

Условия для эффективной реализации механохимического синтеза карбида титана с использованием различных углеродных компонентов

Д. В. Онищенко

*Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия, e-mail: ondivl@mail.ru*

Показано, что основными условиями прохождения механохимического синтеза в системе «титан-углерод» являются структура модификаций углерода и степень их ароматичности. Отмечена перспективность применения для проведения механохимического синтеза карбида титана углеродной композиции «сажа + графит». Установлено, что карбид титана, синтезированный по данной технологии, обладает высокой сорбционной активностью.

Ключевые слова: карбид титана, механохимический синтез, микрообработка, возобновляемое растительное сырье, степень ароматичности, структура модификаций углерода, углеродные агенты, адсорбция, углеродная композиция, функциональные материалы.

УДК 621.762

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия приоритетными задачами мировых исследователей и инженеров в области тугоплавких соединений являются: разработка и исследование эффективных и энергосберегающих технологий их синтеза, применение альтернативного (дешевого) и экологически приемлемого исходного сырья. Весомую роль в решении поставленных задач играют современные механохимические технологии. По оценке некоторых авторов, механохимические методы обработки материалов по своей энергонапряженности сравнимы с электронно-лучевой обработкой, а по воздействию на фазовые превращения – с ударно-волновой. Отличительная особенность механохимических процессов – высокая доза энергии, подводимая к обрабатываемому материалу за короткий промежуток времени. В результате такой обработки вещества приобретают энергию нескольких сотен кДж/моль, что соизмеримо с энергией кристаллической решетки. При таких условиях скорости массопереноса значительно увеличиваются по сравнению с обычной диффузией и становятся соизмеримы со скоростями диффузии в жидкости. Благодаря ускоренному массопереносу удается реализовывать процессы механолегирования и синтеза различных металлических соединений без привлечения термических технологий. Также следует отметить, что механохимические технологии, в частности высокотемпературный механохимический синтез, позволят получать продукты высокой чистоты и со стабильным комплексом эксплуатационных характеристик [1–7].

Поиск новых подходов к механохимическому синтезированию тугоплавких соединений позволяет осуществлять новые технологические реше-

ния при создании данных соединений в качестве основы для получения твердых сплавов, конструкционной и инструментальной керамики, инновационных композитных материалов, антикоррозионных, износостойких и декоративных покрытий.

Поиск эффективных модификаций углерода со специфическим комплексом свойств, от которых зависит химический состав синтезируемого тугоплавкого соединения, с возможностью варьирования его стехиометрического состава, а также уменьшение времени прохождения синтеза, что приводит к снижению энергетических затрат, является перспективным направлением при формировании тугоплавких соединений.

Карбид титана, благодаря развитию и совершенствованию механохимической и других технологий, позволяющих синтезировать их в ультра- и нанодисперсном состоянии, привлекает самое пристальное внимание исследователей и инженеров-практиков в области порошковой металлургии, поскольку широко применяется при создании перспективных композитных систем различного назначения. Традиционным углеродсодержащим сырьем для получения TiC методами углетермии и механохимии служит сажа [1–8]. В связи с технологическими особенностями производства сажи из углеводородного сырья она имеет повышенное содержание вредных примесей, таких как сера, которая ухудшает рабочие характеристики карбида титана [9].

В работах [10, 11] было показано, что при пиролизе возобновляемого растительного сырья – отходов сельскохозяйственных культур – синтезируемые аморфные, смешанные или кристаллические модификации углерода имеют высокий выход чистого углерода

(~ 99,4–99,8%), и происходит значительное увеличение их электрохимических, физико-химических, механических и технологических свойств. Это позволяет применять углеродные модификации в качестве анодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов и как исходный компонент для проведения механохимического синтеза при создании тугоплавких соединений [2, 10, 11].

Исходя из вышесказанного, цель настоящей работы – исследование технологических особенностей реализации механохимического синтеза карбида титана, синтезированного с применением различных модификаций углерода: из возобновляемого растительного сырья, сажи, активированного угля и природного графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами служили различные виды возобновляемого растительного сырья (отходы сельхоз культур): лузга гречихи (сорт «Агидель»), шелуха овса (сорт «Алльюр») и пшеницы (сорт «Добрыня»). Растительное сырье предварительно просеивалось для удаления инородных включений, промывалось в дистиллированной воде, затем просушивалось при температурах 100–110°C и измельчалось на дезинтеграторе DESI-11 (Эстония) до дисперсности ~ 300 мкм. Модификации углерода с аморфной, аморфно-кристаллической, кристаллической структурами как компонентов для синтеза карбида титана получали с помощью разработанной энергосберегающей технологии при следующих температурах: 900, 1150, 1300 и 1500°C [10, 11].

