

УДК 546; 536.46; 621.762

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КАРБОНИТРИДА ТИТАНА ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ В БОМБЕ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ И В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2025 г. Б. С. Сеплярский¹, *, Н. И. Абзалов¹,
Р. А. Кочетков¹, О. М. Милосердова¹, Т. Г. Лисина¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2024 г.

После доработки 04.02.2025 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Получение карбонитрида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в течение десятилетий выполнялось путем сжигания порошковой смеси в атмосфере азота при высоком давлении (до 80 атм). В данной работе впервые выполнено исследование синтеза карбонитрида титана в бомбе постоянного давления из гранулированных смесей. Исследована зависимость содержания азота в карбонитриде от условий синтеза из смесей $Ti + 0.5C$ и $TiC + Ti$: давление газа в процессе синтеза, комбинации низкого давления при сгорании смеси и более высокого при остывании образца. Проведено сравнение карбонитридов титана, синтезированных из гранулированных смесей в бомбе постоянного давления и в проточном реакторе при давлении, не превышающем 1 атм. Химический анализ показал, что содержание азота в продукте, полученном в бомбе постоянного давления, достигает 5.1% (под давлением 16 атм), а в проточном реакторе (перепад давлений 1 атм) – 8%. Замена исходного состава $Ti + 0.5C$ на $TiC + Ti$ привела к повышению содержания азота в продукте из бомбы постоянного давления до 9%, а из проточного реактора – до 9.4%. Синтез карбонитрида титана из гранулированной шихты в проточном реакторе не требует высокого давления азота, обеспечивает получение карбонитрида, близкого по составу к $TiC_{0.5}N_{0.5}$, и является перспективным для масштабирования процесса.

Ключевые слова: СВС, гранулирование шихты, режимы синтеза, карбонитрид титана, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0002337X25030058, **EDN:** L BKRYF

ВВЕДЕНИЕ

Карбонитриды титана относятся к классу сверхвысокотемпературной керамики, которая является критически важным материалом в энергетической, аэрокосмической, машиностроительной промышленности. Наличие прочных ковалентных связей обеспечивает высокую температуру плавления и термическую стабильность, высокие механические свойства, относительно высокие электро- и теплопроводные свойства, химическую и коррозионную стойкость [1–3]. Широко используются защитные покрытия на основе карбонитрида титана, получаемые разными методами физического и химического осаждения [4–7]. Разработано несколько технологий синтеза карбонитридов титана: твердофазная реакция в смесях $TiN + TiC$ при температуре 1700°C или сжигание смесей $TiC + Ti$

в атмосфере азота [8], карботермическое восстановление TiO_2 с сопутствующим азотированием [9], золь–гель-синтез [10], синтез из металлорганических реакционных смесей [8, 10, 11], восстановление смесей $TiCl_4 + C_3N_3Cl_3$ натрием [12], восстановление смесей $TiCl_4 + C_2Cl_4$ магнием в атмосфере азота [13].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) карбонитридов переходных металлов представляется привлекательным с точки зрения энергоэффективности, простоты и производительности процесса. Ранние работы по СВС карбонитрида титана проводились в бомбе постоянного давления (БПД) на прессованных порошковых образцах $Ti + xC$, $0.1 \leq x \leq 0.9$, в атмосфере азота при высоком давлении: до 5 МПа (50 атм) [14–17], до 2 МПа (20 атм) [18, 19]. Подвод азота в зону реакции обе-

спечивался за счет его поглощения при взаимодействии с титаном. Известно, что при взаимодействии титана с азотом тепловой эффект реакции (87.5 ккал/моль) приводит к образованию большого количества жидкой фазы, препятствующей фильтрации азота в объем образца [16]. На степень превращения исходной смеси и уровень азотирования продукта влияет также примесное газовыделение из компонентов смеси [20, 21]. Поэтому эксперименты [14–16, 18, 19] проводились при высоком давлении газа. Разбавление исходной шихты продуктом синтеза повышало степень азотирования из-за снижения температуры горения, уменьшения количества жидкой фазы и понижения давления примесного газа (ПГ) в порах. Авторы работы [17] предположили, что сначала происходит синтез TiN на поверхности частиц порошка титана, экзотермическая реакция приводит к плавлению титана, затем диффузия углерода в азотированном титане приводит к образованию карбонитрида. Первый этап – образование нестехиометрического карбида $TiC_{0.5}$, за которым следует процесс включения азота в карбид с дефектной структурой с образованием твердого раствора карбонитрида титана. С другой стороны, в работе [18] был предложен двухстадийный механизм образования карбонитрида титана при горении смеси $Ti + 0.5C$ в атмосфере азота, подтвержденный расчетами термодинамической фазовой стабильности и фазовым составом закаленных образцов.

Другим способом получения карбонитрида титана методом СВС является синтез в установках с реакторами проточного типа [22, 23]. Для образцов небольшого размера использование порошковой шихты насыпной плотности облегчает доступ азота, поэтому достаточно обеспечить невысокий перепад давлений на входе и выходе из реактора (1–2 атм). Преимуществом такой технологии является возможность управления процессом путем изменения величины потока азота. Вариантом этого способа является синтез из механоактивированной порошковой смеси [24]. В рамках конвективно-кондуктивной модели горения порошковых смесей было показано [25], что критически важным параметром этого процесса является примесное газовыделение.

Эффективным методом нивелирования влияния ПГ на параметры синтеза стало использование в качестве исходной шихты гранул, изготовленных из порошковой смеси с использованием органического связующего [23, 26, 27]. Такое изменение структуры шихты на порядки увеличивает проницаемость смеси и обеспечивает лучший доступ азота внутрь образца, а облегченное удаление ПГ повышает чистоту продуктов горения [28]. В работе [23] из гранулирован-

ной смеси $TiC + Ti$ получен карбонитрид титана с высокой степенью азотирования ($TiC_{0.5}N_{0.44}$) при перепаде давления азота, не превышающем 1 атм. После синтеза гранулы сохраняли форму и размеры, а образец легко рассыпался на отдельные гранулы. Это облегчило процесс размола продуктов по сравнению с продуктами синтеза из прессованных образцов и из порошковых смесей насыпной плотности.

