

УДК 546.261

Применение нановолокнистого углерода для получения высокодисперсного карбида титана*

Ю.Л. КРУТСКИЙ¹, Е.А. ЛОЖКИНА², Е.А. МАКСИМОВСКИЙ^{3,4},
И.А. БАЛАГАНСКИЙ⁵, М.В. ПОПОВ⁶, О.В. НЕЦКИНА^{7,8}, А.Г. ТЮРИН⁹,
Т.С. КВАШИНА¹⁰

¹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: krutskii@yandex.ru

² 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, магистрант. E-mail: tearies@inbox.ru

³ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Институт неорганической химии СО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eugene@niic.nsk.ru

⁴ 630090, РФ, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eugene@niic.nsk.ru

⁵ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор. E-mail: balaganskij@corp.nstu.ru

⁶ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, старший преподаватель. E-mail: rorovtaxvik@gmail.com

⁷ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁸ 630090, РФ, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: tyurin78@mail.ru

¹⁰ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, магистрант. E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

* Статья получена 10 декабря 2017 г.

Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.)

В статье представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида титана и изучения его характеристик. Карбид титана был получен карботермическим восстановлением диоксида титана нановолокнистым углеродом (НВУ) в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Продукты реакции изучались рентгенофазовым и элементным анализами. Наличие в образцах карбида титана установлено рентгенофазовым анализом. Содержание титана и примесей найдено рентгеноспектральным флуоресцентным методом, общего углерода – сжиганием образца в токе кислорода с последующим определением CO_2 . Форма и размер частиц определены методом сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, позволившего определить в них наличие преимущественно титана и углерода. Удельная поверхность образцов определена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Найдена плотность образцов. Термоокислительная стабильность изучена синхронной термогравиметрией (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Полученный при оптимальных условиях материал представлен одной фазой – карбидом титана. Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 12,8...14,1 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Удельная поверхность образцов составляет 5,0...5,6 м²/г. Окисление карбида титана начинается при температуре 450 °С и практически завершается при 1100 °С. Оптимальные условия синтеза карбида титана с использованием в качестве восстановителя и карбидизатора НВУ следующие: массовое соотношение TiO_2/C по стехиометрии на карбид TiC , проведение процесса в слабовосстановительной газовой среде (смесь $\text{N}_2 + \text{CO}$) при температуре 2000...2100 °С.

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, карбид титана, оксид титана, нановолокнистый углерод, карботермическое восстановление, характеристики, морфология, дисперсность

DOI: 10.17212/1814-1196-2017-4-179-191

ВВЕДЕНИЕ

В системе титан-углерод существует одно соединение – карбид титана $\text{TiC}(1-x)$ с широкой областью гомогенности (18...50 % ат. С при 1645 °С), причем наиболее часто применяется карбид титана состава, близкого к TiC [1]. Такой карбид вследствие высоких значений твердости (~ 30 ГПа), температуры плавления (~ 2800 °С), значительной износостойкости используется в современной технике в качестве абразивного материала, компонента безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), карбидосталей при изготовлении защитных покрытий [2–4].

Получение карбида титана возможно синтезом из элементов [5, 6]. Широкое применение такого метода сдерживается сравнительно высокой стоимостью порошкообразного титана.

Магнетермический процесс синтеза карбида титана описан в [7, 8]. Процессы проводились в среде аргона при высоком его давлении для подавления испарения магния. Особенностью магнетермических процессов является необходимость кислотной обработки продуктов реакции для удаления оксида магния.

Получение карбида титана в виде нанопорошка возможно также способом золь-гель [9, 10], однако такие процессы сложны и многостадийны [1]. По этим причинам получение карбида титана обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом при карботермическом восстановлении оксида титана [2]:



причем в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента обычно используется ламповая сажа. Возможно использование для этой цели и другого углеродного материала – синтетического пека [11]. По сравнению с сажой он обладает большей реакционной способностью, однако изготовление его длительно и трудоемко. Восстановление диоксида титана в данном процессе идет через стадии последовательного образования низших оксидов, поэтому полное превращение его в карбид осуществляется при высоких температурах ($\sim 2250^\circ\text{C}$) [2, 12].