Титан использовали в виде порошка марки ПТЭС-2 с дисперсностью 150–200 мкм и чистотой 99,8%.

Расчет компонентов для механохимического синтеза выполняли, исходя из стехиометрии карбида титана, равной 0,8.

Механохимический синтез осуществляли на вариопланетарной мельнице Pulverisette-4 фирмы «Fritsch» (Германия).

Размалывающими телами в вариопланетарной мельнице являлись шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 15 мм. Механореактор вариопланетарной мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6 с внутренним диаметром 75 мм и высотой 70 мм.

Эксперименты по синтезу карбида титана на вариопланетарной мельнице проводили при следующем режиме: число оборотов главного

диска – 400 мин⁻¹, сателлитов – 800 мин⁻¹, атмосфера-воздух, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:27; степень заполнения механореактора составляла 30% от его объема. В зависимости от вида используемых углеродсодержащих компонентов задержка механохимического синтеза составляла 22,5–135 мин. Контроль температуры и давления внутри механореактора при механохимическом синтезе осуществляли с помощью радиоуправляемой крышки системы GTM, входящей в комплект вариопланетарной мельницы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Фазовый состав синтезированных модификаций углерода и карбида титана определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в медном K_α-излучении по стандартной методике. Соединения, входящие в состав исследуемых образцов, идентифицировались в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2.

Распределение размера частиц, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» NanoТес/МикроТес/ХТ фирмы «Fritsch» (Германия).

Морфологию углеродсодержащего сырья исследовали, применяя инвертированный металлографический микроскоп МТ 8530 фирмы «Meiji Techno» (Япония), оснащенный программой Thixomet PRO (Россия).

Удельную поверхность изучали на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр-М, ЗАО «КАТАКОН» (Россия, г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции азота.

Структуру поверхности, форму и размер частиц модификаций углерода исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа EVO-60XVP фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Содержание химических элементов в модификациях углерода определяли методом полуквантитативного эмиссионного спектрального анализа на спектрографе PGS-2 (Германия). Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбида титана определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы «LECO» (США). Фрагментарный состав модификаций углерода исследовался с помощью ЯМР-спектрометра Mercury 300 plus фирмы «Varian» (США). Разрешающая способность – 0,5 Гц при использовании ампул диаметром 5 мм.

Извлечение и отбор проб синтезированных соединений осуществляли после охлаждения механореактора до комнатной температуры в боксе биологической безопасности третьего класса АС₃ сингапурской фирмы «Esco», оборудованном вакуумной сушкой и ультразвуковой ванной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены модификации углерода с аморфной, аморфно-кристаллической и кристаллической структурами из возобновляемого растительного сырья (отходы сельхоз культур) при температурах пиролиза 900, 1150 и 1300 и 1500°C. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 140 до 220 м²/г.

В табл. 1 представлены результаты полуколичественного эмиссионного спектрального анализа модификаций углерода, синтезированных при температуре пиролиза 900°C из различного растительного сырья.

Наличие комплекса химических элементов в модификациях углерода обусловлено индивидуальными природными особенностями используемого растительного сырья.

Углеродное сырье, сформированное в результате пиролиза при температуре 900°C, имеет аморфное строение и не идентифицируется с помощью РФА.

Продукты пиролиза, получаемые при этой температуре из всех применяемых в эксперименте растительных масс, имеют вид спёков и грубодисперсных порошков (рис. 1а). При температуре пиролиза 1150°C модификации углерода представлены в виде легко разрушаемых порошковых агломератов (рис. 1б) и имеют аморфно-кристаллическое строение. При температурах пиролиза 1300 и 1500°C модификации углерода представлены в виде порошка с дисперсностью менее 50 мкм (рис. 1в) и имеют кристаллическое строение. К тому же при температуре пиролиза 1500°C наблюдаются частицы размером до 100 нм.

Модификации углерода, полученные в результате пиролиза растительного сырья, использовались в качестве углеродсодержащего компонента для проведения механохимического синтеза карбида титана. Для выявления сравнительных характеристик применяли также сажу марки ПМ-15, рекомендуемую как оптимальный углеродсодержащий агент [12, 13].