В реакторе типа БПД до сих пор гранулированные исходные смеси не использовались. Учитывая преимущества использования гранулированной шихты для синтеза в проточном реакторе, представляется актуальным исследовать возможность синтеза карбонитрида из гранулированных смесей в БПД и сравнить состав полученного карбонитрида в БПД и в проточном реакторе.

Целью настоящей работы являются: экспериментальная проверка возможности синтеза карбонитрида титана в БПД из гранулированных смесей в атмосфере азота; определение влияния параметров процесса (давления азота в БПД, состава исходной смеси и экспозиции образца в атмосфере азота после прохождения волны горения) на содержание азота в карбонитриде титана, синтезированном из гранулированных смесей; сравнение фазового и химического составов продуктов синтеза карбонитрида титана в БПД и в проточном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки с БПД приведена на рис. 1. Исследуемая смесь *1* засыпалась в трубку из фильтровальной бумаги длиной 7 см, диаметром 20 мм (в отдельной серии экспериментов – 40 мм), установленную вертикально, в нижней части которой размещался слой минеральной ваты (основа Al_2O_3) высотой 5–6 мм. Для гранулированной смеси масса засыпки составляла 12–15 г (в увеличенном образце – 30–35 г), для порошковой смеси – 20–25 г. Затем образец *1* помещался в БПД объемом 3 л. Перед проведением эксперимента из БПД откачивали воздух вакуумным насосом 7 до давления 10 кПа, измеряемого вакуумметром 5. Потом БПД заполняли азотом до атмосферного давления и повторяли процедуру откачки, далее повышали давление азота до рабочего. Давление измеряли стрелочным манометром 4, точность измерения – 0.2 атм. Вольфрамовая спираль 2 поджигала смесь с верхнего торца образца. Момент окончания горения образца определяли визуально через окно 3. В отдельных экспериментах для увеличения эффективности взаимодействия образца с азотом после завершения горения давление азота поднимали с 1 до 8 атм и выдерживали до остывания образца.

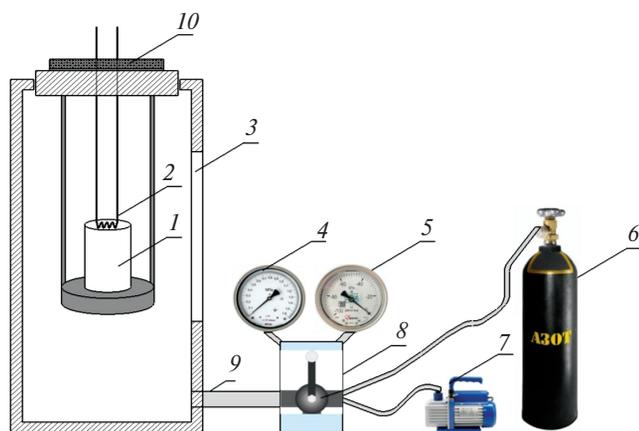


Рис. 1. Схема установки с бомбой постоянного давления: 1 — образец, 2 — поджигающая спираль, 3 — смотровое окно, 4 — манометр, 5 — вакуумметр, 6 — баллон с азотом, 7 — вакуумный насос, 8 — переключатель позиционный (вакуумирование / напуск газа / выпуск газа / перекрытие магистрали), 9 — газовая магистраль, 10 — крышка реактора.

Схема установки с проточным реактором подробно описана в работах [26, 27]. Как и в установке на рис. 1, инициирование процесса горения происходило с верхней части образца тепловым импульсом от вольфрамовой спирали. Перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры SONY FDR AX-700 (скорость съемки 100–250 кадров/с).

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C. Содержание азота в карбонитриде титана определяли по методу Кьельдаля как среднее из 2–3 образцов, полученных при одинаковых условиях, точность метода составляет 0.1 мас.%. Фазовый состав продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.02° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

В работе использованы российские порошки промышленного производства: титан марки ПТМ (размер частиц $d < 86$ мкм), сажа П-803 (2–4 мкм), TiC производства ИСМАН двух фракций (размеры частиц $d < 20$ мкм и $d < 160$ мкм) и азот (чистотой 99.6%).

Для определения количества ПГ в порошке титана, использованного в экспериментах, образец массой 100 ± 0.01 г помещали в вакуумную камеру при комнатной температуре, понижали давление до 2.6 Па и включали нагрев. При температуре 300°C образец выдерживали в вакууме в течение 40 мин. Затем при непрерывной откачке образец нагревали до 850°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После охлаждения камеры до комнатной температуры в нее напускали воздух, образец извлекали и повторно взвешивали. Потеря массы в результате термовакuumной обработки порошка титана составляла 0.7%.

Гранулирование составов проводилось следующим образом (рис. 2). Исходные порошковые компоненты перемешивались в течение 4 ч в гравитационном смесителе. Затем к полученной смеси добавляли 4%-ный раствор поливинилбутирала (ПВБ) в этиловом спирте. Полученная после смешения пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1.25 мм. Для придания полученным частицам сферической формы их окатывали на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивали на воздухе в течение 10 ч и рассевали на вибросите.