Резюмируя вышеизложенное, стоит отметить, что сведения о влиянии вида карбидообразующего углеродного материала на параметры синтеза, и особенно на характеристики карбида, в литературе ограничены. В частности, полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе метана [13]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза высокодисперсного карбида бора [14].

В связи с этим целью данной работы является исследование процесса синтеза карбида титана карботермическим методом с использованием в качестве восстановителя и карбидообразующего материала НВУ и изучение некоторых характеристик и свойств продуктов реакции.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовался гранулированный нановолокнистый углерод. Размер гранул варьировался в диапазоне 4...8 мм. Гранулы НВУ образованы плотно переплетенными волокнами с диаметром 30...100 нм. Гранулы сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % масс. Ni/10 % масс. Al_2O_3); их содержание не превышает 1 % масс. Его удельная поверхность находится на уровне $150\text{ м}^2/\text{г}$, т. е. существенно выше, чем у ламповой сажи [21, 22].

Для приготовления шихт использовались оксид титана ОСЧ 7-3 ТУ 6-09-3811-79 и НВУ (растертый в порошок и просеянный через сито 100 мкм).

Для получения карбида титана состава TiC шихта готовилась по стехиометрии для реакции (1). Исходные порошки перемешивались и совместно просеивались через сито 100 мкм.

Для определения температуры начала восстановления по реакции (1) был выполнен термодинамический анализ. Исходные для расчета данные брались из справочников [1, 14]. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

При давлении CO 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции (1) равна $\sim 1490\text{ К} \approx 1220^\circ\text{C}$. При снижении давления CO до 0,0001 МПа значения температуры начала восстановления закономерно уменьшились до $\sim 1120\text{ К} \approx 850^\circ\text{C}$.

Из литературных данных [2] следует, что восстановление карбида титана из диоксида в соответствии с принципом последовательных превращений А.А. Байкова протекает через образование промежуточных низших оксидов. Имеющиеся в справочнике [14] сведения о свободной энергии образования этих соединений позволяют провести расчеты для следующих промежуточных реакций:



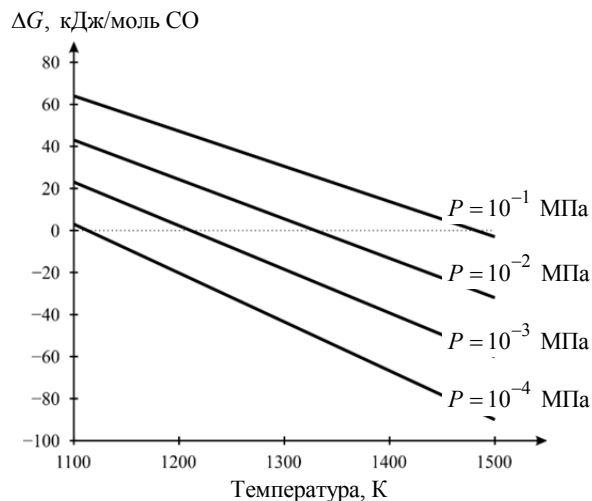
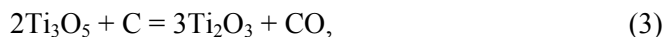


Рис. 1. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции (1) для разных давлений СО

Результаты расчетов для давления СО 0,1 МПа приведены на рис. 2.

