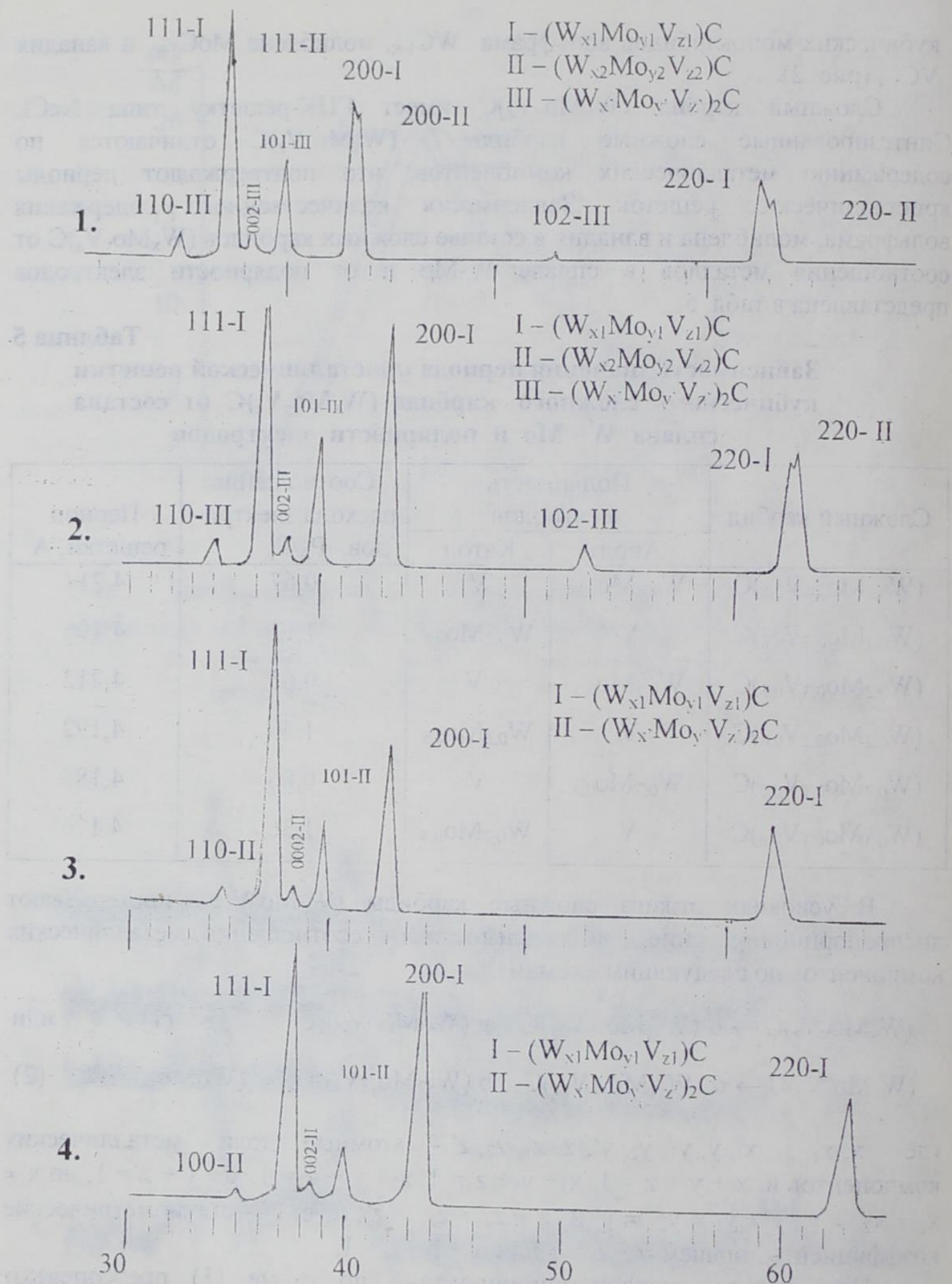


Рис.3. Дифрактограммы отожженных при $1400^{\circ}C$ в атмосфере водорода карбидных продуктов электроэрозии систем сплав (W-Mo) - V при различных полярностях сплава и ванадия в среде гексана:

