

bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

15. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

16. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики. / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана ; 2-е изд. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.■

Получено 19.06.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2015 г.

К. т. н. **С. П. Богданов** (✉)

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 66-996.4:661.882

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

Представлены результаты синтеза карбида титана путем взаимодействия металлического титана с сажей, графитом, алмазом и бутаном в присутствии паров йода. Показано, что йод значительно снижает энергию активации реакции карбидообразования. Установлено, что TiC стехиометрического состава может быть получен при температуре 400 °С. Синтезированы порошки карбида титана с размером блоков от 19 до 30 нм.

Ключевые слова: карбид титана, порошки, йодный транспорт.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана широко используется в керамических и металлокерамических высокотемпературных материалах. Являющийся перспективным материалом для высокотемпературной электроники карбид титана нашел применение в качестве проводящей фазы в керметных резистивных пленках для интегральных схем. Разнообразные требования к свойствам со стороны потребителей, а также широкая область гомогенности TiC и сравнительно дорогостоящее сырье привели к появлению большого числа методов производства различных материалов из карбида титана [1].

Основные методы получения порошков карбида титана можно разделить на три группы:

- восстановление TiO₂,
- синтез из порошка металлического титана,
- синтез из галогенидов титана.

Более 80 % карбида титана в промышленности получают из диоксида титана. В основном это связано со сравнительно низкой стоимостью и доступностью TiO₂. Получение карбида титана

на из диоксида титана протекает в несколько стадий: TiO₂→Ti₃O₅→Ti₂O₃→TiO→Ti→TiC. В вакууме реакция начинается при 800 °С и быстро протекает при 1200–1400 °С. Для получения товарного продукта проводят выдержку при 1900 °С в течение 0,5 ч. Однако производство TiC в вакууме — малопродуктивный процесс.

В атмосфере аргона добиться степени превращения титана в карбид, близкой к единице, можно при 1900 °С. Снизить температуру полного удаления кислорода можно, уменьшая давление образующегося в реакторе СО, например в потоке инертного газа [1].

Для получения TiC с высоким содержанием связанного углерода при карбидизации TiO₂ рекомендуется использовать сажу марок ПМ-15 и ТГ-10, которые проявляют одинаковую активность на всех стадиях получения TiC из TiO₂. Отмечается, что другие углеродные материалы (сажа марок ПМ-50 и ПМ-100, ацетиленовая, графит) активны только на ранних стадиях процесса и содержание связанного углерода в TiC в этом случае ниже [2]. Несмотря на высокую степень превращения TiO₂ в TiC, значительное содержание связанного углерода и низкое свободное, полученные порошки TiC содержат 2–5 % кислорода [1], что является недостатком метода.



С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Производство карбида титана из смеси порошка металлического титана с сажей в зависимости от технологических условий может осуществляться несколькими способами: прямым синтезом без плавления титана, псевдоплавлением, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Прямой синтез обычно осуществляется в лабораторных условиях с целью получения карбида титана с заданным содержанием связанного углерода при минимальном содержании свободного углерода и кислорода. Карбидизацию проводят в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па, а для получения карбида титана стехиометрического состава требуется шихта с содержанием титана сверх стехиометрического соотношения Ti и C в карбиде титана для компенсации его потерь вследствие испарения. Высококачественный карбид титана может быть получен уже при 1600 °С [1].

Псевдоплавленный карбид титана получают при взаимодействии расплавленных частиц титана с сажей. Процесс проводят в две стадии: медленный подъем температуры до 900 °С и затем выдержка в зоне с температурой 2050 °С в течение 25 мин [1].

