

Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода

Ю. Л. Крутский, А. Г. Баннов, Е. В. Антонова, В. В. Шинкарев,
Е. А. Максимовский, А. В. Ухина, Е. А. Соловьев, Т. М. Крутская,
А. А. Разумаков, Д. Д. Головин, О. В. Нецкина

Исследованы процессы синтеза высокодисперсного порошка карбида титана, полученного карботермическим восстановлением диоксида титана нановолокнистым углеродом в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Изучены характеристики карбида титана методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектральным флуоресцентным методом, сжиганием образца в токе кислорода с последующим определением общего углерода по CO_2 , сканирующей электронной микроскопией с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), проведены синхронный термический и пикнометрический анализы. Полученный материал представлен одной фазой — карбидом титана и состоит из частиц размером в основном от 1 до 6 мкм. Удельная поверхность материала составляет 1,6 – 2,0 $\text{м}^2/\text{г}$. Окисление синтезированного карбида начинается при ~ 450 °С. Определены оптимальные параметры процесса синтеза: массовое соотношение TiO_2/C по стехиометрии на карбид TiC , температура процесса 2000 – 2100 °С в течение 2 ч.

Ключевые слова: карбид титана, нановолокнистый углерод, карботермическое восстановление.

The results of a study of the synthesis of titanium carbide fine powders and its characteristics investigation are presented in the article. Titanium carbide was obtained by carbothermic reduction of titanium dioxide with nanofibrous carbon in a furnace with a graphite resistance heater. The presence of titanium carbide in the samples was identified by X-ray diffraction. The titanium content and amount of impurities were found by X-ray fluorescence spectroscopy. The total content of carbon in the samples obtained was determined using burning of the sample in a stream of oxygen, followed by determination of CO_2 amount. Particle shape and particle size of the titanium carbide samples were determined by scanning electron microscopy with a local energy-dispersive x-ray microanalysis. Specific surface area, pore volume and pore diameter were determined by BET method. Also, the density of TiC samples was determined. Thermooxidation stability of TiC was determined using synchronous thermal analysis. The resulting material contained a single phase — titanium carbide, that represented particles with a size of 1 – 6 μm . The specific surface area of the samples varied in a range of 1.6 – 2.0 m^2/g . As-received carbide started to oxidize at ~450 °C.

Keywords: titanium carbide, nanofibrous carbon, carbothermal reduction.

Введение

В системе титан – углерод существует одно соединение — карбид титана $\text{TiC}_{(1-x)}$ с широкой областью гомогенности (от ~ 22 до 50 ат. % C) [1]. Наиболее часто используют карбид титана состава близкого к TiC [2]. Этот карбид, благодаря высоким значениям твердости и теплопроводности, химической инертности в агрессивных средах, полупроводниковым свойствам, применяют в твердых

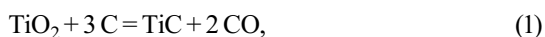
сплавах, карбидостаях, авиационной и ракетной технике, как материал электро- и радиотехнического назначения, а также как абразивный материал [3].

Получение этого соединения возможно синтезом из элементов (самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [4]. Особенностью этой реакции является ее высокое тепловыделение (на уровне 3000 кДж/кг [3]), поэтому к шихте из титанового порошка и сажи добавляют инертный разбавитель. Полученный продукт пред-

ставляет собой спеченную массу, которую необходимо подвергать измельчению. Средний размер частиц составляет 56 мкм. Для разделения порошка на фракции применяется жидкостная классификация. Самая мелкая получаемая фракция 3/0 мкм.

В [5] карбид титана получают гидридно-кальциевым методом. В качестве реагента-восстановителя используют гидрид кальция CaH_2 , в качестве углеродсодержащего материала — карбид кальция CaC_2 . Оба эти реагента потенциально взрывоопасны. Образовавшийся карбид титана необходимо отмыть от другого продукта реакции — оксида кальция.

При газофазном синтезе карбид титана обычно получают в виде покрытий. Препаратором титана является его галогенид [2, 3]. Производительность газофазных процессов сравнительно невелика. По этим причинам получение карбида титана в порошкообразном виде обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления диоксида титана [2]:



причем в качестве углеродного материала (являющегося в данном случае как восстановителем, так и карбидообразующим элементом) чаще всего используется ламповая сажа с удельной поверхностью 14 – 18 м²/г [6].