Скачкообразного увеличения температуры внутри механореактора не наблюдается, что

обусловлено высокой инерционностью термопары радиоуправляемой крышки. Температура стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного инфракрасного пирометра С-20.1 непосредственно после прохождения механохимического синтеза карбида титана, составляла 85–100°C.

Было установлено, что структура (аморфная, аморфно-кристаллическая, кристаллическая) модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза растительного сырья, влияет на длительность задержки механохимического синтеза (рис. 2).

Также было установлено, что механохимический синтез карбида титана с использованием в качестве углеродного агента модификаций углерода, синтезированных при температуре пиролиза 900°C, не осуществлялся даже при механоактивации исходных компонентов в течение 180 мин. Исключение составляла только модификация углерода из шелухи овса (рис. 2).

С целью выявления лимитирующих факторов, влияющих на протекание механохимического синтеза карбида титана, были проведены исследования фрагментарного состава модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза, с помощью ЯМР-спектрометра. В табл. 2–4 представлен фрагментарный состав углеродных модификаций при температуре пиролиза 900°C, препарированных в жидкой концентрированной фазе.

Как видно из представленных данных, наибольшее изменение, в зависимости от природы происхождения модификаций углерода, претерпевают показания степени ароматичности – от 59,4 (для модификации углерода из шелухи овса) до 85,1 (для модификации углерода из лузги гречихи). Установлено, что наименьшей степенью ароматичности при всех температурах пиролиза обладает модификация углерода, полученная из шелухи овса, а наибольшей – из лузги гречихи.

Влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от природы происхождения модификаций углерода при температуре пиролиза 1300°C представлено на рис. 3. Как видно, повышение температуры пиролиза растительного сырья приводит к значительному изменению степени ароматичности.

На рис. 4 представлено влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от температуры пиролиза углерода, полученного из шелухи овса. Как видно, увеличение температуры пиролиза раститель-

Таблица 1. Результаты полуколичественного эмиссионного спектрального анализа модификаций углерода *

№ п/п	Содержание элементов, % (масс.)												
	Fe	Cr	Al	Ca	Cu	Na	Ti	Mg	Mn	Ni	K	Si	P
1	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,001	0,001	0,3	0,01	0,1
2	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,01	0,1
3	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,001	0,1

* 1 – лузга гречихи; 2 – шелуха овса; 3 – шелуха пшеницы.

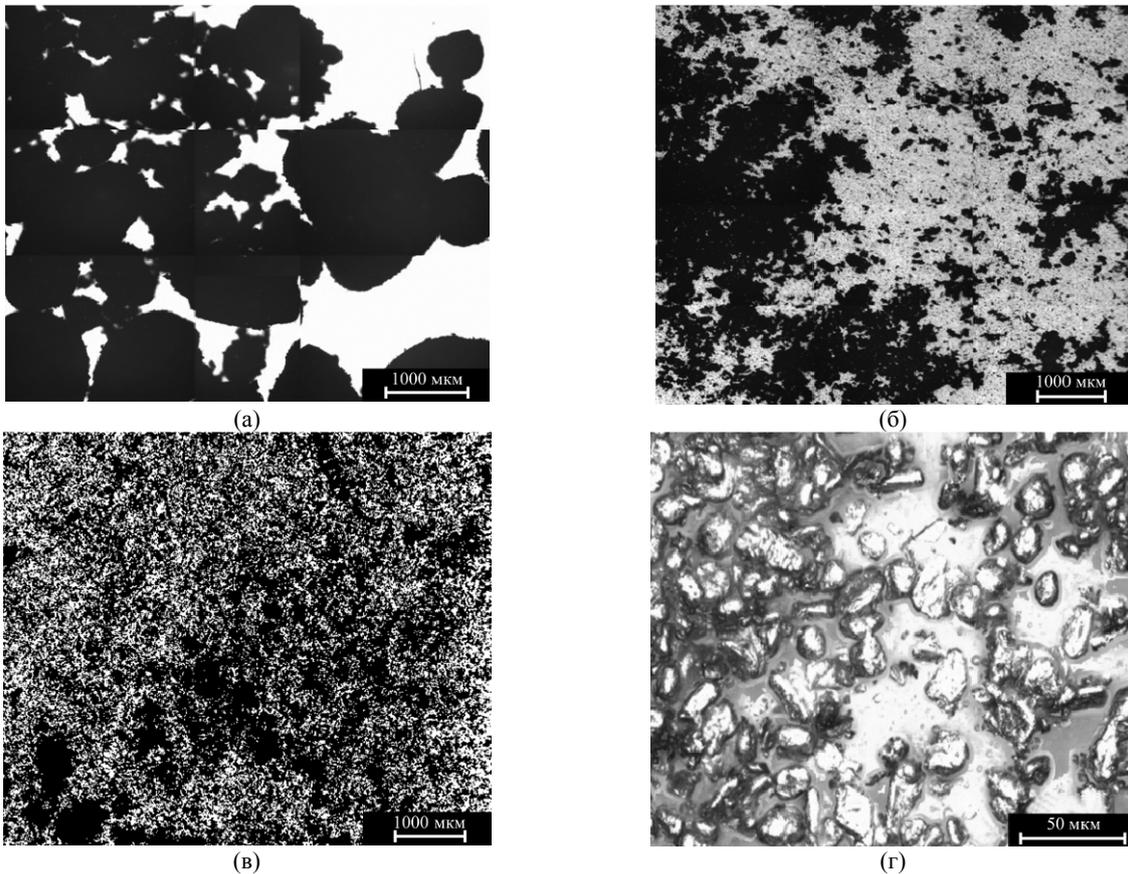


Рис. 1. Морфология продуктов пиролиза растительного сырья (шелуха овса).
Температура пиролиза, °С: (а) – 900; (б) – 1150; (в) – 1300; (г) – 1500.

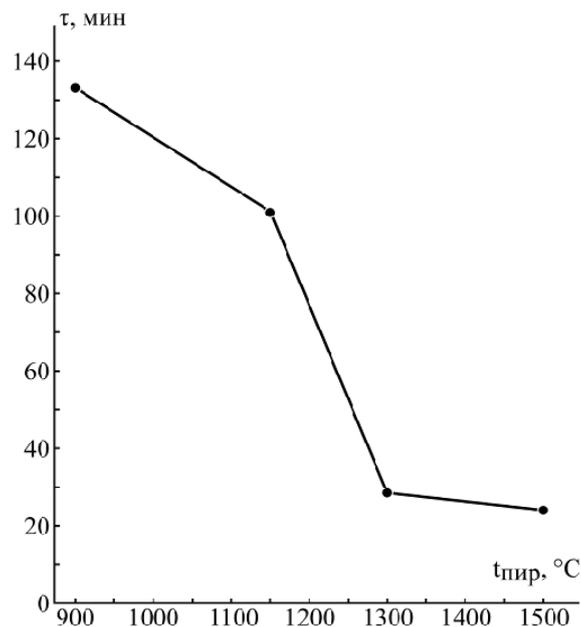


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза растительного сырья (шелуха овса) на время задержки механохимического синтеза.

Таблица 2. Фрагментарный состав углерода из шелухи овса (сорт «Аллюр»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,2	220–187	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,8	187–180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,4	180–163	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,2	163–141	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,9	141–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,1	103–92	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,79	92–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,5	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,11	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	59,4	161–102	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

Таблица 3. Фрагментарный состав углерода из шелухи пшеницы (сорт «Добрыня»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	4,7	221–185	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,4	185–178	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,3	178–164	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,91	164–141	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,1	141–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,4	103–95	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,8	95–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,4	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–53	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,09	53–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	78,5	163–102	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

ного сырья приводит к снижению степени ароматичности и сокращению времени задержки механохимического синтеза карбида титана.

Таким образом, минимальной степенью ароматичности обладает модификация углерода, имеющая кристаллическую структуру, а максимальной – модификация углерода с аморфной структурой.

