

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА В РЕЖИМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ

С.Е. Қыдырәлі¹, Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В статье были рассмотрены химическая характеристика, области применения карбонитрида титана и преимущества данного вещества. Приведены основные способы его получения, применяемые на практике в наши дни. Рассмотрено понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который был открыт в 1967 году и применяется при производстве различных тугоплавких соединений. Проведен анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана. В ходе написания работы была выявлена рекомендуемая температура горения и оптимальное соотношение $TiC_{14}:C_2Cl_4$ для получения гомогенного продукта. Также были рассмотрены такие химические соединения как уротропин ($C_6H_{12}N_4$) и меламина ($C_3H_6N_6$) и их роль в процессе образования карбонитрида титана.

Ключевые слова: карбонитрид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, термодинамический анализ.

Введение. Карбонитриды переходных металлов, в том числе карбонитрид титана, обладают, прежде всего, высокой твердостью и целым комплексом ценных свойств, которые включают в себя повышенные значения термостойкости, высокую электропроводность, износостойкость и химическую инертность. Непосредственно вышеуказанные свойства повысило спрос на карбонитриды во многих областях производства техники. Карбонитрид титана, создает однородный продукт заданного состава с минимальным содержанием свободного углерода. Химическая формула карбонитрида титана – $TiC_{0,5}N_{0,5}$.

Карбонитриды титана на сегодняшний день обладают рядом достоинств перед карбидом титана и используются преимущественно в качестве основы сплавов при производстве режущего инструмента. Карбонитрид титана используют для напыления на различные объекты. Применить его можно как на крупные и массивные предметы, так и для небольших деталей.

Его используют для повышения прочности инструментальных материалов и в качестве абразивных материалов. Помимо этого, сплавы, в состав которых входит карбонитрид титана применяют при изготовлении быстро выходящих из строя деталей, например, напорные втулки в буровых инструментах.

Основная часть. Карбонитрид титана обладает высокими показателями прочности и твердости, химической устойчивости, он обеспечивает высокую производительность и чистоту обработанных поверхностей при абразивной обработке поверхностей, как при полировании, так и при шлифовании.

Применение органических соединений в получении карбонитрида титана позволяет не только снизить его себестоимость, но и обезопасить процесс получения карбонитридов. В процессе горения затрачивается тепло химической реакции на разложение соединения на углерод, азот, водород, тем самым снижая температуру синтеза, поэтому они менее активны в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [1].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, он проводится для синтеза веществ. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов был открыт в 1967 году академиком А. Г. Мержановым, В. М. Шкиро и И. П. Боровинской, он представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции, при которой тепловыде-

ление передается путем теплопередачи от слоя к слою.

Благодаря такому способу синтеза веществ происходит эффективное получение различных тугоплавких соединений. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез относится к ряду процессов, осуществляющихся за счет внутренних энергетических ресурсов, обусловленных протеканием экзотермической реакции между реагирующими веществами [2, с.168].

Таким образом, самораспространяющийся высокотемпературный синтез является эффективным способом получения различных боридов, карбидов, силицидов таких металлов как титан – Ti, цирконий – Zr и других. Эти соединения тугоплавки, обладают химической и коррозионной стойкостью, а также высокой твердостью [3].

На сегодняшний день известны и применяются на практике следующие способы получения карбонитрида титана:

1. Синтез из смеси порошков TiC+TiN при высокой температуре в азотосодержащей среде.

2. Синтез карбонитрида титана с помощью нагрева при высокой температуре порошков титана и его карбида в атмосфере азота.

3. Получение карбонитридов азотонауглероживанием титанового порошка в органических газообразных соединениях.

Зачастую карбонитрид титана получают путем синтеза титансодержащих соединений, сопровождающихся высокотемпературным горением в атмосфере азота при магнетермическом восстановлении смеси тетрахлорида титана и тетрахлорэтилена в соотношении 4,5-5,1, при этом температура процесса создания продукта варьируется от 1010°C до 1080°C [4]. В результате создается гомогенный карбонитрид титана заданного состава с минимальным содержанием примесей и снижается стоимость карбонитрида титана на 15-25% из-за использования промышленных продуктов и снижения температуры процесса. Анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана с учетом соотношения $TiCl_4:C_2Cl_4$ и градусом применяемой температуры отражен в таблице 1 (см. табл. 1).