Содержание ПВБ в сухой смеси составляло около 1%. Эксперименты проводились в основном на образцах из гранул с размерами 0.6–1.6 мм, средний размер гранул составлял около 1 мм, в отдельных опытах использовались гранулы с $D < 0.6$ мм. В специальных экспериментах выполнялось гранулирование чистым спиртом для исключения влияния газообразных продуктов разложения ПВБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез из смеси Ti + 0.5C в БПД. При поджигании гранулированной смеси Ti + 0.5C спиралью начинается активное взаимодействие порошка титана с углеродом. Сформировавшийся фронт карбидизации распространяется по засыпке из гранул внутрь гранул, что сопровождается интенсивным газовыделением, препятствующим проникновению азота внутрь гранул и всего образца. Источниками ПГ являются титан, сажа и продукты разложения ПВБ. После завершения карбидизации примесное газовыделение из гранулы прекращается и фильтрующийся азот начинает поступать внутрь образца, взаимодействуя с полупродуктами с образованием карбонитрида титана.

Ход процесса можно схематически записать в виде:

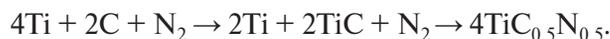




Рис. 2. Схематическое изображение процедуры приготовления гранул из порошков компонентов.

Гранулированные смеси обладают намного более высокой газопроницаемостью [26], а значит, лучшим доступом азота к поверхности гранул, по сравнению с порошковыми смесями, поэтому можно ожидать, что в БПД необходимая степень азотирования будет достигнута при более низком давлении азота, чем в работах [14–19]. Для обеспечения естественной фильтрации азота в камере создавалось избыточное давление, которое варьировалось от 4 до 16 атм.

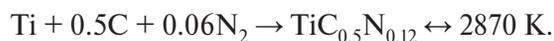
Из литературы известно, что повышение давления азота в БПД приводит к незначительному увеличению содержания азота в карбонитриде при использовании прессованных порошковых образцов $Ti + 0.5C$. Так, в работе [18] изменение давления азота с 1 до 14 атм привело к увеличению содержания азота с 4.2 до 5.6%. В соответствии с теорией фильтрации [29], гранулирование смеси должно облегчить доступ азота к реагентам. Поэтому в первой серии экспериментов в БПД (рис. 1) проверялась возможность синтеза карбонитрида титана из гранулированной шихты $Ti + 0.5C$ при разном давлении азота в камере (табл. 1, образцы 1–3). По результатам химического анализа, повышение давления в четыре раза (с 4 до 16 атм) для образца массой 15 г привело к увеличению содержания азота в продукте с 2.2 до 5.1%. Брутто-формулы полученных составов продукта, соответствующие данным

химического анализа, рассчитанные по методике [18, 19], также приведены в табл. 1.

В последнем столбце табл. 1 приведены результаты расчетов адиабатической температуры горения в программе THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>) с использованием данных химического анализа о составе продукта.

Для расчета максимальной (адиабатической) температуры горения смеси T_{ad} мольная доля азота, реагирующего с исходной смесью, была такой же, как в конечных продуктах синтеза согласно данным химического анализа.

Так, например, для смеси 2 из табл. 1 при содержании азота в конечном продукте 3 мас. %:



Известно, что при горении смеси $Ti + C$ выделяется до $20 \text{ см}^3/\text{г}$ ПГ (при н.у.) [21]. Из образца массой 15 г может выделиться до 0.3 л ПГ, т.е. почти 10% от всего объема газа в камере. Этим может объясняться наблюдаемое в работе [18] увеличение содержания азота в карбонитриде титана всего в 1.3 раза при 14-кратном повышении давления газа. Выделение ПГ из компонентов смеси прекращается после прохождения волны горения [30, 31].

Таблица 1. Условия синтеза и состав полученных продуктов в БПД: смесь $Ti + 0.5C$, $D = 1$ мм; p – исходное избыточное давление, p_1 – избыточное давление после прохождения фронта волны горения, T_{ad} – расчетная температура горения (3290 К)

Эксперимент	Исходная смесь	p , атм	p_1 , атм	Содержание азота, мас.%	Расчетный состав	T_{ad} , К
1	$Ti + 0.5C$, 15 г	4		2.2	$TiC_{0.5}N_{0.09}$	2700
2	$Ti + 0.5C$, 15 г	8		3	$TiC_{0.5}N_{0.12}$	2870
3	$Ti + 0.5C$, 15 г	16		5.1	$TiC_{0.5}N_{0.21}$	3220
4	$Ti + 0.5C$, 15 г	1	8	2.8	$TiC_{0.5}N_{0.11}$	2830
5	$Ti + 0.5C$, 15 г, без ПВБ	1	8	4.8	$TiC_{0.5}N_{0.20}$	3220
6	$Ti + 0.5C$, 30 г	1	8	4.6	$TiC_{0.5}N_{0.19}$	3200
7	$Ti + 0.5C$, 20 г, порошок	8		4	$TiC_{0.5}N_{0.16}$	3080
8	$Ti + 0.5C$, 20 г, порошок	16		6	$TiC_{0.5}N_{0.25}$	3220

В соответствии с теорией фильтрационно-го горения [29] для снижения влияния ПГ была предложена следующая схема эксперимента: синтез проводится при относительно невысоком давлении азота (1 атм), чтобы не мешать выходу ПГ из образца, а после прохождения волны горения по образцу давление азота повышается до 8 атм и поддерживается до полного остывания продукта. В момент напуска азота циркуляция газа внутри БПД способствует активному перемешиванию выделившихся ПГ с азотом и, соответственно, снижению их концентрации в непосредственной близости от образца. В результате применения этого способа синтеза содержание азота в продукте повысилось до 2.8% (табл. 1, эксперимент 4), что в 1.3 раза выше, чем получено при 4 атм.

Время остывания образца, а значит, и время взаимодействия азота с полупродуктом, зависит от его массы. Действительно, увеличение массы с 15 до 30 г привело к более длительной экспозиции при высокой температуре в атмосфере азота образца, полученного в тех же условиях, что в предыдущем эксперименте, что повысило содержание азота в нем с 2.8 до 4.6% (табл. 1, эксперимент 6).

