

К. т. н. В. П. Рева<sup>1</sup>(✉), В. Ю. Ягофаров<sup>1</sup>, А. Э. Филатенков<sup>1</sup>,  
Д. А. Гулевский<sup>1</sup>, к. х. н. В. Г. Курявый<sup>2</sup>, д. т. н. Ю. Н. Мансуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,  
г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»,  
г. Владивосток, Россия

УДК 546.82'261:66.091

## СИНТЕЗ КАРБИДА В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТИТАНА СОВМЕСТНО С РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Установлено, что структура модификаций углерода, полученных в результате пиролиза растительного сырья, и зольность природного графита являются лимитирующими факторами при реализации механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки. Показана перспективность использования природного графита, а также модификаций углерода с аморфной структурой, изготовленных из растительного сырья, для синтеза карбида титана с минимальным содержанием серы.

**Ключевые слова:** возобновляемое растительное сырье, механоактивация, механохимический синтез, карбид титана, углеродная композиция, зольность графита.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее применение при производстве композитных систем различного назначения находит карбид титана, используемый в технологиях как порошковой, так и традиционной металлургии [1, 2]. Одним из перспективных методов синтеза карбида титана является высокотемпературный механохимический синтез, позволяющий получать продукты с низким содержанием вредных примесей.

Химический состав синтезируемого карбида титана во многом зависит от чистоты применяемых модификаций углерода. Поиск эффективных заменителей традиционно применяемой сажи, содержащей повышенное количество серы, является востребованным направлением в механохимии карбидов [9–11]. Ранее была показана перспективность использования модификаций углерода из растительного сырья и природного графита для механохимического синтеза карбида титана с низким содержанием серы. Синтез карбида титана проводили на вариопланетарной мельнице «Pulverisette-4» фирмы «Fritsch», Германия [6, 11]. В настоящем исследовании синтез карбида титана осуществляли в энергонапряженной вибрационной мельнице, что позволило выявить новые аспекты механохимической технологии.

Цель работы — исследование лимитирующих факторов механохимического синтеза кар-

бида титана, реализуемого в условиях вибрационной обработки с применением модификаций углерода, полученных пиролизом из растительного сырья, а также сажи и природного графита.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использовали различные виды возобновляемого растительного сырья: мхи сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*) и сфагнум магелланикум (*Sphagnum magellanicum*), стебли бамии (*Abelmoschus esculentus*) сорта Зеленый бархат, побеги кукурузы сорта Катерина СВ, а также стружку ствольной части осины. Растительное сырье предварительно просеивали для удаления инородных включений, промывали в дистиллированной воде, затем сушили при 100–110 °С и измельчали в дезинтеграторе DESI-11, Эстония, до дисперсности 100–150 мкм. Модификации углерода с аморфной и аморфно-кристаллической структурой как компонент для синтеза карбида титана получали по пиролитической технологии при 950, 1150, 1300 и 1500 °С. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 100 до 220 м<sup>2</sup>/г. В качестве углеродсодержащего материала применяли также сажу марки ПМ-15 и природный графит различной зольности.

Титан использовали в виде порошка марки ПТЭС-2 дисперсностью 150–200 мкм и чистотой 99,8 %. Расчет компонентов для механохимического синтеза карбида титана осуществляли, исходя из стехиометрии TiC<sub>0,8</sub>. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез



В. П. Рева  
E-mail: festurvp@mail.ru

карбида титана осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [12], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин<sup>-1</sup> и амплитуде 90 мм. В качестве мелющих тел применяли шары из стали ШХ15 диаметром 14 мм. Интенсивность измельчения (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) составляла 1:20.