Таблица 1 – Анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана

№	Соотношение $TiCl_4:C_2Cl_4$	Температура процесса, °C	Содержание свободного углерода, %	Примечания
1	4,0	1050	0,07	Неоднородный состав продукта
2	4,2	1050	0,06	Гомогенный продукт заданного состава
3	4,7	1050	0,05	Гомогенный продукт заданного состава
4	5,1	1050	0,06	Гомогенный продукт заданного состава
5	5,3	1050	0,12	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и железа
6	4,7	980	0,15	Неоднородный состав продукта
7	4,7	1010	0,06	Гомогенный (однородный) продукт
8	4,7	1030	0,03	Гомогенный (однородный) продукт
9	4,7	1080	0,06	Гомогенный (однородный) продукт
10	4,7	1100	0,13	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и железа
11	4,7	1700-1800	0,12-0,25	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и оксикарбидов титана

Анализ высокотемпературного процесса изготовления карбонитрида титана показал, что при соотношении $TiCl_4:C_2Cl_4$ менее 4,5 будут образовываться тугоплавкие соединения с повышенным содержанием азота. В случае превышения показателя этого соотношения более 5,1 возможно протекание процессов диссоциации тетрахлорэтилена с получением в результате конечного продукта с повышенным количеством свободного углерода. Соотношение в смеси хлоридов титана и углерода в пределах 4,2-5,1

позволяет получать карбонитрид титана, близкий к оптимальному составу $TiC_{0,5}N_{0,5}$.

К способу получения принято подходить следующим образом. Составляется смесь хлорида титана – $TiCl_4$ и тетрахлорэтилена C_2Cl_4 , которым характерны относительно близкие значения температуры кипения и плотности и образуют комплексные соединения [5, с.200]. Смесь хлоридов подают на поверхность расплавленного магния в атмосфере азота. При магнетермическом восстановлении хлори-

дов процессы диссоциации тетрахлорэтилена C_2Cl_4 с минимизацией выделения свободного углерода. В результате малого расстояния между молекулами углерода и хлоридов титана в смеси, синтез карбонитрида титана протекает активно на атомарном уровне непосредственно между «свежевосстановленными» титаном и углеродом. В конечном итоге образуются гомогенные тугоплавкие соединения с низким содержанием свободного углерода.

Следует отметить, что на всех режимах обработки в покрытиях образуется карбонитрид титана $Ti(C,N)$ и жаропрочная фаза $Ni-Cr$. Образование карбонитрида титана в составе покрытий в отличие от электродных материалов, обусловлено взаимодействием карбида с азотом воздуха в процессе ЭИЛ [6, с.288]. Данный эффект носит позитивный характер, поскольку карбонитрид и нитрид титана – более жаростойкие соединения чем карбид титана.

Шихта загружается в агрегат СВС в виде однородной порошковой смеси. Особенность порошковой шихты заключается в том, что ей характерны низкие значения газопроницаемости, это накладывает ограничения на возможность реализации процесса синтеза карбонитридов титана при использовании более крупных наполнителей, не прибегая к увеличению давления азота. Дозировка шихты осуществляется весовым или объемным способами. Можно использовать гранулирование порошков для того, чтобы увеличить газопроницаемость.

По результатам термодинамического анализа вариантов получения карбонитрида титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ в режиме СВС с использованием различных соединений проводился выбор необходимого органического соединения, которое могло бы одновременно выступать в качестве азотирующего и карбонизирующего элемента в ходе синтеза конечного целевого продукта.

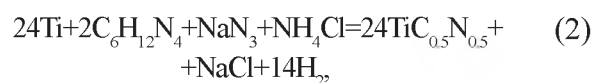
Наиболее популярными среди органических азотосодержащих соединений считаются уротропин ($C_6H_{12}N_4$) и меламина ($C_3H_6N_6$). Меламин подходил бы для синтеза карбонитридов элементов больше, но это соединение является более токсичным и дефицитным компонен-

том [7, с.206]. В настоящее время на мировом рынке потребность в меламине, как ценном химическом продукте, превышает объем производства данного продукта. Постоянное увеличение спроса на меламин делает актуальным наращивание мощностей его производства.

Уротропин считается более доступным, дешевым и безопасным в обращении веществом, поэтому его применение более целесообразно. Однако уротропин не содержит в своем составе достаточного количества азота для получения карбонитрида титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ и его использование в реакции может привести к выделению свободного углерода, это отражено в следующем уравнении:



Следовательно, чтобы восстановить недостающий в уротропине азот, необходимо добавить небольшое количество азиды натрия и галоидной соли в загрузку шихты во время горения, как это отражено в следующем уравнении:



Заключение. В ходе написания работы было выявлено, что характерной особенностью высокотемпературного горения цепочки элементов “титан - органическое соединение – азид натрия – хлорид аммония” является наличие всего одного фронта горения. Исходя из этого можно предположить, что реакции разложения органического соединения, азотирования и карбидизации титана проходят примерно с одинаковыми скоростями.

