

## Термическая устойчивость на воздухе некоторых порошкообразных карбидов

В. Г. Кудин

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина,  
e-mail: kudin@univ.kiev.ua

*Исследовано окисление порошкообразных TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC на воздухе в неизотермическом режиме с одновременным проведением дифференциально-термического анализа на дериватографе Q-1500. Установлено, что окисление TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC сопровождается большими экзотермическими эффектами. Наиболее термически стабильным является Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а наименее — ZrC.*

**Ключевые слова:** окисление на воздухе, порошкообразные TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC.

Порошкообразные карбиды металлов в основном очень тугоплавкие и имеют высокую твердость, поэтому могут быть использованы в качестве абразивов. Порезка образцов с их участием производится на воздухе, поэтому имеет место сильный разогрев. В связи с этим целью работы было исследование окисления порошкообразных карбидов титана, циркония, хрома, вольфрама на воздухе в неизотермическом режиме с одновременным проведением дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500.

Для исследований использовали TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC марки Ч (99%). Размеры изученных порошков определяли гранулометрическим анализом. Обработка кинетических кривых, полученных гранулометрическим анализом, позволила установить фракционный состав изученных систем. Оказалось, что во всех порошках преобладают частицы размером 5—10 мкм. Точность определения размера частиц составляет 2%. О термостойкости изучаемых образцов к окислению на воздухе судили по степеням их превращения, рассчитанным по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\Phi}}{\Delta m_T}, \quad (1)$$

где  $\Delta m_{\Phi}$  — фактическое изменение массы вещества, определяемое как разница массы тигля с веществом до и после нагрева;  $\Delta m_T$  — изменение массы вещества, если бы оно полностью окислилось.

В табл. 1 приведены уравнения, по которым проходят процессы окисления исследованных веществ, и величины изменения массы  $\Delta m_T$  и рассчитанных тепловых эффектов формулы. Полученная дериватограмма, например для WC, приведено на рисунке. Анализ ТГ-кривой показал, что при окислении WC происходит увеличение массы. Рассчитанные по ТГ-кривым степени окисления  $\alpha$ - TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC приведены в табл. 2. Изученные порошкообразные соединения начинают взаимодействовать с кислородом воздуха при 410, 500, 545 и 900 °С, а повышение температуры приводит к постепенному увеличению степеней их преобразования. Из табл. 2 следует, что в неизотермическом процессе при 1000 °С степени

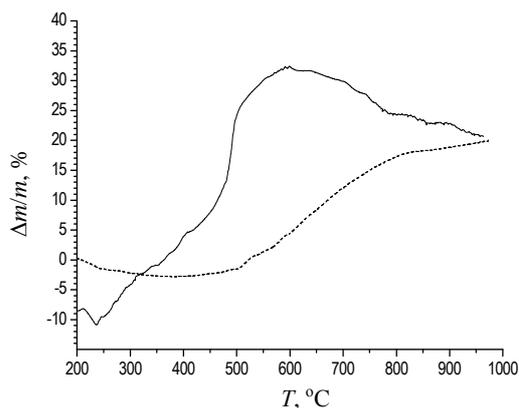
**Т а б л и ц а 1.** Теоретическое изменение массы и тепловые эффекты, рассчитанные по закону Гесса и из ДТА-кривым (кДж/моль)

Реакция	$\Delta m_T$	$-\Delta H$ по Гессу	$-\Delta H$ по ДТА- кривым
$TiC + 2O_2 = TiO_2 + CO_2$	0,3377m <sub>p</sub>	1128,6	385
$WC + 5/2O_2 = WO_3 + CO_2$	0,1852m <sub>p</sub>	1195,7	756
$Cr_3C_2 + 17/4O_2 = 3/2Cr_2O_3 + 2CO_2$	0,27m <sub>p</sub>	2418,4	1050
$ZrC + 2O_2 = ZrO_2 + CO_2$	0,038m <sub>p</sub>	1286,6	528

**Т а б л и ц а 2.** Степени окисления TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC, полученные на дериватографе при нагревании их со скоростью 5 К/мин

TiC		ZrC		WC		Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	
T, °C	α, %	T, °C	α, %	T, °C	α, %	T, °C	α, %
410	4,7	460	0	545	4,7	500	0
573	9,5	500	18,42	595	9,5	530	0
616	12,2	740	42,1	660	23,7	590	0
735	22,0	840	84,3	725	31,5	700	0
870	31,5	900	91,1	825	44,5	900	2
		1000	100	1000	60,5	1000	10

Дериватограмма окисления WC, полученная при нагревании со скоростью 5 К/мин: — — ДТА; - - - — ТГ.