О прохождении синтеза судили по скачкообразному повышению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1, после чего вибрационная обработка прекращалась (рис. 1). Влияние углеродных агентов на условия реализации механохимического синтеза карбида титана оценивали по длительности задержки механохимического синтеза — времени от начала механоактивации исходных компонентов до момента скачкообразного повышения температуры стенок механореактора. Фазовый состав модификаций углерода и синтезированных карбидов определяли с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «D8 Advance», Германия, в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении по стандартной методике. Распределение частиц по размерам устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» фирмы «Fritsch», Германия. Морфологию углеродсодержащего сырья изучали на электронном сканирующем микроскопе (SEM) высокого разрешения «Hitachi S5500», Япония. Удельную поверхность исследовали на анализаторе удельной поверхности серии «Сорбтометр-М», ЗАО «КАТАКОН» (г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции

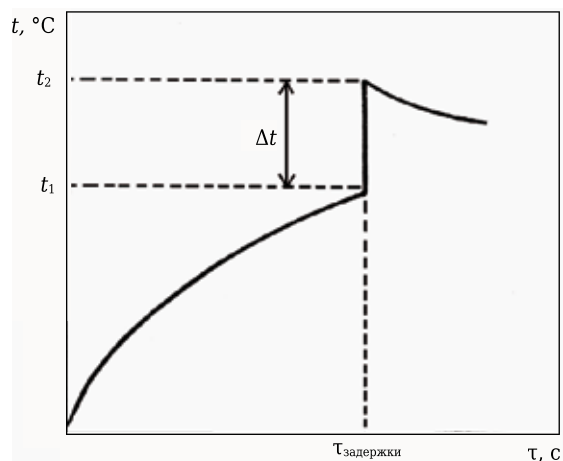


Рис. 1. Термограмма механохимического синтеза карбида титана

азота. Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбидов определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы LECO, США.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены модификации углерода с аморфной и аморфно-кристаллической структурой из возобновляемого растительного сырья при температурах пиролиза 950, 1150, 1300 и 1500 °C. Углеродное сырье, сформированное в результате пиролиза при 950 °C, имеет аморфное строение и не идентифицируется с помощью РФА. Морфология аморфного углерода представлена оригинальной структурой, характерной для конкретного вида растительного сырья (рис. 2).

