

ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИНИН ЖАРЧЫСЫ. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ.
ГЕОГРАФИЯ

ВЕСТНИК ОШСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ.
ГЕОГРАФИЯ

JOURNAL OF OSH STATE UNIVERSITY. CHEMISTRY. BIOLOGY. GEOGRAPHY

e-ISSN: 1694-8688

№2(5)/2024, 79-84

ХИМИЯ

УДК: 546.261

DOI: [10.52754/16948688_2024_2\(5\)_10](https://doi.org/10.52754/16948688_2024_2(5)_10)

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТИТАНА СО СПЛАВОМ V-Mo В ГЕПТАНЕ И ИХ
ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА СЛОЖНЫХ КАРБИДОВ (Ti_xV_yMo_z)C,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

ГЕПТАНДА ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН
ТИТАН МЕНЕН V-Mo КУЙМАСЫНЫН ПРОДУКТАЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ
ЖАНА ТАТААЛ КАРБИДДЕРДИН АБАДАГЫ КЫЧКЫЛТЕК МЕНЕН
КЫЧКЫЛДАНЫШЫ (Ti_xV_yMo_z)C ЖӨНҮНДӨ

PHASE COMPOSITION OF TITANIUM PRODUCTS WITH V-Mo ALLOY IN HEPTANE
AND THEIR OXIDATION BY AIR OXYGEN OF COMPLEX CARBIDES (Ti_xV_yMo_z)C
SYNTHESIZED BY ELECTROSPARK DISPERSION METHOD

Абдулазизов Тилебалды Адилевич

Абдулазизов Тилебалды Адилевич

Abdulazizov Tilebaldy Adilovich

х.и.к., доцент, Ошский государственный университет

к.х.н., доцент, Ош мамлекеттик университети

Associate Professor, Osh State University

abdulazizov@oshsu.kg

ORCID: 0009-0003-2883-4584

Эркинова Зулайка Эркиновна

Эркинова Зулайка Эркиновна

Erkinova Zulaika Erkinovna

магистрант, Ошский государственный университет

магистрант, Ош мамлекеттик университети

master's student, Osh State University

zulajkaerkinova@gmail.com

ORCID: 0009-0002-8432-1751

Кайратбек кызы Диана

Кайратбек кызы Диана

Kairatbek kyzy Diana

магистрант, Ошский государственный университет

магистрант, Ош мамлекеттик университети

master's student, Osh State University

dianakairatbekkyzy@gmail.com

ORCID: 0009-0000-1814-3374

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТИТАНА СО СПЛАВОМ V-Mo В ГЕПТАНЕ И ИХ ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА СЛОЖНЫХ КАРБИДОВ $(Ti_xV_yMo_z)C$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Аннотация

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при совместном электроискровом диспергировании титана со сплавом V-Mo в гептане происходит образование сложных карбидов $(Ti_xV_yMo_z)C$ с кубической решеткой. Предполагая, что сложные карбиды $(Ti_xV_yMo_z)C$ как квазибинарные системы, где в кубическом монокарбиде титана растворен сложный карбид $(V_yMo_z)C$ с кубической структурой был установлен состав сложных карбидов $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$, образовавшихся при электроискровом диспергировании пар $Ti \cdot V_{0,9}Mo_{0,1}$. Методом дифференциально-термического анализа показано, что термическая устойчивость против окисления сложных карбидов $(Ti_xV_yMo_z)C$, синтезированных при совместном электроискровом диспергировании титана и сплава V_yMo_z , зависит от соотношения металлов. Термическая устойчивость против окисления повышается с увеличением в составе сложных карбидов содержание титана и молибдена их устойчивость против окисления повышается. Установлено, что интенсивное окисление сложного карбида $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$ максимальной скоростью окисляется при $520^\circ C$.