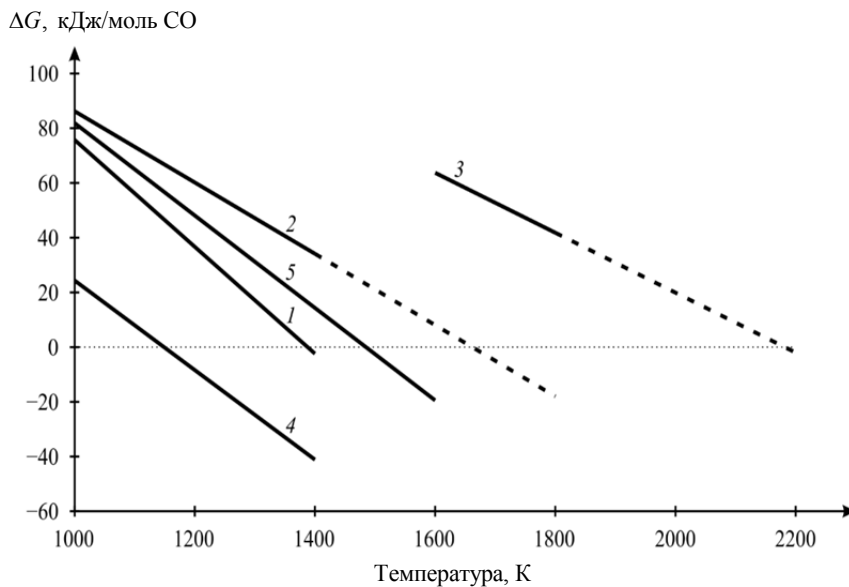


Рис. 2. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) для реакций восстановления оксидов титана углеродом при давлении СО 0,1 МПа: реакция (1) – 1; реакция (2) – 2; реакция (3) – 3; реакция (4) – 4; реакция (5) – 5

Как следует из представленных данных, из-за вероятного протекания реакции (3) полное превращение диоксида титана в карбид может достигаться при температуре ~ 2200 К. По этой причине получение карбида титана карботермическим процессом осуществляется на практике при высоких температурах, превышающих 2200 °С (см. выше). Эксперименты были проведены при температурах, °С: 1600, 1800, 2000 и 2100 (образцы № 1-1600, 2-1800, 3-2000 и 4-2100 соответственно) в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Шихта массой 50...60 г помещалась в графитовые тигли, так как они совместно с нагревателем создают в печном пространстве при температурах синтеза восстановительную атмосферу из азота и монооксида углерода. Температура в печи измерялась пирометром. После завершения реакции реактор охлаждался до комнатной температуры и из него извлекались продукты реакции. Время процесса во всех случаях составляло 0,5 ч.

Оценка степени прохождения реакции проводилась путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными. Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Определение содержания титана и примесей элементов с большой атомной массой в полученных образцах выполнялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Определение содержания общего углерода выполнялось по CO_2 сжиганием навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 фирмы LECO. Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO50 XVP с приставкой для энергодисперсионного микроанализа X-Act. Определение текстурных характеристик образцов проводилось на приборе Quantachrom NOVA 2200e. Удельная поверхность рассчитывалась по многоточечному методу БЭТ. Термоокислительная стабильность образцов полученных карбидов определялась с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная убыль массы (в предположении, что оксид титана и НВУ содержат по 1 % масс. примесей) для реакции (1) составляет 47,79 % масс. По результатам экспериментов для образцов № 1-1600, 2-1800, 3-2000 и 4-2100 убыль массы (в % масс.) составила: 23,2; 45,2; 47,4 и 47,5 соответственно. Таким образом, при температурах процесса ниже 1800 °С реакция карбидообразования имеет место, однако не проходит до конца. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов приведены на рис. 3.

Рефлексы карбида титана присутствуют на всех дифрактограммах. Фаза оксида титана при температурах термообработки 2000 °С и выше отсутствует.

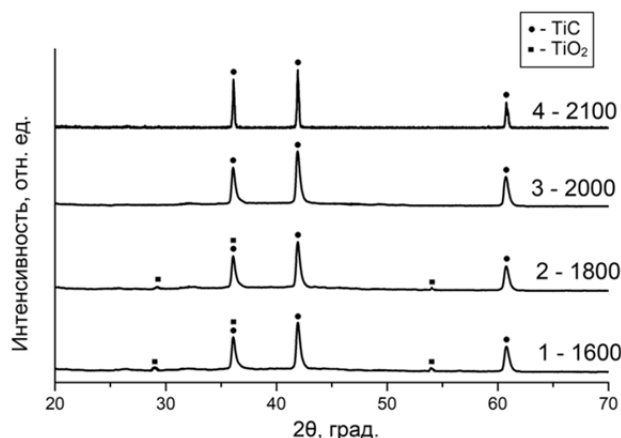


Рис. 3. Дифрактограммы образцов

Элементный анализ был выполнен только для однофазных образцов. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа

Образец	Содержание, % масс.		
	Ti	Примеси (Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, K, Cr, Zr)	C _{общ}
3-2000	79,49	1,69	19,57
4-2100	79,42	1,71	19,76

Содержание в образцах 3-2000 и 4-2100 титана и общего углерода близко к расчетному (80 и 20 % масс. соответственно). На рис. 4 приведены снимки РЭМ образцов, полученных при взаимодействии диоксида титана с углеродом при разных температурах.