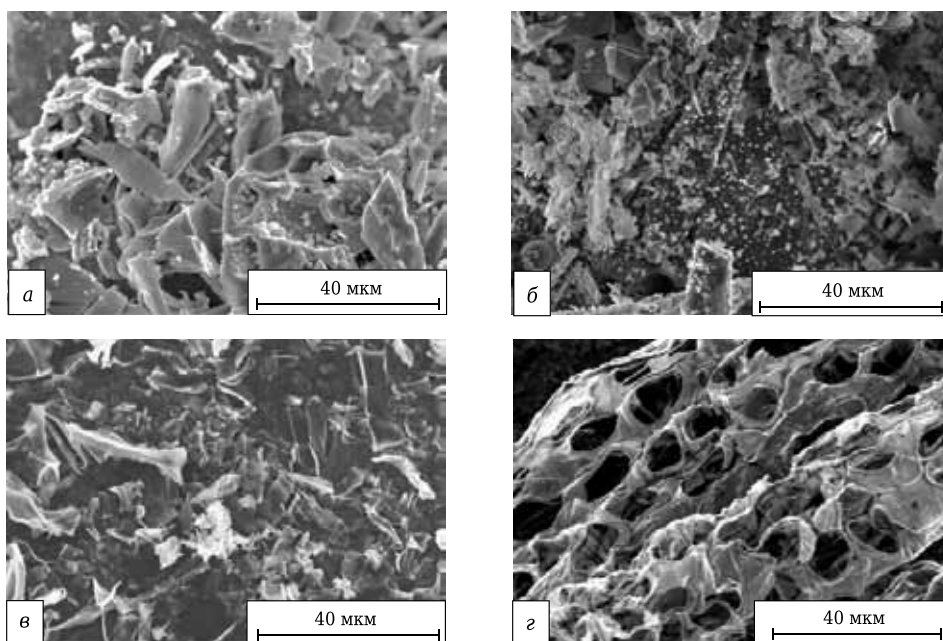
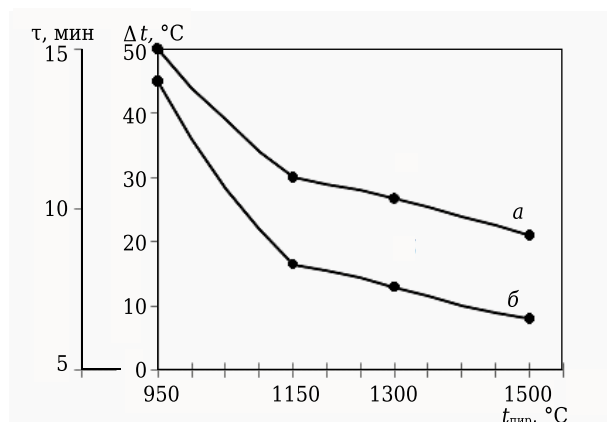
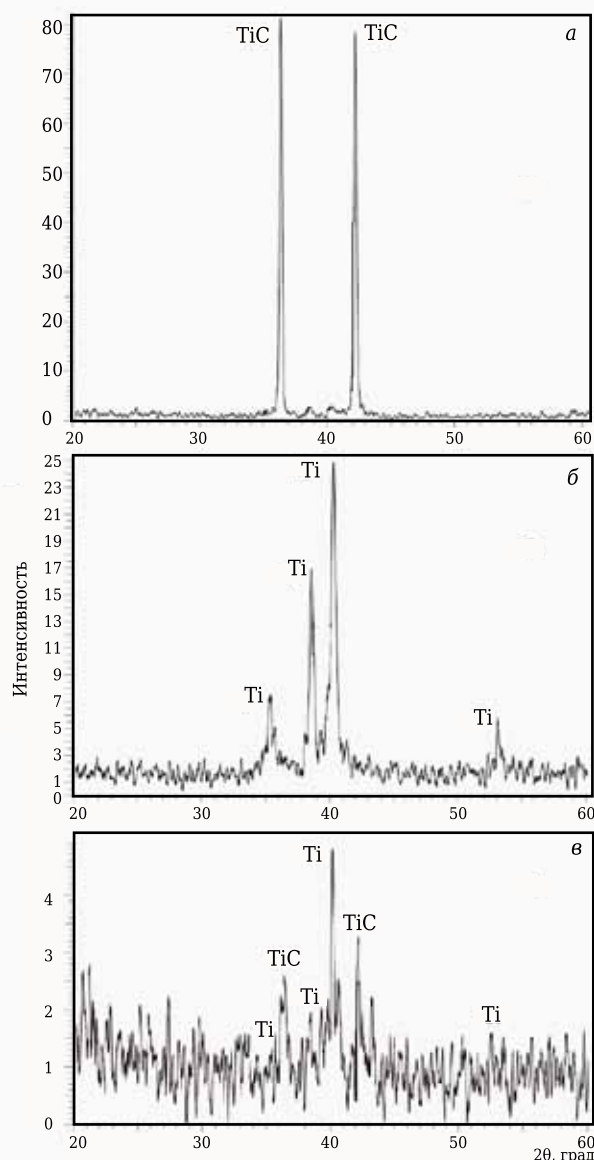


Рис. 2. СЭМ-изображение аморфного углерода после пиролиза при 950 °C: а — бамяя; б — кукуруза сорта Катерина СВ; в — магелланикум; г — сфагнум бурый



**Рис. 3.** Влияние температуры пиролиза  $t_{\text{пир}}$  сфагнового мха на время задержки  $\tau$  (а) и величину прироста температуры  $\Delta t$  (б) при механохимическом синтезе карбида титана



**Рис. 4.** Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза карбида титана. Температура пиролиза: а — 950 °C; б, в — 1150 °C (б — порошок; в — агломерат)

При температуре пиролиза 1150–1500 °C модификации углерода имеют аморфно-кристаллическое строение. Модификации углерода, сформированные в результате пиролиза растительного сырья, использовали в качестве углеродсодержащего компонента для проведения механохимического синтеза карбида титана. Для выявления сравнительных характеристик применяли также сажу марки ПМ-15, рекомендуемую как оптимальный углеродсодержащий агент [3]. Протекание механохимического синтеза сопровождалось скачкообразным повышением температуры. Температура стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного инфракрасного пирометра С-20.1 непосредственно после прохождения механохимического синтеза карбида титана, составляла 80–135 °C.