Ключевые слова: электроискровое диспергирование, титан, сплав V-Mo, твердый раствор карбидов, кубическая решетка, гептан

**ГЕПТАНДА ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ
МЕТОДУ МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН ТИТАН
МЕНЕН V-Mo КУЙМАСЫНЫН
ПРОДУКТАЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ
ЖАНА ТАТААЛ КАРБИДДЕРДИН АБАДАГЫ
КЫЧКЫЛТЕК МЕНЕН КЫЧКЫЛДАНЫШЫ
($Ti_xV_yMo_z$)C ЖӨНҮНДӨ**

Аннотация

Рентгенофазалык анализ ыкмасын колдонуу менен гептандагы титан менен V-Mo куймасынын электр учкундук дисперстөө учурунда кубдук түзүлүштөгү татаал карбиддердин $(Ti_xV_yMo_z)C$ пайда болоору аныкталган. Татаал карбиддер $(Ti_xV_yMo_z)C$ квазибинардык системалар деп эсептесек, анда кубдук түзүлүштөгү титандын монокарбидинде, кубдук түзүлүштөгү татаал карбид $(V_yMo_z)C$ эрийт. Ti менен $V_{0,9}Mo_{0,1}$ куйма гептанда электр учкун дисперстөө учурунда пайда болгон татаал карбиддердин курамы $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$. Дифференциалдык термикалык анализ ыкмасын колдонуу менен титан менен V_yMo_z куймасынын биргелешкен электрдик учкун дисперстөө аркылуу синтезделген татаал карбиддердин $(Ti_xV_yMo_z)C$ кычкылдануусуна каршы туруктуулугу металлдардын катышына көз каранды экени көрсөтүлгөн. Татаал карбиддердин курамындагы титандын жана молибдендин көбөйүшү менен кычкылданууга каршы туруктуулугу жогорулайт; Татаал карбиддин $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$ интенсивдүү кычкылдануусу $520^\circ C$ максималдуу ылдамдыкта кычкылданары аныкталган.

Ачык сөздөр: электр учкундук дисперстөө, титан, V-Mo куймасы, карбиддердин катуу эритмеси, кубдук торчо, гептан

**PHASE COMPOSITION OF TITANIUM PRODUCTS
WITH V-Mo ALLOY IN HEPTANE AND THEIR
OXIDATION BY AIR OXYGEN OF COMPLEX
CARBIDES $(Ti_xV_yMo_z)C$ SYNTHESIZED BY
ELECTROSPARK DISPERSION METHOD**

Abstract

Using the X-ray phase analysis method, it was established that during the joint electric spark dispersion of titanium with a V-Mo alloy in heptane, the formation of complex carbides $(Ti_xV_yMo_z)C$ with a cubic lattice occurs. Assuming that complex carbides $(Ti_xV_yMo_z)C$ are quasi-binary systems, where complex carbide $(V_yMo_z)C$ with a cubic structure is dissolved in cubic titanium monocarbide, the composition of complex carbides $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$ formed during electric spark dispersion of Ti pairs was established $-V_{0,9}Mo_{0,1}$. Using the method of differential thermal analysis, it was shown that the thermal stability against oxidation of complex carbides $(Ti_xV_yMo_z)C$, synthesized by joint electric spark dispersion of titanium and the V_yMo_z alloy, depends on the ratio of metals. Thermal stability against oxidation increases with an increase in the content of titanium and molybdenum in the composition of complex carbides; their resistance to oxidation increases. It has been established that intensive oxidation of complex carbide $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$ oxidizes at a maximum rate at $520^\circ C$.

Keywords: electric spark dispersion, titanium, V-Mo alloy, solid solution of carbides, cubic lattice, heptane