- 1 - $(W_{0,7} Mo_{0,3}) (-) - V (+)$; 2 - $(W_{0,5} Mo_{0,5}) (-) - V (+)$;
 3 - $(W_{0,5} Mo_{0,5}) (+) - V (-)$; 4 - $(W_{0,2} Mo_{0,8}) (+) - V (-)$.

Методом электронной микроскопии установлено, что средние размеры частиц сложных карбидов $(W_xMo_yV_z)C$ составляют 4,5 – 5,5 мкм и частицы имеют сферическую форму. При отжиге наблюдается небольшое увеличение линейных размеров частиц карбидных соединений и изменение их геометрических форм. Частицы отожженных сложных карбидов принимают форму плиты.

На кривых ДТА дериватограмм продуктов электроэрозии систем сплав (W-Mo) - V, независимо от состава металлического сплава W-Mo и полярности электродов, имеются по два экзотермических эффекта в областях 400-410 °С и 660-750 °С. Экзотермические эффекты с максимумами при 400-410 °С относятся к процессу окисления свободного углерода и сопровождаются уменьшением веса образца. Экзотермические эффекты в области температур 660-705 °С характеризуют процесс окисления сложных карбидов $(W_xMo_yV_z)C$, так как на соответствующих участках кривых ТГ наблюдается увеличение массы образцов.

Дериватограммы отожженных продуктов системы сплав (W-Mo) - V отличаются от дериватограмм исходных продуктов электроэрозии. На дериватограммах отожженных продуктов отсутствуют экзотермические эффекты, соответствующие окислению свободного углерода. Ход кривых ДТА отожженных карбидных систем имеет более сложный вид, т.к. при отжиге сложные карбиды $(W_xMo_yV_z)C$ претерпевают диспропорционирование с образованием двух или трех фаз. Поэтому на кривых ДТА имеются небольшие экзоэффекты с максимумами в области температур 620-660 °С и интенсивные экзотермические эффекты в области 715-740 °С. Интенсивные экзоэффекты относятся к процессу окисления сложных карбидов $(W_{x1}Mo_{y1}V_{z1})C$, являющимися твердыми растворами кубических монокарбидов соответствующих металлов. Окисление сложных карбидов $(W_{x1}Mo_{y1}V_{z1})C$ и $(W_xMo_yV_z)_2C$ подтверждает ход кривых ТГ. На всех дериватограммах масса образцов увеличивается.

В пятой главе даны физико-химические характеристики многокомпонентных сложных карбидов системы W-Mo-Nb-C, синтезированных в условиях электроэрозионного процесса. Результаты расчета дифрактограмм карбидных продуктов электроэрозии системы сплав (W-Mo) - Nb показывают, что фазовый состав продуктов не зависит от соотношения металлов в сплаве, от полярности электродов и состоит из трех карбидных фаз (табл.6,7).

Карбидные фазы $(W_xMo_yNb_z)C$ и $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ представляют собой твердые растворы кубических монокарбидов вольфрама и молибдена с соответствующими кубическими монокарбидами ниобия NbC и Nb₄C₃. Сложные карбиды $(W_xMo_yNb_z)C$ и $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ имеют ГЦК-решетку типа NaCl. Третья карбидная фаза $(W_xMo_yNb_z)_2C$ имеет ГПУ-решетку и является твердым раствором полукарбидов W₂C, Mo₂C и Nb₂C.