Было установлено, что структура модификаций углерода, сформированных при различных температурах пиролиза растительного сырья, влияет на длительность задержки механохимического синтеза карбида титана (рис. 3, а). То есть чем выше температура пиролиза растительного сырья, тем быстрее реализуется механохимический синтез. Однако следует отметить, что чем выше температура пиролиза, тем меньше прирост температуры  $\Delta t$  после осуществления механохимического синтеза ( $\Delta t = t_2 - t_1$  — разница температуры стенок механореактора до и после скачкообразного повышения температуры). Так, если при температуре пиролиза 950 °C прирост температуры составлял 40–50 °C, то при 1500 °C — всего 7–10 °C (рис. 3, б). При визуальном исследовании продуктов, синтезированных при использовании углеродных компонентов, сформированных при  $t_{\text{пир}} = 1150$  °C и выше, выявлено наличие агломератов диаметром от 3 до 8 мм. По данным РФА, при механохимическом синтезе с участием углеродных компонентов, сформированных при  $t_{\text{пир}} = 950$  °C, в синтезированном порошковом продукте регистрируется только карбид титана. При повышении  $t_{\text{пир}}$  до 1150 °C в порошковом продукте регистрируется титан, а агломерат представляет собой пористый спек титана и карбида титана (рис. 4).

Таким образом, для реализации механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки неприемлемо использование углеродных компонентов, полученных пиролизом растительного сырья и имеющих аморфно-кристаллическое строение. Наиболее перспективно применение углеродного сырья, имеющего аморфное строение.

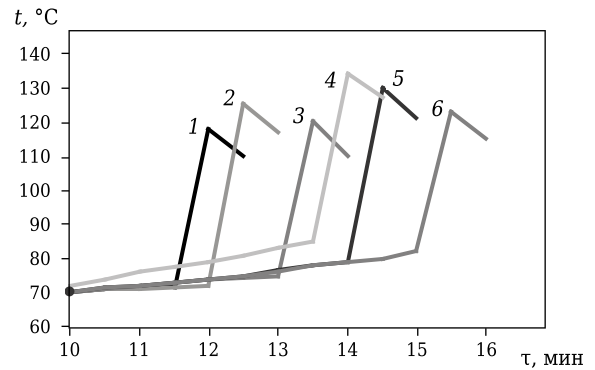
Модификации аморфного углерода из различного растительного сырья, сформированные при  $t_{\text{пир}} = 950$  °C, были использованы для реализации механохимического синтеза карбида титана. Вид растительного сырья значительно

влияет на время задержки механохимического синтеза карбида титана (рис. 5).

Исследование на лазерном анализаторе частиц показало, что наибольшей дисперсностью обладает порошок карбида титана, синтезированный с применением углерода, сформированного пиролизом из сфагнового мха. При этом размер частиц карбида титана составляет 1–25 мкм, причем 70 % частиц имеют размер менее 10 мкм. Для выяснения влияния вида растительного сырья, используемого для получения модификаций углерода, на химический состав синтезированного продукта были проведены исследования по выявлению содержания серы и свободного углерода в карбиде титана (см. таблицу). Содержание серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода, полученных пиролизом растительного сырья, меньше, чем в карбиде титана, синтезированном с применением сажи ПМ-15, от 2 до 17 раз. Наилучший результат наблюдается для модификации углерода, сформированной из мха магелланикума. Содержание свободного углерода в карбиде титана, синтезированном с использованием исследуемых модификаций углерода, также меньше, чем при применении сажи ПМ-15.