В следующем эксперименте проверялось, как уменьшение количества ПГ, выделяемых при горении гранулированного образца, влияет на доступ азота к шихте. При горении смеси титана и сажи выделяется главным образом водород [30]. Содержание водорода, измеренное в процессе термовакуумной обработки порошка титана, составляло 0.7%. Это сравнимо с содержанием ПВБ в сухой смеси ($\approx 1\%$). При гранулировании исходной смеси чистым спиртом, который испаряется в процессе сушки гранул,

в исходной смеси ПВБ отсутствует и количество ПГ, выделяющихся в процессе горения, уменьшается. Синтез из гранулированного без ПВБ образца $Ti + 0.5C$ под давлением 1 атм с последующим повышением давления до 8 атм (табл. 1, эксперимент 5) повысил содержание азота в продукте с 2.8 до 4.8%. Таким образом, в гранулированной смеси уменьшение количества ПГ, затрудняющих доступ азота к реакционной смеси, заметно увеличивает содержание азота в карбонитриде титана.

Сравним содержание азота в карбонитриде, полученном из гранулированных и порошковых смесей $Ti + 0.5C$. Содержание азота в продуктах, полученных из порошковой смеси (табл. 1, эксперименты 7, 8), оказалось выше, чем в продуктах, полученных из гранулированной смеси (табл. 1, эксперименты 2, 3). По-видимому, это связано с наличием ПВБ в гранулированных смесях.

Таким образом, эксперименты по синтезу карбонитрида из гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в БПД позволяют сделать вывод, что, как и при синтезе из порошковой шихты, определяющим фактором увеличения содержания азота в продукте является повышение давления азота.

На рис. 3 приведены рентгенограммы продуктов горения смеси $Ti + 0.5C$ в БПД в сравнении с рентгенограммой карбонитрида титана, полученного из гранулированной шихты в проточном реакторе.

Поскольку TiC и TiN являются изоморфными соединениями с кристаллической структурой типа $NaCl$, в процессе синтеза образуется непрерывный ряд твердых растворов TiC_xN_{1-x} с разным содержанием азота. Анализ рентгенограмм

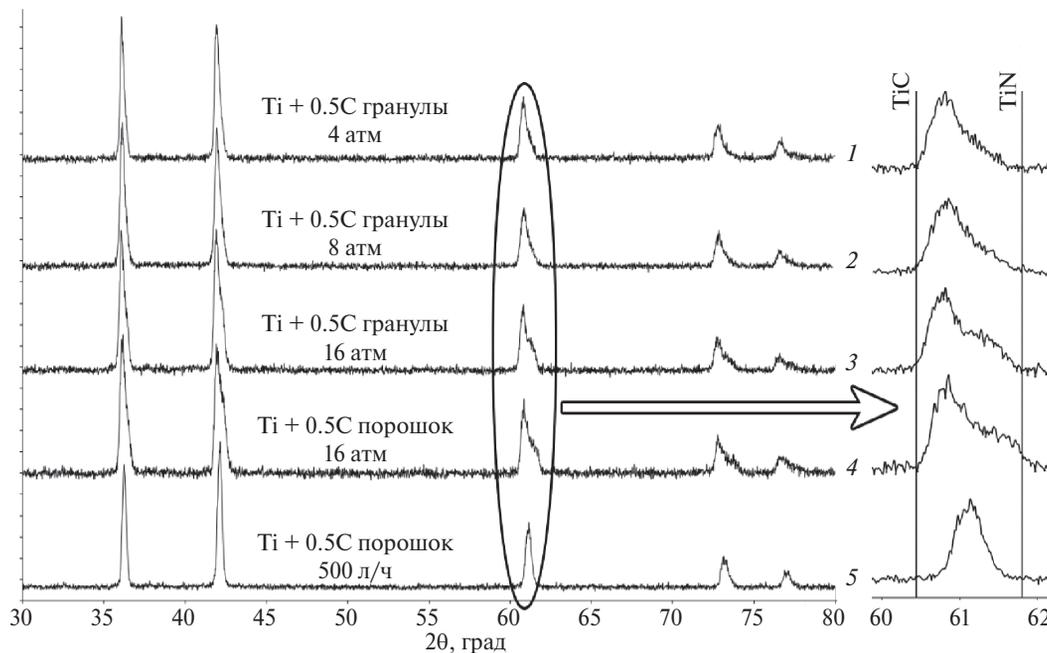


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов синтеза, полученных из смеси Ti + 0.5C в БПД при различном давлении азота из гранулированной шихты: 1 — $p = 4$, 2 — $p = 8$, 3 — $p = 16$ атм; 5 — из гранулированной шихты в проточном реакторе в потоке азота 500 л/ч при перепаде давления 0.5 атм; из порошковой шихты: 4 — $p = 16$ атм; на выноске вертикальные линии соответствуют угловому положению рефлексов 220 фаз TiC (71–0298) и TiN (38–1420) из базы данных PDF-2.

показал, что для всех представленных образцов характерны широкие пики, которые находятся между рефлексами TiC и TiN (см. пример на выноске рис. 3). Это позволяет сделать вывод о том, что продукты синтеза смеси Ti + 0.5C представляют собой карбонитрид смешанного состава. Сильное смещение максимума пиков в сторону рефлекса TiC говорит о незначительной степени азотирования, при этом для образцов, полученных при давлении азота 16 атм (рис. 3, спектры 3, 4), характерно сильное уширение пиков в сторону больших углов, т.е. присутствуют карбонитридные фазы с высоким содержанием азота, что хорошо согласуется с данными химического анализа.

В проточном реакторе синтез проводился в потоке азота 500 л/ч, который создавался за счет перепада давления 0.5 атм. Для продуктов синтеза из шихты Ti + 0.5C (рис. 3, спектр 5) содержание азота, по результатам химического анализа, составляло 8 мас.% (расчетный состав $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.34}$).