Как указывалось ранее, поведение многокомпонентных сложных карбидов тугоплавких переходных металлов в условиях высокотемпературного отжига зависит как от природы, так и от количественного

Таблица 6

Результаты расчета дифрактограммы карбидных продуктов электроэрозии системы сплав $(W_{0,3}Mo_{0,7})(+)$ - Nb(-) в среде гептана

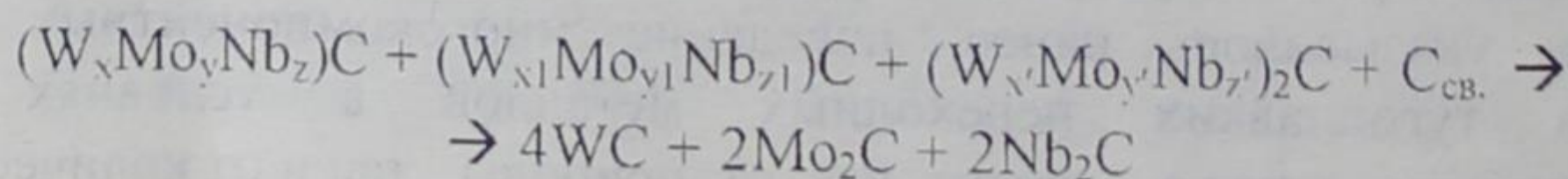
Экспериментальные данные		Фазовый состав						
I	d, Å ⁰	$(W_xMo_yNb_z)C$		$(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$		$(W_{x'}Mo_{y'}Nb_{z'})_2C$		
		hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	c, Å ⁰
30	2,6069			111	4,513			
100	2,4818	111	4,297					
42	2,2802					101	2,994	4,805
20	2,2453			200	4,490			
47	2,1511	200	4,300					
8	1,7616					102	2,994	4,805
10	1,5861			220	4,485			
30	1,5148	220	4,282					