Выясняли возможность осуществления механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки с использованием природного графита в качестве углеродсодержащего компонента. Использовали природный графит зольностью от 1 до 10,5 %. Из графита и сажи ПМ-15 изготавливали углеродные композиции с содержанием графита от 10 до 90 мас. %. Графит и сажу предварительно сушили при 150 °С в течение 3 ч, после чего готовили углеродные композиции с различным содержанием графита. Влияние зольности графита и его концентрации в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза карбида титана показано на рис. 6. Как видно из рис. 6, применение графита зольностью 1 и 5,2 % во всем диапазоне концентраций позволяет интенсифицировать процесс механохимического синтеза карбида титана.

Использование графита зольностью 10,2 % при содержании его в углеродной композиции от 20 до 100 % приводит к образованию большого количества (от 60 до 25 % массы синтезированного продукта) агломератов диаметром от 2 до 7 мм, состоящих из спекшихся частиц синтезированного карбида титана. По данным РФА, при содержании графита в углеродной композиции 50 % и более в порошковых продуктах механохимического синтеза регистрируются карбид титана и титан. При этом чем больше содержание графита в углеродной композиции, тем большее количество непрореагировавшего титана регистрируется в порошковых продуктах механохи-



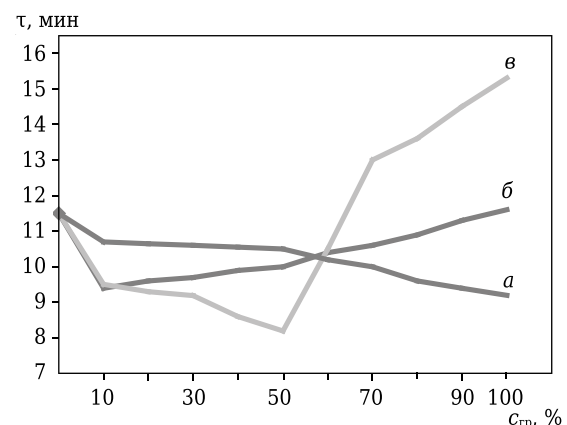
**Рис. 5.** Время задержки  $\tau$  механохимического синтеза карбида титана в зависимости от вида исходного сырья: 1 — сажа ПМ-15; 2 — магелланикум; 3 — кукуруза сорта Катерина СВ; 4 — осина; 5 — бамия; 6 — сфагнум бурый;  $t$  — температура механореактора

мического синтеза. Так, если при содержании графита в углеродной композиции 50 % продукт механохимического синтеза состоит из 60 % агломератов, 30 % порошка карбида титана и 10 % порошка титана, то при содержании графита 100 % — из 20 % агломератов, 10 % порошка карбида титана и 70 % порошка титана. При содержании графита более 70 % в продуктах механохимического синтеза наблюдаются остатки углеродной композиции. Следует отметить,

#### Содержание серы и свободного углерода в карбиде титана

| Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной модификации* | Содержание, %     |       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|
|                                                                         | С <sub>своб</sub> | S     |
| Из мха магелланикума                                                    | 0,29              | 0,012 |
| Из мха сфагнового                                                       | 0,39              | 0,014 |
| Из кукурузы                                                             | 0,49              | 0,085 |
| Из бамии                                                                | 0,59              | 0,095 |
| Сажа ПМ-15                                                              | 0,50              | 0,19  |

\* Температура пиролиза растительного сырья 950 °С.



**Рис. 6.** Влияние зольности графита и его содержания  $C_{гр}$  в композиции на время задержки  $\tau$  механохимического синтеза. Зольность графита, %: а — 1,0; б — 5,2; в — 10,5



что при использовании графита зольностью 1 и 5,2 % агломераты не образуются во всем диапазоне концентраций графита и продуктом механохимического синтеза является порошок карбида титана.