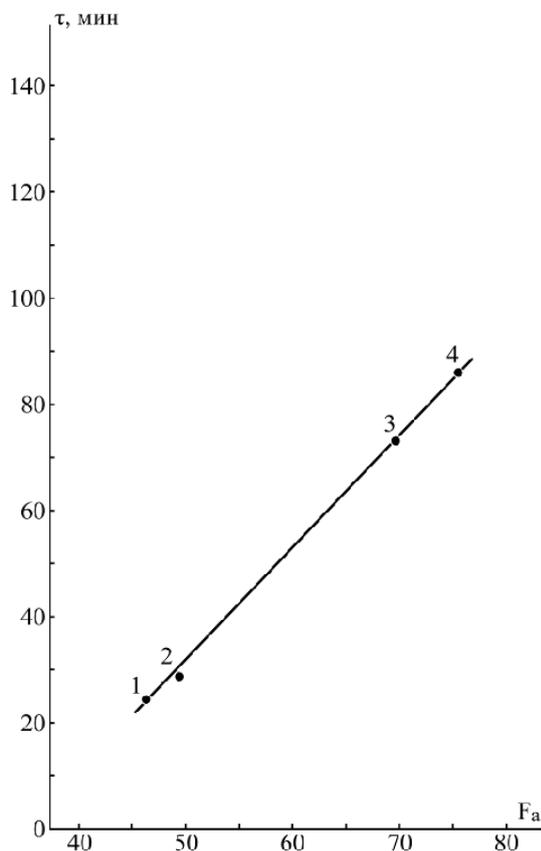
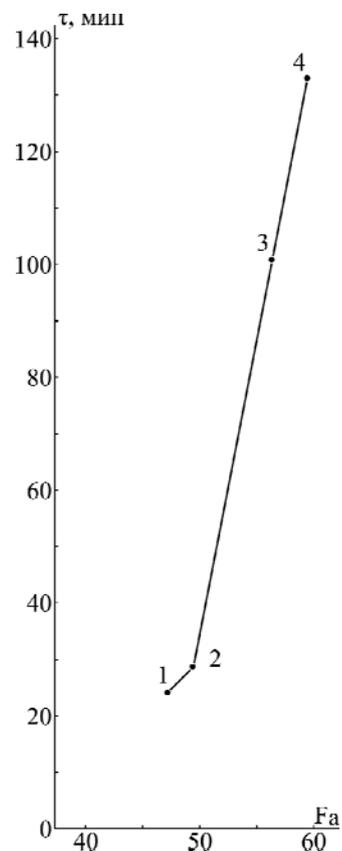
В результате механохимической активации порошка титана и модификаций углерода из растительного сырья был синтезирован карбид титана. На рис. 5 представлена морфология порошка карбида титана, синтезированного с использованием модификации углерода из

шелухи овса при различных температурах пиролиза.

Из рисунка видно, что наибольшей дисперсностью обладает порошок, синтезированный с применением углерода с графитизированной структурой, полученной пиролизом органического сырья при температуре 1300°C (рис. 5в). Анализ синтезированных порошков, проведенный на лазерном анализаторе, показал, что размер частиц карбида титана составляет 0,5–40 мкм, причем 80% из них имеет размер менее 10 мкм. Повышение температуры пиролиза до 1500°C приводит к частичной агломерации и укрупнению синтезированного порошка (рис. 5г).

Таблица 4. Фрагментарный состав углерода из лузги гречихи (сорт «Агидель»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,3	220–187	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,5	187–178	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	15,5	178–163	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,1	163–142	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,3	142–102	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,3	102–96	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} -O-4	3,7	96–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,2	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,1	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	85,1	162–103	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

**Рис. 3.** Влияние степени ароматичности углеродного сырья на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от природы происхождения модификаций углерода: 1 – сажа ПМ-15; 2 – шелуха овса; 3 – шелуха пшеницы; 4 – лузга гречихи. $T_{пир} = 1300^\circ\text{C}$.**Рис. 4.** Влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана. Температура пироллиза углерода, полученного из шелухи овса, °C: 1 – 1500; 2 – 1300; 3 – 1150; 4 – 900.**Таблица 5.** Содержание серы в модификациях углерода из растительного сырья

Наименование	Сажа ПМ-15	Углеродная модификация		
		из шелухи овса	из шелухи пшеницы	из лузги гречихи
Содержание серы, % (масс.)	0,65	0,04* 0,024**	0,075* –	0,14* –

Температура пироллиза растительного сырья, °C: * 1300; ** 1500.

Таблица 6. Содержание серы и свободного углерода в карбиде титана

Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной модификации	Содержание химических элементов, % (масс.)	
	C _{своб}	S
Из шелухи овса**	0,23	0,009
Из шелухи овса*	0,35	0,012
Из шелухи пшеницы*	0,47	0,075
Из лузги гречихи*	0,58	0,085
Сажа ПМ-15	0,50	0,19

Температура пиролиза растительного сырья, °C: * 1300; ** 1500.