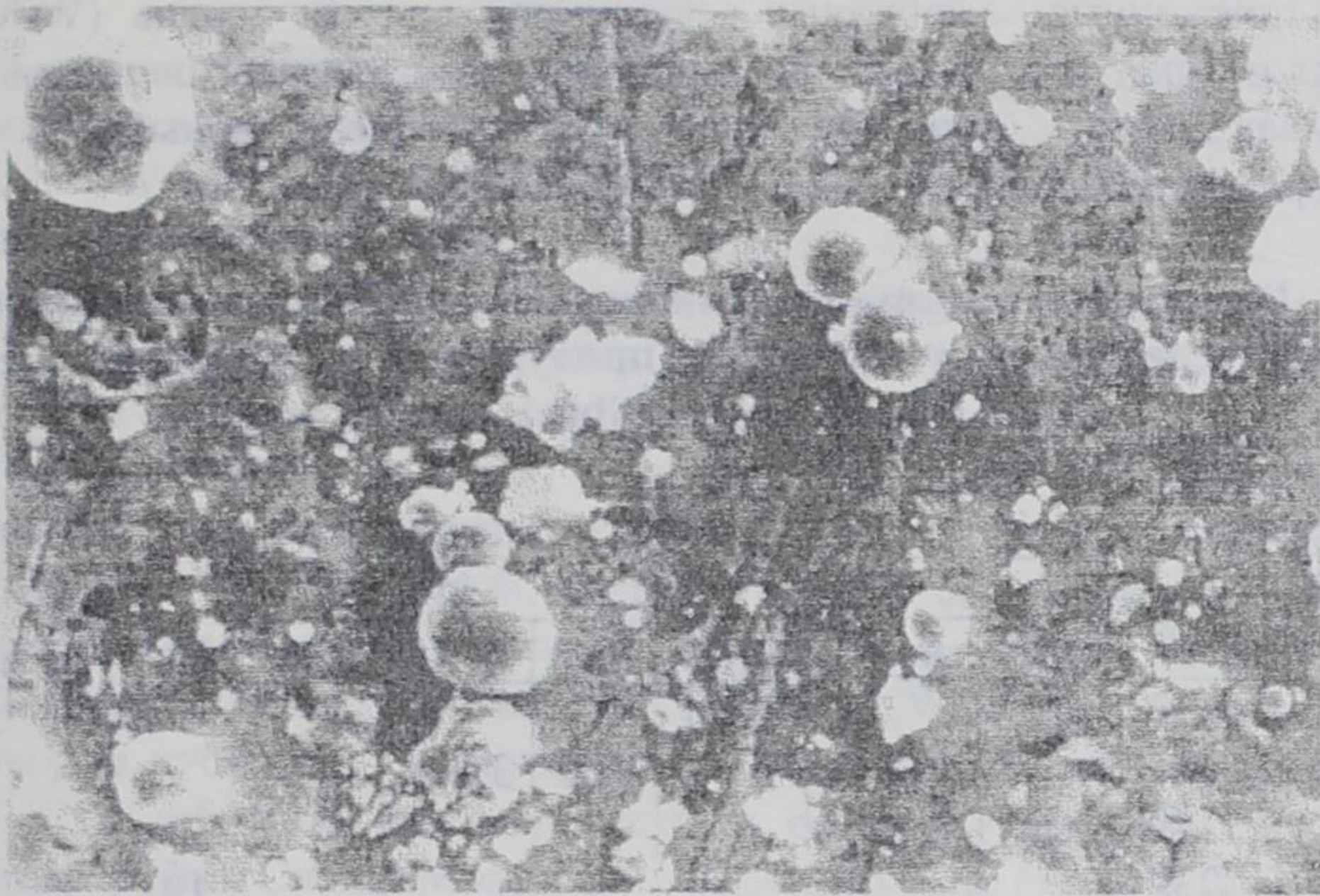
Таблица 7

Результаты расчета дифрактограммы карбидных продуктов электроэрозии системы сплав $(W_{0,8}Mo_{0,2})(-)$ - Nb(+) в среде гептана

Экспериментальные данные		Фазовый состав						
I	d, Å ⁰	$(W_xMo_yNb_z)C$		$(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$		$(W_{x'}Mo_{y'}Nb_{z'})_2C$		
		hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	c, Å ⁰
44	2,6187					100	2,972	
42	2,5996			111	4,501			
100	2,5000	111	4,330					
22	2,2947					101	2,967	5,147
16	2,2453			220	4,491			
56	2,1659	200	4,332					
13	1,8169					102	2,967	5,147
16	1,5876			220	4,488			
32	1,5200	220	4,333					