Синтез из смеси TiC + Ti в БПД. Известно, что содержание азота в карбонитриде титана повышалось при замене части исходной порошковой шихты продуктом синтеза: или карбидом титана, или нитридом титана [14, 15, 18]. Так, например, в работе [18] в продукте, синтезированном под давлением до 20 атм из порошковой смеси

$0.7\text{Ti} + 0.5\text{C} + 0.3\text{TiN}$, содержание азота на 20% превышало содержание в продукте, полученном из неразбавленной смеси Ti + 0.5C. Авторы отмечали, что нитрид титана служил дополнительным источником азота.

При использовании в качестве исходных реагентов карбида титана и металлического титана процесс азотирования титана в режиме горения является единственной экзотермической реакцией. Брутто-уравнение этой реакции можно записать в виде [23]:



Замена исходного состава Ti + 0.5C на TiC + Ti уменьшает количество жидкой фазы в горячей шихте и объем выделяющихся ПГ из компонентов смеси, препятствующих доступу азота. Экономическим преимуществом замены части титана карбидом титана является вчетверо более низкая стоимость последнего. Учитывая результаты проведенных выше экспериментов, далее опыты в БПД проводили при избыточном давлении азота 16 атм. При синтезе из смеси TiC + Ti проверялось влияние таких параметров шихты, как размер образца, размер частиц TiC и размер гранул (табл. 2). Максимальная температура горения T_{ad} рассчитана, как и выше, на исходный состав смесей с учетом содержания азота в конечном продукте по данным химического анализа.

Таблица 2. Условия синтеза и состав полученных продуктов в БПД: смесь TiC + Ti; p – исходное избыточное давление, 16 атм; $d(\text{TiC})$ – размер частиц TiC, D – размер гранул, T_{ad} – расчетная температура горения (3290 К)

Эксперимент	Исходная смесь	Содержание азота, мас.%	Расчетный состав
1	TiC + Ti, 15 г $D = 1$ мм $d(\text{TiC}) < 160$ мкм	8.9	TiC _{0.5} N _{0.38}
2	TiC + Ti, 15 г $D = 1$ мм $d(\text{TiC}) < 20$ мкм	9	TiC _{0.5} N _{0.38}
3	TiC + Ti, 35 г $D = 1$ мм $d(\text{TiC}) < 20$ мкм	8	TiC _{0.5} N _{0.34}
4	TiC + Ti, 9 г $D < 0.6$ мм $d(\text{TiC}) < 160$ мкм	8.4	TiC _{0.5} N _{0.35}
5	TiC + Ti, 25 г порошок $d(\text{TiC}) < 20$ мкм	9	TiC _{0.5} N _{0.38}

Проведенные эксперименты показали, что влияние размера образца, размера частиц TiC и размера гранул на содержание азота в продукте незначительно (ср. в табл. 2 эксперименты 1–4). По данным химического анализа, содержание азота в продукте синтеза достигало 9% (табл. 2, эксперименты 1, 2), что превышает 5.1% в карбонитриде титана, полученном из смеси Ti + 0.5C

для образца той же массы и при том же начальном давлении в БПД (табл. 1, эксперимент 3).

Сравним содержание азота в карбонитриде, полученном из гранулированных и порошковых смесей TiC + Ti при давлении 16 атм (табл. 2, эксперименты 1–4 и 5). В продукте, полученном из порошковой смеси, содержание азота 9% (табл. 1, эксперимент 5) близко к полученному при синтезе из гранулированной смеси. Таким образом, в диапазоне исследованных давлений содержание азота в карбонитриде титана, полученном из порошковых и гранулированных смесей, близко.

На рис. 4 приведены рентгенограммы продуктов синтеза, полученных в БПД из исходных смесей TiC + Ti, в сравнении с рентгенограммой карбонитрида титана, синтезированного из гранулированной шихты в проточном реакторе.

Анализ рентгенограмм 1, 2 и 4 показал, что образцы являются многофазными, содержат непроореагировавший карбид титана (см. пример на выноске рис. 4), а продукт, содержащий наименьшее количество фаз, получен из гранулированной смеси массой 35 г. Это подтверждает сделанное выше предположение о влиянии более длительной экспозиции при высокой температуре на гомогенизацию продукта.

В проточном реакторе синтез проводился в потоке азота 500 л/ч, который создавался за счет перепада давления 0.5 атм. Для гранули-