Химический состав карбида титана, полученного механохимическим синтезом с использованием в качестве углеродного агента композиции сажа + графит, показал, что содержание серы во всех синтезированных продуктах с участием природного графита зольностью 1 и 5,2 % от 3 до 2 раз меньше, чем в карбиде титана, полученном с использованием сажи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура углеродных компонентов является лимитирующим фактором при проведении механохимического синтеза карбида титана в

условиях вибрационной обработки. Карбид титана, синтезированный с использованием модификаций углерода из растительного сырья, обладает химическим составом с низким содержанием серы и свободного углерода, что предпочтительно для использования в производстве дисперсно-упрочненных сталей, огнеупорных материалов, а также в технологиях порошковой металлургии. Определяющим фактором реализации механохимического синтеза карбида титана в присутствии графита является его зольность. Применение природного графита низкой зольности в качестве углеродного агента для проведения механохимического синтеза карбида титана позволяет снизить энергетические затраты при одновременном повышении качества синтезируемого продукта. Использование графита с высокой зольностью нецелесообразно.

## Библиографический список

1. **Кипарисов, С. С.** Карбид титана: получение, свойства, применение / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. — М.: Металлургия, 1987. — 216 с.
2. **Предтеченский, М. Р.** Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов / М. Р. Предтеченский, А. Н. Черепанов, О. М. Тухто [и др.] // Литейщик России. — 2010. — № 3. — С. 28, 29.
3. **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 303 с.
4. **Kajdas, C.** Mechanical activation of chemical process / C. Kajdas // Materials Sciences and Applications. — 2015. — № 6. — P. 60–67.
5. **Попович, А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений / А. А. Попович. — Владивосток: ДВГТУ, 2003. — 201 с.
6. **Рева, В. П.** Особенности механохимического синтеза карбидов вольфрама и титана с участием природного графита / В. П. Рева, Д. В. Онищенко // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 61–66.
7. **Reva, V. P.** Features of mechanochemical synthesis of tungsten and titanium carbides with participation of natural graphite / V. P. Reva, D. V. Onishchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 330–334.
8. **Dorofeev, G. A.** Initial stage of mechanochemical synthesis in the Ti–C exothermic system / G. A. Dorofeev,

- V. I. Ladjanov, A. N. Lubnin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2011. — Vol. 75, № 11. — P. 1427–1434.
8. **Onishchenko, D. V.** Creation of useful carbon materials from plants / D. V. Onishchenko, V. P. Reva // Coke and Chemistry. — 2012. — Vol. 55, № 5. — P. 192–196.
9. **Rahaei, M. B.** Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M. B. Rahaei, R. Yazdani rad, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh // Powder Technology. — 2012. — Vol. 217. — P. 369–376.
10. **Li, B.** Synthesis of TiC powder by mechanical alloying of titanium and asphalt / B. Li, L. Cui, Y. Zheng, C. Xu // Chin. J. Chem. Eng. — 2007. — Vol. 15, № 1. — P. 138–140.
11. **Рева, В. П.** Приоритетные критерии механохимического синтеза карбидов титана и вольфрама с участием различных углеродных компонентов / В. П. Рева, Д. В. Онищенко, В. Г. Курявый // Металлург. — 2012. — № 12. — С. 41–46.
12. **Popovich, A. A.** Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds / A. A. Popovich, V. P. Reva, V. N. Vasilenko [et al.] // Poroshkovaya Metallurgiya. — 1993. — № 2. — P. 37–43. ■

Получено 31.10.16

© В. П. Рева, В. Ю. Ягофаров, А. Э. Филатенков, Д. А. Гулевский, В. Г. Курявый, Ю. Н. Мансуров, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ceramics.org/meetings/pacrim12

**The 12<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology**

including GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION MEETING (GOMD 2017)

May 21 – 26, 2017 | Hilton Waikoloa Village | Waikoloa, Hawaii, USA

**РАСТРИМ 12 — 12-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА**

21–26 мая 2017 г. г. Вайколоа, США (Гавай)