Введение

Согласно диаграмме состояния в системах Ti-C, V-C и Mo-C существуют карбидные соединения соответствующих металлов [1]. Титан с углеродом образует только одно карбидное состояние, т.е. монокарбид титана TiC с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой [2]. В системе V-C существует два карбида – полукарбид V₂C и монокарбид VC_{0,88}. Полукарбид V₂C имеет гексагональную решетку. Монокарбид VC_{0,88} имеет ГЦК-решетку типа NaCl [3]. Молибден с углеродом образует два карбидных соединений: Mo₂C и MoC, каждое из которых имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную «α» и высокотемпературную «β» [4]. При комнатной температуре устойчив только низкотемпературный полукарбид молибдена α-Mo₂C, для которого характерна орторомбическая кристаллическая решетка. Высокотемпературный полукарбид молибдена β-Mo₂C характеризуется плотноупакованной гексагональной (ГПУ) решеткой. Низкотемпературная модификация монокарбида молибдена α-MoC имеет ГПУ-решетку, а для высокотемпературного монокарбида молибдена β-MoC характерна ГЦК-решетка типа NaCl. В работах [5, 6] показано, что в условиях электроискрового диспергирования титана, ванадия и молибдена в жидком углеводороде происходит синтез монокарбида соответствующего металла с кубической решеткой.

Цель исследования изучение возможности синтеза сложного карбида и их термическое окисление кислородом воздуха в условиях совместного электроискрового диспергирования титана со сплавом V-Mo в углеродсодержащей жидкой среде.

Материалы и методы. Для получения твердых растворов карбидов системы Ti-V-Mo использован метод электроискрового диспергирования. Гептан служит поставщиком углерода при синтезе карбидных соединений в условиях искрового разряда.

Продукты совместного электроискрового диспергирования титана и сплавов системы V-Mo в виде твердой фазы отделялись от жидкой фазы на центрифуге и высушивались при 70-80°C.

Фазовый состав продуктов изучен методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы продуктов снимались на дифрактометре ДРОН-3 с отфильтрованным медным излучением. Расчет дифрактограмм проводился по методике [7].

Для изучения термического окисления сложных карбидов (Ti_xV_yMo_z)C кислородом воздуха использован метод дифференциально-термического анализа. Дериватограммы карбидных соединений получены на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey в атмосфере воздуха в интервале температур 20-1000°C.

Результаты и обсуждения

Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования титана и сплавов системы V-Mo в гептане представлены на рис.1, а результаты их расчета - в таблице 1.

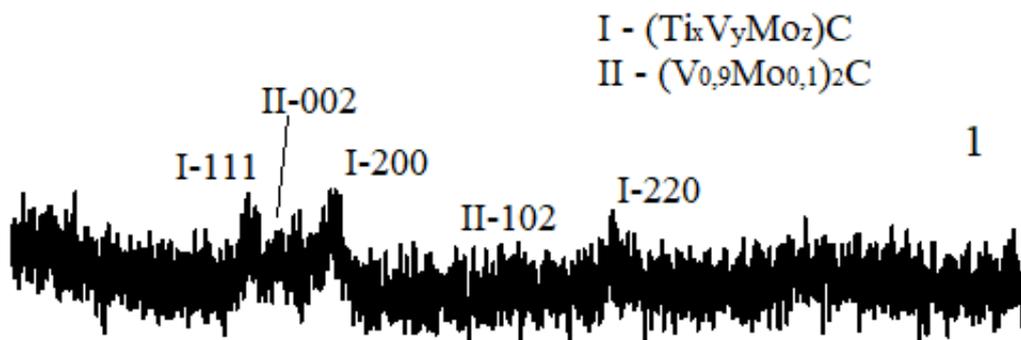


Рисунок.1. Дифрактограмма продуктов совместного электроискрового диспергирования титана со сплавом $V_{0,9}Mo_{0,1}$ в гептане.