Реакцию образования карбида титана методом СВС [3] проводят с использованием брикетированной смеси титана и сажи, разбавленной (15 %) конечным продуктом. Предпочтительно использовать вакуум. Реакция горения протекает в узкой зоне, перемещающейся по брикету за счет теплопередачи. В зависимости от соотношения Ti и C в смеси температура изотермического горения процесса колеблется в пределах 1700–3000 °С [4]. Для зажигания реакции обычно применяют электрический поджиг (температура более 1000 °С), но могут быть использованы и химические воспламенительные смеси (например, смесь $3Al + 3Ti + V_4C$ с температурой воспламенения 660 °С) [5]. Для надежного инициирования реакции смесь реагентов рекомендуется подогреть до 200 °С [5]. По данным динамического рентгенофазового анализа, фаза TiC формируется очень быстро (около 80 мкс) при 1646 К [6]. Качество полученного продукта существенно зависит от размера и формы частиц исходного титана. При размере частиц менее 60 мкм увеличивается газовыделение, а при размере более 120 мкм сложно приготовить однородную смесь титана и сажи. Лучшее всего подходят пористые порошки титана, полученные по гидридно-кальциевому методу. От марки сажи зависят скорость горения и полнота реакции. С увеличением удельной поверхности сажи скорость горения падает [1].

Получить карбид титана можно из галогенидов титана. В качестве галогена титана, как правило, используют $TiCl_4$ или TiI_4 , а углеродсодержащие компоненты могут представлять различные углеводороды, фенолы и т. д. Наиболее

часто применяют CH_4 , C_2H_4 , CCl_4 и C_6H_6 . Чаще всего при производстве порошка карбида титана используют смесь $TiCl_4 + CH_4 + H_2$.

Для образования карбида титана необходимо вести процесс в широкой области температур — от 1200 до 15000 °С. Наиболее распространен плазмохимический вариант технологического оформления этого метода, оптимальной является температура около 2900 °С [1].

Плазмохимическим методом получают ультрадисперсные порошки карбида титана с уникальными свойствами. Плазмохимический синтез обеспечивает высокую производительность процесса, так как в условиях низкотемпературной плазмы реакция образования карбида титана протекает практически мгновенно (10^{-2} – 10^{-6} с). К преимуществам этого метода относятся простота схемы процесса и возможность создания замкнутых циклов.

Плазмохимический синтез технологически сложен (очень высокие температуры синтеза, значительная реакционная способность и токсичность галогенов титана), поэтому его использование не всегда оправдано при производстве карбида титана.

В результате предыдущих исследований [7–11] было обнаружено, что присутствие паров йода способно значительно снизить температуру химического взаимодействия титана с рядом веществ, в том числе углеродсодержащими. Причем количество йода, оказывающего существенное влияние на процесс, очень незначительно, что согласуется с результатом работы [12]. Авторы статьи [12] изучали образование пленки TiC на графите при 1000 °С, используя смесь титана с йодом. Скачкообразное увеличение толщины образующейся карбидной пленки происходило при 0,005 мас. %-ном содержании йода в смеси с Ti.

Цель настоящей работы — изучить образование карбида титана при взаимодействии порошка металлического титана с различными углеродистыми материалами в присутствии паров йода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ в работе использовали порошок титана с размером зерен 5–35 мкм, металлический йод и несколько углеродных материалов. Источниками углерода служили:

- технический углерод марки ПМ-75 (печная сажа), высокодисперсный материал с удельной поверхностью 75 м²/г, рентгеноаморфный;
- электродный графит марки ЭГ-0, обладающий высокоупорядоченной кристаллической структурой. Порошок в виде поликристаллических зерен размером до 200 мкм получен помолем и рассевом графитовых электродов;
- чешуйчатый графит (ЧГ), материал в виде

пластинчатых монокристалльных зерен со средним размером 0,5 мкм (размер частиц в образце от 20 мкм до 2 мкм). Имеет совершенное кристаллическое строение и низкую реакционную способность;

- детонационный наноалмаз (ДНА), синтезированный методом взрыва смеси тротила с гексогеном при недостатке кислорода. Представляет собой поликристаллические зерна размером 0,8–1,0 мкм, состоящие из кристаллитов размером 6 нм;

- микропорошок синтетического алмаза марки АСМ 3/1, синтезированный при сверхвысоком давлении кристаллизацией из раствора углерода в металлическом расплаве. Преимущественно состоит из монокристалльных зерен и сростков, основная фракция от 1 до 3 мкм, кристаллическая структура совершенная;

- газообразный бутан C_4H_{10} технической чистоты.