На снимке образца 1-1600 видно, что он состоит из разнородных частиц (в нем явно присутствуют исходные реагенты). Разнородные частицы заметны и на снимке образца 2-1800. Образцы 3-2000 и 4-2100 практически состоят из однородных частиц. Это является косвенным свидетельством завершения процесса карбидообразования. Можно отметить также, что частицы карбида титана преимущественно агрегированы, а края их ровные (форма не осколочная), что характерно для соединений, полученных по химическим реакциям.

Значения удельной поверхности образцов, м²/г: 1-1600 – 30,5; 2-1800 ~ 22,2; 3-2000 – 5,6 и 4-2100 – 5,0. Значения удельной поверхности образцов, полученных при температурах 1600 и 1800 °С, довольно велики. С увеличением температуры они резко снижаются. Это явно является следствием полного расходования, имеющего развитую удельную поверхность НВУ на реакцию карбидообразования. При использовании для подготовки шихты высокоэнергетического смешения в шаровой планетарной мельнице значения удельной поверхности образцов карбида титана возрастают. Такой метод подготовки шихт широко используется в исследовательских целях [25].

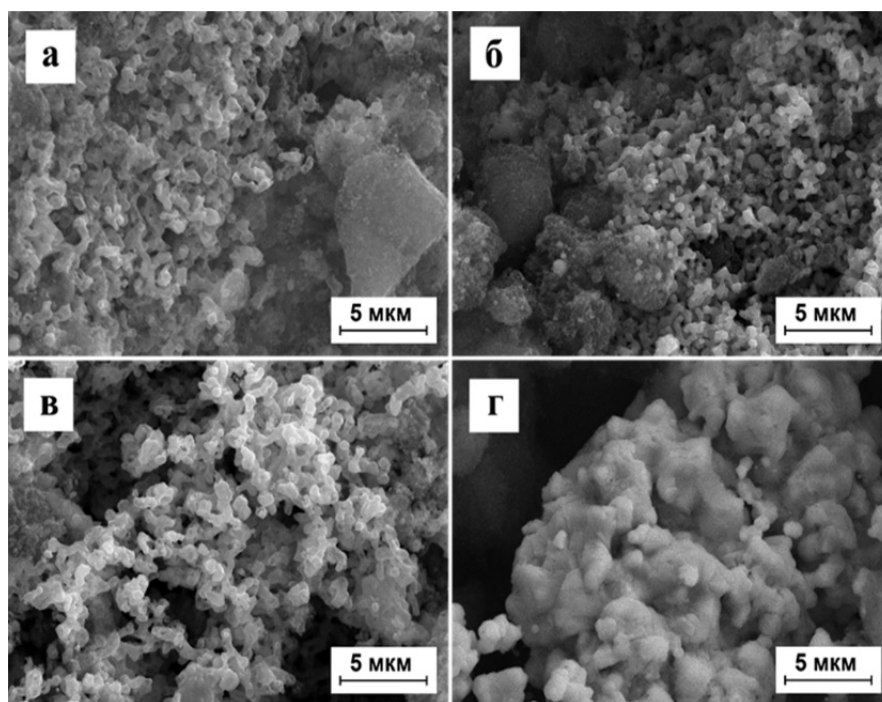


Рис 4. РЭМ снимки термообработанных образцов:

а – 1-1600, *б* – 2-1800, *в* – 3-2000 и *г* – 4-2100

На снимке образца 1-1600 видно, что он состоит из разнородных частиц (в нем явно присутствуют исходные реагенты). Разнородные частицы заметны и на снимке образца 2-1800. Образцы 3-2000 и 4-2100 практически состоят из однородных частиц. Это является косвенным свидетельством завершения процесса карбидообразования. Можно отметить также, что частицы карбида титана преимущественно агрегированы, а края их ровные (форма не осколочная), что характерно для соединений, полученных по химическим реакциям.