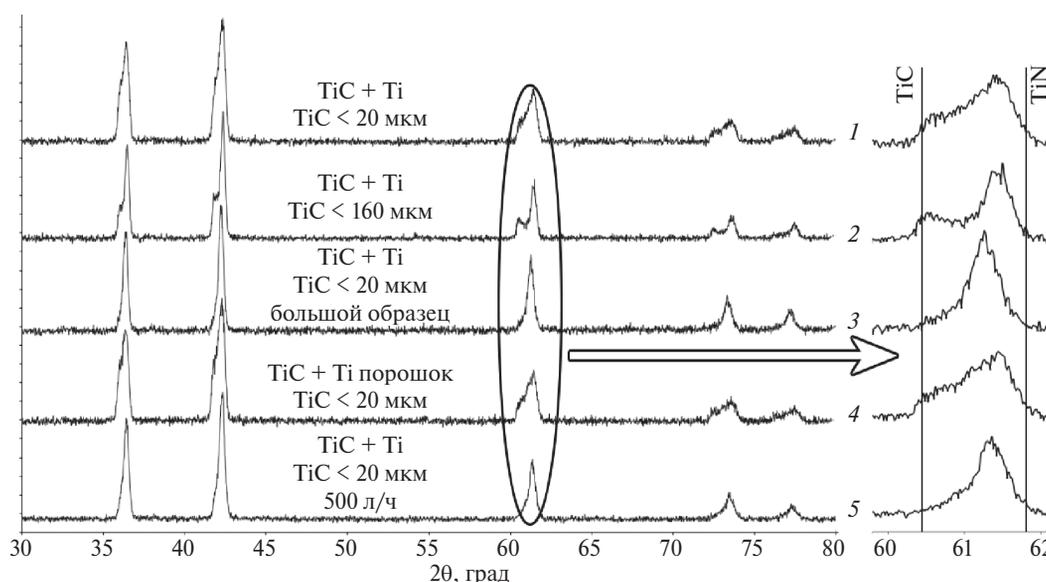


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов синтеза, полученных из смесей TiC + Ti в БПД при $p = 16$ атм из гранулированной шихты: 1 – $d(\text{TiC}) < 20$, 2 – $d(\text{TiC}) < 160$, 3 – $d(\text{TiC}) < 20$ мкм, большой образец (25 г); 5 – из гранулированной шихты в проточном реакторе в потоке азота 500 л/ч при перепадае давления 0.5 атм; из порошковой шихты: 4 – $d(\text{TiC}) < 20$ мкм; на выноске вертикальные линии соответствуют угловому положению рефлексов 220 фаз TiC (71–0298) и TiN (38–1420) из базы данных PDF-2.

рованной смеси TiC + Ti содержание азота в карбонитриде титана (рис. 4, спектр 5) составило 8.5% при использовании порошка карбида титана с $d(\text{TiC}) < 160$ мкм и 9.4% с $d(\text{TiC}) < 20$ мкм, что превышает 8% в продукте синтеза из смеси Ti + 0.5C. Расчетный состав полученного карбонитрида описывается формулой $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.4}$.

Динамика изменения давления в БПД в процессе синтеза. Временные зависимости давления в БПД с момента поджига для порошковой и гранулированной смесей при исходном давлении 8 и 16 атм приведены на рис. 5 для состава смеси Ti + 0.5C, на рис. 6 – при исходном давлении 16 атм для состава TiC + Ti. Точность измерения давления 0.2 атм.

Анализ динамики изменения давления в БПД при синтезе карбонитридов методом СВС из разных исходных смесей проводился с учетом температур горения T_{ad} , приведенных в табл. 1, 2. Расчетные значения T_{ad} для смесей Ti + 0.5C составляют 2900–3200 К (эксперименты 2, 3, 7, 8 в табл. 1, рис. 5), для смесей TiC + Ti – примерно 3300 К (эксперименты 3, 5 в табл. 2, рис. 6). Из рис. 5 видно, что давление возрастает примерно на 25% (на 2 атм при начальном давлении $p = 8$ атм и на 4 атм при $p = 16$ атм) как для порошковой, так и для гранулированной смеси Ti + 0.5C.

Пропорциональность прироста давления азота начальному давлению в замкнутом объеме свидетельствует о тепловом механизме повышения давления. Этот вывод согласуется с результатами расчетов максимальной температуры горения по программе THERMO.

Перспективы масштабирования получения порошков карбонитрида титана методом СВС. Из данных РФА видно, что продукты горения, полученные в проточном реакторе при расходе газа всего в 500 л/ч (перепад давлений ~ 0.5 атм), содержат меньшее количество фаз, чем при проведении синтеза в БПД и давлении азота 16 атм, что говорит о перспективности использования проточных реакторов для синтеза карбонитридов титана.

Фотографии образцов, синтезированных из смеси TiC + Ti, после извлечения из БПД и из проточного реактора, приведены на рис. 7. Такой же вид имели продукты горения смеси Ti + 0.5C. Видно, что образцы карбонитрида титана, полученного из порошковых смесей, представляли собой монолитный спек, дробление которого затруднено. Образцы, синтезированные из гранулированных смесей в любом из реакторов, рассыпались на гранулы при извлечении из реактора, что облегчало их дальнейшее дроб-

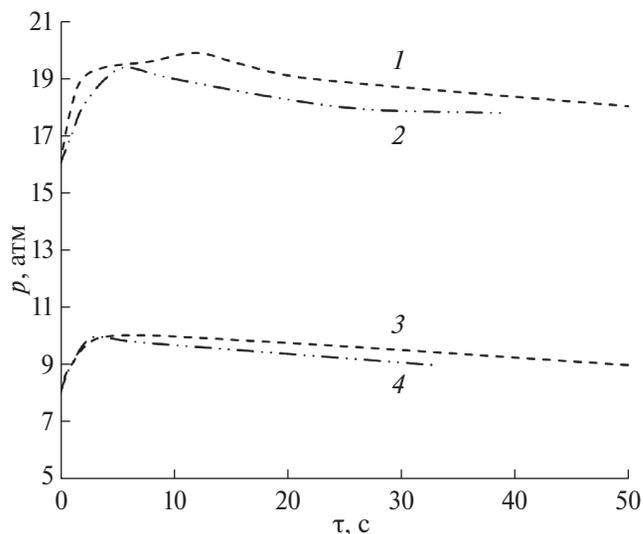


Рис. 5. Динамика изменения давления в БПД с момента поджига τ смеси Ti + 0.5C: при $p = 16$ (1, 2), 8 атм (3, 4), для порошковой (1, 3) и гранулированной смесей (2, 4).

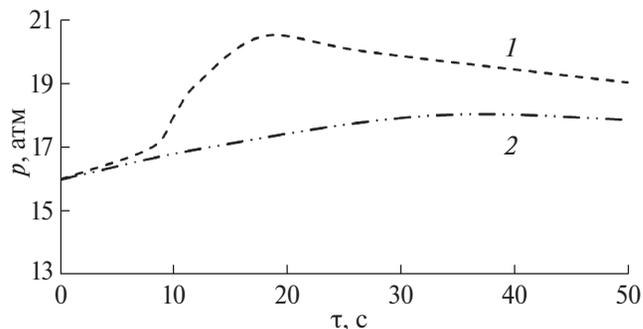


Рис. 6. Динамика изменения давления в БПД с момента поджига τ смеси TiC + Ti при $p = 16$ атм для гранулированной (1) и порошковой смесей (2).

ление до порошков, пригодных для нанесения покрытий и изготовления объемных изделий методами порошковой металлургии.