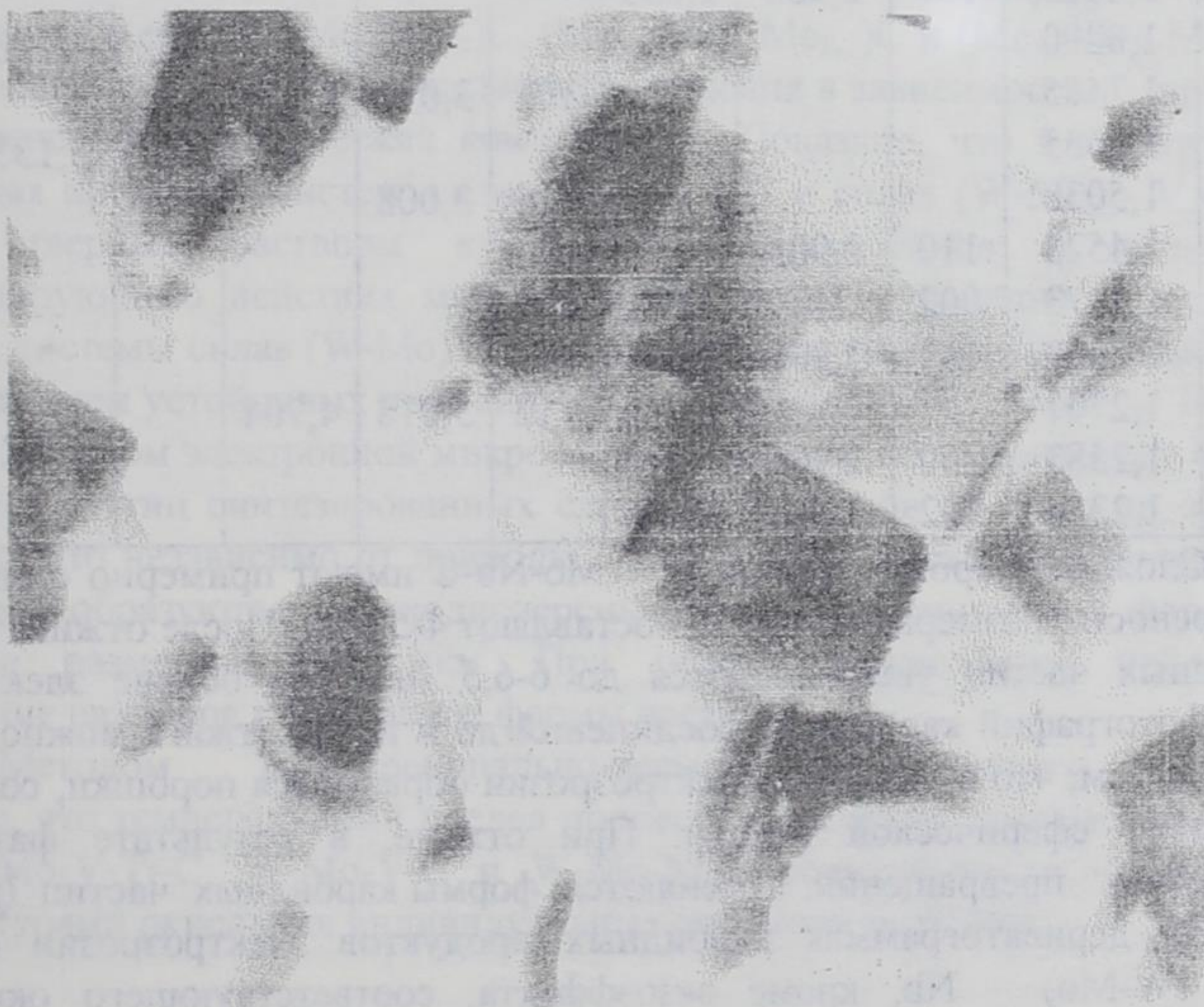
соотношения металлических составляющих, поэтому определенный интерес представляет изучение фазового состава отожженных карбидных продуктов электроэрозии системы сплав (W-Mo) - Nb. Результаты расчета дифрактограмм отожженных карбидных соединений четверной системы W-Mo-Nb-C показывают, что при высокотемпературном отжиге сложные карбиды $(W_xMo_yNb_z)C$, $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ и $(W_{x'}Mo_{y'}Nb_{z'})_2C$ претерпевают диспропорционирование на индивидуальные карбидные соединения вольфрама, молибдена и ниобия по следующей схеме:





а.

× 3000



б.

× 5000

Рис. 4. Электронные микрофотографии карбидных соединений, синтезированных при электроэрозии системы сплав $(W_{0,5}Mo_{0,5})^{(+)} - Nb^{(-)}$ до (а) и после (б) отжига.

Отожженные карбидные продукты систем сплав (W-Mo) - Nb состоят из трех гексагональных карбидных фаз. Расчеты периодов решеток показывают, что они являются монокарбидом вольфрама WC и полукарбидами молибдена Mo₂C и ниобия Nb₂C (табл. 8).