Выбор углеродных материалов был обусловлен желанием максимально расширить диапазон их реакционной способности за счет различия удельной поверхности, совершенства кристаллической структуры и термодинамической устойчивости углеродной фазы.

Предварительные расчеты с помощью программы «Thermain» показали, что при любой температуре в диапазоне 20–1000 °С устойчивой фазой в системе Ti–C является карбид титана TiC. Другие возможные карбиды (например, присутствующие в картотеке ICDD PDF: TiC_8 , $Ti_2C_{0,06}$, $TiC_{0,59}$) не рассматривались, так как сведения об их термодинамических параметрах отсутствуют. Таким образом, из термодинамических расчетов следует, что описанные в литературе высокотемпературные (выше 1600 °С) параметры получения карбида титана являются следствием не термодинамических, а кинетических ограничений использованных методов.

Расчет равновесия в тройной системе Ti–I–C по программе «Thermain» в диапазоне температур от 100 до 1000 °С при атмосферном и избыточном до 0,1 МПа давлении представлен на рис. 1. В области избытка титана термодинамическое преимущество имеет йодид титана TiI. Изменение температуры и давления влияет на фазовое состояние TiI_4 и равновесные давления паров присутствующих фаз, но не изменяет общий вид диаграммы.

Синтез карбида титана проводили в кварцевом реакторе, заполненном аргоном. Готовили смесь титана с порошком углеродистого материала в мольной пропорции 1:1. Реакционную смесь и навеску йода не более 1 мас. % помещали в реактор, реактор вакуумировали и затем заполняли аргоном. Давление атмосферы в холодном реакторе 0,12–0,14 МПа. Затем реактор помещали в печь, предварительно разогретую

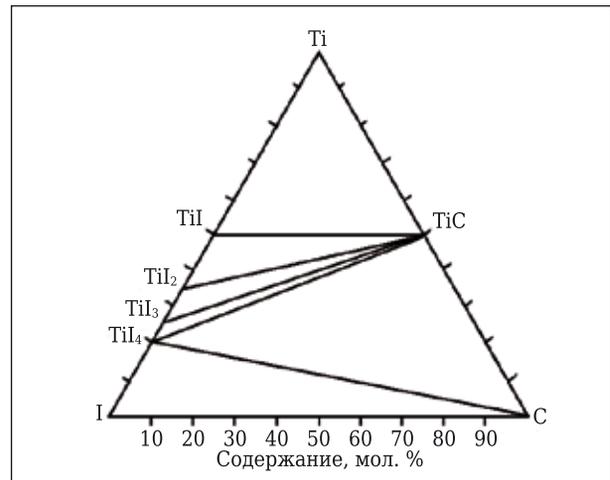


Рис. 1. Тройная диаграмма системы Ti–I–C (температура $T = 100 \div 1000$ °С, давление $P = 0,1 \div 0,2$ МПа)

до заданной температуры. Измерения температуры непосредственно в реакторе показали, что после установки загруженного реактора в печь температура в нем поднимается до температуры печи за 2–3 мин. Реактор выдерживали в печи заданное время, поддерживая в нем давление 0,15–0,18 МПа, после чего вынимали реактор из печи, после его охлаждения извлекали продукты реакции.

От представленной выше схемы отличались опыты по синтезу с использованием бутана. В этом случае в реактор загружали порошок титана и навеску йода. После вакуумирования реактор заполняли бутаном, давление поддерживали так же, как в предыдущих опытах.

Синтезированные образцы анализировали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF.

Предварительные эксперименты без добавления йода показали, что при выдержке смеси порошков различных форм углерода с металлическим титаном в течение 2 ч при температуре до 800 °С взаимодействия углерода любой формы с титаном не наблюдается. При 900 °С наблюдалось появление на рентгенограмме карбида титана, количество которого заметно росло при 950 °С (рис. 2). Но ни в одном опыте (температуру поднимали до 1000 °С) полного превращения $Ti \rightarrow TiC$ не произошло.

Совершенно другой характер взаимодействия наблюдается при добавлении в реактор небольшого количества йода. Взаимодействие титана с сажей ПМ-75 достаточно надежно и воспроизводимо фиксируется уже при 300 °С.