Можно сделать вывод о техническом эффекте высокотемпературного процесса образования гомогенного карбонитрида титана с низким содержанием свободного углерода. Также следует отметить, что оптимальной температурой для получения карбонитрида титана считается температура в пределах 1020-1080°C. Для получения карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ соотношение в составе хлоридов титана и углерода должно варьироваться в пределах 4,2-5,1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Семнадцатая всероссийская научно-техническая конференция – URL: <https://sf.misis.ru/Portals/40/Documents/science/scientific-papers/sbornik-2020.pdf> (дата обращения 05.11.2021 год)

2 Алов Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т.: Учебник. - М.: ИЦ Академия, 2016. - 168 с.

3 Композиционные порошки на основе карбонитрида титана, Российский патент 2020 года по МПК C22C29/04 B22F3/16 C22C1/05 – URL: <https://patenton.ru/patent/RU2737839C1> (дата обращения 05.11.2021 год)

4 Патентный поиск, Способ получения карбонитрида титана – URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2175021> (дата обращения 05.11.2021 год)

5 Валова, (Копылова) В., Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум / (Копылова) В.Д. Валова. - М.: Дашков и К, 2016. - 200 с.

6 Артемов, А.В. Физическая химия: Учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / А.В. Артемов. - М.: ИЦ Академия, 2016. - 288 с.

7 Жебеняев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа: учебное пособие. - М.: НИЦ ИНФРА-М, Нов. знание, 2017. - 206 с.

8 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. -М.: ИД Дом МИСиС, 2011.

9 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. -2003. -Т. 39, № 1. -С. 60-62.

ТҮЙІНДЕМЕ

Қыдырәлі С.Е., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И.

ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ ТИТАН КАРБОНИТРИДІН АЛУ

Мақалада титан карбонитридінің химиялық сипаттамалары, қолданылуы және осы заттың артықшылықтары қарастырылды. Оны алудың бүгінгі күні тәжірибеде қолданылып жүрген негізгі әдістері келтірілген. 1967 жылы ашылған және әртүрлі отқа төзімді қосылыстарды өндіруде қолданылатын өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез тұжырымдамасы қарастырылады. Титан карбонитридін құрудың жоғары температуралық процесінің талдауы жүргізіледі. Жұмысты жазу барысында біртекті өнім алу үшін ұсынылған жану температурасы және $TiCl_4$: C_2Cl_4 оптималды қатынасы анықталды. Сондай-ақ уротропин ($C_6H_{12}N_4$) және меламина ($C_3H_6N_6$) сияқты химиялық қосылыстар және олардың титан карбонитридінің түзілудегі рөлі қарастырылды.

Түйін сөздер: титан карбонитридi, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, термодинамикалық талдау.

ABSTRACT

Kydyrali S.Y., Gabdrashova S.E., Tulepov M.I.

OBTAINING BIOCHAR FROM RICE HUSK AND STRAW

The article considered the chemical characteristics, applications of titanium carbonitride and the advantages of this substance. The main methods of obtaining it, which are used in practice today, are given. The concept of self-propagating high-temperature synthesis, which was discovered in 1967 and is used in the production of various refractory compounds, is considered. The analysis of the high-temperature process of titanium carbonitride creation is carried out. In the course of writing the work, the recommended combustion temperature and the optimal ratio of $TiCl_4$: C_2Cl_4 to obtain a homogeneous product were identified. Also, such chemical compounds as urotropine ($C_6H_{12}N_4$) and melamine ($C_3H_6N_6$) and their role in the formation of titanium carbonitride were considered.

Keywords: titanium carbonitride, self-propagating high-temperature synthesis, thermodynamic analysis.

Қыдырәлі С.Е., PhD докторант КазНУ имени аль-Фараби, e-mail: skydyrali@bk.ru

Габдрашова Ш.Е., PhD, ст. преподаватель, e-mail: esenjolovna_sh@mail.ru

Тулепов М.И., кандидат химических наук, ассоциированный профессор, доцент,

КазНУ им.аль-Фараби, e-mail: Marat.Tulepov@kaznu.kz