Таблица 8

Результаты расчета дифрактограммы отожженных при 1400⁰С в атмосфере водорода карбидных продуктов электроэрозии системы сплав (W_{0,3}Mo_{0,7})(-) - Nb(+)) в среде гексана

Экспер-ные данные		Фазовый состав								
I	d, A ⁰	WC			Mo ₂ C			Nb ₂ C		
		hkl	a, A ⁰	c, A ⁰	hkl	a, A ⁰	c, A ⁰	hkl	a, A ⁰	c, A ⁰
50	2,8312	001		2,831						
19	2,6055				100	3,009				
99	2,5149	100	2,904							
19	2,3738							101	3,120	4,969
49	2,2824				101	3,012	4,714			
100	1,8813	101	2,906	2,833						
14	1,8290							102	3,120	4,969
6	1,7485				102	3,012	4,714			
12	1,5655							110	3,131	
11	1,5038				110	3,008				
12	1,4523	110	2,905							
3	1,4173	002		2,835						
20	1,2929	111	2,906	2,833						
10	1,2701				112	3,018	4,704			
14	1,2583	200	2,906							
14	1,2356	102	2,905	2,836						

Сложные карбиды системы W-Mo-Nb-C имеют примерно одинаковую дисперсность, размеры их частиц составляют 4-5 мкм. После отжига размеры карбидных частиц увеличиваются до 6-6,5 мкм. На основе электронных микрофотографий карбидных соединений до и после отжига можно сделать вывод о том, что в условиях электроэрозии образуются порошки, состоящие из частиц сферической формы. При отжиге, в результате фазовых и химических превращений, изменяются формы карбидных частиц (рис. 4).

На дериватограммах карбидных продуктов электроэрозии системы сплав (W-Mo) - Nb, кроме экзоэффекта, соответствующего окислению свободного углерода, имеются еще по одному диффузному экзоэффекту, которые можно отнести к окислению сложных карбидов. Отсюда можно предположить, что температуры окисления сложных карбидов очень близки. На кривых ДТА отожженных карбидных продуктов имеются по два экзотермических эффекта. Экзоэффекты при 505-535⁰С мы отнесли к процессу окисления полукарбидов молибдена Mo₂C и ниобия Nb₂C, а вторые экзоэффекты в интервале температур 625-640⁰С соответствуют окислению монокарбида вольфрама.

Выводы

1. Методом рентгенофазового анализа показаны возможности синтеза многокомпонентных карбидов тугоплавких металлов четверных систем: Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C при электроискровом диспергировании электродной пары, состоящей из двойного сплава и индивидуального металла, в среде жидких углеводородов. Установлено, что фазовый состав карбидных продуктов зависит от природы металлов и для одной и той же системы не зависит от полярности электродов.

2. При электроэрозии пары, состоящей из сплава (Mo-V) и титана синтезируются сложные карбиды $(Mo_xV_yTi_z)C$ с ГЦК - решеткой и $(Mo_{x1}V_{y1}Ti_{z1})_2C$ с ГПУ-решеткой, представляющие собой твердые растворы соответственно монокарбидов или полукарбидов металлов. Показано, что карбидный продукт электроэрозии системы сплав (W-Mo) - V является твердым раствором кубических монокарбидов вольфрама, молибдена и ванадия- $(W_xMo_yV_z)C$. Карбидный продукт системы сплав (W-Mo) - Nb состоит из трех карбидных фаз. Сложные карбиды $(W_xMo_yNb_z)C$ и $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ имеют ГЦК-решетку типа NaCl, а третья фаза - $(W_xMo_yNb_z)_2C$ - ГПУ-решетку.

3. Установлено, что при отжиге ($1400^\circ C$) в атмосфере водорода сложные карбиды $(Me_{1x}Me_{2y}Me_{3z})C$, $(Me_{1x1}Me_{2y1}Me_{3z1})C$ и $(Me_{1x'}Me_{2y'}Me_{3z'})_2C$ претерпевают фазовые и химические превращения в зависимости от природы и соотношения металлических компонентов. Показано, что в отожженных карбидных продуктах систем: сплав (Mo-V) - Ti и сплав (W-Mo) - V сохраняются твердые растворы кубических монокарбидов в результате стабилизирующего действия монокарбидов титана и ванадия, а сложные карбиды системы сплав (W-Mo) - Nb претерпевают диспропорционирование с образованием устойчивых индивидуальных карбидов WC, Mo_2C и Nb_2C .