Плотность образцов 3-2000 и 4-2100 составляет 4,83 и 4,85 г/см³ соответственно. Эти значения довольно близки к приведенным в справочной литературе для карбида титана (4,93 г/см³) [1].

Значения удельной поверхности образцов, м²/г: 1-1600 – 30,5; 2-1800 ~ 22,2; 3-2000 – 5,6 и 4-2100 – 5,0. Значения удельной поверхности образцов, полученных при температурах 1600 и 1800 °С, довольно велики. С увеличением температуры они резко снижаются. Это явно является следствием полного расходования, имеющего развитую удельную поверхность НВУ на реакцию карбидообразования. При использовании для подготовки шихты высокоэнергетического смешения в шаровой планетарной мельнице значения удельной поверхности образцов карбида титана возрастают. Такой метод подготовки шихт широко используется в исследовательских целях [16].

Гистограммы образцов 3-2000 и 4-2100 приведены на рис. 5.

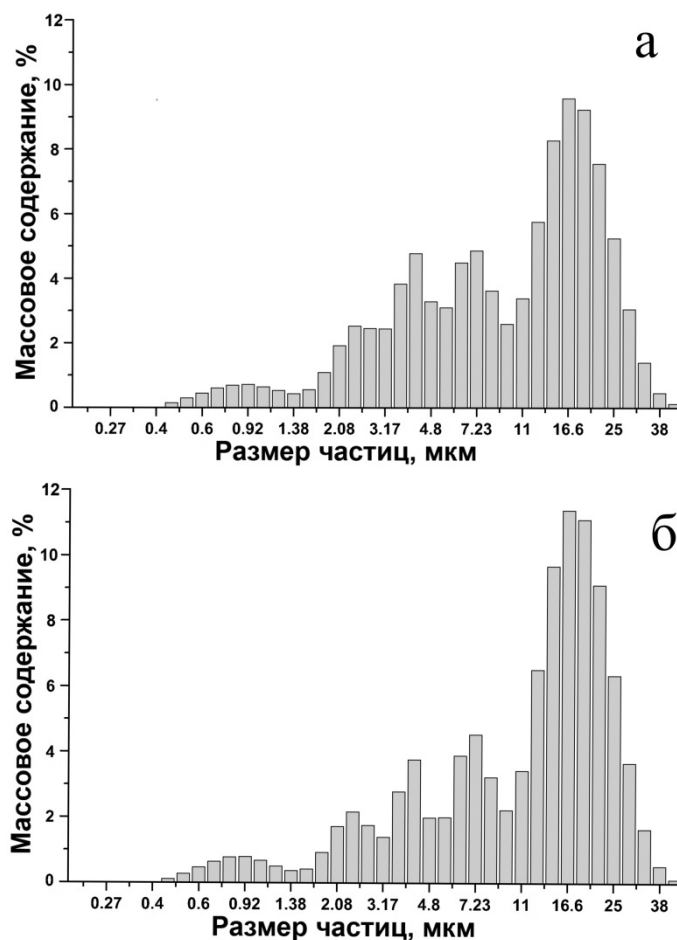


Рис. 5. Гистограммы образцов 3-2000 (а) и 4-2100 (б)

Таблица 2

Результаты седиментационного анализа

Образец	Средний размер 50 % частиц и агрегатов D_{50} , мкм	Средний размер частиц и агрегатов, мкм	Стандартное отклонение	Степень асимметричности
3-2000	12,8	9,6	2,50	-0,24
4-2100	14,1	11,9	2,47	-0,32

Анализ этих данных показывает следующее. При повышении температуры синтеза размеры частиц / агрегатов незначительно увеличиваются. Величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц / агрегатов по размерам (частицы / агрегаты полидисперсны). Невысокое значение степени асимметричности является доказательством симметричности кривых распределения.

Окисление карбида титана при нагреве проходит согласно наиболее термодинамически возможной реакции [1, 2]:



Полному окислению карбида титана по этой реакции соответствует увеличение массы образца до $(80/60) \cdot 100 = 133,33 \%$ масс., т. е. на 33,33 % масс. Данные результатов термического анализа образца 3-2000 приведены на рис. 6.

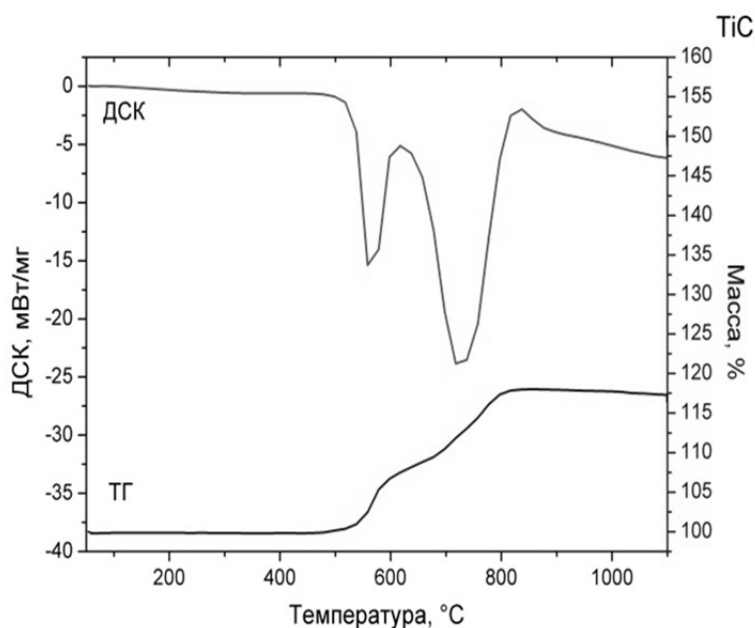


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК образца 3-2000

Результаты ДСК для карбида титана (рис. 6) свидетельствуют о наличии двух экзотермических эффектов с максимумами при $\sim 550^\circ\text{C}$ и $\sim 720^\circ\text{C}$. Первый пик явно связан с окислением свободного углерода. На линии ТГ при этом убыли массы не наблюдается, что свидетельствует о крайне малом содержании этой примеси в образце. Второй пик свидетельствует об окислении карбида титана. Прирост массы при окислении образца (линия ТГ) начинается с температуры $\sim 450^\circ\text{C}$ и по достижении 1100°C составляет $\sim 117,5 \%$ масс. Поскольку расчетная прибыль массы значительно выше ($133,33 \%$ масс.), можно сделать вывод о том, что синтезированный таким способом карбид титана в исследованном интервале температур окисляется частично. Также обращает на себя внимание тот факт, что после достижения температуры $\sim 800^\circ\text{C}$ окисление образца практически прекращается. Возможная причина – образование при его окислении оксикарбида титана TiC_xO_y – стабильного соединения переменного состава [2]. Ультрадисперсные порошки (нанопорошки) тугоплавких соединений характеризуются повышенной химической активностью, что проявляется, в частности, снижением температуры начала их окисления по сравнению с крупнозернистыми. Термоокислительная стабильность нанопорошка карбида титана со средним размером частиц 48 нм, синтезированного осаждением из парогазовой фазы, была изуче-

на в [17]. Температура начала окисления составляет 275 ± 8 °С. Указывается, что низкая температура начала окисления этого соединения вызывает необходимость применения специальных мер, препятствующих его самовозгоранию (пассивирующий отжиг, хранение без доступа воздуха).

ВЫВОДЫ

В данной работе проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида титана карботермическим восстановлением оксида титана с использованием нановолокнистого углерода (НВУ). Процесс проведен в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение оксид титана:углерод по стехиометрии на карбид TiC, время выдержки при температуре 2000...2100 °С 30 минут. Полученные продукты однофазны и содержат только карбид титана с незначительным количеством примесей (1,5 % масс.). По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида имеют размеры 2...3 мкм и преимущественно агрегированы. Размер частиц/агрегатов составляет 12,8...14,1 мкм, значение удельной поверхности 5,0...5,6 м²/г. Начало окисления карбида титана происходит при 450 °С. В работе показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
3. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.
4. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 293. – P. 318–325. – doi: doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161.
5. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying / H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, N. Jouini // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – Vol. 29. – P. 170–176. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.10.003.
6. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M.B. Rahaei, R. Yazdanirad, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 217. – P. 369–376. – doi: doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050.
7. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process / H.I. Won, H. Nersisyan, C.W. Won, H.H. Lee // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46. – P. 6000–6006. – doi: 10.1007/s110853-011-5562-0.
8. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 52. – P. 90–97. – doi: doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008.
9. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders / Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, C. Reynaud // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 79. – P. 465–470. – doi: 10.1016/j.jaap.2006.11.009.
10. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders / H. Lin, B. Tao, J. Xiong, Q. Li // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2013. – Vol. 41. – P. 363–365. – doi: doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010.

11. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. – P. 1159–1171. – doi: 10.1007/s10853-009-3249-6.
12. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.
13. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1239–1246.
14. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon / Yu.L. Krutskii, A.G. Bannov, V.V. Sokolov K.D. Dyukova, V.V. Shinkarev, A.V. Ukhina, E.A. Maksimovskii, A.Yu. Pichugin, E.A. Solovyev, T.M. Krutskaya, G.G. Kuvshinov // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – Vol. 8. – P. 191–198. – doi: 10.1134/S1995078013020109.
15. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
16. Шевцова Л.И. Структура и механические свойства интерметаллида Ni_3Al , полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси «Ni-Al» // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2014. – № 3 (64). – С. 21–27.

Крутский Юрий Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет более 20 публикаций. E-mail: krutskii@yandex.ru

Ложкина Елена Александровна, магистрант кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет три публикации. E-mail: mearies@inbox.ru

Максимовский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, преподаватель Новосибирского государственного университета. Основные направления научных исследований – физическая химия, электронная микроскопия. Имеет более 70 публикаций. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Балаганский Игорь Андреевич, доктор технических наук, профессор кафедры газодинамических импульсных устройств Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – физика детонации конденсированных систем. Имеет более 100 публикаций. E-mail: balaganskij@corp.nstu.ru

Попов Максим Викторович, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основные направления научных исследований – синтез тугоплавких соединений, каталитическое разложение углеводородов. Имеет более 10 публикаций. E-mail: popovmaxvik@gmail.com

Нецкина Ольга Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории исследования гидридных соединений Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук, преподаватель Новосибирского государственного университета. Основные направления научных исследований – катализ, элементный анализ. Имеет более 30 публикаций. E-mail: netskina@catalysis.ru

Тюрин Андрей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – изготовление керамики и твердых сплавов. Имеет более 20 публикаций. E-mail: tyurin78@mail.ru

Квашина Татьяна Сергеевна, магистрант кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – синтез тугоплавких соединений. Имеет три публикации. E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

Application of nanofibrous carbon for obtaining finely dispersed titanium carbide*

Yu.L. KRUTSKII¹, E.A. LOZHKINA², E.A. MAKSIMOVSKI^{3,4}, I.A. BALAGANSKI⁵, M.V. POPOV⁶, O.V. NETSKINA^{7,8}, A.G. TYURIN⁹, T.S. KVASHINA¹⁰

¹ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: krutskii@yandex.ru

² Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, Master's degree student. E-mail: mearies@inbox.ru

³ Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 3, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), senior research fellow. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁴ Novosibirsk State University, 2, Pirogova Str, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), associate professor. E-mail: eugene@niic.nsc.ru

⁵ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, professor. E-mail: balaganskij@corp.nstu.ru

⁶ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, senior research fellow. E-mail: popovmaxvik@gmail.com

⁷ Institute of Catalysis, Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 5, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), senior research fellow. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁸ Novosibirsk State University, 2, Pirogova Str, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD (Chem.), associate professor. E-mail: netskina@catalysis.ru

⁹ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, associate professor. E-mail: tyurin78@mail.ru

¹⁰ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, Master's degree student. E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

The paper describes the results of a study of the synthesis of a highly dispersed titanium carbide powder and its characteristics. Titanium carbide was obtained by carbothermal reduction of titanium dioxide by carbon nanofibers (CNFs) in a resistance furnace with a graphite heater. The reaction products were studied by X-ray phase analysis and elemental analysis. The presence of titanium carbide in the samples was established by X-ray phase analysis. The content of titanium and impurities was found by the X-ray spectral fluorescence method, total carbon was found by burning the sample in an oxygen flow with the subsequent determination of CO₂. The shape and size of the particles were determined by scanning electron microscopy with the use of the local energy dispersive X-ray microanalysis, which allowed determining the primary presence of titanium and carbon. The specific surface of the samples was measured by the method of low-temperature nitrogen adsorption (BET). The density of the samples was found. Thermo-oxidative stability was studied by simultaneous thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The material obtained under optimal conditions is only one phase - titanium carbide. Powder particles are primarily aggregated. The average particle size and aggregates is 12.8-14.1 μm with a wide range of size distribution. The specific surface of the samples is 5.0-5.6 m² / g. The oxidation of titanium carbide begins at a temperature of 450 °C and practically stops at 1100 °C. The optimal conditions for the synthesis of titanium carbide with the use of CNFs as a reducing agent and carbidizer include the mass ratio of TiO₂ / C by stoichiometry to titanium carbide and the process carried out in a slightly reducing atmosphere (mixture of N₂ + CO) at a temperature of 2000-2100 °C

Keywords: fine-dispersed powder, titanium carbide, titanium oxide, carbon nanofibers, CNFs, carbothermal reduction, properties, morphology, range of dispersion

DOI: 10.17212/1814-1196-2017-4-179-191

REFERENCES

1. Kosolapova T.Ya., ed. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedinenii*: spravochnik [Properties, synthesis and application of refractory materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 928 p.

* Received 10 December 2017.

2. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. *Karbid titana: poluchenie, svoystva, primeneniye* [Titanium carbide: synthesis, properties, application]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 216 p.
3. Kul'kov S.N., Gnyusov S.F. *Karbidostali na osnove karbidov titana i vol'frama* [Carbide steels based on titanium and tungsten carbides]. Tomsk, NTL Publ., 2006. 240 p.
4. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 293, pp. 318–325. doi: doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161.
5. Abderrazak H., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, vol. 29, pp. 170–176. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.10.003.
6. Rahaei M.B., Yazdanirad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder Technology*, 2012, vol. 217, pp. 369–376. doi: doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050.
7. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 6, pp. 6000–6006. doi: 10.1007/s110853-011-5562-0.
8. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 52, pp. 90–97. doi: doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008.
9. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, vol. 79, pp. 465–470. doi: 10.1016/j.jaap.2006.11.009.
10. Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 41, pp. 363–365. doi: doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010.
11. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, pp. 1159–1171. doi: 10.1007/s10853-009-3249-6.
12. Kieffer R., Benesovsky F. *Tverdye materialy* [Hard materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 384 p. (In Russian).
13. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., 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, vol. 37, pp. 1239–1246.
14. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solovyev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, pp. 191–198. doi: 10.1134/S1995078013020109.
15. Samsonov G.V., ed. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physico-chemical properties of oxides. Handbook]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 472 p.
16. Shevtsova L.I. Struktura i mekhanicheskie svoystva intermetallida Ni₃Al, poluchennogo po tekhnologii iskrovogo plazmennogo spevaniya mekhanicheski aktivirovannoi poroshkovoi smesi "Ni-Al" [Structure and mechanical properties of the Ni₃Al intermetallic, fabricated by spark plasma sintering of mechanically activated "Ni-Al" powder mixtures]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) – Metal Working and Material Science*, 2014, no. 3 (64), pp. 21–27.

Для цитирования:

Применение нановолокнистого углерода для получения высокодисперсного карбида титана / Ю.Л. Крутский, Е.А. Ложкина, Е.А. Максимовский, И.А. Балаганский, М.В. Попов, О.В. Нецкина, А.Г. Тюрин, Т.С. Квашина // Научный вестник НГТУ. – 2017. – № 4 (69). – С. 179–191. – doi: 10.17212/1814-1196-2017-4-179-191.

For citation:

Krutskii Yu.L., Lozhkina E.A., Maksimovskii E.A., Balaganskii I.A., Popov M.V., Netskina O.V., Tyurin A.G., Kvashina T.S. *Primeneniye nanovoloknistogo ugleroda dlya polucheniya vysokodispersnogo karbida titana* [Application of nanofibrous carbon for obtaining finely dispersed titanium carbide]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2017, no. 4 (69), pp. 179–191. doi: 10.17212/1814-1196-2017-4-179-191.