Если температура в печи 400 °С и выше, то практически весь металл превращается в карбид (рис. 3). Обнаружено, что в этих условиях взаимодействие происходит в режиме СВС.

Через 5–15 с после прогрева реактора до 400 °С часть загруженной смеси саморазогревалась до свечения (не ниже 800–900 °С). Затем зона синтеза в течение 2–5 с перемещалась через весь объем реактора. После прохож-

дения зоны синтеза температура падала (свечение прекращалось). Рентгеновские спектры продуктов реакции подтверждают образование значительного количества TiC уже через 10 с от начала процесса (рис. 4). Длительная выдержка реактора в печи приводит к нестабильному результату — обнаружено, что выход карбида титана прямо не зависит от продолжительности выдержки. Вероятно, степень превращения в большей степени, чем временем выдержки, определяется условиями непосредственного контакта частиц исходных порошков: площадью соприкосновения, плотностью загрузки, условиями теплопередачи.

Использование различных источников углерода показало, что минимальная температура начала образования карбида зависит от природы и структуры углеродистого материала (см. таблицу). Примеры рентгенограмм продуктов синтеза при 700 °С показаны на рис. 5.

Видно, что материалы с низкой удельной поверхностью и совершенной кристаллической решеткой — чешуйчатый графит, зерно алмаза АСМ 3/1 — обладают самой низкой реакционной способностью. Как и следовало ожидать, для материалов в одинаковой аллотропной модификации активность тем выше, чем более дефектна кристаллическая решетка и меньше размер зерен.

Для получения карбида титана при использовании в качестве источника углерода бутана необходимо в реакторе поддерживать температуру, достаточную для его пиролиза. Установлено, что даже при 950 °С в течение 2 ч только половина исходного титана превращается в карбид. С учетом высокой активности выделяющегося при пиролизе углерода и результатов предыдущих опы-

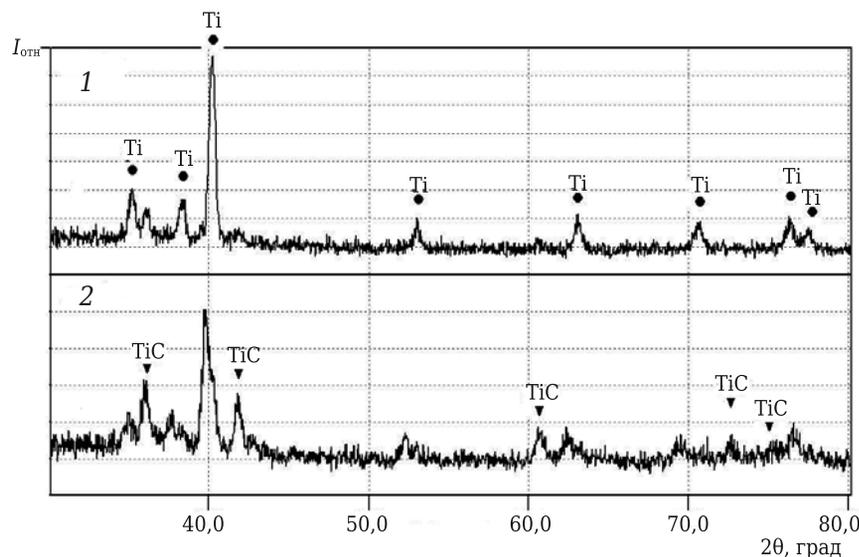


Рис. 2. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПМ-75 в течение 2 ч в опытах без добавления йода: 1 — T = 900 °С; 2 — T = 950 °С