Результаты расчета дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования титана со сплавом $V_{0,9}Mo_{0,1}$ в гептане

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, A ⁰	$(Ti_xV_yMo_z)C$		$(V_{0,9}Mo_{0,1})_2C$		
			hkl	a, A ⁰	hkl	a, A ⁰	c, A ⁰
Гептан							
1	71	2,4651	111	4,269			
2	69	2,3066			002		4,613
3	63	2,2736			101	2,912	4,615
4	100	2,1423	200	4,284			
5	47	1,6972			102	2,912	4,615
6	81	1,5104	220	4,272			

Анализ дифрактограмм продуктов совместного электроискрового диспергирования титана со сплавами $V_{0,9}Mo_{0,1}$ в гептане показывает системы V-Mo, состоят из двух фаз (рис.1, табл. 1). Основным является фаза с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl. Поэтому данная фаза представляет собой твердый раствор кубических монокарбидов титана, ванадия и молибдена $(Ti_xV_yMo_z)C$, характеризуется параметром решетки $a=4,272$ A⁰ (табл.1). На основе значения параметров решетки можно предположить о том, что в гептане образуются четырехкомпонентные сложные карбиды, которые отличаются по содержанию металлов.

Вторая фаза тоже сложный карбид на основе полукарбидов ванадия и молибдена $(V_yMo_z)_2C$ с ГПУ-решеткой.

Образовавшийся при совместном электроискровом диспергировании титана и сплава $V_{0,9}Mo_{0,1}$ в гептане, сложный карбид имеет состав $(Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C$,

Дериватограммы сложных карбидов $(Ti_xV_yMo_z)C$ и $(V_yMo_z)_2C$ представлены на рисунке 2.

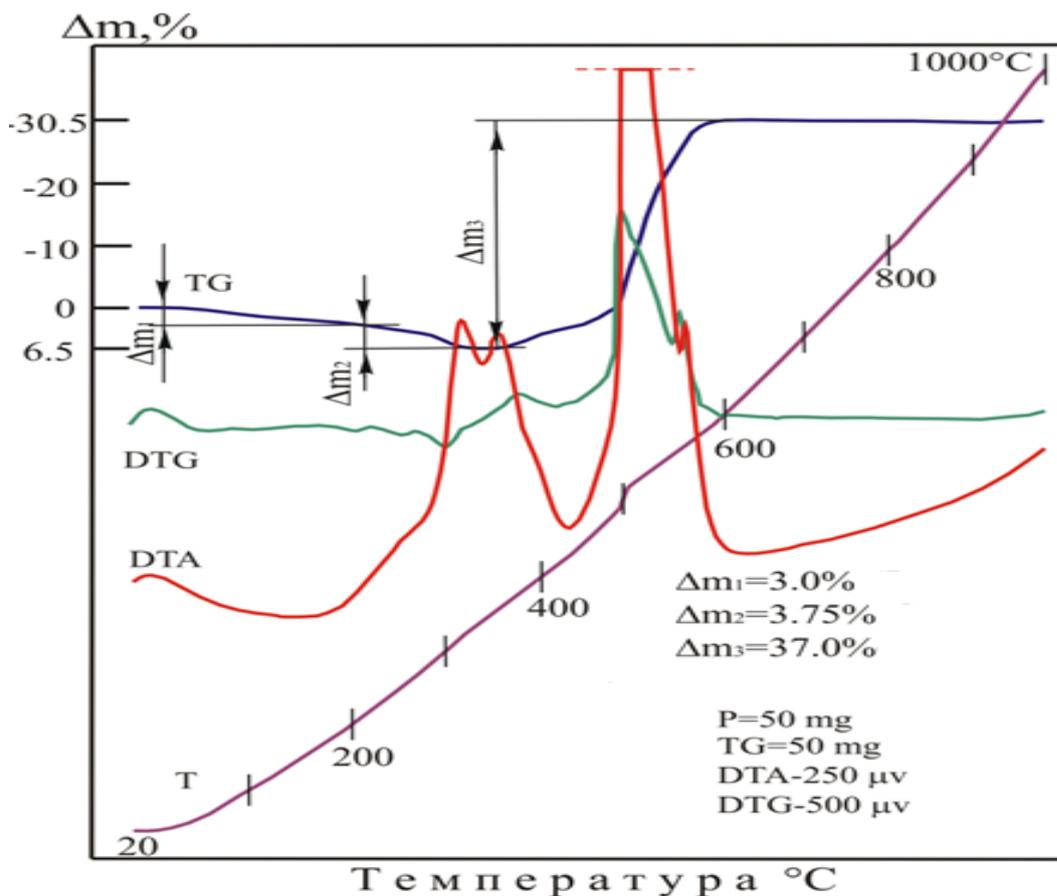


Рисунок.2. Дериватограммы сложных карбидов систем Ti-V_{0,9}Mo_{0,1}-C

Кривые TG дериватограмм состоят из трех участков (рис. 2).

