

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С., Жумаева А.Б.

**ТИТАН МЕНЕН МОЛИБДЕНДИ БИРГЕ ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ
МЕНЕН (Ti_xMo_y) C ТАТААЛ КАРБИДИН СИНТЕЗДӨӨ**

Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С., Жумаева А.Б.

**СИНТЕЗ СЛОЖНОГО КАРБИДА (Ti_xMo_y) C ПРИ СОВМЕСТНОМ
ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА**

T.A. Abdulazizov, A.S. Satyvaldiev, A.B. Zhumaeva

**SYNTHESIS OF COMPLEX CARBIDE (Ti_xMo_y) C IN THE JOINT ELECTRIC-SPARK
DISPERSION OF TITANIUM AND MOLYBDENUM**

УДК: 546.261

Электр учкундук дисперстөө методу менен (Ti_xMo_y)C татаал карбидин синтездөө мүмкүнчүлүгү рентген фазалык анализ методу менен аныкталган. Титан менен молибденди бирге гександа электр учкундук дисперстөө продуктысы эки фазадан турат. Параметри $a=4,315 \text{ \AA}$ болгон NaCl тибиндеги грандык борборлошкон кубдук торчого ээ титан менен молибдендин кубдук монокарбиддеринин катуу эритмеси (Ti_xMo_y)C негизги фаза болот. Татаал карбиддин торчосунун параметринин бул мааниси титан менен молибдендин кубдук монокарбиддеринин ортосунда курамы (Ti_{0,73}Mo_{0,27})C болгон орун алмашуу катуу эритмесинин пайда болушун далилдейт. Титан менен молибденди бирге гександа электр учкундук дисперстөө продуктынын экинчи фазасы молибдендин полукарбиди Mo₂C болот. 400°C аба атмосферасында ысыткандан кийин продуктынын фазалык курамы өзгөрбөйт. Бул татаал карбид менен молибдендин полукарбидинин абадагы кычкылтек менен кычкылданууга каршы туруктуулугун көрсөтөт.

Негизги сөздөр: карбиддердин катуу эритмеси, татаал карбид, титандын монокарбиди, молибдендин монокарбиди, электр учкундук дисперстөө, гексан.

Методом рентгенофазового анализа установлены возможности синтеза сложного карбида (Ti_xMo_y)C методом электроискрового диспергирования. Продукт совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена в гексане состоит из двух фаз. Основной фазой является твердый раствор кубических монокарбидов титана и молибдена (Ti_xMo_y)C, который имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl с параметром $a=4,315 \text{ \AA}$. Данное значение параметра решетки сложного карбида указывает на образование твердого раствора замещения между кубическими монокарбидами титана и молибдена с составом (Ti_{0,73}Mo_{0,27})C. Второй фазой продукта совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена в гексане является полукарбид молибдена Mo₂C с плотноупакованной гексагональной решеткой. После термической обработки в атмосфере воздуха при 400°C фазо-

вый состав продукта не изменяется, что указывает на устойчивость сложного карбида и полукарбида молибдена против окисления кислородом воздуха.

Ключевые слова: твердый раствор карбидов, сложный карбид, монокарбид титана, монокарбид молибдена, электроискровое диспергирование, гексан.

The method of X-ray phase analysis established the possibility of synthesis complex carbide (Ti_xMo_y)C by the method of electrospark dispersion. The product of joint electric-spark dispersion of titanium and molybdenum in hexane consists of two phases. The main phase is a solid solution of cubic monocarbides of titanium and molybdenum (Ti_xMo_y)C, which has a face-centered cubic lattice of the NaCl type with the parameter $a = 4.315 \text{ \AA}$. This value of the complex carbide lattice parameter indicates the formation of a solid substitution solution between cubic monocarbides of titanium and molybdenum with the composition (Ti_{0,73}Mo_{0,27})C. The second phase of the product of joint electric-spark dispersion of titanium and molybdenum in hexane is a Mo₂C molybdenum semicarbide with a close-packed hexagonal lattice. After heat treatment in an air atmosphere at 400°C, the phase composition of the product does not change, which indicates the stability of the complex carbide and molybdenum semicarbide against oxidation by air oxygen.

Key words: solid carbide solution, complex carbide, titanium monocarbide, molybdenum monocarbide, electrospark dispersion, hexane.

Молибден с углеродом образует две карбидные соединения Mo₂C и MoC, каждая из которых имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную «α» и высокотемпературную «β» [1]. При комнатной температуре устойчив только низкотемпературный полукарбид молибдена α-Mo₂C, для которого характерна орторомбическая кристаллическая решетка [1]. Высокотемпературный полукарбид молибдена β-Mo₂C характеризуется плотноупакованной гексагональной (ГПУ) решеткой [1]. Низкотемпературная модификация монокарбида молибдена α-MoC имеет ГПУ-решетку, а для высокотемпературного

монокристалла молибдена β -MoC характерна гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка типа NaCl [1].

Согласно диаграмме состояния [2] в системе Ti-C образуется только одно карбидное состояние, т.е. монокристалл титана TiC с ГЦК-решеткой.

В работе [3] авторами получены высокотемпературные модификации карбидов молибдена при электроискровом диспергировании молибдена в углеродосодержащих жидких средах.

На основе изучения продуктов совместного электроискрового диспергирования титана и ванадия в углеродсодержащих жидких средах методом рентгенофазового анализа установлены возможности образования твердого раствора монокристаллов титана и ванадия с кубической решеткой [4]. Поэтому целью данной работы является изучение возможности получения кубического сложного карбида $(Ti_xMo_y)C$ при совместном электроискровом диспергировании титана и молибдена.

Для получения сложного карбида на основе монокристаллов титана и молибдена методом электроискрового диспергирования использована лабораторная электроискровая установка с двумя электродами, а искровой разряд между электродами создается с помощью РС-генератора. Искровой разряд получен при

следующих электрических параметрах: емкость конденсатора $C=2$ мкФ и напряжение $U=220$ В. Энергии единичного искрового разряда составляет $E=0,05$ Дж.

Электроды приготовлены из металлического титана и молибдена в виде стержня с размерами 30x4x4 мм и 40x8x10 мм соответственно. Жидкой средой является гексан.

Полученные продукты совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена представляют собой твердые вещества, поэтому они отделялись от гексана на центрифуге, затем высушивались при 70-80°C в сушильном шкафу.

Для выяснения влияния температуры на фазовый состав продукта данный продукт был обработан в муфельной печи в атмосфере воздуха при 400°C в течение 30 минут.

Исходный и термообработанный продукт совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена изучен методом рентгенофазового анализа, а их дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3 с отфильтрованным медным излучением. Расчет дифрактограмм проводился по методике [5].

Дифрактограммы исходного и термообработанного продукта электроискрового диспергирования системы Ti-Mo в гексане представлены на рисунках 1, 2, а результаты их расчета - в таблицах 1, 2.

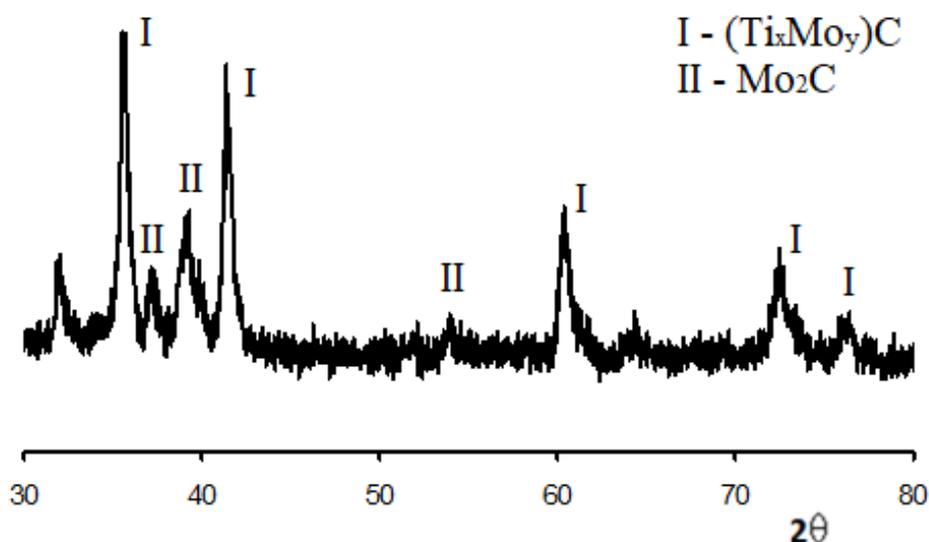


Рис. 1. Дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования системы Ti-Mo в гексане.

Результаты расчета дифрактограммы показывают, что продукт совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена в гексане состоит из твердого раствора кубических монокристаллов титана и молибдена $(Ti_xMo_y)C$, где x и y атомные доли титана и молибдена находящиеся в составе твердого раствора и высокотемпературной модифика-

ции полукристалла молибдена β -Mo₂C с плотноупакованной гексагональной решеткой (рис. 1, табл. 1). Твердый раствор монокристаллов имеет ГЦК-решетку типа NaCl с параметром $a=4,315$ Å, а полукристалл молибдена имеет следующие значения параметров решетки $a=3,018$ Å, $c=4,738$ Å. Эти значения параметров решетки указывают на образование полукристалла молибдена β -Mo₂C ($a=3,012$ Å, $c=4,736$ Å).

Результаты расчета дифрактограммы продукта электроискрового диспергирования системы Ti-Mo в гексане

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, Å	(Ti _x Mo _y)C		β-Mo ₂ C		
			hkl	a, Å	hkl	a, Å	c, Å
1.	100	2,4919	111	4,316			
2.	23	2,3681			002		4,736
3.	40	2,3003			101	3,018	4,739
4.	90	2,1571	200	4,314			
5.	8	1,7617			102	3,018	4,739
6.	44	1,5251	220	4,313			
7.	29	1,3012	113	4,315			
8.	15	1,2460	222	4,316			

Значение параметра решетки твердого раствора (Ti_xMo_y)C меньше параметра решетки карбида титана TiC (4,328 Å) и больше параметра решетки монокарбида молибдена β-MoC (4,281 Å). Что позволяет отнести данную фазу к твердым растворам замещения кубических монокарбидов титана и молибдена.

Предполагая, что монокарбид титана и монокарбид молибдена с кубической решеткой между собой образуют непрерывный ряд твердого раствора можно из зависимости параметра решетки твердого раствора (Ti_xMo_y)C от содержания компонентов оценить примерное содержание компонентов в составе синтезированного сложного карбида. Согласно этой зависимости полученный сложный карбид с параметром решетки a=4,315 Å состоит из 73% (моль) монокарбида титана и 27% (моль) монокарбида молибдена, т.е. состав данного сложного карбида можно показать в виде (Ti_{0,73}Mo_{0,27})C.

В работе [6] отмечается, что в системе Ti-Mo-C возможно образование твердого раствора монокарби-

дов титана и молибдена при очень высоких температурах, где существует кубическая модификация монокарбида молибдена.

Известно [7,8], что кубический монокарбид молибдена β-MoC характеризуется областью гомогенности от 39,7 ат. % C (при 2300°C до 43,0 ат.% C (при 2580°C) и может быть получен под действием высокого давления и температуры, а β-MoC можно сохранить очень быстрой закалкой и добавкой в качестве стабилизатора переходных металлов VI-группы.

Согласно литературным данным [9] при образовании твердых растворов между карбидами должны соблюдаться следующие условия: идентичность кристаллических решеток карбидов и близкое значение параметра их кристаллической решетки. При совместном электроискровом диспергировании титана и молибдена в гексане создается условие для образования монокарбидов соответствующих металлов с градиентрированной кубической решеткой типа NaCl с достаточно близким значением параметра решетки.

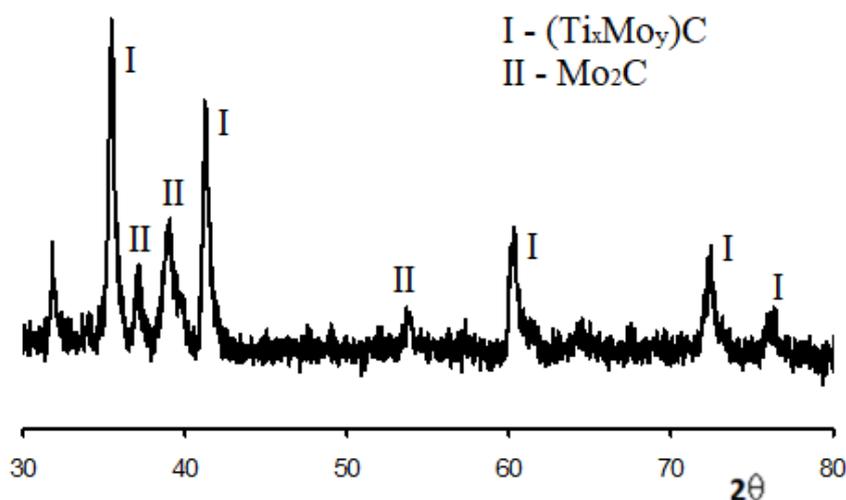


Рис. 2. Дифрактограмма термически обработанного при 400°C продукта электроискрового диспергирования системы Ti-Mo в гексане.

Для выяснения термической устойчивости карбидных фаз продуктов совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена в гексане данный продукт термически обработан в атмосфере воздуха при 400°C (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограммы термически обработанного при 400°C продукта электроискрового диспергирования системы Ti-Mo в гексане

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав				
	I	d, Å ⁰	(Ti _x Mo _y)C		β-Mo ₂ C		
			hkl	a, Å ⁰	hkl	a, Å ⁰	c, Å ⁰
1.	100	2,4925	111	4,317			
2.	25	2,3722			002		4,744
3.	37	2,3026			101	3,014	4,737
4.	73	2,1575	200	4,315			
5.	16	1,7550			102	3,014	4,737
6.	40	1,5269	220	4,318			
7.	32	1,3009	113	4,315			
8.	28	1,2454	222	4,314			

После термической обработки фазовый состав продукта совместного электроискрового диспергирования титана и молибдена не изменяется. Продукт также состоит из сложного карбида (Ti_xMo_y)C и полукарбида молибдена β-Mo₂C. Параметры решетки соответствующих карбидных соединений практически не изменяются. Отсюда можно предположить о том, что при термической обработке в атмосфере воздуха до 400°C сложный карбид (Ti_xMo_y)C и полукарбид молибдена Mo₂C устойчивы к окислению кислородом воздуха.

Таким образом, при электроискровом диспергировании системы Ti-Mo в гексане создается термодинамическое условие для синтеза бинарного сложного карбида (Ti_xMo_y)C, который представляет собой твердый раствор замещения кубических монокарбидов титана TiC и молибдена β-MoC, устойчивого при термической обработке в атмосфере воздуха до 400°C.

Литература:

1. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. - М.: Атомиздат, 1970. - 233 с.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. - М.: Металлургия, 1987. - 216 с.

3. Сатывалдиев А., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. - Б.: КГНУ, 1995. - 187 с.
4. Абдулазизов Т.А., Абдуллаева О.Р. Синтез твердых растворов монокарбидов титана и ванадия в условиях электроискрового диспергирования / Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана», №11. - Бишкек, 2017. - С. 6-8.
5. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. - М.: Наука, 1976. - 326 с.
6. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. - М.: Металлургия, 1988. - 319 с.
7. Kayl G. Face-centred cubic Molybdenum Monocarbide // Nature, 1962, vol. 195. - P. 1195-1196.
8. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В., Шабанова Г.В. Стабилизация высшего карбида молибдена переходными металлами IV-VI групп периодической системы // Неорганические материалы, 1974, №7. - С. 1249-1252.
9. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпар В.С. Физическое материаловедение карбидов. - М.: Металлургия, 1976. - 455 с.

Рецензент: к.хим.н., доцент Жаснакунов Ж.К.