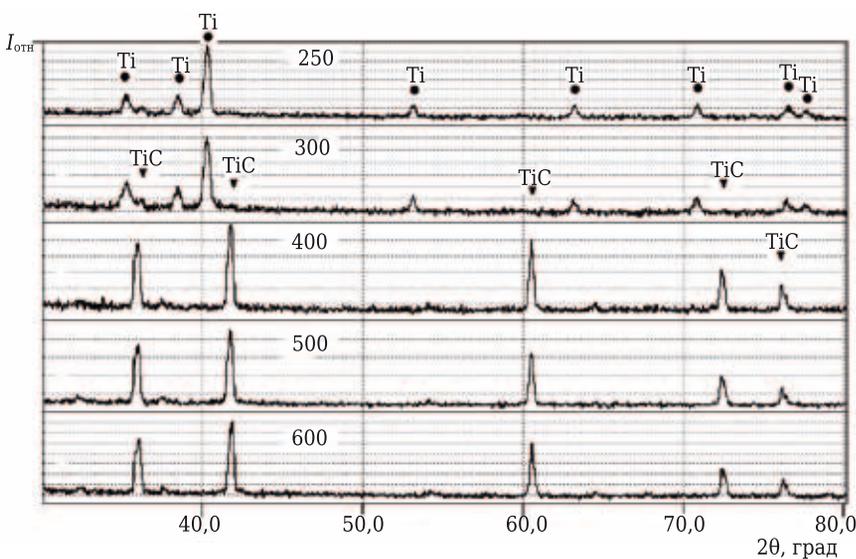


Рис. 3. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПМ-75 в течение 1 ч при различных температурах, указанных на кривых, °С

Результат использования различных источников углерода при синтезе TiC в зависимости от температуры (время выдержки 2 ч)

Углеродный материал	Взаимодействие TiC с C при температуре в печи*, °С								
	250	300	400	500	600	700	800	900	950
ПМ-75	-	±	+	+	+	+	+	+	+
ЭГ-0					-	±	±	±	
ЧГ						-	±		
ДНА				+	+	+	+	+	
АСМ 3/1				-	-	±	±		

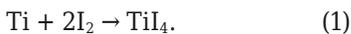
*«-» — взаимодействия нет, «+» — образуется TiC, «±» — реакция идет, но полного превращения не достигнуто.

тов использования твердых источников углерода можно утверждать, что в этом случае скорость процесса в целом лимитируется разложением бутана или реакция переходит в диффузионный режим из-за быстрого образования плотного слоя карбида на поверхности частиц титана.

Было обнаружено образование блестящего плотного осадка на стенках реактора. Осадок легко отслаивался в виде чешуек. Рентгенофазовый анализ осадка (рис. 6) показал, что в нем, кроме аморфизированного пиролизованного углерода и TiC, имеется карбид титана состава TiC₈.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам работы можно представить следующий механизм взаимодействия титана с углеродом в присутствии паров йода. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [9], но активно реакция протекает при температуре около 200 °С:



До 377 °С йодид TiI₄ представляет собой жидкость [9]. Реакция между TiI₄ и углеродом, как показывают термодинамические расчеты, невозможна. Выше этой температуры происходит испарение йодида титана [13]. Пары йодида титана, реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием TiI₃, а затем TiI₂. В свою очередь, термодинамика разрешает этим йодидам вступать во взаимодействие с углеродом по схемам:



Взаимодействие приводит к образованию TiC с выделением большого количества энергии, и реакция переходит в режим СВС. Зажигание реакции начинается при температуре