4. Методом электронной микроскопии изучены геометрические формы и размеры частиц синтезированных сложных карбидов до и после отжига. Показано, что независимо от природы, соотношения металлов и полярности электродов образуются высокодисперсные частицы сферической формы со средними размерами 4-6 мкм. При отжиге наблюдается небольшое увеличение размеров и изменение формы частиц.

5. Методом дифференциально-термогравиметрического анализа показано, что температурный предел процесса окисления сложных карбидов систем: Mo-V-Ti-C, W-Mo-V-C и W-Mo-Nb-C повышается по сравнению с температурами окисления индивидуальных карбидов металлов.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Сатывалдиев А., Жорокулов Д.А. Электроэрозионный синтез тройных сложных карбидов системы W-Mo-Nb-C. //Сборник научных трудов ОшГУ. – Ош, 1997, вып. № 1. – С. 18-20.

2. Сатывалдиев А., Асанов У.А., Жорокулов Д.А., Дронов Е.О. Электроэрозионный синтез многокомпонентных твердых растворов

кубических карбидов вольфрама, молибдена и ниобия. //Физика и химия обработки материалов, 1997, № 3. – С. 122-124.

3. Сатывалдиев А., Жорокулов Д.А., Мурзубраимов Б.М. Синтез твердых растворов карбидов четверных систем $Me_1-Me_2-Me_3-C$ в условиях электроэрозионного процесса. //Материалы междунар. конференции «Нетрадиционные методы техники и технологии». - Фергана, 1997, – С. 54-55.

4. Сатывалдиев А., Асанов У.А., Жорокулов Д.А. Особенности электроэрозионного синтеза карбидных соединений переходных металлов. //Наука и новые технологии, 1997, № 4. – С. 70-77.

5. Сатывалдиев А., Жорокулов Д.А., Мурзубраимов Б.М. Электроэрозионная технология получения сложных карбидов тугоплавких переходных металлов. //Сб. трудов междунар. конф. «Традиции и новации в культуре университетского образования». - Бишкек, КТУ, 1998, – С. 61-64.

6. Жорокулов Д.А., Сатывалдиев А., Асанов У.А., Мурзубраимов Б.М., Осмонканова Г.Н. Особенности образования тройных карбидных твердых растворов Mo, V и Ti в условиях электроэрозионного процесса. //Сборник научных трудов ОшТУ. – Ош, 1999, вып. № 2, часть 1. – С. 50-55.

7. Сатывалдиев А., Жорокулов Д.А., Асанов У.А., Мурзубраимов Б.М., Осмонканова Г.Н. О возможности синтеза многокомпонентных твердых растворов кубических карбидов вольфрама, молибдена и ниобия в условиях электроэрозионного процесса. //Вестник КГНУ, - Бишкек, 2000. – С. 102-106.

8. Асанов У.А., Жорокулов Д.А., Сатывалдиев А., Осмонканова Г.Н. Термические свойства тройных сложных карбидов, синтезированных при электроискровом диспергировании системы сплав(Mo-V) – титан в среде жидких углеводородов. //Известия НАН КР, 2000, № 1. – С. 27-30.

9. Сатывалдиев А., Асанов У.А., Жорокулов Д.А., Осмонканова Г.Н. Исследование термической устойчивости многокомпонентных сложных карбидов тугоплавких переходных металлов синтезированных в условиях электроэрозионного процесса. // Наука и новые технологии, 2000, № 1. – С. 72-75.

Аннотация

Электроэрозионный синтез многокомпонентных сложных карбидов тугоплавких металлов

Данная работа посвящена электроэрозионному синтезу многокомпонентных карбидов тугоплавких металлов и изучению кристаллохимических характеристик, физико-химических свойств полученных соединений.