Таким образом, сведения о влиянии вида карбидообразующего углеродного материала на параметры синтеза и, в особенности, на характеристики тугоплавких карбидов в литературе ограничены. В частности, совершенно отсутствует информация об использовании нановолокнистого углерода (НВУ) для синтеза карбида титана. В то же время имеются сведения о возможности использования НВУ для получения высокодисперсного карбида бора [7].

Цель данной работы — исследование процесса синтеза карбида титана карботермическим методом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала НВУ, а также изучение некоторых характеристик продуктов реакции.

Методика экспериментов

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовали гранулированный НВУ, полученный каталитическим пиролизом метана [8] (рис. 1), с размером гранул в диапазоне 4 – 8 мм. Гранулы НВУ образованы плотно переплетенными волокнами с диаметром 10 – 100 нм.

Содержащиеся примеси в НВУ представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni/10 %

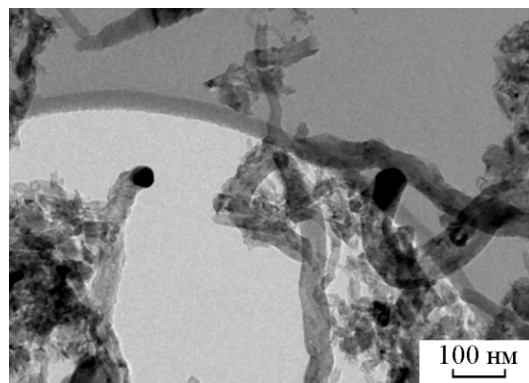
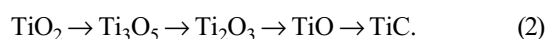


Рис. 1. Микроструктура НВУ.

Al_2O_3) и их содержание не превышает 1 масс. %. Гранулы сравнительно легко растираются в порошок. Его удельная поверхность находится на уровне ~140 м²/г, то есть существенно выше, чем у ламповой сажи [6].

Для приготовления шихты использовали диоксид титана (ТУ 6-09-3811-79) и НВУ (растертый в порошок и просеянный через сито — 100 мкм). Шихту готовили по стехиометрии для реакции (1). Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 1 атм.), рассчитанная по справочным данным [2, 9], для этой реакции составляет 1214 °С. Однако следует принимать во внимание, что процесс карботермического восстановления оксида титана протекает через образование промежуточных низших оксидов по следующей схеме [10]:



Низшие оксиды титана термодинамически более стабильны по сравнению с высшим оксидом TiO_2 [9], поэтому для полноты протекания реакции температура должна быть значительно выше 1214 °С.

Эксперименты были проведены при следующих температурах, °С: 1800 (образец №1), 1900 (образец №2), 2000 (образец №3), 2100 (образец №4) и 2200 (образец №5). Поскольку температура плавления карбида титана составляет ~3260 °С [1], он заведомо должен получаться в порошкообразном состоянии.

Эксперименты по синтезу карбида титана проводили в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Шихту массой 50 – 60 г помещали в графитовые тигли, так как они совместно с нагревателем создают в печном пространстве при температурах синтеза восстановительную атмосферу из азота и монооксида углерода. Время процесса синтеза во всех случаях составляло 2 ч.

Оценку степени прохождения реакции проводили взвешиванием шихты и продуктов реакции и

сопоставлением экспериментальных данных с расчетными.

Продукты реакции исследовали РФА на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$).

Содержания титана и примесей в полученных образцах определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant^x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание элементов с малой атомной массой (по фтор включительно) на этом анализаторе не определяется.

Содержание общего углерода выполняли по CO_2 сжиганием навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы "LECO".

Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultraruspometer 1200 е.

Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N производства фирмы "Hitachi", оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы "Oxford Instruments". Микроструктура поверхности образцов была получена в режиме низкого вакуума детектором обратно-рассеянных электронов.

Определение текстурных характеристик образцов проводили по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, полученных на приборе Quantachrom NOVA 2200е в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995. Удельную поверхность рассчитывали по многоточечному методу БЭТ.