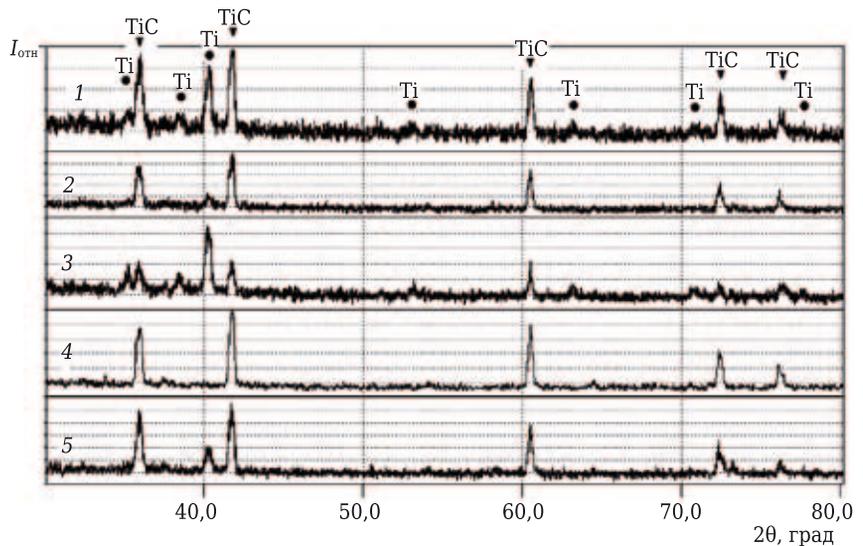


Рис. 4. Спектры продуктов взаимодействия Ti с сажей ПИМ-75 при 400 °С и различном времени выдержки в печи: 1 — 10 мин; 2 — 30 мин; 3 — 1 ч; 4 — 2 ч

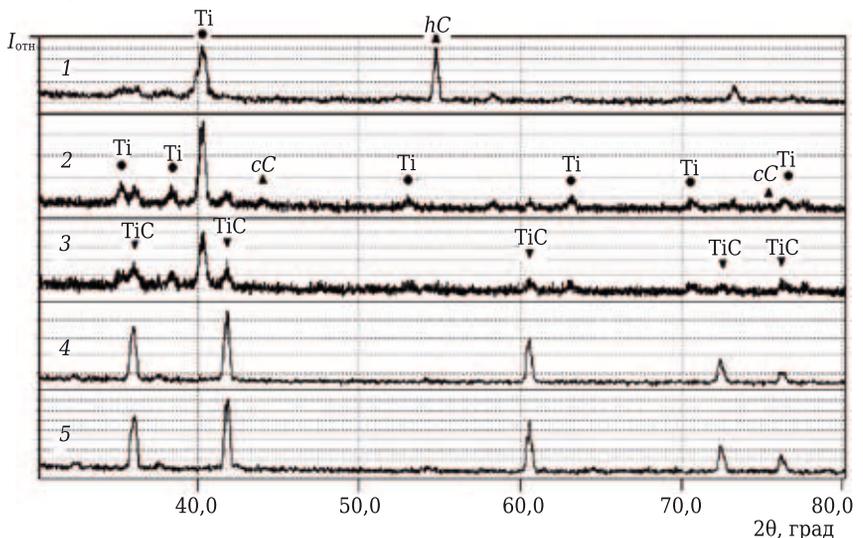


Рис. 5. Спектры продуктов взаимодействия Ti с различными углеродными материалами при 700 °С и времени выдержки 2 ч: 1 — ЧГ; 2 — АСМ 3/1; 3 — ЭГ-0; 4 — ДНА; 5 — ПИМ-75

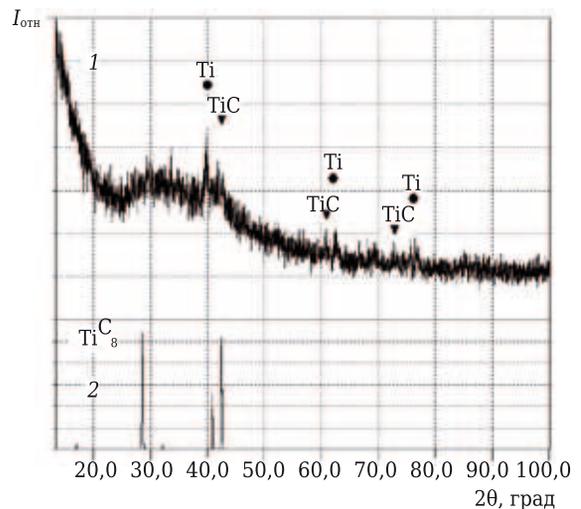


Рис. 6. Сравнение спектра осадка на стенках реактора с эталонным спектром TiC₈: 1 — спектр осадка; 2 — эталон TiC₈ (карточка 51-622)

значительно меньшей, чем для инициирования без добавления йода в реакционную смесь.