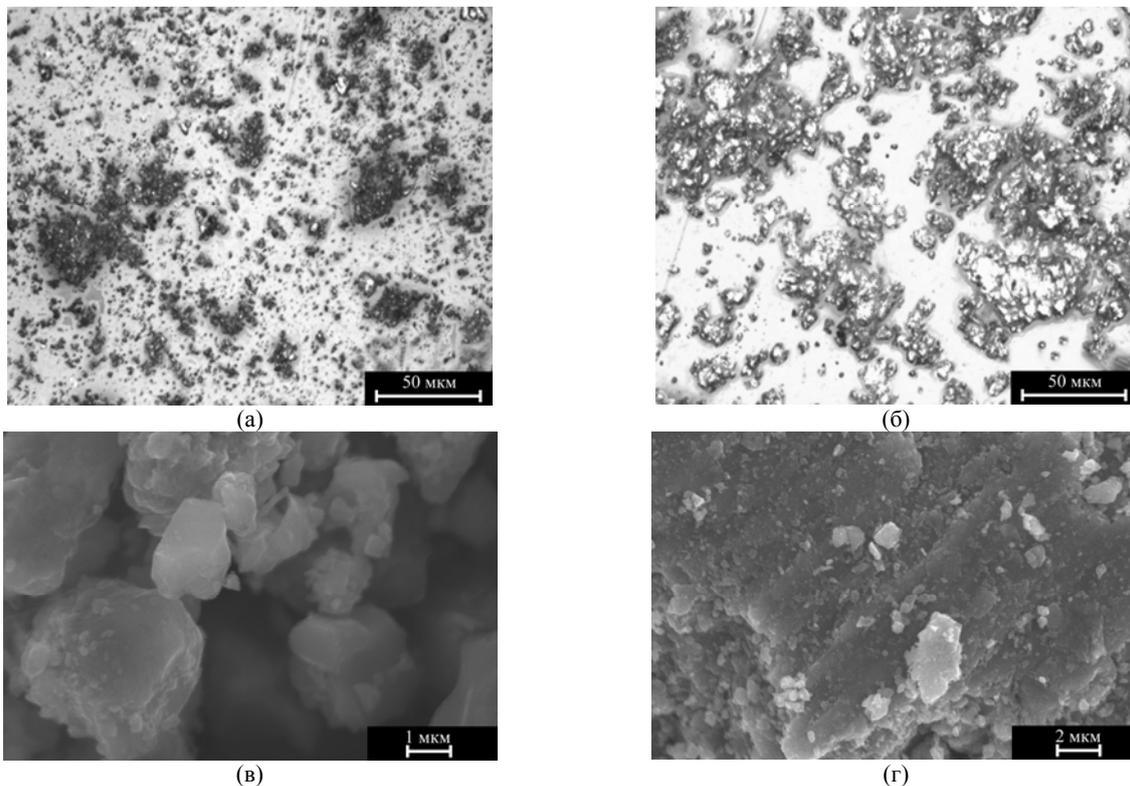


Рис. 5. Морфология порошка карбида титана. Температура пиролиза, °C: (а) – 900; (б) – 1150; (в) – 1300; (г) – 1500.

Таблица 7. Фрагментарный состав активированного угля

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	4,7	218–186	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,3	186–177	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	15,8	177–162	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,5	162–143	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,2	143–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,7	103–97	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,5	97–80	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,2	80–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,1	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	59,3	163–103	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

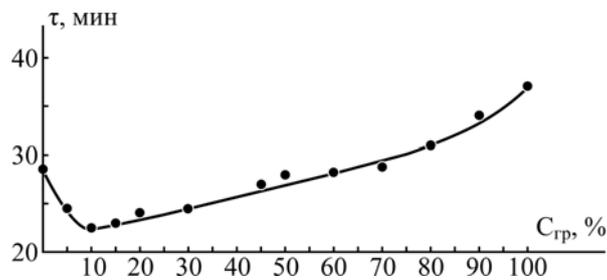


Рис. 6. Влияние содержания графита в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза.

Таблица 8. Химический состав карбида титана

Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной композиции «сажа + графит» в соотношении, %:	Содержание химических элементов, % (масс.)		
	$C_{своб}$	Fe	S
100% сажа ПМ-15	0,50	0,040	0,187
95 + 5	0,51	0,052	0,055
90 + 10	0,51	0,053	0,060
50 + 50	0,57	0,055	0,070
100% графит	0,63	0,070	0,095