Первый участок кривых TG дериватограмм находится в области температур 20-400°C и характеризуется уменьшением массы образцов от 3% до 3,75% (табл.2). Уменьшение массы образцов на этом участке связано с двумя процессами: в области температур 20-200°C происходит десорбция гептана при 170°C, при этом масса образцов уменьшается на 3%. В интервале температур 200-400°C. На первом участке TG происходит окисление свободного рентгенаморфного углерода в виде сажи, образовавшегося при разложении молекул гептана:

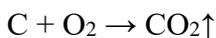


Таблица 2. Процессы, протекающие при нагревании карбидных соединений системы Ti-V_yMo_z-C до 1000°C на воздухе

Ti-V _{0,9} Mo _{0,1} -C	Эндо	Слаб.	170	Испарение гексана	-3,0	Гептан
	Экзо	Сильн.	375	Окисление C	-3,75	CO ₂ (г)
	Экзо	Сильн.	395	Окисление карбидных соединений		
	Экзо	Оч. сильн.	520	Окисление (Ti _{0,65} V _{0,31} Mo _{0,04})C (V _{0,9} Mo _{0,1}) ₂ C	+37,0	TiO ₂ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , CO ₂ (г)

В этой области температур на кривых DTA имеются дублетные экзотермические эффекты с максимумами соответственно при 375°C, 395°C. Первый пик дублет (375°C)

характеризует процесс окисления свободного углерода и этот процесс сопровождается уменьшением массы образцов соответственно на 3,75% (табл. 2). Второй пик при 395°C экзотермический дублет, по всей вероятности, относится к окислению карбидных соединений, т.к. начиная с этих температур происходит увеличение массы образцов.

Второй участок кривых TG дериватограмм находится в интервале температур 410-660°C и связан с увеличением массы образцов до 37,0%. На этом участке происходит окисление карбидных соединений на что указывают очень интенсивные экзотермические эффекты.

Особенностью дериватограммы карбидных соединений системы Ti-V_{0,9}Mo_{0,1}-C является присутствие одного интенсивного экзотермического эффекта при 520°C. Это указывает на то, что сложные карбиды (Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C, (V_{0,9}Mo_{0,1})₂C окисляются при одинаковой температуре.

Особенностью третьего участка кривой TG дериватограммы продукта системы Ti-V_{0,9}Mo_{0,1}-C является отсутствие термических физико-химических процессов. Поэтому третий участок кривой TG дериватограммы данной системы имеет прямолинейный характер.

Выводы

При электроискровом диспергировании электродной пары Ti-VyMoz в углеродсодержащей жидкой среде создается условие для синтеза многокомпонентного сложного карбида с ГЦК-решеткой. Содержание металлов в составе сложного карбида (Ti_xVyMoz)₂C зависит от соотношения металлов в сплаве VyMoz.

По данным дифференциально-термического анализа интенсивное окисление сложного карбида (Ti_{0,65}V_{0,31}Mo_{0,04})C происходит при 520°C.

Литература

1. Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабиров Р.Р., Антропова К.А. Карбиды некоторых переходных металлов. свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 305–322
2. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides. Journal of Alloys and Compounds. 2017, vol. 714, pp. 245–250.
3. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 209 с.
4. Холлек.Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник: - М.: Металлургия, 1988. - 319 с.
5. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Бишкек: КГНУ, 1995. - 187 с.
6. Асанов У.А. Физико-химические процессы в плазме искрового разряда, создаваемого в жидких диэлектриках. – Бишкек: Кыргызпатент, 2001. – 403 с.
7. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. – М.: Наука, 1976. – 326 с.