Рассматривая возможность масштабирования процесса синтеза в реакторе того или другого типа, следует принять во внимание несколько факторов. Для реактора постоянного давления на первый план выходит разница в структуре шихты. При увеличении размеров реактора разница в содержании азота в продукте, полученном из порошковых и гранулированных смесей, возрастает из-за решающей роли фильтрационных затруднений в доступе азота внутрь образца из порошковой смеси. В реакторе проточного типа главным преимуществом является низкое давление используемого газа и взрывобезопасность процесса синтеза. При этом содержание азота

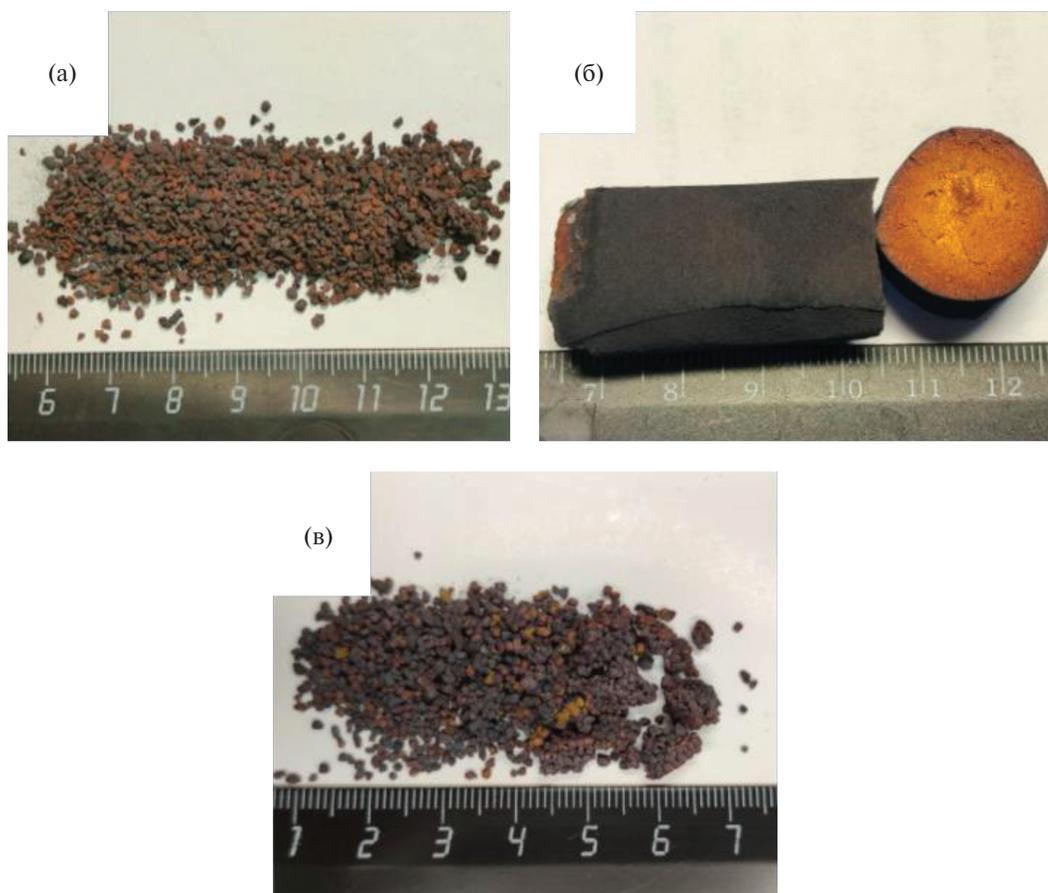


Рис. 7. Внешний вид образцов, синтезированных из смеси $TiC + Ti$, после извлечения из реактора: а – из гранулированной смеси в БПД при $p = 16$ атм; б – из порошковой смеси в БПД при $p = 16$ атм; в – из гранулированной смеси в проточном реакторе при расходе азота 500 л/ч.

в карбонитриде, полученном в проточном реакторе при перепаде давления всего 0.5 атм, практически равно полученному при давлении 16 атм в БПД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения карбонитрида титана с высоким содержанием азота из гранулированной шихты в БПД. При давлении азота 16 атм из смеси $Ti + 0.5C$ получен продукт с содержанием азота до 5.1%, а из смеси $TiC + Ti$ – до 9%. Дополнительным преимуществом замены части титана карбидом титана является вчетверо более низкая стоимость последнего.

Эксперименты показали, что содержание азота в продукте зависит в основном от давления азота в БПД, в то время как влияние размера образца, фракции карбида титана, используемого в качестве разбавителя, и размера гранул незначительно.

Карбонитрид титана, полученный в БПД из порошковых смесей $Ti + 0.5C$ и $TiC + Ti$, представлял собой монолитный спек, дробление которого затруднено. Образцы, синтезированные из гранулированных смесей, при извлечении из реактора рассыпались на гранулы, что облегчало их дальнейшее дробление до порошков, пригодных для переработки методами порошковой металлургии.

Из гранулированных смесей того же состава в проточном реакторе при перепаде давления азота всего 0.5 атм получен продукт с содержанием азота 8% (из смеси $Ti + 0.5C$) и 9.4% (из смеси $TiC + Ti$), что превышает содержание азота в продуктах, полученных в БПД при 16 атм.