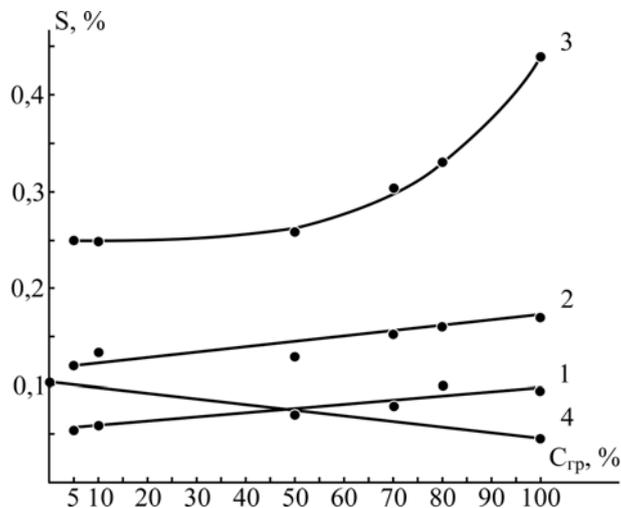


Рис. 7. Содержание серы в карбиде титана в зависимости от состава углеродного агента и условий хранения порошка: 1 – в герметичной таре; 2 – в негерметичной таре; 3 – в негерметичной таре в условиях контакта с серосодержащими газами; 4 – расчетное значение.

С целью выяснения влияния вида растительного сырья, используемого для получения модификаций углерода, на химический состав синтезированного карбида титана были проведены исследования по выявлению содержания серы и свободного углерода в нем.

В табл. 5 представлено влияние предистории модификаций углерода на содержание серы в их составе.

По-видимому, содержание серы в саже ПМ-15, полученной из углеводородного сырья, превышает ее содержание в модификациях углерода из растительного сырья в 4–25 раз. Наилучшие результаты наблюдаются для модификации углерода, синтезированной при температуре 1500°C, из шелухи овса.

Влияние предистории модификаций углерода на содержание серы и свободного углерода в синтезированном карбиде титана представлено в табл. 6.

Содержание серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода, полученных пиролизом растительного сырья, меньше, чем в карбиде титана, синтезированном с применением сажи ПМ-15, в 2–20 раз. Наилучший результат наблюдается для модификации углерода из шелухи овса. Содержание свободного углерода в карбиде титана, синтезированном с использованием исследуемых модификаций углерода, также меньше, чем при применении сажи ПМ-15.

Выяснялась возможность осуществления механохимического синтеза карбида титана с использованием в качестве углеродсодержащих компонентов активированного угля и природного графита.

Использовался природный графит с зольностью не более 1% и степенью ароматичности $F_a = 60,2$, а также 4 марки активированного угля различных производителей. Графит и сажа

ПМ-15 предварительно просушивались при температуре 150°C в течение трех часов, после чего готовились углеродные композиции с содержанием графита от 5 до 90 масс.%. Активированный уголь использовался в состоянии поставки. Степень ароматичности активированного угля составляла от 58,9 (табл. 7) до 63,5.

Несмотря на сравнительно низкую степень ароматичности, механохимический синтез в системе «Ti + активированный уголь» при использованных режимах механоактивации исходных компонентов на вариопланетарной мельнице и длительности обработки до 180 мин не был реализован ни с одной из исследованных марок активированного угля. Следует отметить, что при обработке системы «Ti + активированный уголь» на энергонапряженной вибрационной мельнице [2] механохимический синтез карбида титана успешно реализуется в процессе механоактивации исходных компонентов в течение 14–25 мин [12].

На рис. 6 представлено влияние концентрации графита в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза карбида титана. Из рисунка видно, что замена до 70 масс.% сажи ПМ-15 на природный графит не сказывается на увеличении времени осуществления синтеза карбида титана. Наличие в углеродсодержащей композиции от 5 до 45 масс.% природного графита способствует интенсификации механохимического процесса, причем максимальный эффект наблюдается при содержании 10 масс.% графита. При содержании графита свыше 70 масс.% последний начинает выполнять роль смазки, что приводит к снижению эффективности механоактивации исходных компонентов и соответственно к увеличению времени задержки механохимического синтеза карбида титана.

Таким образом, добавка 10 масс.% графита к саже ПМ-15 способствует значительному снижению энергетических затрат по иницированию механохимического синтеза в системе «титан-углерод».

Химический состав карбида титана, полученного механохимическим синтезом, с использованием в качестве углеродного агента композиции «сажа + графит» приведен в табл. 8.

Как видно, увеличение концентрации графита приводит к незначительному повышению содержания свободного углерода и железа в синтезированном карбиде титана. В то же время содержание серы во всех синтезированных продуктах с участием природного графита меньше, чем в карбиде титана, полученном с использованием сажи, в 2–3,5 раза.

Результаты по измерению содержания серы в карбиде титана, полученном механохимическим синтезом, при использовании в качестве углеродного агента композиции «сажа + графит» в зависимости от условий хранения порошка представлены на рис. 7. Вероятно, хранение порошка карбида титана в таре, не предусматривающей ее строгую герметизацию, приводит к адсорбции серосодержащих газов и двукратному увеличению содержания серы в анализируемом порошке (рис. 7, кривая 2). Если исследуемые порошки хранились в помещении, загрязненном серосодержащими газами, то при одинаковом времени хранения (720 час) содержание серы дополнительно возрастало в 2–2,5 раза (рис. 7, кривая 3), что свидетельствует о высоких сорбционных свойствах синтезированных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структура модификаций углерода и степень их ароматичности являются определяющими критериями реализации механохимического синтеза в системе «титан + углерод из возобновляемого растительного сырья». Показана перспективность применения для проведения механохимического синтеза карбида титана углеродной композиции «сажа ПМ-15 + природный графит». При этом оптимальная концентрация графита для интенсификации процесса составляет 10 масс.%. Карбид, синтезированный с использованием модификаций углерода из растительного сырья, а также композиций «сажа + графит», обладает перспективным химическим составом для создания твердых сплавов и функциональных покрытий. Карбид титана, полученный по механохимической технологии с использованием углеродсодержащей композиции «сажа + графит», обладает высокой сорбционной активностью по отношению к серосодержащим газам, что необходимо учитывать в практике порошковой металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попович А.А. *Механохимический синтез тугоплавких соединений*. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003. 201 с.
2. Гордиенко П.С., Верхотуров А.Д., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Панин Е.С., Коневцов Л.А., Шабалин И.А. Эрозия электродов при электрическом пробое. *ЭОМ*. 2011, **47**(3), 15–27.
3. Verkhoturov A.D., Podchernyaeva I.A., Ivanov V.I., Konevtsov L.A. On the Problem of Creating a New Scientific School in the Field of Electric Erosion Machining: Electrode Material Science. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 523–533.

4. Муха И.М., Верхотуров А.Д., Гнедова С.В. Материал легирующих электродов на основе твердых сплавов W-Co с микродобавками бора. *ЭОМ*. 1981, (4), 24–27.
5. Onishchenko D.V. Mechanochemical Treatment of Amorphous Carbon from Brown Sphagnum Moss for the Preparation of Carbon Nanotubes. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(6), 445–449.
6. Онищенко Д.В. Структурные аспекты механохимического синтеза карбида вольфрама с использованием углеродных агентов из растительного сырья. *ЭОМ*. 2014, **50**(3), 59–65.
7. Онищенко Д.В., Рева В.П. Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации. *Физика и химия обработки материалов*. 2011, (2), 71–77.
8. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. *Карбид титана: получение, свойства, применение*. М.: Металлургия, 1987. С. 216.
9. *Энциклопедия полимеров*. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2, 1030 с.
10. Онищенко Д.В., Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г. Получение анодных матриц из возобновляемого растительного сырья-отходов с/х культур. *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(5), 1050–1052.
11. Онищенко Д.В., Чаков В.В. Возобновляемое растительное сырье как основа для получения функциональных нанокompозитных материалов универсального назначения. *Журнал прикладной химии*. 2011, **84**(9), 1562–1566.
12. Попович А.А., Василенко В.Н., Авакумов Е.Г. *Особенности механохимического синтеза карбида титана*. Новосибирск: Наука, 1991. С. 176–183.
13. Онищенко Д.В., Попович А.А., Wang Qingsheng. Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама для создания функциональных нанокompозиционных материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011, (2), 9–15.

Поступила 21.01.13

После доработки 18.03.13

Summary

It is shown that the main conditions to carry out the mechanochemical synthesis in the titanium-carbon system are modifications of the carbon structure and the degree of aromaticity. The prospective application of the mechanochemical synthesis of the titanium-carbide-carbon composition "black + graphite" is proposed. The titanium carbide, obtained by this technique, is found to have a high sorption activity.

Keywords: titanium carbide, mechanochemical synthesis, microtreatment, renewable vegetable raw materials, degree of aromaticity, structure modifications of carbon, natural graphite, activated carbon adsorption, carbon composition, functional materials.