Рентгенофазовым анализом установлен фазовый состав карбидных продуктов электроэрозии систем: сплав (Mo-V) - Ti, сплав (W-Mo) - V и сплав (W-Mo) - Nb и показано образование твердых растворов кубических монокарбидов- $(Mo_xV_yTi_z)C$, $(W_xMo_yV_z)C$, $(W_xMo_yNb_z)C$, $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ и полукарбидов- $(Mo_{x1}V_{y1}Ti_{z1})_2C$, $(W_xMo_yNb_z)_2C$ соответствующих металлов.

Изучены фазовые и химические превращения синтезированных многокомпонентных карбидов тугоплавких металлов при высокотемпературном отжиге в атмосфере водорода.

Доказана более высокая термическая устойчивость синтезированных твердых растворов карбидов по сравнению с индивидуальными карбидами.

Методом электронной микроскопии установлены геометрические формы и размеры частиц синтезированных сложных карбидов.

Аннотация

Кыйындык менен балкып эруучу металлдардын коп компоненттуу татаал карбиддерин электроэрозия ыкмасы менен синтездоо

Бул жумуш кыйындык менен балкып эруучу металлдардын татаал карбиддерин электроэрозия жолу менен синтездоого жана алынган бирикмелердин кристаллохимиялык муноздомосун жана физика-химиялык касиеттерин изилдоого арналган.

Рентгенофазалык анализ ыкмасы менен куйма (Mo-V) - Ti, куйма (W-Mo) - V и куйма (W-Mo) - Nb системаларын электроэрозиялоодо пайда болгон карбиддик продуктылардын фазалык составы аныкталып, монокарбиддердин $(Mo_xV_yTi_z)C$, $(W_xMo_yV_z)C$, $(W_xMo_yNb_z)C$, $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$ жана полукарбиддердин $(Mo_{x1}V_{y1}Ti_{z1})_2C$, $(W_{x'}Mo_{y'}Nb_{z'})_2C$ катуу эритмелеринин пайда болоору корсотулгон.

Калыбына келтиргич атмосферада жогорку температурага чейин ысыткандагы коп компоненттуу татаал карбиддердин фазалык жана химиялык айлануулары изилденген.

Синтезделген татаал карбиддердин термикалык туруктуулугу индивидуалдык карбиддердикине салыштырмалуу жогору экендиги далилденген.

Электрондук микроскопия ыкмасынын жардамында кыйындык менен балкып эруучу металлдардын татаал карбиддеринин болукчолорунун геометриялык формалары жана олчомдору аныкталды.

Annotation

Electroerosionly sinteses of polycomponents of comphcoted curbides of reflectory metals

This work is devoted electroerosionly syntheses of polykomponents of compacted carbides of refractory transition metals and to learn physical and chemical property of synthesized carbide combination.

The method of x-phase analysis had established. The phases composition of carbides product electroerosionly system the alloy (Mo-V) - Ti, the alloy (W-Mo) - V and the alloy (W-Mo) - Nb and showed Formation of hard solutions of cubic monocarbides $(Mo_xV_yTi_z)C$, $(W_xMo_yV_z)C$, $(W_xMo_yNb_z)C$, $(W_{x1}Mo_{y1}Nb_{z1})C$, and half-carbides $(Mo_{x'}V_{y'}Ti_{z'})_2C$, $(W_{x'}Mo_{y'}Nb_{z'})_2C$ of corresponding metals.

Phases and chemical transformation of synthesized polykomponent and complicated carbides of refractory metals in conditions of high temperature in restoration atmosphere had learned.

It was proved more high termal stability of synthesized solid solutions of carbides by comparison with the individual carbides.

By the method of electronic microscope had established geometrical form and linear dimensions of particle of complicated carbides of refractory metals.