окисления ZrC и WC достигают 100 и 60% соответственно. Это свидетельствует о довольно значительном сродстве этих соединений к кислороду и не очень высокой их термической

стабильности. Согласно нашим данным для Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, которые приведены в табл. 2, его окисление становится заметным при 900 °C, а при 1000 °C степень преобразования достигает лишь 10%. Вероятнее всего его высокая стойкость к окислению обусловлена образованием плотных поверхностных пленок оксида хрома, а также довольно малой удельной поверхностью (1,1 м<sup>2</sup>/г). Нами также синтезирован этот карбид хрома механохимическим методом. При этом его удельная поверхность составила 5,3 м<sup>2</sup>/г. Исследование его термической стойкости показало, что он начинает окисляться при 527 °C, то есть при значительно более низкой температуре, чем грубодисперсный образец. Это возможно, поскольку известно, что увеличение удельной поверхности приводит к значительному активированию порошков.

После дериватографических исследований Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> имел серый цвет, TiC, ZrC — белый, WC — зеленый, а на дне тиглей оставался слой непрореаги-

ровавшего вещества, потому что время пребывания при высокой температуре было небольшим. Состав продуктов окисления определяли рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3. Установили, что при окислении TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC получаются оксиды TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> соответственно.

Важно было также выявить тепловые эффекты, которые наблюдаются при окислении исследованных веществ. Согласно нашим дериватографическим исследованиям, это экзотермические процессы, как и следовало ожидать. С помощью ДТА-кривых нами рассчитаны тепловые эффекты процессов окисления. Коэффициент пропорциональности  $k$  между тепловым эффектом и площадью пика под кривой ДТА оценили по данным, полученным при дериватографических исследованиях KCl и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, поскольку энтальпии плавления их известны. Рассчитанные значения коэффициентов пропорциональности составляют 8,8 и 12 усл. ед. при чувствительности ДТА 250 и 500 ед., соответственно. Используя площади пиков ДТА-кривых, определили тепловые эффекты, которые наблюдались при окислении 1 моля TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и WC по формуле

$$\Delta H = \frac{kS}{n_i \alpha}, \quad (2)$$

где  $n_i$  — количество молей чистого вещества, которое окисляли. Учитывая степень преобразования исследованных веществ, вычислили полную теплоту, которая выделялась в изученных процессах (табл. 1).

Известно, что  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и  $\Delta S^{\circ}_{298}$  реакций также можно рассчитать по закону Гесса, если для реагентов и конечных веществ определены термодинамические функции образования при стандартных условиях. Оказалось, что полученные величины  $\Delta H^{\circ}_{298}$  качественно согласуются с рассчитанными по закону Гесса (табл. 1). Причем все полученные с помощью ДТА-кривых  $\Delta H$  по абсолютной величине меньше, чем рассчитанные по закону Гесса. Это закономерно, поскольку дериватограф не является изолированной системой, и часть теплоты выделяется в окружающую среду. Кроме того, при повышении температуры изменяется теплоемкость веществ. Поэтому учет температурных зависимостей теплоемкостей всех веществ разрешит повысить точность расчета тепловых эффектов по ДТА-кривым. Тем не менее полученные данные свидетельствуют о том, что можно прогнозировать тепловые эффекты процессов окисления порошкообразных тугоплавких материалов по закону Гесса.

### **Термічна стійкість на повітрі деяких порошкоподібних карбідів**

В. Г. Кудін

*Досліджено окиснення порошкоподібних TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і WC на повітрі в неізотермічному режимі з одночасним проведенням диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500. Встановлено, що окиснення TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і WC супроводжується великими екзотермічними ефектами. Найбільш термічно стабільним є Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а найменш — ZrC.*

**Ключові слова:** окиснення на повітрі, порошкоподібні TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і WC.

### **Thermal stability of powdery TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC on air**

V. G. Kudin

*Investigated on air of oxidization some of powdery TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC in the unisothermal mode with the simultaneous leadthrough of differential-thermal analysis on derivatografe Q-1500. It is set that oxidization of TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC is accompanied large exotherms. Most thermally stable is Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, and the least — ZrC.*

**Keywords:** oxidization on air, powdery TiC, ZrC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC.