

7. Krüger M., Franz S., Saage H. et al. // *Intermetallics*. 2008. Vol. 16, iss. 7. P. 933.
8. Sekido N., Sakidja R., Perepezko J. H. // *Ibid.* 2007. Vol. 15, iss. 9. P. 1268.
9. Hayashi T., Ito K., Ihara K. et al. // *Ibid.* 2004. Vol. 12, iss. 7–9. P. 699.
10. Ihara K., Ito K., Tanaka K., Yamaguchi M. // *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. 329–331. P. 222.
11. Yoshimi K., Nakatani S., Suda T. et al. // *Intermetallics*. 2002. Vol. 10, iss. 5. P. 407.
12. Ito K., Ihara K., Tanaka K. et al. // *Ibid.* 2001. Vol. 9, iss. 7. P. 591.
13. Abbasi A. R., Shamanian M. // *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528, iss. 9. P. 3295.
14. Katrych S., Grytsiv A., Bondar A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347, iss. 1–2. P. 94.
15. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.
16. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
17. Еремина Е. Н., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13, № 2. С. 197.
18. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Епишко Ю. К., Кочетов Н. А. // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2007. № 1 С. 14.
19. Levashov E. A., Kurbatkina V. V., Rogachev A. S. et al. // *Russ. J. Non-Ferr. Metals*. 2008. Vol. 49, № 5. P. 404.
20. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Мержанов А. Г. // *ДАН*. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425.
21. Kharatyan S. L., Chatilyan H. A., Galstyan G. S. // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, iss. 15. P. 4876.
22. Baras F., Kondepudi D. K., Bernard F. // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505, iss. 1. P. 43.
23. Mossino P. // *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30, № 3. P. 311.
24. Харатян С. Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А. Е. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. С. 157.
25. Pogozhev Yu. S., Potanin A. Yu., Levashov E. A. et al. // *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21, № 4. P. 202.
26. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др. // *ДАН*. 1993. Т. 328, № 1. С. 72.
27. Пономарев В. И., Хоменко И. О., Мержанов А. Г. // *Кристаллография*. 1995. Т. 40, № 1, С. 14.
28. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002.
29. Бабкин С. Б., Блошенко В. Н., Боровинская И. П. // *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27, № 3. С. 74.
30. Prasad S., Paul A. // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, iss. 8. P. 1191.
31. Arnas B., Male G., Salanoubat D. et al. // *J. Less-Common Metals*. 1981. Vol. 82, № 11–12. P. 245.
32. Stratiichuk D. A. // *Repts Nat. Acad. Sci. Ukraine*. 2011. № 3. P. 94.
33. Kazuo Nakajima, Noritaku Usami // *Adv. Mater. Res.* 2009. Vol. 14. P. 269.
34. Yuranov I. A., Fomin A. A., Shiryaev A. A., Kashirenin O. E. // *J. Mater. Synth. and Proces.* 1994. Vol. 2, № 4. P. 239.
35. Kurbatkina V. V., Levashov E. A. // *Mechanoactivation of SHS in book combustion of heterogeneous systems: Fundamentals and applications for materials synthesis* / Eds. A. S. Mukasyan, K. S. Martirosyan. Kerala (India): Transworld Research Network, 2007. P. 131–141.
36. Egishyan A. V., Manukyan Kh. V., Harutyunyan A. B., Kharatyan S. L. // *Int. J. SHS*. 2006. Vol. 15, № 1. P. 33.

УДК 621.762.2 + 536.46

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА КАРБИДА ТИТАНА ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ

© 2013 г. **А. П. Амосов, А. Р. Самборук, А. А. Самборук,  
А. А. Ермошкин, Д. В. Закамов, К. С. Криволицкий**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

**А. П. Амосов** – докт. физ.-мат. наук, зав. кафедрой металлургии, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 242-28-89. E-mail: mvm@samgtu.ru.

**А. Р. Самборук** – докт. техн. наук, профессор этой кафедры. E-mail: samboruk55@mail.ru.

**А. А. Самборук** – аспирант этой кафедры. E-mail: samborukaa@mail.ru.

**А. А. Ермошкин** – ассистент этой кафедры. E-mail: ermandr@ya.ru.

**Д. В. Закамов** – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и товарной экспертизы СамГТУ. E-mail: zeus65@mail.ru.

**К. С. Криволицкий** – аспирант кафедры металлургии, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ. E-mail: bedapechal@gmail.com.

Исследованы параметры и продукты горения пористой гранулированной шихты Ti + C + нитрат целлюлозы с добавленными в нее солями KCl, NaCl или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или/и перхлорвиниловой смолой C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>14</sub> при учете фильтрации выделяющихся примесных газов. Показано влияние этих добавок и найдены условия образования наноструктурированного порошка карбида титана.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), карбид титана, нанопорошок, гранулирование шихты, горение, примесные газы, фильтрация, пористая среда.

The parameters and products of combustion of porous granulated batch consisting of Ti + C + cellulose nitrate with addition of KCl, NaCl or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> salts or/and C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>14</sub> perchlorinated resin have been investigated allowing for evolved impurity gas filtration. The effect of these components is shown and structured titanium carbide powder formation conditions are found.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), titanium carbide, nanopowder, batch granulation, combustion, impurity gases, filtration, porous medium.

## ВВЕДЕНИЕ

Главным промышленным способом производства порошка карбида титана до сих пор остается углетермический из диоксида титана, который характеризуется большим энергопотреблением как на стадии длительного синтеза в различного вида печах, так и на стадии длительного измельчения синтезированных спеченных брикетов TiC в размольных агрегатах [1]. При этом получают порошки с размером частиц > 1 мкм. Известным способом получения безразмольных высокодисперсных порошков карбида титана с размером частиц < 1 мкм, которые практически не требуют размола (углетермический из ультрадисперсного TiO<sub>2</sub>, плазмохимический, гидридно-кальциевый, механохимический), также присуща высокая энергоемкость наряду со сложностью технологического процесса [1–3].

Изобретенный в 1967 г. А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, в том числе и карбида титана, выгодно отличается от вышеперечисленных малым потреблением энергии и простым малогабаритным оборудованием [4, 5].

Однако традиционная технология СВС карбида титана основана на нефiltrационном сжигании шихты – исходной смеси порошков титана и сажи – в насыпном виде или в виде прессованных брикетов (таблеток) в замкнутом реакторе, в результате чего происходит значительный рост давления в реакторе и получается сильно спеченная прочная масса карбида титана. Такой спек продукта горения трудно поддается дроблению и размолу в порошок, особенно в порошок высокой дисперсности. В 2001 г. СамГТУ был запатентован способ получения тугоплавких соединений на основе процесса СВС с фильтрацией примесных газов и использованием гранулированной шихты [6, 7]. Гранулирование шихты Ti + C и проведение СВС в полузамкнутом реакторе с организацией направленной фильтрации выделяющихся при горении газов через пористую гранулированную среду позволили значительно снизить давление в реакторе, сделать

процесс СВС более безопасным и получить высокопористую, слабо спеченную массу продукта, которая легко размалывается в тонкий порошок карбида титана с размером частиц 2–100 мкм и не требует на это больших затрат времени и энергии [8].

Для увеличения дисперсности синтезируемого порошка карбида титана и доведения его до наноразмерного уровня представляется интересным вводить в шихту различные специальные добавки, которые бы предотвращали рост синтезируемых карбидных частиц [9]. В качестве примера такой добавки можно привести инертный разбавитель NaCl, использованный для синтеза наноразмерного порошка карбида титана путем традиционного сжигания прессованных смесей порошков титана, углерода и хлорида натрия [10]. В недавно опубликованном международном патенте [11] на СВС-способ получения наноразмерных порошков карбидов металлов, в том числе и TiC, из оксидов металлов, а не из порошков металлов предлагается в исходную смесь порошков добавлять соли карбонатов, твердые органические соединения и галоидные соли щелочных металлов. Нанопорошок TiC может быть получен также при восстановлении оксида титана в расплавленных солях щелочных или щелочно-земельных металлов [12]. При использовании в качестве источника углерода или добавки фтор- или хлорсодержащих твердых органических соединений, которые разлагаются в волне горения, в реакцию с титаном вступает атомарный углерод в сопровождении фтора или хлора, образующих легколетучие соединения с титаном, что значительно интенсифицирует массоперенос при низких температурах горения (ниже температуры плавления титана 1943 К) и может приводить к получению субмикрометровых частиц карбида титана [9, 13].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности СВС нанопорошков карбида титана при сжигании гранулированной шихты Ti + C с добавлением в нее неорганических солей (хлорид натрия, хлорид калия, карбонат калия) и органической перхлорвиниловой смолы. Данные добавки позволяют снизить температуру реакции, затрудняют агломерацию образующихся продуктов,

что предотвращает рост зерен карбида титана и способствует образованию мелкодисперсных частиц целевого порошка.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной исследуемой системой являлась стехиометрическая смесь порошков титана и углерода, для гранулирования которой вводился технологический компонент – раствор нитрата целлюлозы (НЦ)  $C_{24}H_{29}O_{42}N_{11}$  в ацетоне. Гранулирование выполнялось по методике, изложенной в работах [7, 8]. При сушке гранулированной исходной шихты ацетон улетучивался и поэтому в расчетах и анализе реакций не рассматривался. Для проведения экспериментов были выбраны доступные, хорошо растворимые в воде соли: NaCl, KCl,  $K_2CO_3$ , а также  $C_6H_8Cl_{14}$  – перхлорвиниловая смола (ПХВС), применяемая в качестве источника углерода и газотранспортного агента, и были приготовлены следующие составы:

- 1) Ti + C + НЦ + KCl (5–40 %);
- 2) Ti + C + НЦ + NaCl (5–35 %);
- 3) Ti + C + НЦ +  $K_2CO_3$  (5–20 %);
- 4) Ti + ПХВС.

В данных составах использовались титан марки ПТМ (ТУ 14-1-3086-80) с размером частиц (85 %) менее 45 мкм, технический углерод марки П701 (ГОСТ 7885-86) с размером частиц не более 0,1 мкм, нитроцеллюлоза в виде пироксилина – 13 % N (количество связующего 5 мас.%), хлорид натрия (ГОСТ 13830-97), хлорид калия (ГОСТ 4568-95), карбонат калия (ГОСТ 10690), перхлорвиниловая смола марки ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37-83). Некоторые свойства солей приведены в табл. 1. Размер их частиц в составах не превышал 150 мкм.

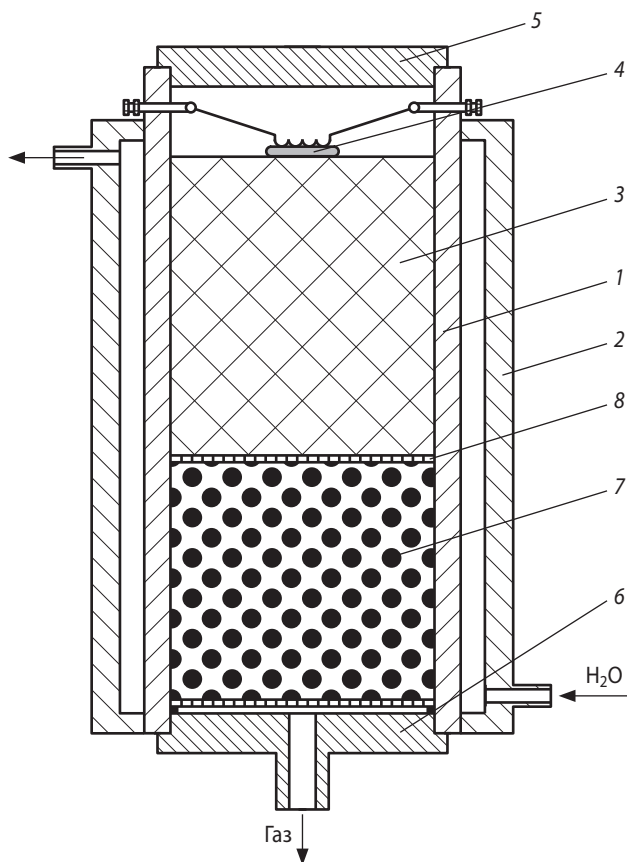
Полученные гранулы применялись для сжигания в насыпном либо в слегка подпрессованном виде в форме цилиндрических образцов определенной пористости.

**Таблица 1.** Свойства используемых солей

Соль	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/100 г воды, °С
NaCl	801	1490	35,9 <sup>20</sup> , 38,1 <sup>80</sup> , 39,4 <sup>100</sup>
KCl	776	1430	34,4 <sup>20</sup> , 51,1 <sup>80</sup> , 56 <sup>100</sup>
$K_2CO_3$	900	Разлагается	111,0 <sup>20</sup> , 139,2 <sup>80</sup> , 115,8 <sup>100</sup>

Система Ti + C относится к так называемым безгазовым, тем не менее ее компоненты, особенно титан, содержат растворенные и адсорбированные газы, в первую очередь водород, который выделяется при горении. Нитрат целлюлозы также образует много газа в ходе горения, в основном оксид углерода CO [7]. Так при горении гранулированной шихты формируется защитная газовая атмосфера, что является достоинством проведения процесса СВС с использованием гранулированной шихты. Кроме того, выделение примесных газов позволяет осуществлять СВС в режиме с направленной фильтрацией примесного газа без подачи его извне в трубчатом полузамкнутом реакторе (рис. 1).

В этом реакторе диаметр цилиндрического образца гранулированной шихты 3 равен внутреннему диаметру реактора 1 и режим СВС реализуется с вынужденной спутной фильтрацией примесного газа. Зажигание проводится у закрытого конца реактора 5, примесные газы, выделяющиеся при горении, создают давление у закрытого конца



**Рис. 1.** СВС-реактор фильтрационного типа

1 – корпус; 2 – рубашка охлаждающая; 3 – шихта гранулированная; 4 – система зажигания; 5 – верхняя крышка; 6 – нижняя крышка со штуцером; 7 – фильтр; 8 – углеткань

реактора и фильтруются через пористую засыпку гранулированной шихты 3 и фильтр 7 в том же направлении, что и волна горения, и покидают реактор с открытого конца 6. Фильтр 7 состоит из крупных гранул оксида алюминия и необходим, чтобы позволить газу покинуть реактор, но удержать в нем горячие конденсированные продукты горения.

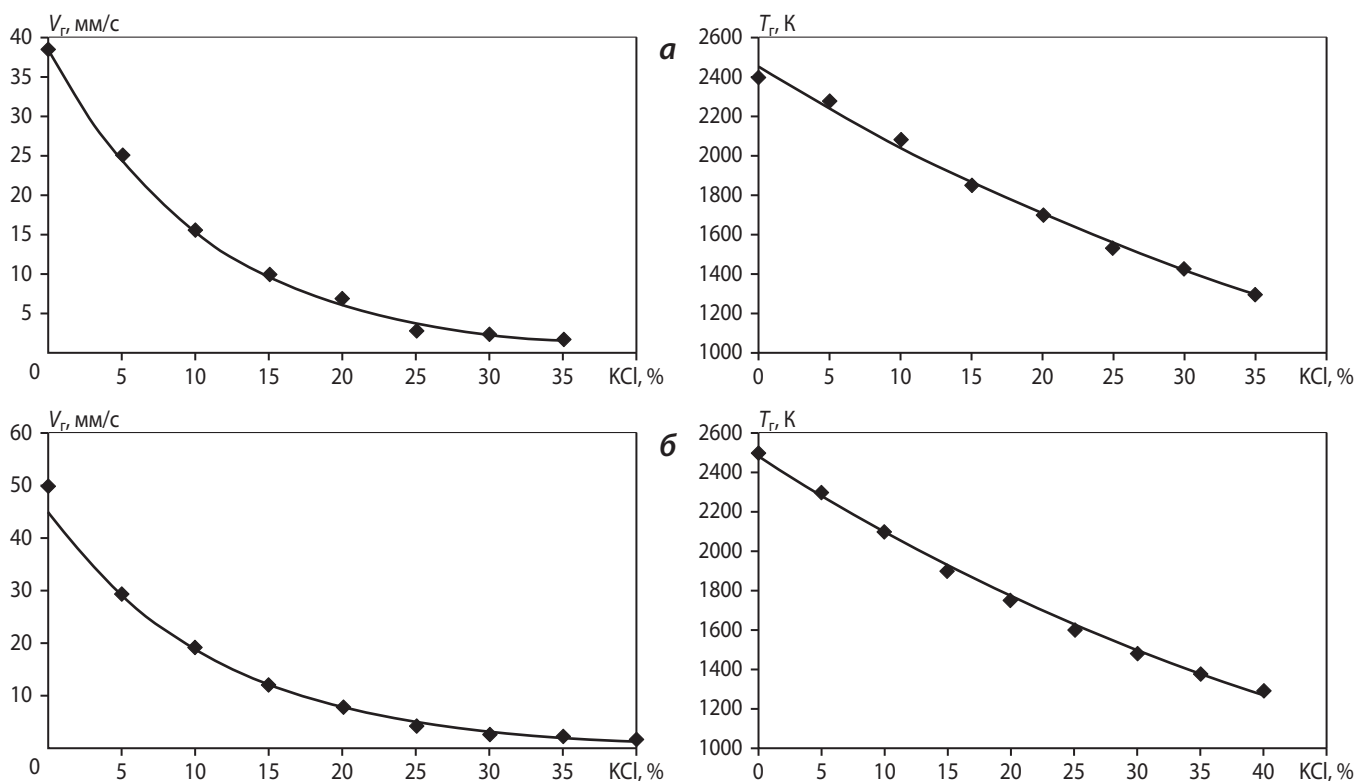
Сжигание приготовленных цилиндрических образцов гранулированной шихты проводилось также в простейшем СВС-реакторе открытого типа, который здесь не показан, а приведен в работе [7] и представляет собой вертикально установленный отрезок трубы с открытой верхней частью. Внутренний диаметр этого реактора заметно больше диаметра образца гранулированной шихты, устанавливаемого вертикально на донную часть реактора. Образец зажигается с верхнего торца, горение распространяется вниз, а газообразные продукты горения могут покидать образец свободно со всех сторон (через пористые продукты горения вверх, через пористую исходную шихту вниз, а также через боковую поверхность пористого образца), т. е. здесь реализуется режим СВС со свободной ненаправленной фильтрацией выделяющегося примесного газа.

Процесс горения исследовался по методике, представленной в работах [7, 8]; измерялись скорость и температура горения.

После синтеза полученный продукт измельчался в ступке, затем промывался горячей водой для вымывания солей. Процедура повторялась несколько раз с целью увеличения степени измельчения и уменьшения содержания остатков солей. Измельченный и отмытый продукт изучался на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» и на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3,0». Определялись морфология и размер частиц, фазовый состав синтезированного продукта.

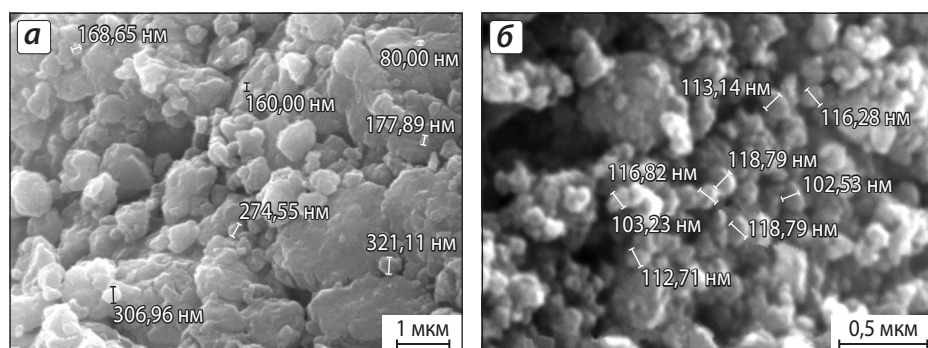
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2, а представлены графики зависимости скорости и температуры горения от количества KCl в исходной шихте  $Ti + C + HCl + xKCl$  (состав 1) при сжигании в реакторе открытого типа. Видно, как с увеличением содержания KCl оба показателя уменьшаются, а при содержании хлорида калия более 35 % образцы в режиме свободной фильтрации примесного газа не горят.



**Рис. 2.** Зависимости скорости и температуры горения от содержания в исходной шихте KCl при свободной (а) и спутной (б) фильтрациях примесного газа





**Рис. 3.** Микрофотография продукта горения состава  $\text{Ti} + \text{C} + \text{HC} + \text{KCl}$  при свободной (а) и спутной (б) фильтрациях примесного газа  $\text{KCl}$ , %: а – 25, б – 40

На рис. 2, б приведены зависимости  $V_T$  и  $T_T$  от доли  $\text{KCl}$  в исходной шихте того же состава в реакторе фильтрационного типа. В этом случае предел горения возрастает до 40 %  $\text{KCl}$ , а температура горения при повышении содержания  $\text{KCl}$  снижается от 2500 до 1300 К. При таких температурах происходит плавление  $\text{KCl}$  с образованием расплава, в котором распределяются образующиеся частицы карбида титана. В связи с изоляцией друг от друга в расплаве частицы  $\text{TiC}$  не сливаются. Их размер уменьшается с ростом количества  $\text{KCl}$  в шихте. После отмывания  $\text{KCl}$  водой продукт  $\text{TiC}$  состоит из агломератов частиц от 100 до 800 нм (рис. 3).

На рис. 4 представлена типичная дифрактограмма порошка, полученного из шихты  $\text{Ti} + \text{C} + \text{HC} + x\text{KCl}$ . На ней виден спектр линий только продукта  $\text{TiC}$ , линии примесей отсутствуют.

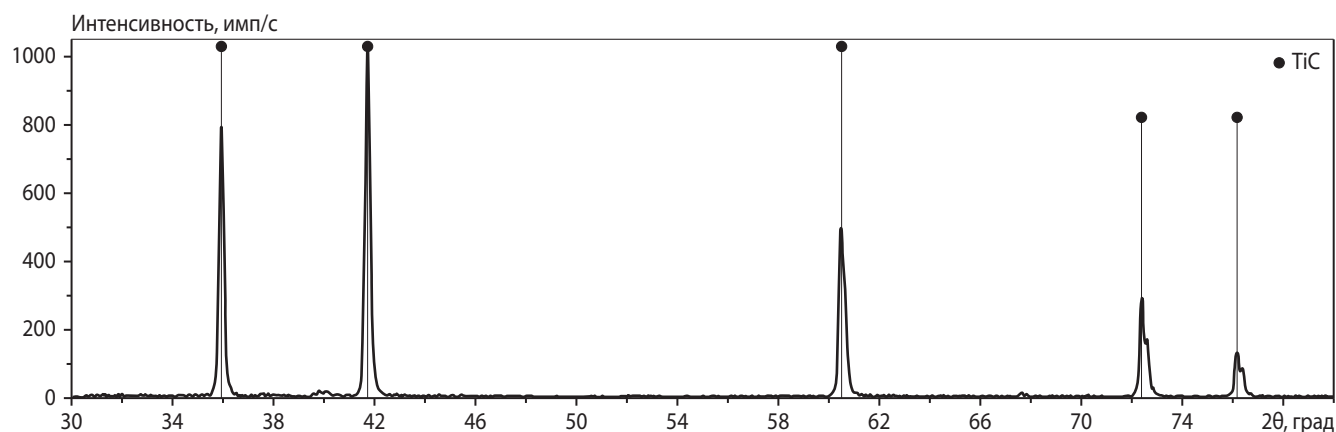
Процесс горения шихты состава 2 ( $\text{Ti} + \text{C} + \text{HC} + x\text{NaCl}$ ) мало отличался от горения состава 1 (с  $\text{KCl}$ ). Параметры горения для режима спутной фильтрации приведены в табл. 2. Предел горения в этом случае составляет 35 %  $\text{NaCl}$  (при свободной фильтрации – 30 %  $\text{NaCl}$ ). Продукт СВС также получился похожим на продукт СВС

**Таблица 2.** Параметры горения шихты состава  $\text{Ti} + \text{C} + \text{HC} + x\text{NaCl}$  при спутной фильтрации примесного газа

Содержание $\text{NaCl}$ , %	Время горения, с	Скорость горения, мм/с	Температура горения, К
0	1,0	50,0	2500
5	1,6	31,3	2300
10	3,3	15,2	2050
15	5,0	10,0	1800
20	8,3	6,0	1600
25	18,9	2,6	1450
30	28,7	1,7	1330
35	48,9	1,0	1250
40	Не горит	–	–

из шихты 1 с  $\text{KCl}$  – полидисперсным с размером частиц до 100 мкм, однако при большем увеличении на электронном микроскопе обнаружилось, что крупные частицы являются агломератами мелких частиц размером от 150 до 400 нм.

Из табл. 3 следует, что добавление в гранулированную шихту соли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (состав 3) приводит к более быстрому падению скорости и температуры горения по сравнению с добавками  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Предел горения составил всего 15 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  как для спутной, так и свободной фильтрации.



**Рис. 4.** Типичная дифрактограмма продукта СВС из шихты  $\text{Ti} + \text{C} + \text{HC} + x\text{KCl}$  при спутной фильтрации примесного газа

**Таблица 3.** Параметры горения шихты состава  $Ti + C + HCl + xK_2CO_3$  при спутной фильтрации примесного газа

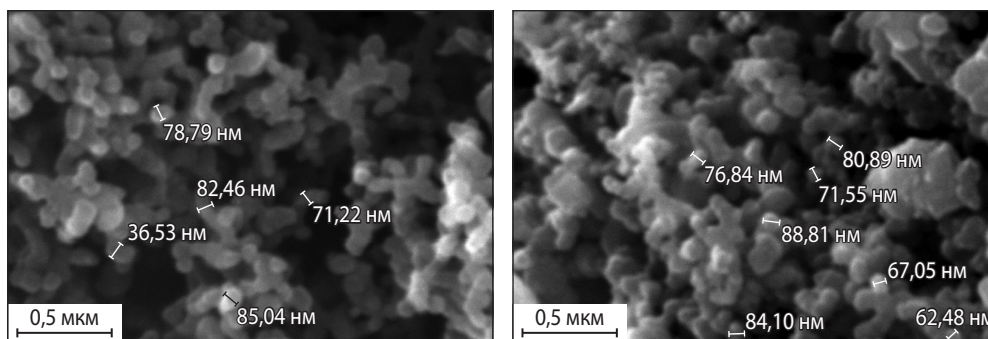
Содержание $K_2CO_3$ , %	Время горения, с	Скорость горения, мм/с	Температура горения, К
0	1,0	50,0	2500
5	5,4	9,3	1800
10	18,7	2,7	1450
15	28,4	1,8	1350
20	Не горит	–	–

При горении состава 3 ( $Ti + C + HCl + xK_2CO_3$ ) получился более крупный порошок с размером частиц до 400 нм. Результаты рентгенофазового анализа показали в нем наличие не только целевой фазы  $TiC$ , но и большого количества оксидов титана ( $TiO$  и  $TiO_{0,48}$ ), а также непрореагировавшего титана. Это может быть объяснено разложением  $K_2CO_3$  при горении (если учесть данные табл. 1 по этой соли) и вступлением титана в реакцию с кислородом с образованием оксидов. Расплав соли при этом не формируется, что приводит к кристаллизации крупных частиц конечного продукта. Следует отметить меньшее количество оксидов титана при спутной фильтрации, чем при свободной, что

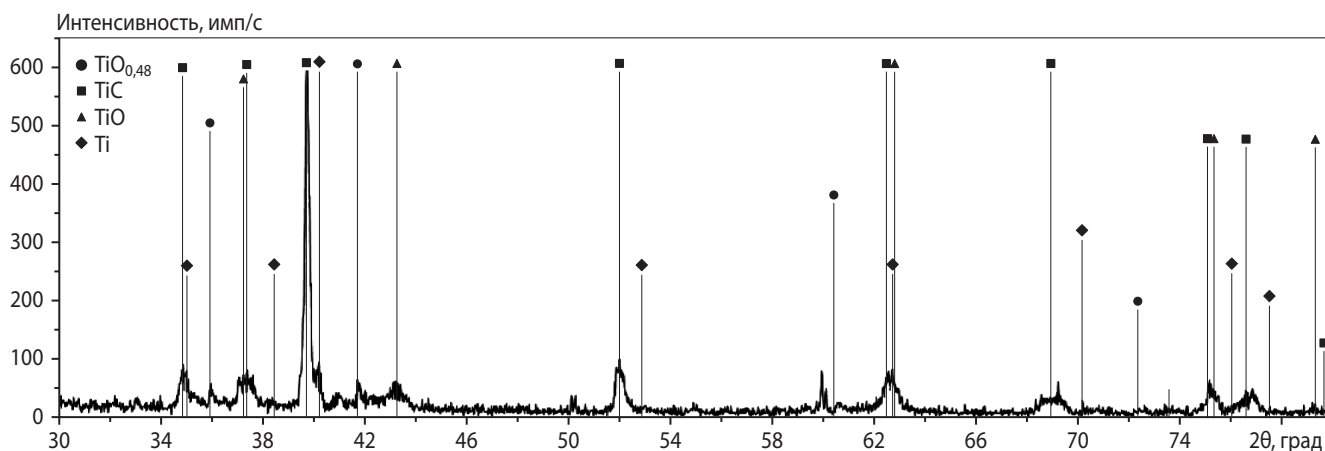
свидетельствует о самоочистке продуктов горения при сжигании в полузамкнутом СВС-реакторе.

При исследовании системы  $Ti + C_6H_8Cl_{14}$  (состав 4) был выявлен спиновый режим горения со скоростью 0,9 мм/с. На рис. 5, 6 представлены фотографии, а также дифрактограмма продукта синтеза из шихты данного состава. Видно, что конечный продукт состоит из частиц со средним размером около 80 нм, но содержит большое количество оксидов титана и непрореагировавшего титана даже при спутной фильтрации газообразных продуктов горения.

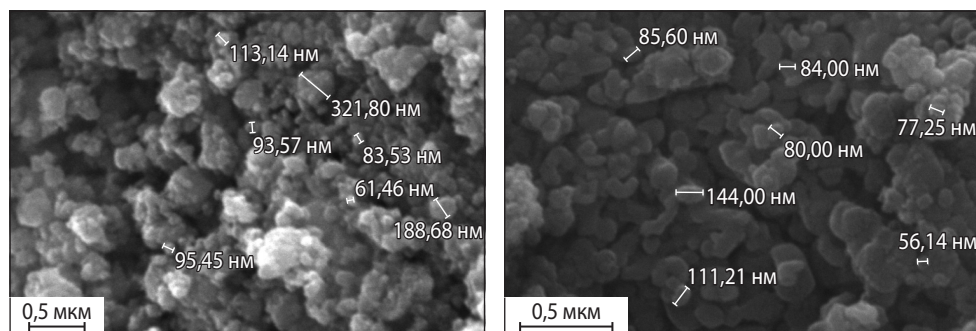
Для получения более чистого наноструктурированного порошка карбида титана было решено исследовать шихту, состоящую из смесей составов 1 (90 и 80 %) и 4. На рис. 7 и 8 представлены фотографии и дифрактограмма порошков, полученных для одной из таких смесей (результаты для другой смеси примерно такие же). Можно видеть, что средний размер частиц в агломератах несколько возрос до 100 нм по сравнению с составом  $Ti + ПХВС$ , но содержание примесей значительно уменьшилось: результаты рентгенофазового анализа показывают наличие только  $TiC$  и небольшого количества оксида титана  $Ti_2O_3$ . Таким обра-



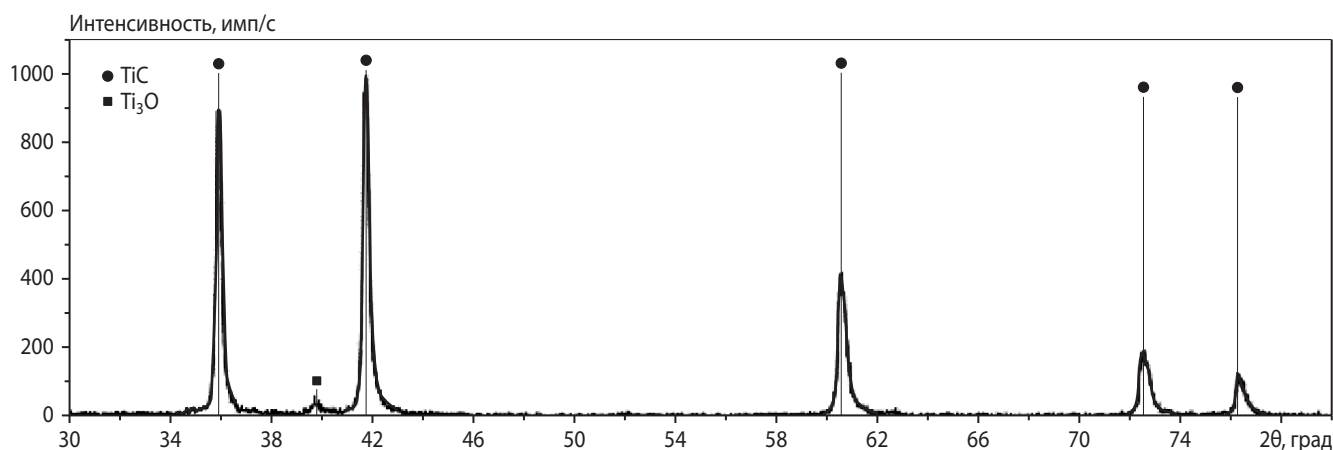
**Рис. 5.** Микрофотографии продукта горения состава  $Ti + C_6H_8Cl_{14}$  при спутной фильтрации примесного газа



**Рис. 6.** Дифрактограмма продукта горения состава  $Ti + ПХВС$  при спутной фильтрации примесного газа



**Рис. 7.** Микрофотографии продукта синтеза из смеси 80 % (Ti + C + HCl + KCl (30 %)) + 20 % (Ti + ПХВС) при спутной фильтрации примесного газа



**Рис. 8.** Дифрактограмма продукта синтеза из смеси 80 % (Ti + C + HCl + KCl (30 %)) + 20 % (Ti + ПХВС) при спутной фильтрации примесного газа

зом, удалось получить достаточно чистый наноструктурированный порошок карбида титана.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы параметры и продукты горения пористой гранулированной шихты Ti + C + нитрат целлюлозы (HCl) с добавлением в нее неорганической соли (KCl, NaCl или  $K_2CO_3$ ) или/и органической перхлорвиниловой смолы  $C_6H_8Cl_{14}$  при организации процесса горения с направленной спутной или ненаправленной свободной фильтрацией выделяющихся примесных газов через пористую среду.

2. Показано, как данные добавки снижают скорость и температуру горения, а также размер частиц порошкообразного продукта горения при различных режимах фильтрации примесных газов.

3. Установлено, что проведение процесса СВС с направленной фильтрацией выделяющихся примесных газов позволяет получить агломераты нанопорошка карбида титана TiC из гранулированной шихты состава (80÷90 %) (Ti + C + HCl + KCl (30 %)) + (20÷10 %) (Ti +  $C_6H_8Cl_{14}$ ).

*Работа выполнена при поддержке  
Министерства образования и науки РФ  
в рамках ФЦП «Исследования и разработки  
по приоритетным направлениям*

*развития научно-технологического комплекса России  
на 2007–2013 годы» (госконтракт № 14.513.11.0042).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
2. Касимцев А. В., Жигунов В. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 6. С. 42.
3. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
4. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под науч. ред. В. Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
5. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы, технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
6. Пат. 2161548 (РФ). Способ получения порошков тугоплавких соединений / А. П. Амосов, Д. В. Закамов, А. Г. Макаренко и др. 2001.

7. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 2. С. 30.
8. Самборук А. А., Кузнец Е. А., Макаренко А. Г., Самборук А. Р. // Вестн. СамГТУ. Сер. Техн. науки. 2008. № 1 (21). С. 124.
9. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Сычев А. Е. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 9.
10. Nersisyan H. H., Lee J. H., Won C. W. // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17, № 11. P. 2859.
11. Pat. 085006 A1 (WO). Fabrication method of nanosized metal carbide powder using self-propagating high-temperature synthesis / C. W. Won, H. Won, H. Nersisyan. 2010.
12. Mukasyan A. S., Martirosyan K. (Eds.). Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for material synthesis. Kerala, India: Transworld Research Network, 2007.
13. Kharatyan S. L., Nersisyan H. H. // Key Eng. Mater. 2002. Vol. 217. P. 83.

УДК 66.094.1 + 661.882 + 536.703/764 : 536.46 + 541.412 + 621.762(045)

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СВС-ГИДРИРОВАНИИ ТИТАНА

© 2013 г. **В. К. Прокудина, Д. Ю. Ковалев, В. И. Ратников, А. Е. Сычев, С. М. Бусурин, И. П. Боровинская, А. Ф. Беликова, Н. В. Сачкова**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

**В. К. Прокудина** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). Тел.: (49652) 46-260. E-mail: prokud@ism.ac.ru.

**Д. Ю. Ковалев** – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-370. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**В. И. Ратников** – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-313. E-mail: vir@ism.ac.ru.

**А. Е. Сычев** – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-384. E-mail: sytchev@ism.ac.ru.

**С. М. Бусурин** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-317. E-mail: busurin@ism.ac.ru.

**И. П. Боровинская** – докт. хим. наук, проф., зав. лабораторией ИСМАН. Тел.: (49652) 46-205. E-mail: inna@ism.ac.ru.

**А. Ф. Беликова** – ст. науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-286. E-mail: inna@ism.ac.ru.

**Н. В. Сачкова** – науч. сотр. ИСМАН. Тел.: (49652) 46-285.

Исследован процесс СВС-гидрирования титановой губки в режимах недостатка и избытка водорода. По данным времяпролетной масс-спектрометрии получено неравномерное распределение  $H^+$  по объему губки при синтезе в режиме недостатка  $H_2$  и равномерное – в режиме избытка  $H_2$ . Состав гидрированной губки, соответственно,  $TiH_{1,5} + Ti$  и  $TiH_2$ . Проведено сравнение структуры поверхности  $Ti$ -губки до и после СВС-гидрирования методом SEM. В гидрированной губке, независимо от содержания  $H_2$ , замечено увеличение слоистости структуры по сравнению с исходной губкой. Слои приобретают правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, мотив которого повторяется. Расстояния между слоями меняются от микрометровых до наноразмерных. Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD) изучен механизм фазообразования при гидрировании титана. Формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз по твердофазному механизму:  $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$ .

**Ключевые слова:** СВС-гидрирование, титановая губка, гидрид титана, водород, фазообразование, структура поверхности, стехиометрия.

The SHS-hydrogenation process of titanium sponge has been investigated under the conditions of hydrogen deficiency and excess. Using the time-of-flight mass spectrometry,  $H^+$  non-uniform distribution through the sponge volume during synthesis under the conditions of  $H_2$  deficiency and  $H^+$  uniform distribution under the conditions of  $H_2$  excess is obtained. The compositions of the hydrogenated sponge are accordingly  $TiH_{1,5} + Ti$  and  $TiH_2$ . The structure of  $Ti$ -sponge surface before and after SHS-hydrogenation is compared by SEM. Increase in hydrogenated sponge structure foliation irrespective of  $H_2$  contents is observed as compared with the initial sponge. The layers acquire correct geometric shape; they are arranged in a certain order, which motive is iterated. Distances between layers vary from micrometer ones to nanosized ones. The phase formation mechanism during titanium hydrogenation is studied by time-resolved X-ray diffraction. Finished product formation passes through a number of intermediate phases according to solid-phase mechanism:  $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$ .

**Key words:** SVS-hydrogenation, titanium sponge, titanium hydride, hydrogen, phase formation, surface structure, stoichiometry.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гидриду титана обусловлен его широким использованием в различных областях современной техники. Он не обладает рекордными показателями физико-химических свойств по сравнению с карбидами, нитридами и боридами, однако находит применение для решения ряда задач, в том числе в качестве материала для без-

опасного хранения водорода. Фундаментальным и прикладным аспектам процесса гидрирования титана различными методами посвящен ряд монографий [1–3], где отмечается, что диффузия водорода в титане зависит от состояния поверхностного слоя титана, величины зерна, температуры и времени процесса, давления водорода при гидрировании, пористости, чистоты металла и способа его получения.