Величину среднего размера частиц [нм] определяли по формуле:

$$\Delta = \frac{1000 \cdot 6}{S\rho}, \quad (3)$$

где S — удельная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{г}$, ρ — плотность частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе и в окислительных средах. Поэтому стойкость их к воздействию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность полученных карбидов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление образцов в атмосфере кислорода и аргона при нагревании до температуры 1100 °С со скоростью 20 К/мин и выдерживании при температуре 1100 °С в течение 3 ч для полноты реакции окисления. Термоокислительную стабильность анализировали по данным

термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Расчетная убыль массы (в предположении, что оксид титана, а также НВУ содержат по 1 масс. % примесей) составляет для реакции (1) 47,8 %. По результатам экспериментов для образцов №1 – 5 убыль массы, составила в %: 43,2; 45,2; 47,4; 47,5 и 47,5, соответственно. Таким образом, при температурах процесса ниже 2000 °С реакция карбидообразования проходит не до конца. Образец №5, полученный при температуре 2200 °С, спекся в процессе синтеза. Измельчение данного образца было достаточно трудоемким. Стоит отметить, что одной из основных целей данной работы было получение порошкообразного карбида титана, который не нужно будет подвергать дополнительному измельчению. По этим причинам в дальнейшем детально изучали характеристики только тех образцов, которые были получены при 2000 и 2100 °С (образцы №3 и 4).

Дифрактограммы образцов №3 и №4 (рис. 2) практически идентичны, на них присутствуют рефлексы карбида TiC.

Результаты элементного анализа образцов приведены в табл. 1. Примесями (на уровне следов) являются элементы с атомной массой больше, чем у фтора: Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, K, Cr, Zr. Количество

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов карбида титана

Образец	Содержание, масс. %		
	Ti	Примеси	C*
№3	79,49	0,69	19,57
№4	79,42	0,71	19,76

C* — общий углерод.

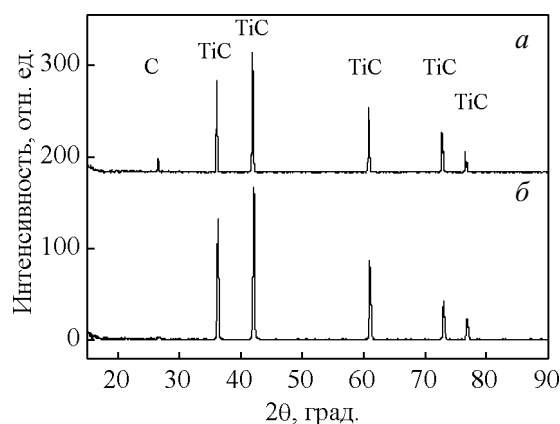


Рис. 2. Дифрактограммы образцов карбида титана: а — № 3, б — № 4.

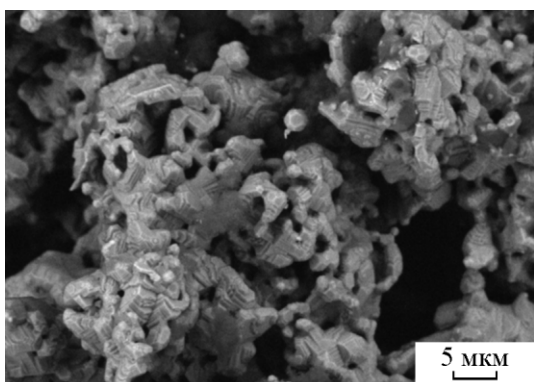


Рис. 3. РЭМ-снимки TiC (образец №4).

примесей в образцах практически одинаковое и составляет 0,69–0,71 масс. %. Как видно из таблицы, образцы достаточно схожи между собой по содержанию титана и общего углерода.

Плотность образцов карбидов составляет, г/см³: №3 — 4,83; №4 — 4,85. Эти значения довольно близки к приведенным в справочной литературе для карбида титана ($\rho = 4,93 \text{ г/см}^3$) [1].

Анализ микроструктур РЭМ показал, что форма и размер частиц в данном случае практически не зависят от температуры синтеза (2000 или 2100 °С). Типичная микроструктура (образец №4) приведена на рис. 3.

Частицы карбида титана агломерированы, имеют удлиненную форму. На плоскостях частиц видны “ступеньки” — свидетельство послойного роста кристаллов. Длина частиц составляет преимущественно 4–6 мкм, диаметр — 1–2 мкм.

По результатам энергодисперсионной спектроскопии в образцах карбидов присутствуют преимущественно титан, углерод и в незначительных количествах кислород; наличие азота ни в одном из образцов не зафиксировано.

Результаты исследования текстурных характеристик образцов карбида приведены в табл. 2.

При нагреве карбида титана в кислороде термодинамически наиболее вероятно протекание следующей реакции [12]:

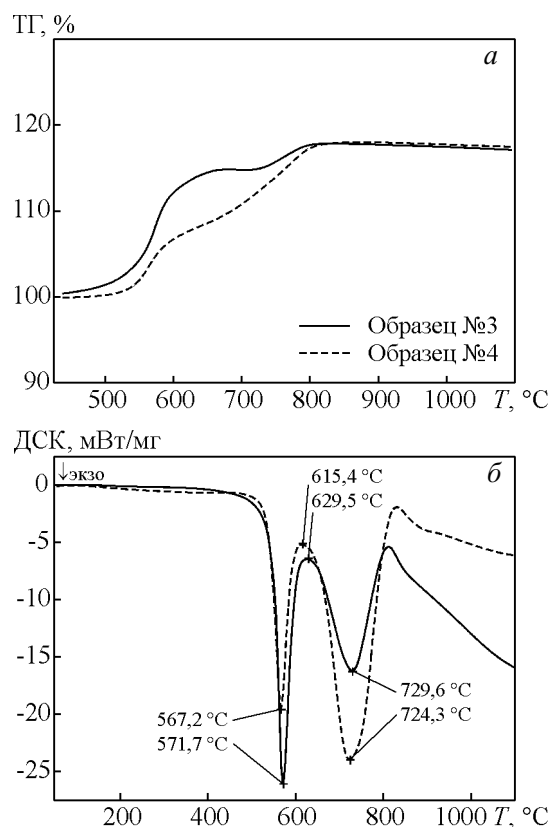
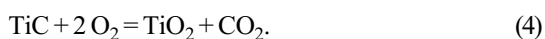


Рис. 4. ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) образцов TiC.

Считается, что окисление карбида титана, имеющего широкую область гомогенности, сопровождается растворением в его решетке кислорода с образованием твердого раствора переменного состава [13]. Из литературных данных известно, что СВС-порошок карбида титана фракции +50–125 мкм полностью окисляется на воздухе при температуре 900 °С в течение 1 ч [14].

Результаты ТГ и ДСК анализов приведены на рис. 4. Термограммы образцов №3 и №4 практически идентичны.

Результаты ДСК для карбида титана свидетельствуют о наличии двух экзотермических эффектов с максимумами, °С: при 572 и 730 (образец №3), а также при 567 и 724 (образец №4). Первый пик для обоих образцов явно связан с окислением свободного углерода. На линиях ТГ при этом убыли массы не

Таблица 2

Некоторые текстурные характеристики образцов карбида титана

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Расчетный средний размер частиц, нм	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
№ 3	2,0	621	0,009	18,8
№ 4	1,6	776	0,008	18,9

наблюдается, что свидетельствует о крайне малом содержании этой примеси в обоих образцах. Второй пик указывает на окисление карбида титана. Прибыль массы при окислении образцов (линии ТГ) начинается с температуры ~450 °С и по достижении 1100 °С составляет 17,02 % (образец №3) и 17,32 % (образец №4). Поскольку расчетная прибыль массы при полном окислении чистого карбида титана по реакции (4) составляет 33,33%, можно сделать вывод, что синтезированный этим способом карбид титана до температуры 1100 °С окисляется частично. Возможная причина — образование при его окислении оксикарбида титана TiC_xO_y переменного состава.

Сравнение полученных данных по окисляемости карбида титана с литературными данными подтверждает общеизвестное мнение о том, что свойства тугоплавких карбидов зависят от методов их получения [15].

По совокупности результатов по убыли массы в ходе реакции, элементного и термогравиметрического анализа содержание примесей (элементы с атомной массой больше фтора и непрореагировавшие реагенты) в карбиде титана можно оценить на уровне 1,5 масс. %.

Выводы

Исследован процесс синтеза высокодисперсного порошка карбида титана карботермическим восстановлением оксида с использованием нановолокнистого углерода в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение TiO_2/C по стехиометрии на карбид TiC , температура процесса 2000 – 2100 °С в течение 2 часов.

Полученный продукт однофазный, содержат только карбид титана с незначительным количеством примесей (не более 1,5 %).

Значения пикнометрической плотности образцов синтезированного карбида титана практически соответствуют приведенным в справочной литературе. Частицы карбида титана имеют продолговатую форму длиной 4 – 6 мкм и диаметром 1 – 2 мкм.

Удельная поверхность порошков составляет 1,6 – 2,0 м²/г, удельный объем пор — 0,008 – 0,009 см³/г и средний диаметр пор — ~19 нм. Окисление карбида титана начинается при ~450 °С. При достижении температуры 1100 °С карбид титана окисляется частично.

НВУ, имеющий низкое содержание примесей, может быть эффективно использован для синтеза тугоплавкого соединения — карбида титана.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0447.

Литература

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976, 560 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986, 928 с.
3. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987, 216 с.
4. Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Технологія карбида титана. Сборник: Процессы горения в химической технологии и металлургии, Черноголовка, 1975, с. 136 – 141.
5. Алымов М.И., Шустов В.С., Жигунов В.В., Касимцев А.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе. Российские нанотехнологии, 2011, т. 6, № 1 – 2, с. 122 – 127.
6. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия, 1972, 432 с.
7. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода. Российские нанотехнологии, 2013, № 3 – 4, с. 22 – 27.
8. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition. Carbon, 1999, v. 37, p.1239 – 1246.
9. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978, 472 с.
10. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. Под ред. В.П. Елютина. М.: Металлургия, 1976, 360 с.
11. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Ч.1. пер. с англ. М.: Мир. 1988, 558 с.
12. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Справочник. Киев: Наукова думка, 1971, 220 с.
13. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. Справочник. М.: Металлургия, 1978, 112 с.
14. Комратов Г.Н. Кинетика окисления на воздухе СВС-порошков карбида титана и двойного карбида титана и хрома. Порошковая металлургия, 1993, № 6, с. 51 – 54.
15. Самсонов Г.В. Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974, 456 с.

Статья поступила в редакцию 28.05.2013 г.

Крутский Юрий Леонидович — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), кандидат технических наук, доцент, специалист в области технологии тугоплавких соединений. E-mail: j_krutskii@rambler.ru.

Баннов Александр Георгиевич — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), кандидат технических наук, доцент, специалист в области углеродных наноматериалов. E-mail: bannov_a@mail.ru.

Антонова Елена Владимировна — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), аспирант, инженер, специалист в области технологии тугоплавких соединений. E-mail: transtu@ngs.ru.

Шинкарев Василий Викторович — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), кандидат технических наук, доцент, специалист в области катализа и текстурных исследований. E-mail: blackjack@ngs.ru.

Максимовский Евгений Анатольевич — Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Ухина Арина Викторовна — Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), инженер, специалист в области рентгеновской дифракции и транспортных свойств твердых тел. E-mail: a.uhina@ngs.ru.

Соловьев Евгений Алексеевич — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), кандидат технических наук, доцент, специалист в области водородной энергетики. E-mail: easoloviov@mail.ru.

Крутская Татьяна Михайловна — Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (г. Новосибирск), кандидат химических наук, доцент, специалист в области синтеза адсорбентов. E-mail: j_krutskii@rambler.ru.

Разумаков Алексей Александрович — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), лаборант, специалист в области материаловедения. E-mail: mm@mail.fam.nstu.ru.

Головин Дмитрий Дмитриевич — Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), лаборант, специалист в области материаловедения. E-mail: mm@mail.fam.nstu.ru.

Нецкина Ольга Владимировна — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области катализа. E-mail: netskina@catalysis.ru.