Показана перспективность проведения синтеза карбонитрида титана из гранулированной шихты в проточном реакторе для масштабирования процесса из-за простоты оборудования, отсутствия опасности взрывных инцидентов, возможности управления процессом путем изменения потока фильтрующегося газа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. Titanium Carbonitride-Based Cermets: Processes and Properties // Mater. Sci. Eng., A. 1993. V. 163. № 1. P. 141–148. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90588-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90588-6)
2. Yang Q., Lengauer W., Koch T., Scheerer M., Smid I. Hardness and Elastic Properties of Ti (C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x}) // J. Alloys Compd. 2000. V. 309. P. L5–L9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01057-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01057-4)
3. Cardinal S., Malchère A., Garnier V., Fantozzi G. Microstructure and Mechanical Properties of TiC–TiN-Based Cermets for Tools Application // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. P. 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.10.006>
4. Kenzhegulov A., Mamaeva A., Panichkin A., Alibekov Z., Kshibekova B., Bakhytuly N., Wieleba W. Comparative Study of Tribological and Corrosion Characteristics of TiCN, TiCrCN, and TiZrCN Coatings // Coatings. 2022. V. 12. № 5. P. 564. <https://doi.org/10.3390/coatings12050564>
5. Jiaojiao G., Jinpeng S., Ping P., Weiqi M. Effect of Sintering Temperature on Residual Stress, Microstructure and Mechanical Properties of TiC–HfN/TiC–TiN Laminated Ceramic // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 23. P. 38432–38438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.294>
6. Matei A.A., Pencea I., Stanciu S.G., Hristu R., Antoniac I., Ciovica E., Stanciu G.A. Structural Characterization and Adhesion Appraisal of TiN and TiCN Coatings Deposited by CAE-PVD Technique on a New Carbide Composite Cutting Tool // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 23. P. 2576–2589. <https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1075857>
7. Azadi M., Sabour Rouhaghadam A., Ahangarani S. A Review on Titanium Nitride and Titanium Carbide Single and Multilayer Coatings Deposited by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition // Int. J. Eng., B. 2016. V. 29. № 5. P. 677–687. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2016.29.05b.12>
8. Pastor H. Titanium–Carbonitride-Based Hard Alloys for Cutting Tools // Mater. Sci. Eng., A. 1988. V. 105–106. Pt. 2. P. 401–409. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90724-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90724-0)
9. Xiang J., Xie Z., Huang Y., Xiao H. Synthesis of Ti(C, N) Ultrafine Powders by Carbothermal Reduction of TiO_2 Derived from Sol–Gel Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 7. P. 933–938. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00210-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00210-1)
10. Mu Y., Wang M., Yu D. Synthesis of Ti(CN) Powders by Combustion Reaction from Ti Powder and a Novel Carbon–Nitrogen Precursor // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. № 2. P. 326–328. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.001>
11. Chen X., Xu J., Xiong W., Zhou S., Chen S. Mechanochemical Synthesis of Ti(C,N) Nanopowder from Titanium and Melamine // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.01.003>
12. Shen G., Tang K., An C., Yang Q., Wang C., Qian Y. A Simple Route to Prepare Nanocrystalline Titanium Carbonitride // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. № 6. P. 1207–1211. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00736-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00736-5)
13. Alexandrovskii S.V., Sizyakov V.M., Li D.V., Geilikman M.B., Ratner A.K. Synthesis Method of Titanium Carbonitride: Patent RF 2175021, 20 October 2001.
14. Авакян А.Б., Баграмян А.П., Боровинская И.П., Григорян С.Л., Мержанов А.Г. Синтез карбонитридов переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 98–113.
15. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 4. С. 905–908.
16. Agrafiotis C.C., Puszynski J.A., Lavacek V.H. Experimental Study on the Synthesis of Titanium and Tantalum Nitrides in the Self-Propagating Regime // Combust. Sci. Technol. 1991. V. 76. № 4–6. P. 187–218. <https://doi.org/10.1080/00102209108951709>
17. Carole D., Fréty N., Paris S., Vrel D., Bernard F., Marin-Ayral R.-M. Microstructural Study of Titanium Carbonitride Produced by Combustion Synthesis // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 8. P. 1525–1534. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.002>
18. Eslamloo-Grami M., Munir Z.A. The Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Carbonitride // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 2. P. 431–435.
19. Yeh C.L., Chen Y.D. Direct Formation of Titanium Carbonitrides by SHS in Nitrogen // Ceram. Int. 2005. V. 31. № 5. P. 719–729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.07.013>
20. Костин С.В., Барзыкин В.В. Предел фильтрационно-диффузионного горения порошка титана в азоте при наличии дегазации // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 3. С. 58–63.
21. Шербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 4. С. 55–61.
22. Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г. Экспериментальное исследование горения “безгазовой” системы Ti + 0.5C в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 3. С. 52–59.

23. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д.* Закономерности горения смеси Ti + TiC в спутном потоке азота // *Физика горения и взрыва*. 2014. Т. 50. № 3. С. 61–67.
24. *Korchagin M.A., Dudina D.V., Gavrilov A.I., Bokhonorov B.B., Bulina N.V., Panin A.V., Lyakhov N.Z.* Combustion of Titanium–Carbon Black High-Energy Ball-Milled Mixtures in Nitrogen: Formation of Titanium Carbonitrides at Atmospheric Pressure // *Materials*. 2020. V. 13. № 8. 1810. <https://doi.org/10.3390/ma13081810>
25. *Сеплярский Б.С.* Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // *Докл. АН*. 2004. Т. 396. № 5. С. 640–643.
26. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов Ti + xC ($x > 0.5$) в спутном потоке газа // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 9. С. 21–31. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
27. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А.* Экспериментальное исследование горения “безгазового” гранулированного состава Ti + 0.5C в спутном потоке аргона и азота // *Физика горения и взрыва*. 2013. № 5. С. 55–63.
28. *Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A.* Granulation as a Tool for Stabilization of SHS Reactions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2017. V. 26. № 2. P. 134–136. <https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
29. *Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А.* Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1979. 176 с.
30. *Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В.* Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика горения и взрыва*. 1997. Т. 3. № 4. С. 55–64.
31. *Тарасов А.Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Баринюв Ю.Н.* Влияние содержания водорода в титане на структуру фронта и особенности горения гранулированной смеси Ti + 0.5C в спутном потоке азота // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 3. С. 77–83. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16030110>