Этот момент отличается от азотирования титана в присутствии йода [14]. Азотирование (взаимодействие с газом) начинается при меньшей температуре (250 °С), когда TiI₃ в системе еще мало, а его образование происходит постепенно, поэтому тепла, выделяющегося в результате азотирования, недостаточно для поддержания СВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что присутствие йода в процессе взаимодействия титана с углеродом изменяет

Библиографический список

1. **Купарисов, С. С.** Карбид титана (получение, свойства, применение) / С. С. Купарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. — М.: Металлургия, 1987. — 216 с.
2. **Денисова, Н. А.** Влияние различного вида углерода на процесс образования карбида титана / Н. А. Денисова, В. А. Ершов, Д. А. Кокурин // ЖПХ. — 1979. — Т. 52, № 3. — С. 659–661.
3. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / отв. ред. А. Г. Мержанов. — Черноголовка: Территория, 2003. — 368 с.
4. **Некрасов, Е. А.** Адиабатический разогрев в системе титан – углерод / Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов // Физика горения и взрыва. — 1981. — № 3. — С. 77–83.
5. **Kobashi, Makoto.** Combustion Synthesis of Porous TiC/Ti Composite by a Self-Propagating Mode / Makoto Kobashi, Daishi Ichioka, Naoyuki Kanetake // Materials. — 2010. — № 3. — Р. 3939–3947.
6. **Gochevin, B.** Formation mechanisms of combustion-synthesized Ti₃SiC₂ using TR-XRD analysis and IR-thermography / B. Gochevin, S. Dubois, V. Gauthier [et al.] // VII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, Italy, 21–24 June, 2005, Abstracts Book. — Р. 26–28.
7. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.
8. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // Известия СПбГТИ(ТУ). — 2012. — Vol. 42, № 16. — С. 24–28.
9. **Богданов, С. П.** Интенсификация твердофазных реакций методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 4. — С. 638–642.
10. **Богданов, С. П.** Синтез твердых растворов в двойных металлических системах методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 4. — С. 643–648.
11. **Bogdanov, S. P.** Iodide transport — method of synthesis of inorganic materials / S. P. Bogdanov // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, № 1. — Р. 1–8.

механизм карбидизации. Йод снижает параметры начала взаимодействия, образуя промежуточные соединения, которые фактически выполняют роль катализатора. Метод позволяет получать TiC при значительно меньшей температуре и с большей скоростью, чем в известных технологиях, и может быть реализован в режиме СВС. Возможность синтеза карбида титана при температуре в печи 400 °С позволяет значительно упростить аппаратное оформление производства. В качестве исходного углеродного материала наиболее подходящим является сажа, обладающая большой удельной поверхностью.

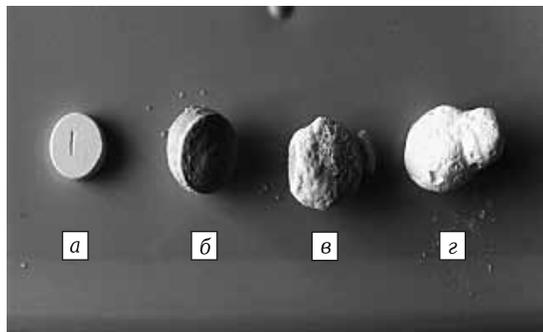
12. **Xiaowei Yin, I.** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / Yin, I. Xiaowei [etc.] // Materials Science and Engineering, A. — 2005. — № 396. — Р. 107–114.
13. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М.: Металлургия, 1968. — 524 с.
14. **Богданов, С. П.** Синтез нитрида титана из элементов в присутствии йода / С. П. Богданов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 48–51. ■

Получено 26.03.15
© С. П. Богданов, 2015 г.

ПОПРАВКИ:

В № 9 за 2015 г.:

1. На с. 19 в левой колонке последнее предложение предпоследнего абзаца следует читать так: «Последний в этом случае оказывается довольно узким (175–150 °С) против 150–220 °С при первичном нагреве».
2. На с. 51 сверху слева рис. 6, а–г должен иметь такой вид:



Образцы: 1 — ГАП (а), 2 — ТКФ (б), 3 — ПФК (в), 4 — ПолиФК (г) после обжига при 900 °С в течение 2 ч...